

# ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS E DE INFLAMABILIDADE DE COMPÓSITOS EPÓXI/HDL

Cristiane M. Becker<sup>1\*</sup>, Aline D. Gabbardo<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

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) têm o potencial de incorporar melhorias nas propriedades de uma variedade de matrizes poliméricas. Neste trabalho, foram confeccionados compósitos contendo diferentes concentrações de HDLs e resina epóxi à base de diglicidil éter alifático do bisfenol A. A dispersão dos HDLs na matriz polimérica foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. A estabilidade térmica da resina epóxi e dos materiais foi comparada através de análise termogravimétrica e propriedade de resistência à chama, avaliada por testes de queima horizontal e vertical. Nesses testes, os microcompósitos contendo 1 e 3% de HDLs mostraram comportamento autoextinguível e os compósitos onde foram adicionados HDLs intercalados mostraram menores taxas de queima que a resina epóxi. Os microcompósitos também foram avaliados quanto às propriedades mecânicas, que em baixas concentrações de HDLs (0,5 e 1 %) mostraram melhores resultados.

**Palavras-chave:** *Hidróxidos duplos lamelares (HDL), compósitos, resina epóxi.*

## *Study of mechanical and flammability properties of epoxy/LDH composites*

Layered double hydroxides (LDHs) are nanofillers which may incorporate properties into a variety of polymer matrices. In this work, composites containing different LDH content and monoglycidyl ether of bisphenol A monomer were prepared. Scanning electron microscopy showed the dispersion of the LDH in the epoxy resin. The thermal degradation of epoxy and the composites were compared via thermogravimetric analyses and flame resistance properties were evaluated via horizontal and vertical burning tests. The samples containing 1 and 3% of LDH showed self-extinguishing behavior in vertical test and all the samples containing LDH showed better performance in terms of burning rate than epoxy. The mechanical properties of the composites were also evaluated and low concentrations of HDLs (0.5 and 1%) showed better performance.

**Keywords:** *Layered double hydroxide (LDH), compósitos, epoxy resin.*

## Introdução

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros vem recebendo muita atenção nas últimas décadas tanto no meio acadêmico quanto na indústria. Isso se deve a melhorias significativas em propriedades tais como: propriedades mecânicas, permeabilidade a gás, condutibilidade elétrica, estabilidade UV, retardância a chamas, entre outras<sup>1,2</sup>.

A obtenção desses materiais permite, em muitos casos, encontrar um compromisso entre um baixo custo, que é também devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado desempenho, que pode resultar da sinergia entre os seus constituintes. Entre os tipos de nanocargas, podem-se destacar os hidróxidos duplos lamelares (HDLs)<sup>3,4</sup>. A idéia de usar esse material como nanocarga em compósitos poliméricos é baseada em duas características principais: sua geometria

cristalina, podendo-se utilizar diferentes espécies aniônicas em sua estrutura, sua habilidade de trocar as espécies contidas entre as lamelas, além do seu baixo custo<sup>5</sup>.

Um número considerável de publicações vêm destacando a síntese, a caracterização, e as propriedades dos micro e nanocompósitos de matrizes termoplásticas como poliestireno, polipropileno, polibutadieno e poliamidas contendo HDLs como cargas<sup>6,7,8</sup>. No entanto, poucos estudos relatam sua utilização em matrizes termofixas como as resinas epóxi. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é utilizar hidróxidos duplos lamelares intercalados/funcionalizados na confecção de compósitos de matriz epóxi e estudar suas propriedades morfológicas, mecânicas, térmicas e de retardância a chamas.

## **Experimental**

### *Materiais*

Foram utilizados HDLs de Mg-Al na proporção 3:1, previamente obtidos através do método da coprecipitação<sup>9</sup> e intercalados com o íon glicinato (HDLg)<sup>10,11</sup>. Em alguns casos, os HDLs foram previamente funcionalizados (HDLg-sil) com o aminoetilaminopropiltrimetoxisilano (AEPTS) da Dow Corning. Para promover a dispersão dos compostos intercalados foi utilizada acetona (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 A 500 e A 560 cedidos pela BYK-Chemie GmbH.

