

## **NANOCOMPÓSITOS EPÓXI/ARGILA ORGANOFÍLICA: EFEITO DO TIPO DE AGENTE DE RETICULAÇÃO E DO TRATAMENTO DE PÓS-CURA NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES TERMOMECAÑICAS**

**Artur S. C. Leal, e-mail: arturcleal@yahoo.com.br**  
**Suelene Silva Araújo, e-mail: suelene.araujo@hotmail.com**  
**Niéudson J. Silva, e-mail: niedsonjs@yahoo.com.br**  
**Carlos José de Araújo, e-mail: carlos@dem.ufcg.edu.br**  
**Suédna M. L. Silva, e-mail: suedina@dema.ufcg.edu.br**

UFCG, Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB

**Resumo:** *O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do tipo de agente de reticulação e do tratamento de pós-cura na morfologia e propriedades termomecânicas de sistemas epóxi/argila organofílica para uso como nanocompósitos ativos. A argila organofílica em teor equivalente a 1 parte por cem de resina (1 pcr) foi dispersa nos sistemas epoxídicos constituídos pela resina epóxi bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e os agentes de reticulação amina alifática trietileno tetramina (TETA) e amina alifática dietileno triamina (DETA). Os sistemas foram caracterizados por difração de raio-X (DRX) e análise dinâmico mecânico (DMA). De acordo com os resultados fica evidenciado que o tipo de agente de reticulação e, especialmente, o tratamento de pós-cura afetou a morfologia e as propriedades termomecânicas dos nanocompósitos obtidos. Os nanocompósitos apresentaram morfologia predominantemente esfoliada quando submetidos a uma pós-cura a 130°C. Por outro lado, temperatura mais alta de pós-cura (160°C) resultou em nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada. Com relação às propriedades termomecânicas, as mesmas foram melhoradas quando a pós-cura foi conduzida a 130°C empregando o DETA como agente de reticulação.*

**Palavras-chave:** *Agente de reticulação, epóxi/argila organofílica, DMA, DRX, nanocompósitos*

### **1. INTRODUÇÃO**

A resina epóxi é um dos polímeros termofixos mais utilizados por apresentar baixa retração durante a cura, excelente adesão a uma variedade de superfícies, boa estabilidade dimensional, baixa absorção de umidade, boas propriedades térmicas e elétricas, excelente resistência química e a intempéries com alta relação resistência/peso (Menezes, 1999; Biagini, 2006 e Menezes 2004). As propriedades dos sistemas epoxídicos vão depender do tipo de agente de reticulação (endurecedor) utilizados, podendo ser ajustadas por uma escolha adequada do teor pré-polímero epóxi e endurecedor e do tipo e quantidade de carga inorgânica (Dow, 1980).

O uso de nanopartículas inorgânicas pode ser interessante para o sistema epóxi convencional quando se deseja otimizar suas propriedades, principalmente quando se deseja aplicações nobres, como é o caso de nanocompósitos inteligentes, para a obtenção de um nanocompósito com ligas de memória de forma (LMF). Partículas micrométricas inorgânicas são atualmente utilizadas para o reforço de matrizes epóxi para reduzir a contração de cura, os coeficientes de expansão térmica, melhorar a estabilidade térmica, e atender aos requisitos mecânicos. As propriedades finais dos nanocompósitos epóxi/argila organofílica são afetados por diversos fatores, tais como características intrínsecas de cada componente, o contato, a forma e teor de carga utilizada

Melhores propriedades mecânicas das resinas termofixas requerem controle no processo de cura e da escolha do agente de reticulação (Garcia, 2007). O processo de cura é promovido através da combinação com grupos funcionais reativos os quais estão presentes em um agente de cura, tais como aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e poliamidas. As propriedades físicas da rede dependem da concentração resina/endurecedor, da extensão da cura, do tempo e temperatura de cura. Variações na rede macromolecular podem ocorrer quando o sistema epóxi é submetido a um tratamento térmico de pós-cura Lee et al (1998).

