



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO EM 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:** O presente artigo investigou mecanismos de tenacificação em resina epóxi, nanotubos de carbono (NTC)/epóxi e copolímero em bloco (CB)/NTC/epóxi nanocompósitos. As superfícies de fratura foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG). A microscopia mostrou evidência de mecanismo de deformação por cisalhamento em todos os materiais. Para os nanocompósitos foram observados os mecanismos: descolamento, arrancamento e quebra dos NTC, com subsequente crescimento de vazios de deformação plástica da matriz de epóxi; imobilização e deflexão da frente de propagação da trinca também ocorreram. O CB ajudou na dispersão, estabilidade e adesão das nanopartículas no epoxy, e afetou os mecanismos de tenacidade.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos. Epóxi. Nanotubos de carbono. Copolímero em bloco. Mecanismos de tenacificação.

### *Toughening mechanisms of NTC/epoxy nanocomposites*

**Abstract:** The present paper investigated toughening mechanisms in epoxy resin, carbon nanotubes (NTC)/epoxy and block copolymer (CB)/NTC/epoxy nanocomposites. The fracture surfaces were evaluated by scanning electron microscopy of field emission (FEG). The microscopy showed evidence of plastic shear deformation mechanisms in all materials. For the nanocomposites was observed of mechanisms: debonding, pull-out and breaking of the NTC, with subsequent plastic void growth of the epoxy matrix; crack pinning and crack deflection also occurred. The CB helped dispersion, stability and adhesion of nanoparticles in the epoxy, and affected the toughening mechanisms.

**Keywords:** Nanocomposites. Epoxy. Carbon nanotubes. Block copolymer. Toughening mechanisms.

### **Introdução**

Nanopartículas, com mínima aglomeração, podem tenacificar nanocompósitos poliméricos, pois podem mudar a direção de propagação da trinca dentro da matriz, resultando na imobilização e interrupção da trinca [1], ou ainda promover a ramificação das trincas [2].

Desde o descobrimento dos NTC [3], sua aplicação em nanocompósitos tem sido extensivamente estudada. Essa nanopartícula em atráido pesquisas para aplicação como agente tenacificante em nanocompósitos epóxi, amplamente conhecido pela característica de frágil de sua fratura [4–11]. Para melhorar sua dispersão e estabilização destas partículas em meio denso, pode ser usado CB, os quais também poderão atuar na tenacificação da matriz [12].

Através da avaliação da superfície de fratura de epóxi nanocompósitos é possível fazer uma relação entre a superfície observada e a microestrutura das partículas dispersas. Esta relação permitirá identificar os mecanismos responsáveis pelo aumento da tenacidade [6]. O aumento da rugosidade na superfície implica que o caminho da trinca foi mudado devido as nanopartículas, fazendo com que a propagação da trinca seja mais difícil, aumentando assim a tenacidade do material [1,13]. Quando as forças entre NTC/polímero interagem fortemente, aumenta a resistência interfacial e a energia requerida para formar trincas, quando as partículas estão bem dispersas [1].

Um mecanismo que influencia na tenacidade do epóxi é deformação por cisalhamento e as bandas de cisalhamento [14], ocorre a aproximadamente 45° da direção de aplicação da tensão de tração. Os mecanismos de descolamento, arrancamento e fratura dos NTC proporcionam dissipação de energia durante a fratura do nanocompósitos mesmo com adição de baixas quantidades desta partícula, isto ocorre devido a área superficial específica grande dos NTC e a interfase criada entre

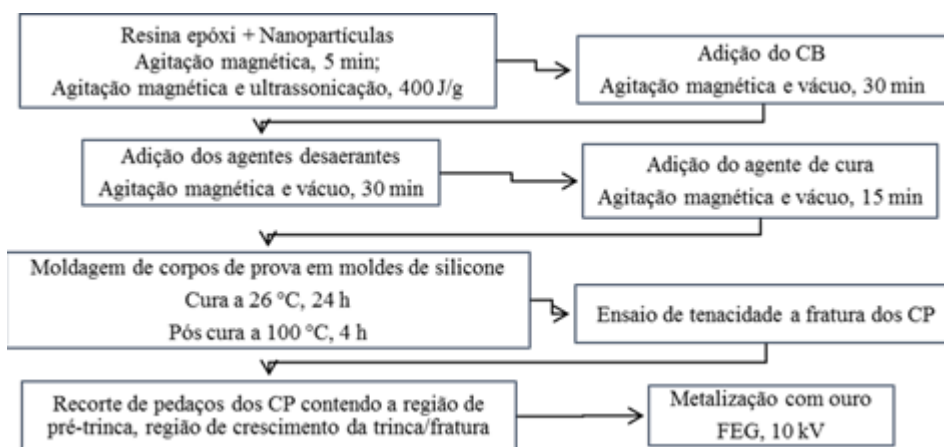
os NTC e epóxi [1,15,16]. O objetivo deste trabalho é avaliar os mecanismos de tenacificação de nanocompósitos NTC/epóxi e NTC/CB/epóxi.