### *Funcionalização dos HDLs*

Foram adicionados 5 mL de uma solução do silano AEPTS em 100 mL de água deionizada para promover a hidrólise do silano por um período de 40 min sob agitação magnética. Foram adicionados 10 g do HDLg nesta solução de silano e deixado por 2 h à temperatura de 60°C sob agitação. Após isso, os HDLg silanizados (HDLg-sil) foram filtrados e secos em estufa a 60°C por 24 h.

### *Preparação dos microcompósitos*

Os desaerantes foram adicionados à resina epóxi nas proporções sugeridas pelo fabricante e deixado descansar por 30 min. Foram utilizados dois procedimentos na confecção dos compósitos: a) HDLg-sil na concentração de 1% e HDL nas concentrações de 0, 0,5, 1, 3 e 5% (m/m) em relação à fração de epóxi foram dispersos em acetona (20% m/m) sob ação simultânea de agitação mecânica e banho de ultra-som. Em seguida, a suspensão de HDL em acetona foi adicionada à fração de epóxi/desaerantes empregando-se novamente agitação mecânica, nas mesmas condições anteriores. A mistura obtida foi degaseificada sob vácuo por 30 min. b) HDLg na concentração de

1% (m/m) foi adicionado e disperso diretamente na resina epóxi também sob a ação simultânea de agitação mecânica e banho de ultra-som. Para ambos, foi adicionado endurecedor na proporção 10:1 (epóxi:endurecedor m/m) seguido de agitação mecânica por 5 min. A mistura foi vazada em moldes de silicone e curada a temperatura de 35°C por 24 h.

A Tabela 1 apresenta a identificação (nomenclatura) de todas as formulações utilizadas na confecção dos compósitos.

Tabela 1 – Descrição das amostras utilizadas.

Identificação da amostra	Epóxi (%)	HDL (%)	Acetona	HDL funcionalizado
R-H0	100	0	não	não
R-H0a	100	0	sim	não
R-H0,5a	99,5	0,5	sim	não
R-H1	99	1	não	não
R-H1a	99	1	sim	não
R-H1a-sil	99	1	sim	sim
R-H3a	97	3	sim	não
R-H5a	95	5	sim	não

### *Caracterização dos microcompósitos*

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Spectrum 1000 da Perkin Elmer. O tempo e a temperatura de gel e de cura da resina pura foram determinados conforme método SPI<sup>12</sup> em conjunto com a norma ASTM D2471. Neste ensaio, a contagem do tempo começa a partir da ativação da com o endurecedor.

A dispersão dos HDL na matriz epóxi foi verificada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol modelo JSN 6060 com aumento de 2000 e 3000 vezes.

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) em um aparelho da TA Instruments modelo 2050 sob atmosfera de N<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 20°C/min. Características de inflamabilidade foram investigadas através dos ensaios de queima horizontal (taxa de queima) e queima vertical (grau de inflamabilidade) conforme as normas ASTM D635-97 e ASTM 3801-96, respectivamente.

Os microcompósitos produzidos foram caracterizados por ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, de acordo com as normas ASTM D638-97, ASTM D790-07 e ISO 180A, respectivamente.

### **Resultados e Discussão**

A Figura 1 mostra os espectros de FTIR obtidos dos HDL, da resina epóxi curada e do sistema resina + HDL em acetona. O HDL apresenta bandas que correspondem ao grupamento

carboxilato do glicinato observado em 1621 e 1451  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{COO}^-}$ ). As bandas alargadas entre 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos dos O-H presentes nas lamelas e às moléculas de água que também podem estar presentes no espaçamento interlamelar, como confirmado pela banda em 1630  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros referentes à resina pura e ao sistema R-H3a apresentam praticamente as mesmas bandas de absorção. Na amostra R-H3a se observa um leve pronunciamento das bandas próximas à 1620 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente presença do HDL. Não foi possível observar qualquer banda isolada que pudesse ser atribuída à acetona. Logo, não foi possível identificar a presença da acetona residual por este método.