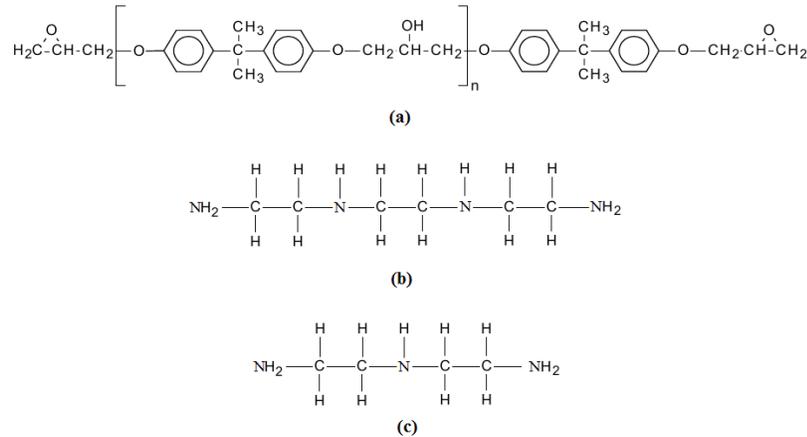
Neste trabalho o comportamento térmico de uma matriz polimérica epóxi/argila organofílica, produto da reticulação do monômero bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) com dois diferentes tipos de agente de reticulação, a amina alifática trietileno tetramina (TETA) e a amina alifática dietileno triamina (DETA) e a argila organofílica purificada, foram avaliados para seleção da matriz polimérica que apresente melhor estabilidade térmica, para a obtenção de um nanocompósito com LMF. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral aplicar a técnica análise dinâmico mecânica (DMA) e caracterização por difração de raio-X (DRX), para avaliar o efeito do

agente de cura e do tratamento de pós-cura nas propriedades térmicas de diferentes sistemas epoxídicos na seleção de uma matriz polimérica para uso futuro em nanocompósitos ativos incorporando LMF.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais

A resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), de nome comercial SQ 2001, fornecida pela Silaex® Química Ltda, foi usada como recebida. Esta resina com  $182 - 192 \text{ g eq}^{-1}$  peso epóxi equivalente (EEW), foi curada com a amina alifática trietileno tetramina (TETA) e dietileno triamina (DETA), de nome comercial SQ 3131 e SQ 3181 respectivamente, também fornecida pela Silaex® Química Ltda. As estruturas químicas da resina epóxi e do agente de reticulação (endurecedor) estão apresentadas na Figura 1.

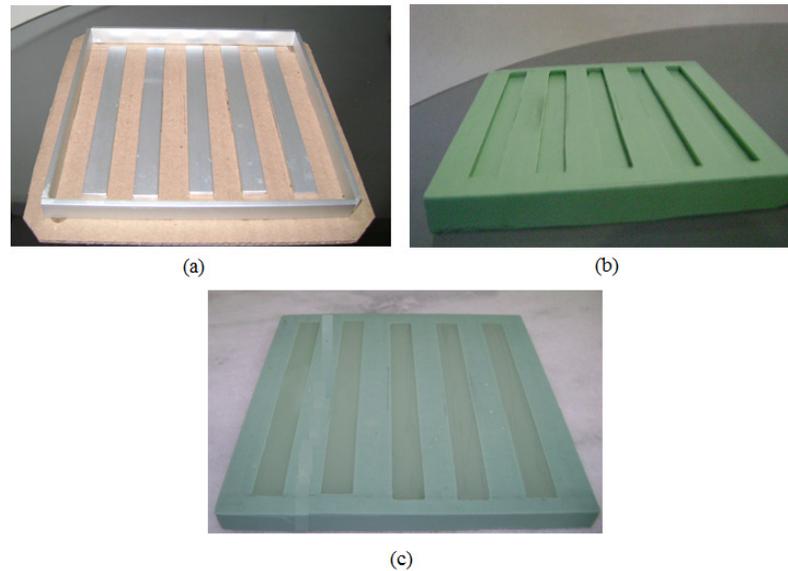


**Figura 1. Estrutura química (a) da resina bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A, DGEBA, (b) agente de reticulação (endurecedor) amina alifática trietileno tetramina TETA, (c) e do agente de reticulação (endurecedor) amina alifática dietileno triamina TETA**

A argila utilizada neste estudo foi a argila bentonita sódica purificada (AP), com capacidade de troca catiônica (CTC) de cerca de 100 meq/100g, foi fornecida pela Bentonita União Nordeste / Paraíba (Brasil). As argilas organofílicas foram codificadas como (APOC), sua preparação em organo-bentonita por troca iônica foi realizada de acordo com métodos anteriormente relatados Araujo, et al (2007).