## Experimental

Neste trabalho foram utilizados corpos de prova (CP) tipo *compact tension* (CT) fraturados provenientes do ensaio de tenacidade a fratura.

A composição dos materiais utilizados para moldagem dos CP foram: resina epóxi fenólica novolac Araldite LY 5052 com agente de cura 5052 (Huntsman), composição nomeada P; nanocompósitos de 0,2 e 0,5 wt% de nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCM) – Chengdu Organic Chemicals – composições nomeadas 02NTC e 05NTC, respectivamente; nanocompósitos 02NTC e 05NTC com 0,2 e 0,5 wt% de copolímero em bloco BYK-9077 (BYK Aditives & Instruments), respectivamente, nomeados 02NTC-CB e 05NTC-CB, nesta ordem. Em todas as composições foram adicionados os desairantes, 0,3 wt% de BYK-A500 e 0,5 wt% de BYK-A560, BYK Aditives & Instruments.

Na Fig. 1 está apresentado o fluxograma do processo de elaboração das amostras que foram utilizadas.

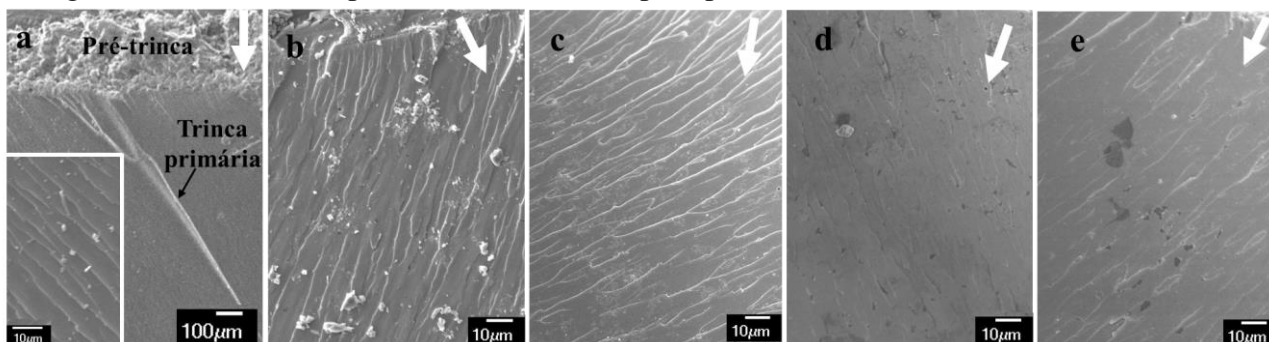


**Figura 1** – Fluxograma do processamento das amostras utilizadas para microscopia da região da fratura.

Os mecanismos de fratura e tenacificação foram avaliados através de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG), Jeol JSM-6701F – CCT/UDESC para amostras P, 02NTC, 05NTC, 02NTC-CB e 05NTC-CB, as quais possuem valores de tenacidade a fratura ( $K_{IC}$ ) e desvio padrão de 0,98 ( $\pm 0,02$ ), 1,08 ( $\pm 0,07$ ), 1,19 ( $\pm 0,04$ ), 1,21 ( $\pm 0,04$ ) e 1,33 ( $\pm 0,03$ ), respectivamente.