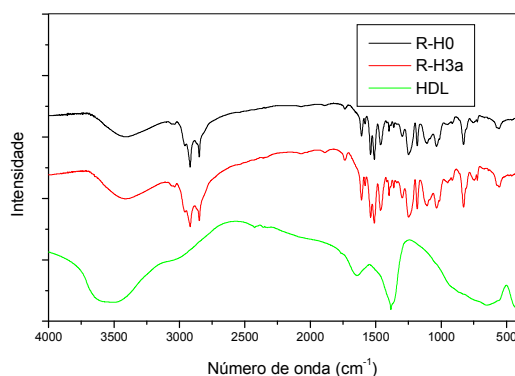


Figura 1 – FTIR da resina pura, do sistema R-H3a e HDL.

A Tabela 2 mostra os resultados compilados a partir do ensaio SPI (Figura 1). Pode-se perceber a diminuição das temperaturas de gel e de quando se adiciona acetona e HDL à resina. Embora a acetona tenha sido em grande parte removida, não é possível descartar a presença de resíduos do solvente entre as cadeias poliméricas da resina, o que faz com que a temperatura de gel e a de cura diminuam em relação à resina pura.

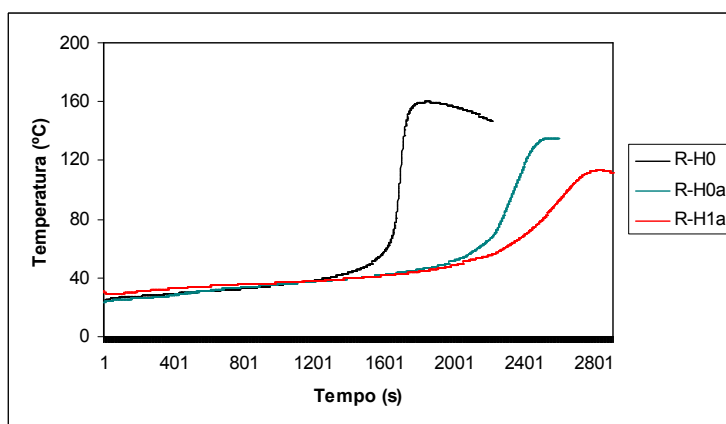


Figura 2 – Curva exotérmica obtida pelo ensaio SPI.

Tabela 2 – Temperaturas e tempos de gel				
	Temperatura de gel (°C)	Tempo de gel (s)	Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (s)
R-H0	52	1558	159	1776
R-H0a	55	2124	134	2507
R-H1a	57	2239	113	2798

As imagens de MEV (Figura 3) permitem verificar a distribuição dos HDLs na matriz polimérica. A amostra R-H1a mostra uma boa dispersão das partículas na matriz, enquanto a R-H1 mostra a presença de uma segunda fase formando agregados pouco dispersos na resina. Comparando-se as Figura 3 (A e B), pode-se constatar que a presença de acetona facilita a dispersão dos HDLs na resina, tornando o compósito mais homogêneo.

