



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## TENACIDADE A FRATURA DE NANOCOMPÓSITOS NTC/EPÓXI

Marcia B. Schuster<sup>1\*</sup> (D), Daniela Becker<sup>1</sup>, Luiz A. F. Coelho<sup>1</sup>, Sandro Amico<sup>2</sup>

1 - Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville – SC, [marcia.barschuster@gmail.com](mailto:marcia.barschuster@gmail.com)

2 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS

**Resumo:** Aumento na tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) tem sido uma questão crítica para aplicação do epóxi. Adição de baixa quantidade de nanotubos de carbono (NTC) pode resultar numa melhora significativa nas propriedades mecânicas em nanocompósitos poliméricos. Copolímeros em bloco (CB) podem melhorar a dispersão das partículas e agir como agente tenacificante para termofixos. O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades mecânicas obtidas através de ensaio de tração e de tenacidade a fratura de nanocompósitos NTC/epóxi e NTC/CB/epóxi. A dispersão dos NTC na resina epóxi foi feita por sonicação de alta energia utilizando 0,2 e 0,5 wt%, estes sistemas também foram estudados com a adição de CB na mesma proporção das nanopartículas.  $K_{IC}$  aumentou 11, 21, 23 e 35 % em relação a matriz para 02NTC, 05NTC, 02NTC-CB e 05NTC-CB nanocompósitos, respectivamente. NTC e CB foram efetivos como agentes tenacificantes para matriz epóxi.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos. Epóxi. Nanotubos de carbono. Tenacidade a fratura. Agente tenacificante.

### *Fracture toughness of NTC/epoxy nanocomposites*

**Abstract:** Enhancement in fracture toughness ( $K_{IC}$ ) has been a critical issue when it comes to epoxy application. Addition of small amount of carbon nanotubes (NTC) at low content can offer significant improvement in mechanical properties in polymer nanocomposites. Block copolymers (CB) can improve dispersion of fillers and acting as a toughening agent for thermosets. The objective of this study was to evaluate the mechanical properties obtained by tensile and fracture toughness testing of NTC/epoxy and NTC/CB/epoxy nanocomposites. The objective of this study was to evaluate mechanical properties of NTC/epoxy and NTC/CB/epoxy nanocomposites. NTC were dispersed in the epoxy resin by sonication using 0.2 and 0.5 wt%, these systems have also been studied with the addition of CB in the same proportion of nano-phase fillers.  $K_{IC}$  increase 11, 21, 23 and 35 % compared to the matrix for 02NTC, 05NTC, 02NTC-CB and 05NTC-CB nanocomposites, respectively. NTC and CB were effective as toughening agent for epoxy matrix.

**Keywords:** Nanocomposites. Epoxy. Carbon nanotubes. Fracture toughness. Toughening agente.

### **Introdução**

Os estudos em nanocompósitos tem gerado bastante influência em várias áreas, isso inclui também fortes mudanças no campo dos epóxi [1]. Os NTC são as nanopartículas de carbono mais populares. Devido à combinação das suas propriedades, mecânicas, elétricas e térmicas relevantes, com a razão de aspecto e área superficial altas, estas partículas são capazes de aumentar significativamente as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de polímeros puros [2,3]. Como elemento estrutural em matrizes poliméricas esses nanotubos tem potencial para aumentar a tenacidade a fratura dos nanocompósitos [2]. E ainda, o tamanho nanométrico destas partículas pode inibir a formação de pontos de concentração de tensão no nanocompósito, não prejudicando a ductilidade e resistência mecânica da matriz polimérica [4]. No entanto, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos são fortemente relacionadas a dispersão dos NTC dentro da matriz. Esta dispersão é dificultada com o aumento da concentração de partículas na matriz, devido a sua área superficial grande [5], e também por causa das interações de Van Der Waals, é difícil evitar a aglomeração dos NTC dentro da matriz polimérica [6].

Foi verificado que o maior valor de tenacidade a fratura foi obtido quando os NTC estão bem dispersos no polímero [2]. Sem uma apropriada dispersão e distribuição das nanopartículas pela matriz os agregados podem agir como defeitos, podendo limitar o aumento das propriedades

mecânicas do material [10, 11]. Em alguns casos, a estabilização e dispersão mais homogênea de nanoestrutura em meio densos pode ser obtida pela adição de CB, também poderá atuar como agente tenacificante para termofixos [7]. Este material pode fornecer a matriz uma combinação diferente das partículas de borracha convencionais, ou seja, simultaneamente, pode tenacificar a matriz, aumentar o módulo, a resistência a tração e a ductilidade [8].