### 2.2. Preparação das Amostras

Para a síntese da resina epóxi usando o processo de cura a frio, uma quantidade determinada (40g) de DGEBA foi colocado em um Becker de vidro, aquecido em estufa, a  $60^\circ \text{ C}$  durante 20 minutos e uma quantidade equivalente a 20 pcr (partes por cem de resina) de endurecedor TETA foi adicionado. A mistura DGEBA/TETA (resina/endurecedor), foi agitada mecanicamente, a baixa rotação ( $\sim 200 \text{ rpm}$ ), a temperatura ambiente ( $25 \pm 3^\circ \text{ C}$ ), por 5 minutos, antes de ser vazado em um molde de silicone, previamente fabricado, com cavidades retangulares de  $125 \times 12,7 \times 3,2 \text{ mm}$  correspondentes ao formato de corpos de prova tipo flexão, de acordo com a norma ASTM D790. As amostras foram mantidas a  $25 \pm 3^\circ \text{ C}$  por um período de 24, 48 e 72 horas. Após estes períodos, foram submetidos a um tratamento de pós-cura a  $110^\circ \text{ C}$  por 3 horas para que a conversão máxima fosse atingida (Alcântara, 1999).



**Figura 2. Confeção dos corpos de prova no molde de silicone. (a) Matriz para o molde, (b) Molde de silicone, (c) Resina epóxi vertida no molde.**

O procedimento empregado na síntese da resina DGEBA usando o processo de cura a quente foi semelhante ao usado para a cura a frio. Entretanto, neste caso foi empregado um agente de cura a quente (DETA) e a mistura DGEBA/DETA vazada na cavidade dos moldes foi colocada em estufa a 110°C e mantido por um período de 7 horas.

Após este período, o molde foi removido da estufa e resfriado a temperatura ambiente. Visando avaliar o efeito do tratamento de pós-cura nestas amostras, parte delas foram pós-curadas a 130°C por 2 horas. As condições de cura e pós-cura, assim como a codificação dos sistemas estudados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1. Especificação da matriz polimérica estudada**

Sistema Epóxi	Cura	Pós-Cura	Codificação
DGEBA/TETA	24 horas/25°C	110°C/3horas	EPX_CFT24
DGEBA/TETA	48 horas/25°C	110°C/3horas	EPX_CFT48
DGEBA/TETA	72 horas/25°C	110°C/3horas	EPX_CFT72
DGEBA/TETA	7 horas/110°C	110°C/3horas	EPX_CQT110
DGEBA/DETA	7 horas/110°C	-----	EPX_CQD
DGEBA/DETA	7 horas/110°C	130°C/2horas	EPX_CQD130

Um procedimento análogo empregado na síntese do sistema DGEBA/DETA foi realizado para a mistura DGEBA/TETA para avaliar o efeito da temperatura no grau de reticulação dos sistemas epoxídicos.

Após a seleção da matriz polimérica que apresentou maior temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e maior estabilidade térmica, foi adicionado 1 parte por cem de resina (pcr) ao sistema epóxi.

### 2.3. Preparação Nanocompósito

A quantidade desejada (40 g) de resina epóxi foi aquecida a 60 °C em estufa em um copo de vidro, em seguida uma (1pcr) da argila organofílica (APOC) foi adicionado à resina epóxi. A mistura epóxi/argila organofólica foi agitada com auxílio de um agitador mecânico para realizar a dispersão de argila em DGEBA inicialmente em 200 rpm por 1 h a 50 ° C. Após a argila organofílica ser adequadamente dispersas na resina, o agente de cura foi adicionado (proporção da mistura, em peso, 100:80) a mistura foi agitada por cinco minutos a 25 °C. Finalmente, as amostras foram colocadas em um molde de silicone e curadas em estufa por 7 horas a 110 ° C, após este período as amostras foram pós-curada a 110 e 130 ° C por 2 horas (Mohanty, 2006). A Tabela 2 apresenta os dados e as condições de cura e pós-cura, assim como a codificação dos nanocompósitos.