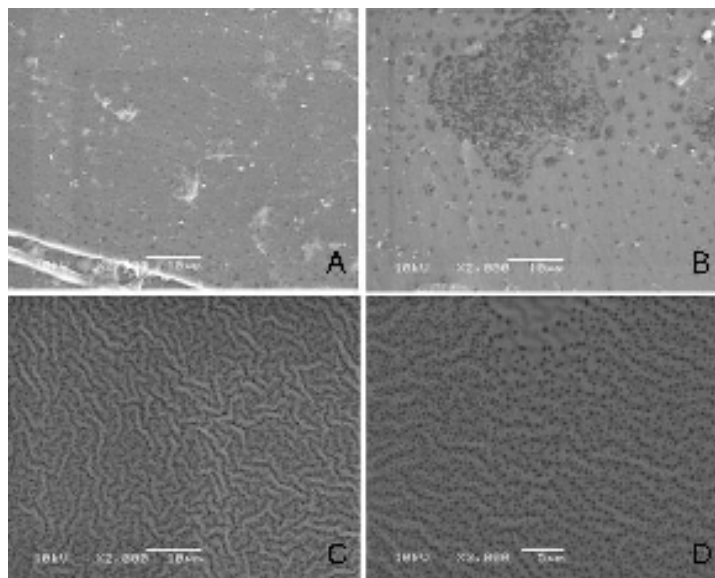


Figura 3 – Imagens de MEV dos microcompósitos. A) R-H1a, B) R-H1, C) R-H3a e D) R-H5a.

A Figura 3-C mostra uma boa dispersão dos HDLs na resina e não mostra a formação de grandes agregados. A Figura 3-D também não mostra a formação de grandes agregados, mas diferentemente do compósito R-H3a, esta imagem exibe regiões onde não há uma boa dispersão das partículas.

Os resultados de TGA (Figura 4) não mostram diferenças significativas na estabilidade térmica dos materiais avaliados. Nas amostras R-H1a e R-H5a é possível observar uma primeira faixa de decomposição (200 a 400°C) referente ao carbonato e outros íons intercalados entre as lamelas dos HDLs. As curvas referentes aos microcompósitos mostram teor de resíduo superior ao apresentado pela resina pura (5,32%), sendo que o maior valor foi encontrado para o compósito contendo maior percentual de HDL (R-H5a), 9,92%. Isto porque em temperaturas acima de 600°C ocorre formação de óxidos de magnésio e alumínio que não sofre decomposição até 975°C.

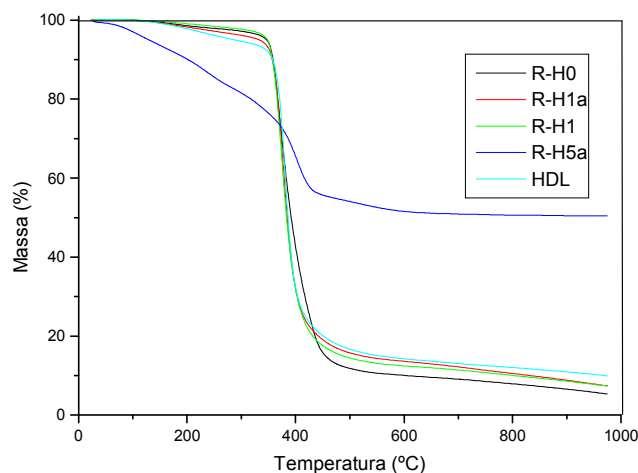


Figura 4 – Curvas de TGA da resina pura e dos microcompósitos e do HDLg.

Quanto às propriedades antichama, os ensaios de queima horizontal representam a velocidade de propagação da chama, ou seja, estão diretamente relacionados à reatividade do material, e, portanto, a sua taxa de decomposição e liberação de compostos combustíveis. Materiais que permitem a manutenção da chama e maior velocidade de propagação da mesma podem ser classificados como inflamáveis. A Figura 5 mostra os corpos de prova submetidos ao ensaio de queima horizontal. É possível perceber que as amostras R-H0 e R-H1a queimaram até atingir a marca de 80 mm. Por outro lado, nas amostras R-H1a, R-H3a e R-H5a a chama se apagou antes, atingindo 41, 10 e 62 mm, respectivamente.