## Resultados e Discussão

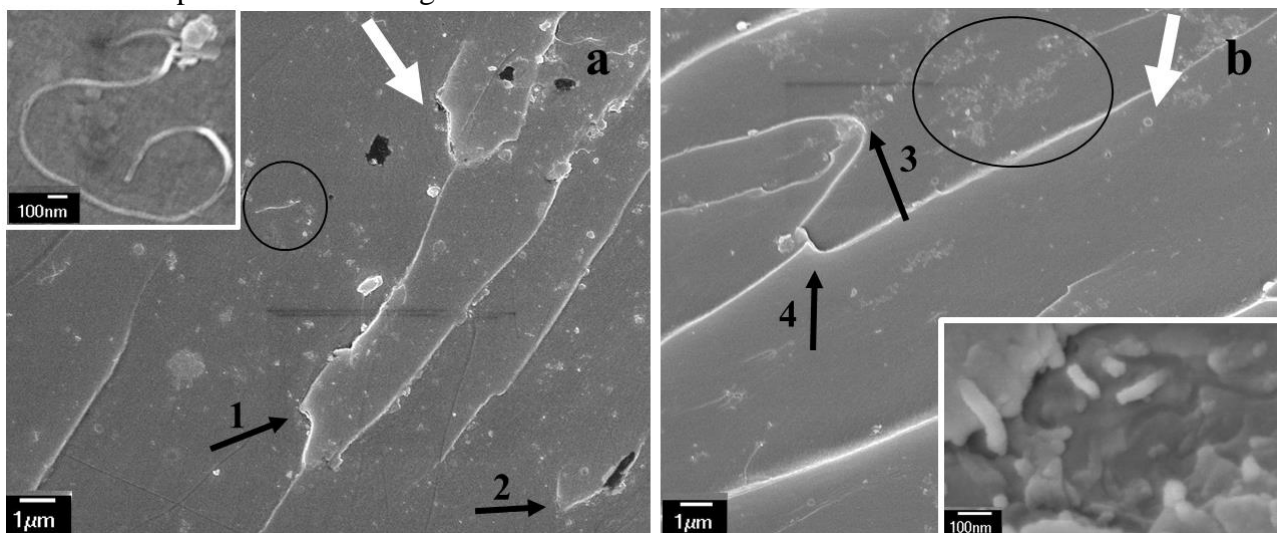
Na Fig. 2 está ilustrada a superfície de fratura do epóxi puro.



**Figura 2** – Superfície de fratura: a) epóxi puro; b) Nanocompósito 02NTC; c) Nanocompósito 05NTC; d) Nanocompósito 02NTC-CB; e) Nanocompósito 05NTC-CB. As setas brancas apontam a direção da propagação da fratura.

A região da pré-trinca é feita por lâmina de barbear de 1 mm de espessura. No epóxi puro, Fig. 2-a, é verificada a formação de grandes trincas primárias e entre elas uma região lisa. Isto indica que quando o fator de intensidade de tensão atinge seu valor crítico,  $K_{IC}$ , a trinca se propaga rapidamente em linha reta até a fratura [17]. A superfície lisa representa o comportamento típico de material frágil, que é inerente ao epóxi, pois possui baixa resistência a fratura [6,7,13,14,18,19]. Em aumentos maiores, inserto da Fig. 2-a, podem ser visualizadas linhas de rio em ângulos de aproximadamente  $45^\circ$  em relação à direção de propagação da fratura, elas indicam o mecanismo de deformação por cisalhamento [18], o qual absorve pouca energia na fratura.

Todos os nanocompósitos tem superfície um pouco rugosa, Fig. 2-b até e, resultado do efeito de reforço dos NTC, essa mudança na morfologia de superfície indica que o mecanismo de tenacificação predominante é diferente do epóxi puro, e indica uma boa adesão entre as partículas e a matriz [Sun 2009] e corrobora com o resultado experimental obtido para tenacidade a fratura. Nestas microestruturas o mecanismo de deformação por cisalhamento também ocorre, no entanto, para as amostras com CB, Fig. 2 d e e, as linhas de rio são mais suaves, quase paralelas à direção de propagação da fratura e de difícil visualização, o que indica que o mecanismo de deformação por cisalhamento não ocorreu de forma predominante e outros mecanismos influenciaram a tenacidade destas amostras. Maiores detalhes dos mecanismos que ocorreram na região de fratura das amostras dos nanocompósitos estão nas figuras 3 e 4.