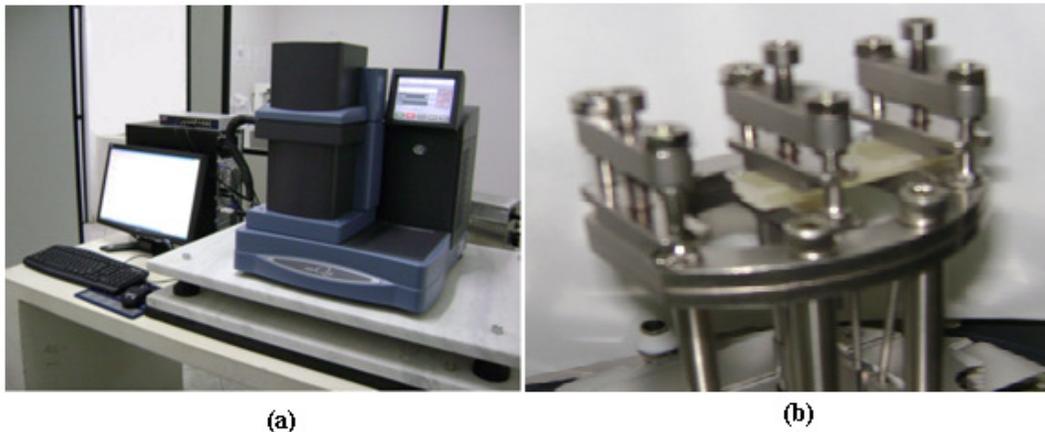
**Tabela 2. Especificação dos nanocompósitos poliméricos**

Sistema Epóxi	Cura	Pós-Cura	Codificação
DGEBA/DETA/APOC	7 horas/110°C	-----	EPX_APD
DGEBA/DETA/APOC	7 horas/110°C	130°C/2horas	EPX_APD 130
DGEBA/DETA/APOC	7 horas/110°C	160°C/2horas	EPX_APD 160

#### 2.4. Caracterização dos sistemas epoxídicos

As amostras moldadas foram analisadas termicamente usando técnica de análise dinâmico mecânica (DMA). Esta caracterização foi conduzida para avaliar o comportamento termomecânico dos sistemas epoxídicos e então selecionar a matriz que apresente melhor estabilidade térmica para aplicações em nanocompósitos para receber uma LMF.

Para a realização das análises térmicas dinâmico-mecânicas foi utilizado um equipamento DMA modelo Q800 da TA Instruments. As amostras foram cortadas nas dimensões de aproximadamente, 12,7 x 3,47 x 2,7 mm e submetidas à sollicitação mecânica em modo de flexão single cantilever a 1 Hz de frequência, amplitude de oscilação de 15  $\mu\text{m}$ , taxa de aquecimento 5  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  e intervalo de temperatura de 30 a 180  $^{\circ}\text{C}$ , o esquema da sollicitação mecânica é apresentado na Figura 3.



(a) (b)  
**Figura 3 - Esquema do sistema de medição em DMA.**

### 3. RESULTADO E DISCUSSÃO

A Figura 4a apresenta o módulo de armazenamento versus a temperatura em função do teor de 1 pcr de argila e diferentes tratamento de pós-cura. O fator de perda,  $\tan \delta$ , curva de epóxi puro e seus nanocompósitos com argila epóxi medida por DMA são mostrados na Figura 4b. A  $T_g$  máxima, determinada a partir da posição de pico de  $\tan \delta$ , foi observada no sistema com quantidade equivalente de 1 pcr e pós-curada a 130  $^{\circ}\text{C}$ . Na Figura 4b, a altura do pico do fator de perda diminuiu com o aumento do da temperatura de pós-cura, mas a largura de  $\tan \delta$  é insensível ao teor de argila. O factor de pico,  $\Gamma$ , que é definida como a largura a meia altura do pico de  $\tan \delta$  dividido pela sua altura, pode ser utilizada para avaliar qualitativamente a homogeneidade da rede epóxi. O epóxi puro foi observado um pico baixo fator que indica que a reticulação e homogeneidade da densidade da rede de epóxi foram altos. Para os nanocompósitos, o fator de pico aumentou com a pós-cura a 130  $^{\circ}\text{C}$ , conforme mostra a Figura 4b, e apresentou um pico de  $\tan \delta$  alargado no lado de alta temperatura do perfil do DMA. O fator de maior pico de nanocompósitos é indicativo de menor densidade de ligações cruzadas e uma maior heterogeneidade, o que sugere intercalação da rede de epóxi nas camadas de argila. Medições de análise de DMA foram realizadas também para obter informações sobre a estabilidade térmica dos diferentes sistemas estudados.