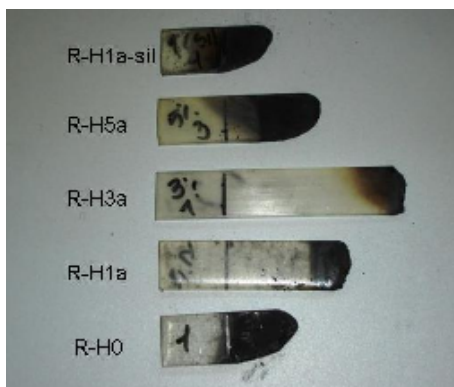


Figura 5 – Corpos de prova dos ensaios de queima horizontal.

A Figura 6 apresenta os resultados de velocidade de queima, onde se observa que a adição de 1, 3 e 5% de HDL na resina epóxi afeta consideravelmente as propriedades de inflamabilidade do material. Os melhores resultados foram obtidos com 3% de HDL. Com 5% de HDL há um aumento velocidade de queima se comparado o material contendo 3% de carga, e um aumento do desvio padrão entre as amostras. Esse comportamento pode ser atribuído, como as imagens de MEV mostraram, à irregularidade da dispersão dos HDLs na matriz polimérica, pois algumas regiões do compósito podem não conter o retardante, fazendo com que a chama se propague mais rapidamente.

As amostras contendo HDL-sil não apresentaram propriedade de retardância à chama, pelo contrário, a adição deste material aumentou a velocidade de queima dos corpos de prova ensaiados.

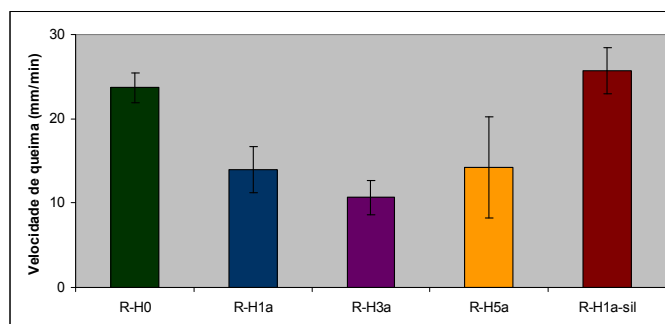


Figura 6 – Ensaio de queima horizontal.

Os ensaios de queima vertical permitem estabelecer o tempo de permanência de chama e o tempo em que a degradação do material libera compostos combustíveis. Nestes ensaios, quanto menor o tempo de permanência da chama, maior o caráter autoextinguível. Para corpos de prova testados na posição vertical, as normas definem a seguinte classificação quanto ao caráter autoextinguível, V0, V1 e V2, onde V0 é o melhor resultado ao ser alcançado (menor tempo de chama). A Tabela 4 mostra os resultados obtidos pelo ensaio de queima vertical. Dos compostos testados, somente o R-H1a e o R-H3a puderam ser qualificados segundo essas especificações, e nos dois casos ocorreu a formação de uma camada carbonácea superficial no corpo de prova provocando a autoextinção da chama, sem gotejamento.

Tabela 4 – Classificação das amostras após o ensaio de queima vertical.

Amostras	Tempo de Extinção da Chama	Classificação
R-H0	Queima total	Sem classificação
R-H1a	~ 28 s	V1
R-H1a-sil	Queima total	Sem classificação
R-H3a	~ 24 s	V1
R-H5a	Queima total	Sem classificação

Os resultados de tração são mostrados na Figuras 7. Pode-se observar que a adição de acetona não provocou variações significativas na resistência a tração do material. A incorporação de 0,5 e 1% de HDL disperso em acetona promoveu um leve incremento na resistência à tração. Por outro lado, quando foi adicionado 1% de HDL disperso diretamente na resina, a resistência caiu drasticamente. Os microcompósitos contendo 3 e 5% de HDL ou HDL silanizado disperso em acetona mostraram decréscimo na resistência a tração.

