

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## EFEITO DA ADIÇÃO DE HDL Mg-Al INTERCALADOS COM ÂNIONS DODECILSULFATO NAS PROPRIEDADES DA RESINA EPÓXI

Cristiane M. Becker<sup>1\*</sup>, Teo A. Dick<sup>1</sup>, Laís V. Silva<sup>1</sup>, Fernando Wypych<sup>2</sup>, Sandro C. Amico<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul/Escola de Engenharia/LAPOL,  
C.P. 15010, 91501-970 - Porto Alegre/RS – cristiane.becker@ufrgs.br

<sup>2</sup>Universidade Federal do Paraná/Departamento de Química. Centro Politécnico, C.P. 19081, 81531-980 – Curitiba/PR

**Resumo:** As resinas epóxi apresentam ótimas propriedades térmicas, mecânicas aliadas à boa resistência química. Por outro lado, estas resinas apresentam baixa resistência ao fogo. Neste sentido, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) podem ser incorporados às resinas poliméricas com a finalidade de conferir propriedades de resistência ao fogo. Este trabalho tem como objetivo estudar a incorporação de HDL intercalados com ânions dodecilsulfato (DDS) em resinas epóxi. Os compósitos foram avaliados quanto as suas propriedades térmicas por TGA e de retardância a chama, através dos ensaios de queima horizontal (UL 94 HB) e queima vertical (UL 94 V). Foram também estudadas as propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto. O melhor desempenho em tração foi obtido com 3% de HDL e, em flexão, com 1% de HDL. Todas as amostras contendo HDL apresentaram propriedades de retardância à chama nos ensaios de queima vertical e uma menor taxa de queima em relação à resina epóxi pura.

**Palavras-chave:** compósitos, resina epóxi, hidróxidos duplos lamelares

### *The effect of the addition of Mg-Al LDH intercalated with dodecyl sulfate on the properties of an epoxy resin*

**Abstract:** Epoxy resins display excellent properties such as high thermal and mechanical stability and good chemical resistance. On the other hand, their fire resistance is very poorly. On this context, layered double hydroxides (LDH) are chemical compounds that can be added to polymeric resins to confer fire retardant characteristics. The focus of this work is to study the incorporation of LDH intercalated with anions dodecylsulfate into epoxy resins. The mechanical properties were investigated using tensile, flexural and impact mechanical tests. The flame-retardant properties were evaluated by horizontal (UL 94 HB) and vertical burning (UL 94 V) tests. The higher tensile strength was obtained for the 3% of LDH composite, whereas the higher flexural strength was found for the 1% of LDH composite. All samples containing LDH showed self-extinguishing behavior in the vertical test and lower burning rate than pristine epoxy resin.

**Keywords:** composites, epoxy resin, layered double hydroxides.

### **Introdução**

As resinas epóxi são amplamente empregadas em compósitos poliméricos avançados, devido as suas propriedades mecânicas superiores, boas propriedades químicas e resistência elétrica, entre outros. Por outro lado, estas resinas apresentam algumas propriedades indesejáveis que afetam sua performance como, por exemplo, baixa resistência ao impacto e elevada flamabilidade [1,2]. Esta última característica representa uma das principais limitações à utilização das resinas epóxi em, por exemplo, aeronaves, onde há severas restrições relacionadas ao comportamento ao fogo das peças [3].

Neste contexto, muitos autores vêm buscando melhorar o desempenho das resinas epóxi, pela modificação de sua estrutura química ou pela inclusão de cargas baseadas em materiais orgânicos

ou inorgânicos, em escala micro ou nanométrica. Entre os materiais nanoestruturados que podem ser utilizados destacam-se os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), também conhecidos como argilas aniônicas ou do tipo hidrotalcita (HDLs de ocorrência natural) que podem ser utilizados em polímeros com a finalidade de incrementar as propriedades de retardância à chama, permeabilidade a gases, proteção UV, entre outras [4-6]. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar as alterações provocadas pela adição de diferentes teores de HDLs de Mg-Al intercalados com os ânions dodecilsulfato nas propriedades finais de compósitos HDL/resina epóxi em relação à resina epóxi pura.