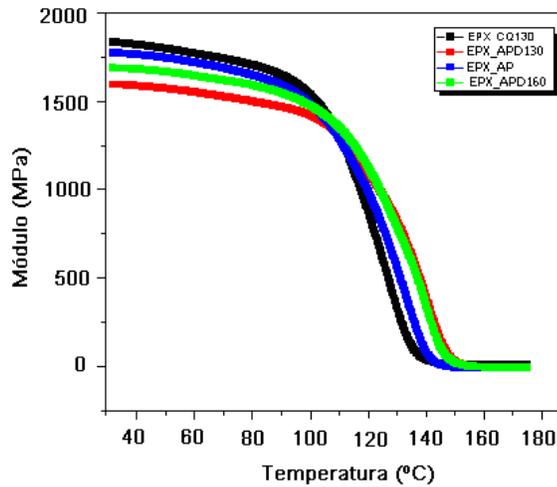


Figura 4a. Módulo de armazenamento versus a temperatura em função do teor de 1 pct de argila e diferentes tratamento de pós-cura.

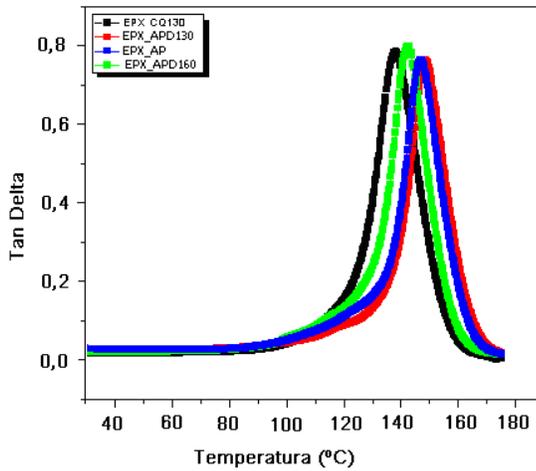


Figura 4b. Fator de pico dos sistemas epoxi

E possível observar ainda na Figura 4a que o sistema epóxi/ argila com tratamento de pós-cura a 130° C, apresentou melhores características quanto sua estabilidade térmica, uma vez que a percentagem no módulo de perda foi menor para o nanocompósito EPX\_APD130. Os valores de perda de módulo E' são apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3. Valores de perda de módulo E', e temperatura de transição vítrea (Tg) para os sistemas epoxídicos.

Sistema Epóxi	E' (MPa)				% DE PERDA DE (E')	Tg (°C)
	40°C	50°C	60°C	70°C		
EPX_CQ130	1819,49	1796,96	1770,06	1740,68	4,33	140,52
EPX_APD130	1432,60	1419,02	1400,13	1377,80	3,82	148,75
EPX_APD160	1516,42	1502,15	1482,80	1459,91	3,72	147,03
EPX_APD	1589,54	1572,47	1549,61	1521,69	4,26	142,48

Os espectros de difração de raios X para os nanocompósitos são mostrados na Figura 5. Os espectros da argila pura e dos sistemas epoxídicos também estão incluídos na figura para respectiva comparação. Pode-se observar que os nanocompósitos sintetizados e com tratamento de pós cura a 130°C não apresentam um pico em seus espectros, o que indica que o nanocompósito apresenta caráter esfoliado. Por outro lado, temperatura mais alta de pós-cura (160°C) resultou em nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada.

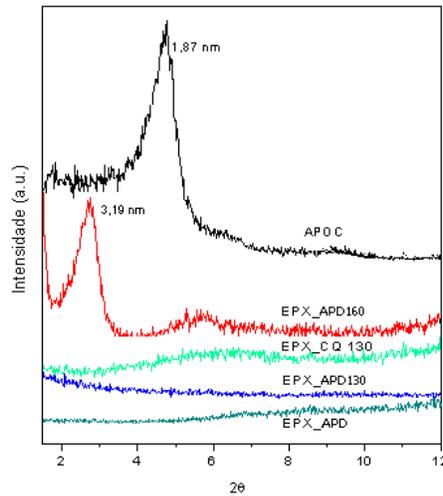


Figura 5. Difratogramas dos sistemas epóxicos estudados e da argila organofílica usado.

O espectro do sistema epóxi EPX\_APD160 é possível observar a presença de um pico alargado com intensidade na faixa de 3,19 nm ( $2\theta = 2,27^\circ$ ). Para a argila APOC o pico 001 está deslocado para valores de  $2\theta$  inferiores a  $4,80^\circ$  (distância interplanar basal superior a 1,87 nm), portanto, indicando a obtenção de um nanocompósito com estrutura altamente desordenada. Para os outros sistemas estudados não se observa pico na faixa de  $2\theta$  estudado indicando a obtenção de um nanocompósito predominantemente esfoliado.