A adição de acetona mostra um grande aumento na deformação na ruptura (7B) da resina epóxi e a incorporação de HDLs uma diminuição. Em microcompósitos contendo 0,5 e 1 % de HDL a deformação é similar àquela apresentada pela resina pura e nos demais, a deformação apresentada é inferior.

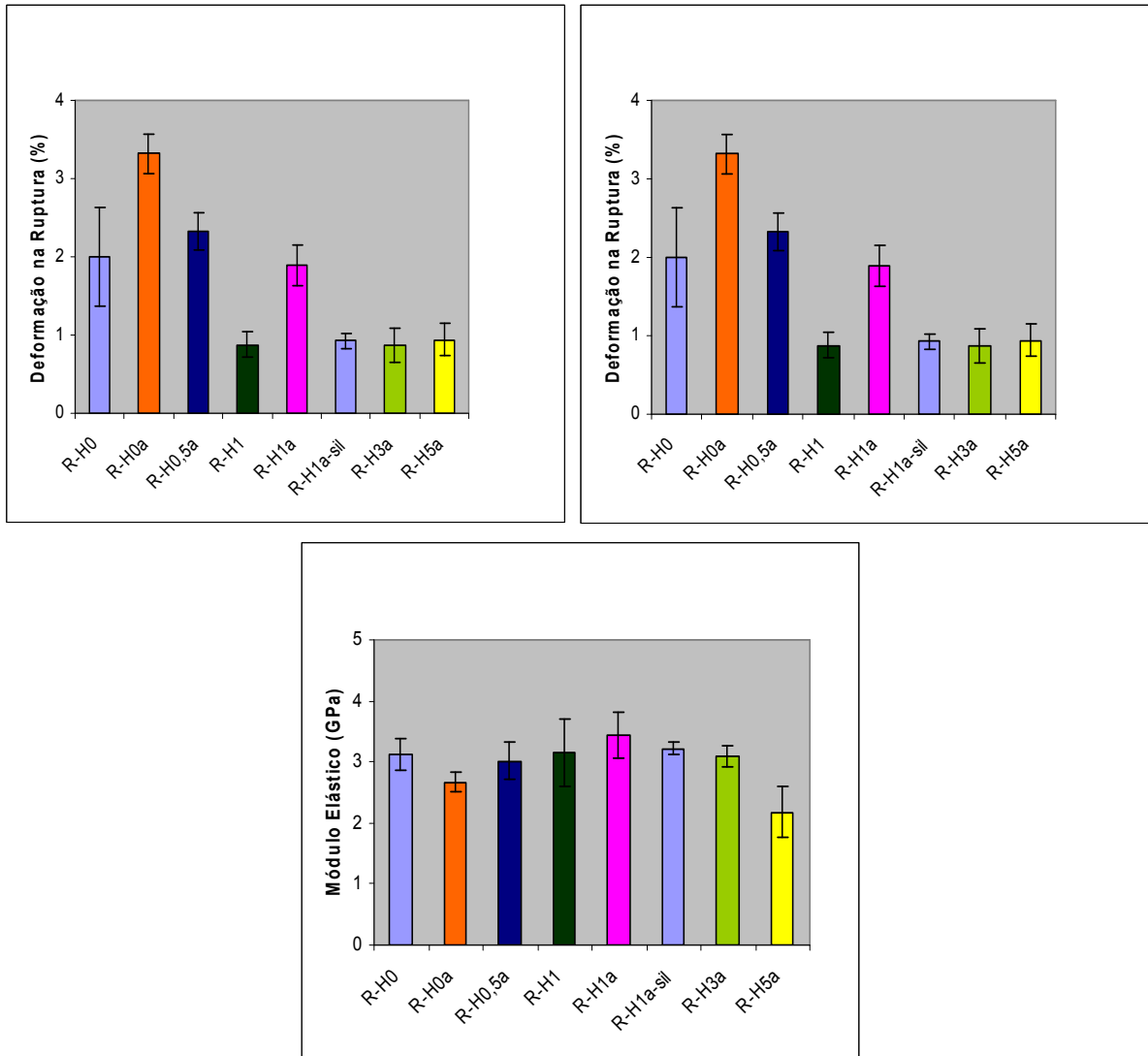


Figura 7 – Resultados dos ensaios de tração das resinas e dos microcompósitos.