## **Experimental**

### *Materiais*

Foram utilizados HDLs de Mg-Al na proporção 3:1, previamente obtidos através do método da coprecipitação e intercalados com ânions dodecilsulfato [7]. Para promover a dispersão dos compostos intercalados, foi utilizado dimetilformamida (DMF) (Vetec). Os compósitos foram produzidos com a resina epóxi (Araldite LY 1316) à base de DGEBA e o endurecedor Aradur HY 1208 à base de poliamina alifática modificada, ambos da Huntsman. Foram utilizados os desaerantes A500 e A560 cedidos pela BYK-Chemie GmbH.

### *Preparação dos compósitos*

Os desaerantes foram adicionados à resina epóxi nas proporções sugeridas pelo fabricante e deixados descansar por 30 min. As amostras foram preparadas nas concentrações de 0, 1, 2, 3 e 5% (m/m) em relação à fração de epóxi obedecendo ao seguinte procedimento: Os HDLs foram dispersos em DMF (20% m/m) sob agitação magnética. Em seguida, a suspensão de HDL em DMF foi adicionada à fração de epóxi/desaerantes empregando-se novamente agitação magnética seguida de sonificação durante 10 min. A mistura obtida foi degaseificada sob vácuo por aproximadamente 30 min. A mistura foi vazada em moldes de silicone, curada à temperatura ambiente por 24 h e pós-curada em estufa a 70 °C por 2 h. Os materiais obtidos foram identificados por R-HDX onde X representa o teor de HDL em massa e varia entre zero e 5%.

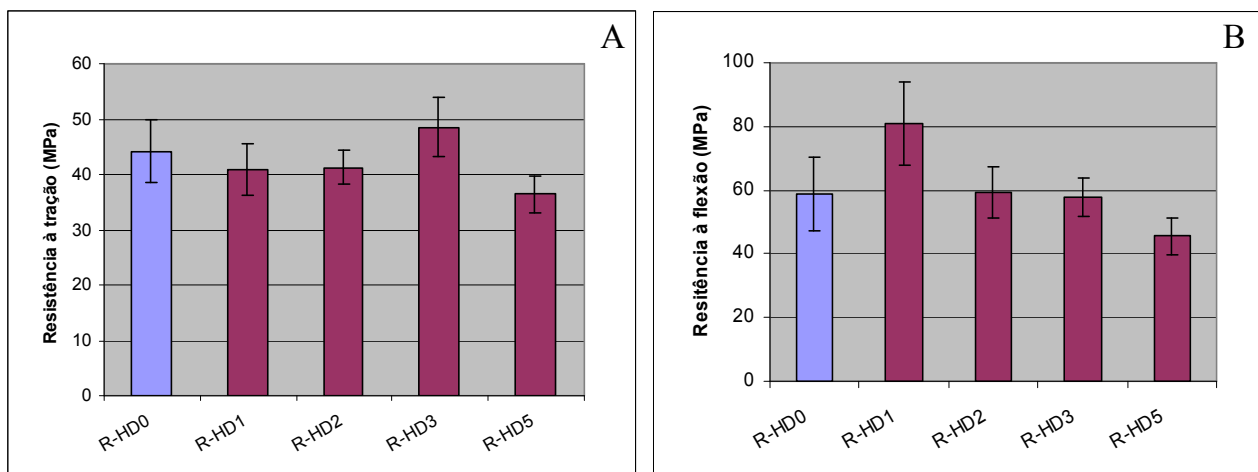
### *Caracterização dos compósitos*

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) em um aparelho da TA Instruments modelo 2050 com taxa de aquecimento de 20°C/min. As características de flamabilidade foram investigadas através de ensaios de queima horizontal (taxa de queima) e

queima vertical (grau de inflamabilidade) conforme as normas UL 94 V e UL 94 HB, respectivamente. Os compósitos produzidos foram caracterizados por ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, de acordo com as normas ASTM D3039-08, D790-07 e D256-06a, respectivamente.