#### 4. CONCLUSÕES

Quando usamos um sistema epóxico e nele adicionamos argila organofílica purificada com sais quaternários de amônio, é possível obtermos um nanocompósito polimérico com estrutura esfoliada e/ou intercalada dependendo das condições empregadas no processo de obtenção deste nanocompósito. É possível obter um nanocompósito com estabilidade térmica suficiente para serem usados como matriz em sistemas epóxi ativos com fios de memória de forma. O uso de argila na matriz polimérica tem um efeito significativo sobre a  $T_g$  final do nanocompósito. Os nanocompósitos apresentaram morfologia predominantemente esfoliada quando submetidos a uma pós-cura a  $130^\circ\text{C}$ . Por outro lado, temperatura mais alta de pós-cura ( $160^\circ\text{C}$ ) resultou em nanocompósitos com morfologia predominantemente intercalada. Com relação às propriedades termomecânicas, as mesmas foram melhoradas quando a pós-cura foi conduzida a  $130^\circ\text{C}$  empregando o DETA como agente de reticulação.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro. Concessão de Bolsa de Mestrado (Processo 579117/2008-1) em benefício de Artur S. C. Leal; Bolsa de Produtividade em Pesquisa em benefício de Carlos J. de Araújo e Suédina M. L. Silva e financiamento do projeto Edital 16/2008 - Casadinho (Processo 620091/2008-8).

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MENEZES, G.W. Análise térmica da resina epóxi DGEBA/TETA para formulações diferentes da razão estequiométrica, Revista ABM, São Paulo, vol. I, p. 12-16,2004.
- BIAGINI, A. B.; MARCON, T. G.; SCHMIDT, T. M.; AMICO, S. C.; M. M. C. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006.
- MENEZES, G.W, Influência do tempo e da temperatura de cura sobre o comportamento mecânico à tração de um sistema epóxi com diferentes razões resina/endurecedor. Dissertação Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade do Norte Fluminense, Campos, 1999.
- DOW, Dow epoxy resins in glass-reinforced plastics. Publicação Técnica, The Dow Chemical Company, Midland, MI, EUA, 1980.

Garcia, F.G.; Da Silva, P.M.; Soares, B.G.; Rieumont, J.; Polymer Testing 26. (2007) 95. EDITH, A.T. Thermal Analysis Characterization. Academic Press (1980).

LEE, H.; NEVILLE, K. Handbook of Epoxy Resins. New York: McGraw - Hill, Inc., 1967, cap.4 e 7.

ARAUJO, P. E. R.; FERREIRA, K. M. R.; CANEDO, E. L.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H. . Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites. Polymer Engineering and Science, Publicação online 27 de abril de 2009 DOI: 10.1002/pen.21399.)

ASTM D 790-03, Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Materials

Alcântara, M, R, Tese de Doutorado Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

MOHANTY, S., VERMA, S.K., NAYAK, S.K., "Dynamic Mechanical and Thermal Properties of MAPE Treated Jute/HDPE Composites", Composites Science and Technology, v. 66, pp. 538-547, 2006.

## **5. DIREITOS AUTORAIS**

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluídos no trabalho.

## NANOCOMPOSITES EPOXY/ORGANOCLAY: EFFECT TYPE OF CROSSLINKING AGENT AND TREATMENT POST-CURING ON MORPHOLOGY AND PROPERTIES THERMOMECHANICAL

**Abstract:** *The aim was to study the effect of the type of crosslinking agent and the treatment of post-curing on morphology and thermomechanical properties of systems epoxy / organoclay for use as active nanocomposites. The organoclay content in the equivalent of one part hundred resin (1 phr) was dispersed in epoxy systems consisting of bifunctional epoxy resin diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and crosslinking agents aliphatic amine triethylene tetramine (TETA) and amine aliphatic diethylene triamine (DETA). The systems were characterized by X-ray diffraction (DRX) and dynamic mechanical analysis (DMA). According to the results it becomes evident that the type of crosslinking agent, and especially the treatment of post-cure affects the morphology and thermomechanical properties of the nanocomposites. The nanocomposites were predominantly exfoliated morphology when subjected to a post cure at 130 ° C. Furthermore, higher temperature post-cure (160 ° C) resulted in predominantly intercalated nanocomposite morphology. With respect to thermomechanical properties, they have been improved when the post-cure was conducted at 130 ° C using DETA as the crosslinking agent.*

**Keywords:** *Crosslinking agent, epoxy/ organoclay, DMA, DRX, nanocomposites*