Quanto à resistência à flexão (Figura 8), os melhores resultados foram obtidos pela resina pura seguida dos microcompósitos contendo 3, 1 e 0,5% de HDL em acetona. O microcompósito produzido com HDL disperso diretamente na resina apresentou o pior resultados dos sistemas estudados. Esse resultado, juntamente com os de tração e de MEV, evidenciam que quanto melhor a dispersão da carga (HDLs) na resina, pela dispersão em acetona, por exemplo, melhores serão as propriedades mecânicas.



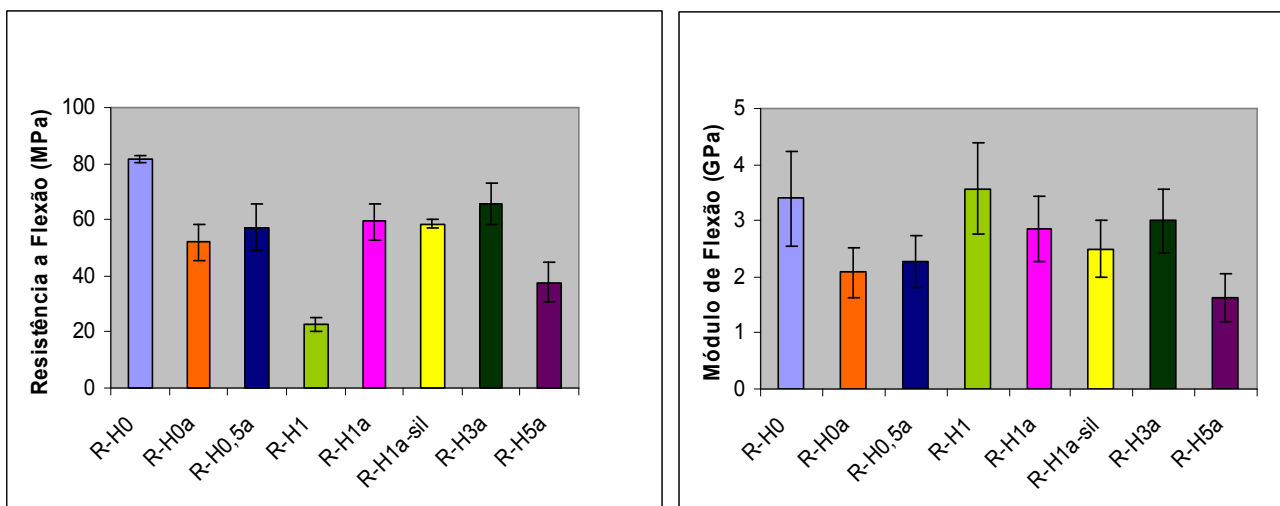


Figura 8 – Resultados dos ensaios de flexão das resinas e dos microcompósitos.

Nos resultados de impacto (Figura 9) a resina pura, a resina onde foi adicionada acetona, e quando foram adicionados 0,5 e 1 % de HDL disperso em acetona, a resistência ao impacto foi similar. Nos demais resultados houve um decréscimo na resistência ao impacto.