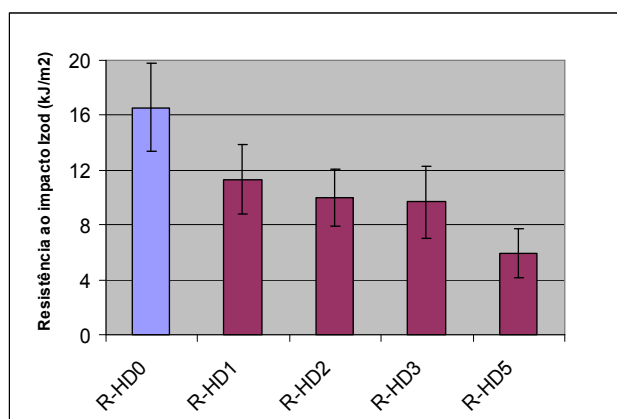
## Resultados e Discussão

As Figs. 1 e 2 mostram os resultados dos ensaios mecânicos da resina pura e dos compósitos produzidos com 1, 2, 3 e 5% em massa de HDL. Apesar dos grandes desvios nas medidas de resistência à tração (Fig. 1A), comparando-se a amostra R-H0 (sem HDL) com as composições contendo 1 e 2% de HDL é possível concluir que nestes casos os HDLs não estão ainda atuando como agente de reforço. A resistência à tração aumenta somente quando se atinge 3% de HDL no compósito, tornando a diminuir, no entanto, com 5% de HDL, evidenciando que acima de certa concentração os HDLs podem atuar como concentradores de tensão, i.e., pontos capazes de amplificar uma tensão aplicada em sua região originando falhas prematuras no material. Essa observação é uma provável evidência da não esfoliação dos HDLs na matriz polimérica e de uma provável reaglomeração quando o teor de HDL é elevado.



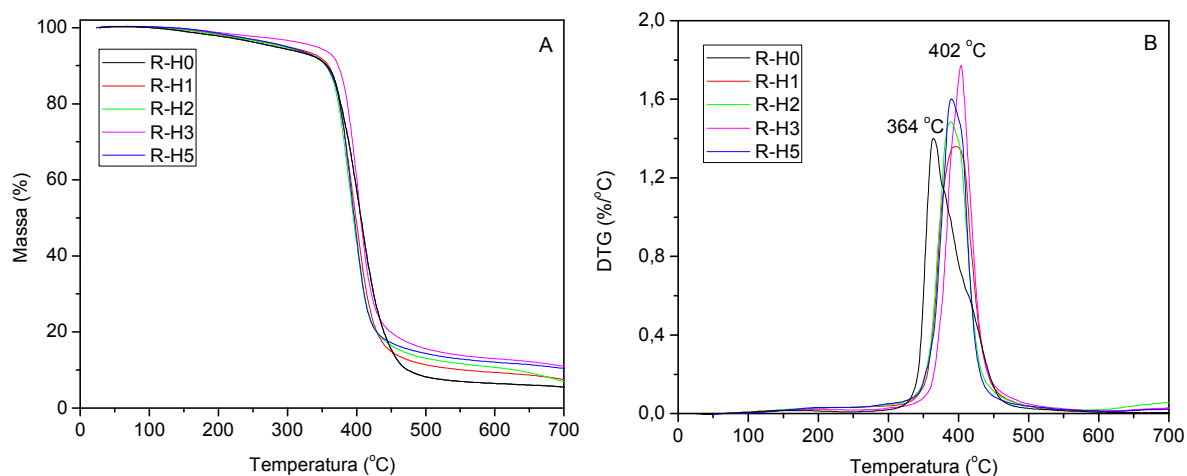
**Figura 1** - Resistência à tração (A) e à flexão (B) dos compósitos obtidos.

No ensaio de flexão (Fig. 1B), a única concentração de HDL que realmente mostrou um aumento da resistência foi a 1%, diminuindo com o aumento do teor de HDL. Essa tendência de diminuição da propriedade com o teor de HDL no compósito também foi observada para a resistência ao impacto (Fig. 2), confirmando que os HDLs não são eficientes em reforçar o compósito.



**Figura 2** – Resistência ao impacto Izod dos compósitos.

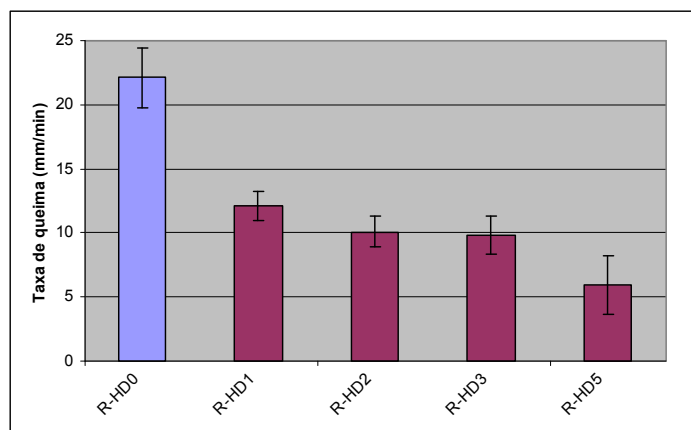
As curvas de perda de massa e de derivada da perda de massa (DTG) em função da temperatura obtidas no TGA para as amostras com 0, 1, 2, 3 e 5% de HDL podem ser visualizadas na Fig. 3A e 3B, respectivamente. As curvas de perda de massa mostram que a decomposição dos compósitos ocorre em um único estágio, diferentemente da resina pura (R-H0), para a qual se observa um ombro na curva de DTG. A temperatura do pico variou de 364 °C para a amostra R-H0 e 402 °C para a R-H3 (Fig. 3B). O teor de cinzas foi proporcional ao teor de HDL utilizado como carga. Não foi possível verificar a presença de DMF residual pela análise das curvas de perda de massa visto que o início da perda de massa se dá acima de 150 °C.