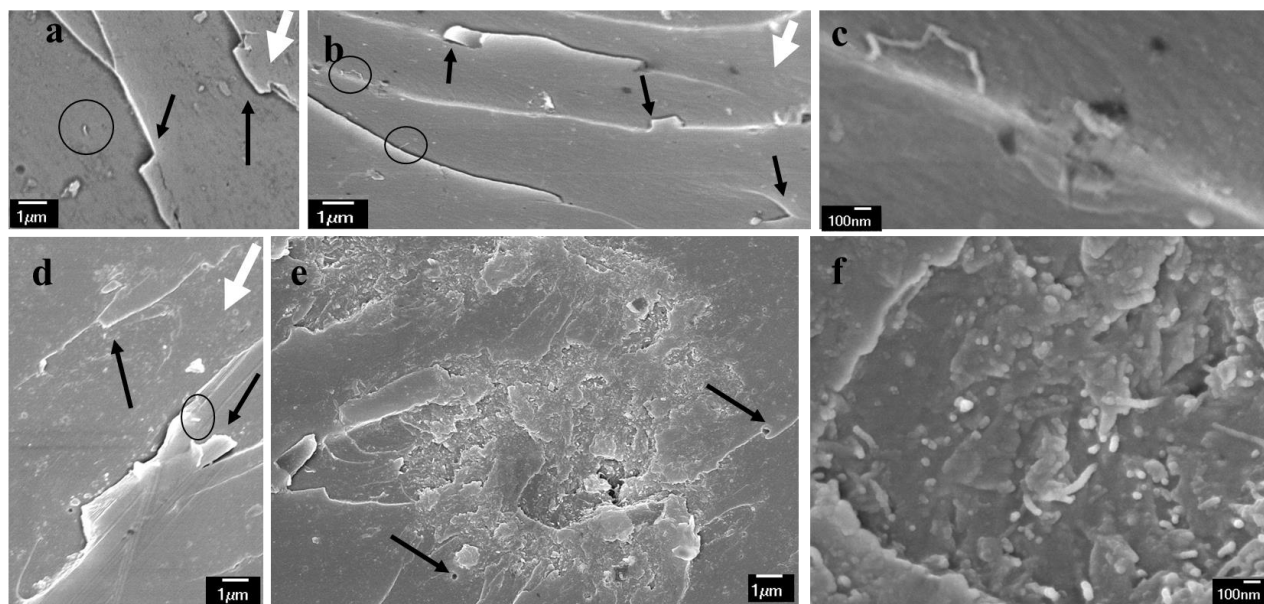
**Figura 3** – Superfície de fratura dos nanocompósitos com NTC: a) 02NTC; b) 05NTC. As setas pretas indicam mecanismos de tenacificação. As setas brancas apontam a direção da propagação da fratura.

Os nanotubos de carbono não foram facilmente identificados em nenhuma das amostras de nanocompósitos, em especial para as amostras com CB essa dificuldade foi ainda maior. Para estas amostras, o CB pode ter envolvido os NTC, reduzindo assim o contraste entre o NTC e o epóxi e tornando difícil a identificação de cada fase [20] e melhorando a dispersão e estabilização das partículas.

Nos nanocompósitos que contém 0,2 wt % de NTC foram visualizados nanotubos individuais na matriz, indicados pelos círculos nas Fig. 3-a e Fig 4-a, b, tem a aparência de pequenos fios brancos. A Fig. 3-a apresenta no inserto pull-out de NTC em aumento maior com formação de vazio na base ainda imersa na matriz. As setas pretas apontam indícios de mecanismos de tenacificação do material ocorridos na frente de propagação da trinca, sendo na Fig. 3, as setas 1 e 4 apresentam indícios de deflexão, seta 2 indica provavelmente a ocorrência de imobilização e a 3 mostra a bifurcação da frente de propagação da trinca ao encontrar aglomerados de NTC.

Na Fig. 4-a e b estão apontados, setas pretas, alguns pontos de deflexão e imobilização da frente de propagação da trinca, com mudanças abruptas de direção, indicando maior gasto de energia do que para amostras com 0,2 wt% de NTC sem o CP. Nas mesmas figuras também são circulados alguns

NTC visualizados e a Fig. 4-c aponta um NTC com aumento maior. Nos nanocompósitos com 0,5 wt% e CB, na Fig. 4-d e e, também foram verificados pontos com mudanças abruptas na direção e sulcos mais grosseiros nas linhas de propagação das trincas, este comportamento atrasa o processo de fratura e origina uma maior área de absorção de energia de fratura, e simultaneamente, aumenta o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca [21], ou seja, a tenacidade a fratura.



**Figura 4** – Superfície de fratura dos nanocompósitos com NTC e CB: a), b) e c) 02NTC-CB; d), e) e f) 05NTC-CB. As setas pretas indicam mecanismos de tenacificação. As setas brancas apontam a direção da propagação da fratura.