A estrutura reticulada do epóxi faz com que seja um material frágil e com baixa resistência a fratura [9,8,10,11]. O valor típico de tenacidade a fratura ( $K_{IC}$ ) para o epóxi é em torno de  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [8]. Assim, o aumento da tenacidade a fratura desses materiais é uma questão crítica para sua aplicação, e essa busca pela tenacificação do epóxi tem atraído trabalhos a várias décadas [5,2,9,10,12–15].

Aumentos consideráveis de  $K_{IC}$  em matriz epóxi têm sido reportados na literatura a vários anos com pouca adição de NTC, menor que 3 wt%, como mostra a [5,2,9,10,14,15].

Neste trabalho foi estudado o comportamento mecânico de nanocompósitos de NTC/epóxi e NTC/CB/epóxi, em baixas concentrações de partículas, através dos ensaios estáticos de tração e tenacidade a fratura.

## Experimental

### *Materiais*

Foram utilizados nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCM) fornecidos pela Chengdu Organic Chemicals; da empresa Huntsman foram utilizados a resina epóxi fenólica novolac Araldite LY 5052 e o agente de cura 5052 que é uma mistura de poliaminas, sendo misturados na proporção recomendada pelo fabricante, razão em massa de 100:38 (resina:endurecedor). Da empresa BYK Aditives & Instruments foram utilizados o copolímero em bloco BYK-9077 adicionado, e os agentes desairantes BYK-A500 e BYK-A560, adicionados na quantidade de 0,3 e 0,5 wt%, respectivamente.

### *Método*

Foram preparadas amostras de epóxi puro (P), nanocompósitos com 0,2 e 0,5 wt% de NTC (02NTC e 05NTC, respectivamente), e nanocompósitos com 0,2 e 0,5 wt% de NTC e igual quantidade de CB (02NTC-CB e 05NTC-CB, respectivamente).

As nanopartículas foram misturadas a resina por meio de agitador magnético, 5 min à temperatura ambiente, com posterior sonicação com ultrassom de alta potência (Sonics VCX 750) e concomitante agitação magnética. A potência utilizada foi de 24 % e a energia adicionada a mistura foi de 400 J/g. Após o término da sonicação e resfriamento até a temperatura ambiente foi adicionado o copolímero em bloco e realizada agitação magnética a vácuo por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados os agentes desairantes, também sob agitação magnética a vácuo por 30 minutos. E, como última etapa, foi misturado o endurecedor sob agitação magnética a vácuo por 15 minutos e moldado as amostras por vazamento (*casting*) em moldes de silicone. O processo de cura foi 24 horas à 26 °C e pós-cura em estufa a 100 °C por 4 h.

### *Caracterização*

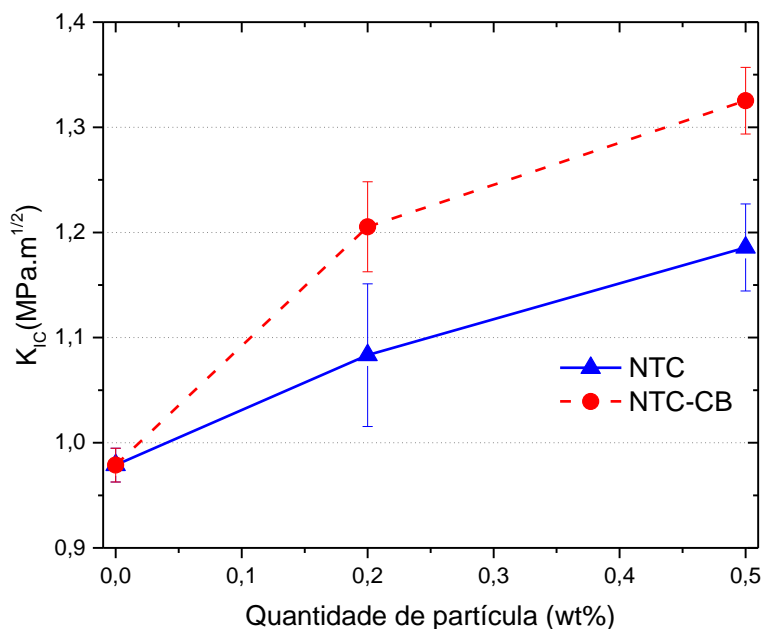
A tenacidade a fratura ( $K_{IC}$ ) dos materiais foi avaliada e calculada utilizando corpos de prova tipo *compact tension* (CT) de acordo com procedimento da norma American Society for Testing and Materials (ASTM) D5045-14 [16] em máquina universal de ensaios mecânicos AME-5kN – Técnica Industrial Oswaldo Filizola (LABPOL-UDESC).