**Figura 3** – Curvas de análise térmica TGA (A) e DTG (B) dos compósitos obtidos.

Os resultados dos testes de inflamabilidade na horizontal (UL 94 HB) (Fig. 4) dos compósitos confeccionados com 0, 1, 2, 3 e 5% mostram que todas as amostras contendo HDLs apresentaram taxa de queima muito inferior à exibida pela amostra R-H0. Além disso, a taxa de queima diminuiu

com o aumento da concentração de HDL. Isto ocorre porque os HDLs, nestas condições, sofrem decomposição através de reação endotérmica e agem como um dissipador de calor reduzindo o total de calor gerado durante a reação de combustão [8].



**Figura 4** - Resultados dos ensaios de queima horizontal da resina epóxi e dos compósitos.

As amostras foram também submetidas aos testes de queima vertical UL94 V (Tab. 1). A amostra onde não se adicionou HDL (i.e. R-H0), não pode ser classificada segundo esta norma, pois apresentou queima sustentável após a retirada da chama, consumindo toda a amostra até a garra de suspensão. Isto significa que esta amostra não apresenta caráter auto-extinguível segundo a norma UL94 V. Entretanto, todas as amostras com HDL foram classificadas como V-2 ou V-1.

**Tabela 1** - Resultados dos ensaios de queima vertical da resina epóxi e dos compósitos.

Amostras	Tempo de queima	Classificação
R-HD0	Queima total	Sem classificação
R-HD1	~ 31 s	V-2
R-HD2	~ 23 s	V-1
R-HD3	~ 22 s	V-1
R-HD5	~ 21 s	V-1

## Conclusões

Pelos resultados apresentados, foi possível constatar que os hidróxidos duplos lamelares aumentam a estabilidade térmica da resina epóxi e podem ser utilizados como aditivos para redução da taxa de queima desta resina. Além disso, todos compósitos produzidos apresentaram caráter auto-extinguível não presente na matriz pura. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que a utilização dos HDL como reforço não é muito efetiva, principalmente na resistência ao impacto,

onde os resultados mostram uma tendência de diminuição à medida que se aumenta o percentual de carga no compósito. Essa é uma provável evidência da não esfoliação dos HDLs na matriz polimérica ou da sua baixa adesão à matriz polimérica, ou seja, estas cargas não foram eficientes em atuar como reforço mecânico, especialmente em suprimir as limitações da resina epóxi quanto ao comportamento em impacto.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro e à Universidade de Caxias do Sul (UCS) pelos ensaios de tração.

### **Referências Bibliográficas**

1. K. Wang; L. Chen, M. Kotaki, C. He *Composites Part A*, 2007, 38, 192.
2. A. P. Mouritz; Z. Mathys; A. G. Gibson *Composites Part A* 2006, 37, 1040.
3. B. Qi; Q.X. Zhang; M. Bannister, Y.-W. Mai *Composites Structures*. 2006, 75, 514.
4. L.-Y. Lin; J.-H. Lee; C.-E. Hong; G.-H. Yoo; S. G. Advani *Composites Science and Technology* 2006, 66, 2116.
5. J. Gou; Y. Tang; J. Zhuge; J. Z. Zhao, R-H. Chen; D. Hui; C. Ibeh *Composites: Part B*, 2010, 41, 176.
6. W. Sun; Q. He; L. Lu; H. Liu *Material chemistry and physics*. 2008, 107, 261.
7. F. Wypych; G. A. Bubniak, M. Halma; S Nakagaki; *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264, 203.
8. F. R. Costa; S. Pradhan; U. Wagenknecht; G. Heinrich; A. K. Bhowmick *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 1813.