Fig. 4-e, foi observado o arrancamento de material da superfície na região com aglomerados de NTC, com formação de bandas de cisalhamento ao redor dos aglomerados e nucleação de vazios, indicado pelas setas pretas, o que indica a contribuição destes mecanismos na maior tenacidade a fratura deste nanocompósitos. Estes vazios são resultado do crescimento de vazios da deformação plástica e, juntamente com as bandas de cisalhamento são responsáveis por aumento significativo na tenacidade a fratura em epóxi (GAO 2013). Neste mesmo nanocompósitos também foram verificados NTC dispersos, como indicado no círculo na Fig. 4-d, apesar de regiões com aglomerados pequenos. O inserto da Fig. 3-b e a Fig. 4-f apresentam a região de aglomerados dos NTC com maior aumento, nesta, pode ser visualizado o mecanismo de descolamento e arrancamento e também a ruptura de NTC. A quebra de NTC indica que existe uma boa adesão entre os NTC e a matriz, o que contribui para a tenacificação do material [2]. De forma geral, estes nanocompósitos apresentaram superfície de fratura com mais tipos de mecanismos de tenacificação, fato que era esperado devido a sua alta energia requerida para a fratura. Aumento na rugosidade, melhor dispersão e fratura dos nanotubos, são indicações de aumento na interação interfacial e resultam em maior tenacidade a fratura [21].

## Conclusões

Diversos mecanismos que influenciam na fratura ocorrem em nanocompósitos de matriz epóxi com baixas quantidades de NTC, como deformação por cisalhamento, descolamento e arrancamento, crescimento de vazios devido a deformação plástica, deflexão e imobilização da frente de propagação da trinca. A adição de CB melhorou a dispersão, estabilização e adesão das nanopartículas, e conseqüentemente, e influenciou os mecanismos de tenacificação, contribuindo significativamente para aumento da tenacidade a fratura destes nanocompósitos.

## Referências Bibliográficas

1. L. Sun, R. F. Gibson, F. Gordaninejad, J. Suhr, *Compos. Sci. Technol.* 2009, 69, 2392.
2. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* 2005, 65, 2300.
3. S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56.
4. A. C. Garg, Y.-W. Mai, *Compos. Sci. Technol.* 1988, 31, 179.
5. B. Wetzel, P. Rosso, F. Hauptert, K. Friedrich, *Eng. Fract. Mech.* 2006, 73, 2375.
6. S. Chandrasekaran, N. Sato, F. Tolle, R. Mulhaupt, B. Fiedler, K. Schulte, *Compos. Sci. Technol.* 2014, 97, 90.
7. T. H. Hsieh, A. J. Kinloch, A. C. Taylor, I. A. Kinloch, *J. Mater. Sci.* 2011, 46, 7525.
8. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Fiedler, B. Schulte, K. Köpke, *Compos. Sci. Technol.* 2004, 64, 2363.
9. N. Yu, Z. H. Zhang, S. Y. He, *Mater. Sci. Eng. A* 2008, 494, 380.
10. M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z. Yu, N. Koratkar, *ACS Nano* 2009, 3, 3884.
11. S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N. H. Tai, L. Schlagenhauf, F. A. Nüesch, B. T. T. Chu, *Carbon* 2012, 50, 5380.
12. D. Becker, L. A. F. Coelho, *Curr. Org. Chem.* 2013, 17, 1844.
13. Y. Zhou, F. Pervin, S. Jeelani, P. K. Mallick, *J. Mater. Process. Technol.* 2008, 198, 445.
14. J. Gao, J. Li, S. Zhao, B. C. Benicewicz, H. Hillborg, L. S. Schadler, *Polymer* 2013, 54, 3961.
15. J. Suhr, N. A. Koratkar, *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 4370.
16. P. M. Ajayan, J. Suhr, N. Koratkar, *J. Mater. Sci.* 2006, 41, 7824.
17. S. Zhao, L. S. Schadler, H. Hillborg, T. Auletta, *Compos. Sci. Technol.* 2008, 68, 2976.
18. Y. Zhou, M. Hosur, S. Jeelani, P. K. Mallick, *J. Mater. Sci.* 2012, 47, 5002.
19. T. H. Hsieh, A. J. Kinloch, K. Masania, J. S. Lee, A. C. Taylor, S. Sprenger, *J. Mater. Sci.* 2010, 45, 1193.
20. M. R. Loos, J. Yang, D. L. Feke, I. Manas-Zloczower, *Compos. Sci. Technol.* 2012, 72, 482.
21. M. Theodore, M. Hosur, J. Thomas, S. Jeelani, *Mater. Sci. Eng. A* 2011, 528, 1192.