O ensaio de tração foi realizado com corpos de prova tipo IV de acordo com as especificações da norma American Society for Testing and Materials (ASTM) D638-14 [17] em máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON 3382 (LAPOL-UFRGS) com vídeo extensômetro acoplado. A partir deste ensaio foram avaliados a tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ), a deformação total ( $\epsilon_r$ ) e o módulo de elasticidade (E).

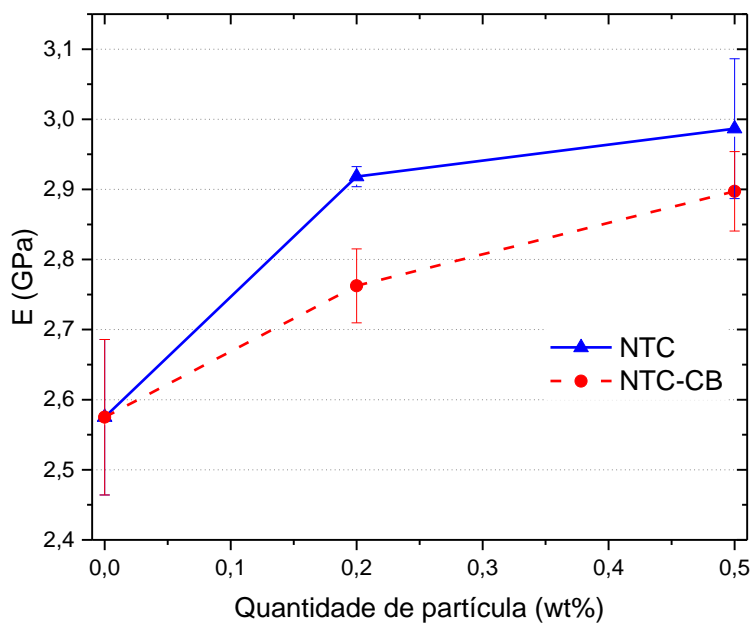
A taxa de liberação de energia de deformação ( $G_{IC}$ ) teórica foi calculada através dos resultados do ensaio de tração e tenacidade a fratura [16] e considerando coeficiente de Poisson das amostras constantes e igual a 0,35 da resina pura [18].

### Resultados e Discussão

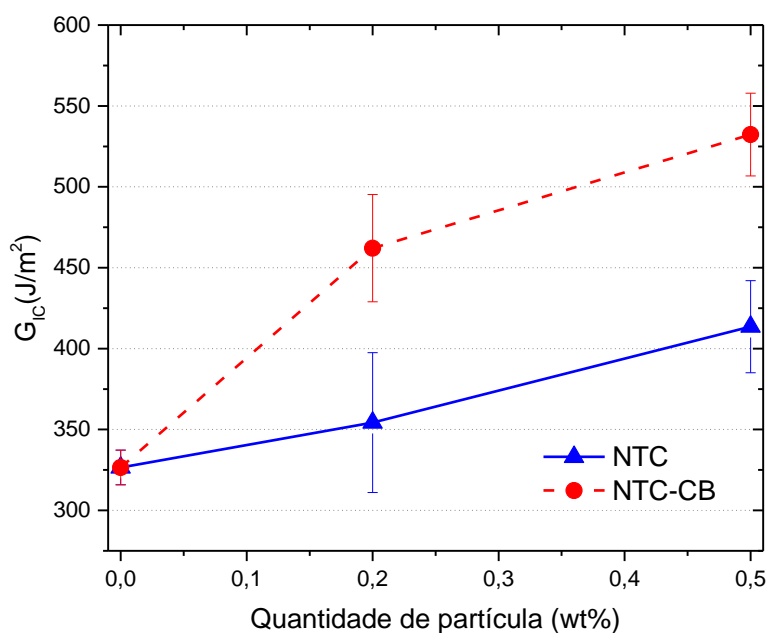
Os resultados de  $K_{IC}$ ,  $E$  e  $G_{IC}$  estão apresentados na Fig. 1, 2 e 3, respectivamente.



**Figura 1** – Tenacidade a fratura ( $K_{IC}$ ) em função da quantidade de partículas de NTC para nanocompósitos epóxi com ou sem CB.



**Figura 2** – Módulo de elasticidade ( $E$ ) em função da quantidade de partículas de NTC para nanocompósitos epóxi com ou sem CB.



**Figura 3** – Taxa de liberação de energia de deformação ( $G_{IC}$ ) teórico em função da quantidade de partículas de NTC para nanocompósitos epóxi com ou sem CB.

Todos os nanocompósitos apresentaram melhor desempenho mecânico do que o epóxi puro. A Fig. 1 indica que  $K_{IC}$  dos nanocompósitos aumenta com a quantidade de nanopartículas adicionadas, e que a incorporação de CB resulta em valores maiores do que nos nanocompósitos contendo apenas NTC. Esses acréscimos foram de 11, 21, 23 e 35 %, em relação a P, para 02NTC, 05NTC, 02NTC-CB e 05NTC-CB, respectivamente.