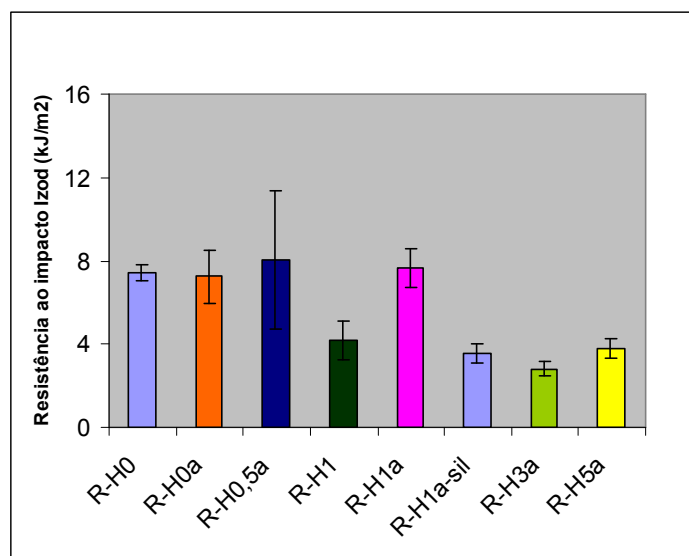


Figura 9 – Resistência ao impacto

## Conclusões

A adição da acetona e do HDL afeta o tempo e a temperatura de cura da resina fazendo com que a temperatura de cura seja menor e por conseqüência o tempo seja mais longo. A adição de HDL na resina não provocou alterações na estabilidade térmica da resina. No entanto, a incorporação do HDL promoveu o aparecimento de propriedades de retardância a chama fazendo com que a velocidade de propagação de chama diminuísse e em alguns casos até apresentasse caráter autoextinguível.

Os ensaios mecânicos mostraram que a adição de acetona pode provocar alterações nas propriedades mecânicas. Por isso, deve-se garantir que a maior parte dela seja removida antes da adição do endurecedor para minimizar possíveis alterações. No entanto, a acetona é fundamental para melhorar a dispersão das cargas na resina. Resultados que também podem ser comprovados através das imagens de MEV. A adição dos HDLs em quantidades menores iguais a 1% causa um incremento nas propriedades mecânicas. No entanto, a partir de 1% a performance mecânica tende a diminuir provavelmente por se alcançar uma dispersão não uniforme das cargas pelo método utilizado.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPERGS pelo apoio financeiro e à Universidade de Caxias do Sul (UCS) e ao aluno Mauro Silveira pelos ensaios mecânicos.

### **Referências Bibliográficas**

1. S. Lingaiah; R. Sadler; C. Ibeh; K. Shivakumar; *Composites: Part B*, 2008, 39, 196.
2. H. Tan; J. Han; G. Ma; J. Nie; *Polymer degradation and Stability*, 2008, 93, 369.
3. M. Zammarano; M. Franceschi; S. Bellayer; J. W. Gilman; S. Meriani; *Polymer*, 2005, 46, 9314.
4. C. -H. Tseng; H. -B. Hsueh; C. -Y. Chen; *Composites science and technology*, 2007, 67, 2350.
5. E. L. Crepaldi; J. B. Valim; *Química Nova*, 1998, 21, 300.
6. J. W. Gilman; C. L. Jackson; A. B. Morgan; Jr. R. Harris; *Chemical Materials*, 2000, 12, 1866.
7. F. Samyn; S. Bourbigot; C. Jama; S. Bellayer; S. Nazare; R. Hull; A. Fina; A. Catronvinci; G. Camino; *European Polymer Journal*, 2008, 44, 1631.
8. L. Du; B. Qu; M. Zhang; *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 497.
9. F. Wypych; G. A. Bubniak, M. Halma; S NakagakiI; *Colloid and Interface Science*, 2003, 265, 203.
10. T. Hibino; W. Jones; *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11, 1321.
11. C. M. Becker; G.G.C. Arízaga; F. Wypych; S. C. Amico, 17º CBECIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, 2008, Vol 1,
12. J.E. Sumerak, J.D. Martin, *Running Exotherm Curves – Suggested SPI Procedure*, 24th Annual Technical Conference, Society of the Plastics Industry, 1969.