Estes resultados indicam que o epóxi foi tenacificado pela adição dos nanotubos e que maior energia foi requerida para a propagação da trinca. A extensa área superficial e razão de aspecto alta desse material faz com que este material tenha uma interface grande partícula/matriz possibilitando a atuação como agente tenacificante [10]. A adição do CB melhorou a transferência de tensões da matriz para partículas, resultando nos maiores valores de tenacidades obtidos neste trabalho.

O módulo de elasticidade de todos os nanocompósitos foi mais elevado do que o do epóxi puro, isso devido a ação das nanopartículas, que possuem elevado módulo. No entanto, o módulo dos nanocompósitos que possuem apenas partículas rígidas, NTC, foi mais elevado do que os com CB e a mesma quantidade de NTC. Este é um resultado já esperado, devido a ação do CB que é um material mais macio que os NTC e tendem a diminuir o módulo da matriz; resultado semelhante foi obtido com outras nanopartículas e CB diferentes [8,19].

Para avaliar a atuação das partículas e do agente compatibilizante nas propriedades de fratura do epóxi é necessário o estudo dos mecanismos de fratura através de microscopia eletrônica. Através desta técnica poderá ser verificado o mecanismo de fratura e tenacificação ocorrido, sendo que os mais observados na literatura para nanocompósitos NTC/epóxi são o arrancamento (*pull-out*) [9,10], formação de ponte entre as fissuras (*crack bridging*) [2,9,15], descolamento (*debonding*) [9,10] ou crescimento de vazios de deformação plástica (*plastic void growth*) [10].

## Conclusões

Partículas nanométricas, como NTC, mesmo em pequenas quantidades, 0,2 wt%, melhoram o desempenho mecânico do epóxi e também atuam como tenacificantes em nanocompósitos de matriz

epóxi. A incorporação de CB em nanocompósitos NTC/epóxi potencializa a atuação das partículas, resultando no valor máximo de  $K_{IC}$  obtido neste trabalho, aumento de 35 % em relação a matriz pura.

### Referências Bibliográficas

- [1] J.-P. Pascault, R. J. J. Williams, Eds. , *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [2] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Fiedler, B. Schulte, K. Köpke, *Compos. Sci. Technol.* 2004, *64*, 2363.
- [3] C. Kostagiannakopoulou, G. Maroutsos, G. Sotiriadis, A. Vavouliotis, V. Kostopoulos, *Third Intern. Conf. on Smart Mat. and Nanotechnol. in Eng.*, 2012, 8409, 840911.
- [4] L. S. Schadler, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, p. 243.
- [5] S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N. H. Tai, L. Schlagenhauf, F. A. Nüesch, B. T. T. Chu, *Carbon* 2012, *50*, 5380.
- [6] P. M. Ajayan, J. Suhr, N. Koratkar, *J. Mater. Sci.* 2006, *41*, 7824–7829.
- [7] D. Becker, L. A. F. Coelho, *Curr. Org. Chem.* 2013, *17*, 1844.
- [8] J. Gao, J. Li, S. Zhao, B. C. Benicewicz, H. Hillborg, L. S. Schadler, *Polymer* 2013, *54*, 3961.
- [9] S. Chandrasekaran, N. Sato, F. Tolle, R. Mulhaupt, B. Fiedler, K. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* 2014, *97*, 90.
- [10] T. H. Hsieh, A. J. Kinloch, A. C. Taylor, I. A. Kinloch, *J. Mater. Sci.* 2011, *46*, 7525.
- [11] T. H. Hsieh, A. J. Kinloch, K. Masania, J. S. Lee, A. C. Taylor, S. Sprenger, *J. Mater. Sci.* 2010, *45*, 1193.
- [12] A. C. Garg, Y.-W. Mai, *Compos. Sci. Technol.* 1988, *31*, 179–223.
- [13] B. Wetzel, P. Rosso, F. Hauptert, K. Friedrich, *Eng. Fract. Mech.* 2006, *73*, 2375.
- [14] N. Yu, Z. H. Zhang, S. Y. He, *Mater. Sci. Eng. A* 2008, *494*, 380–384.
- [15] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Yu, N. Koratkar, *ACS Nano* 2009, *3*, 3884.
- [16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *ASTM D5045: Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*, 2014.
- [17] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, 2014.
- [18] *DATA SHEET: Cold-Curing Epoxy System Based on Araldite® LY 5052/Aradur® 5052*, 2004.
- [19] J. Gao, J. Li, B. C. Benicewicz, S. Zhao, H. Hillborg, L. S. Schadler, *Polymers* 2012, *4*, 187.