



Investigation of the Influence of Hybrid Nanoparticles on the Structure of a Polymeric Matrix

Anelise Fraga de Jesus^{1*}, Bruna Louise Silva² e Luiz Antonio Ferreira Coelho³

Universidade do Estado de Santa Catarina

anelise.fdj@edu.udesc.br^{1*}, bruna-louise@hotmail.com² e luiz.coelho@udesc.br³

Abstract

This study aims to investigate the synergy between nanoparticles in hybrid nanocomposites, evaluating how their interactions influence the final properties of the materials. The research focuses on the incorporation of carbon black (CB), graphene (G), and triblock copolymer (TC) into an epoxy resin matrix (DGEBA), using 1% by weight of nanoparticles. The synthesis of the nanocomposites will be conducted *in situ*, followed by curing at 60°C for 24 hours and post-curing at 100°C for 1 hour. Comprehensive analyses of the thermal, mechanical, and morphological properties will be carried out, with a focus on fracture strength, Young's modulus (E), and glass transition temperature (T_g), in order to assess the adhesion between the nanoparticles and the polymer matrix. Field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM) will be employed to investigate the distribution of carbon black and graphene nanoparticles. This study aims to provide a detailed understanding of the interactions between nanoparticles and their influence on the mechanical and thermal properties of the nanocomposites.

Keywords: carbon black, graphene, epoxy, Young's modulus

1. Introdução

As resinas epóxi são polímeros termofixos que apresentam boas propriedades isolantes, mecânicas e elétricas, além de elevada resistência ao calor, rigidez e adesão [1] [2]. No entanto, sua baixa resistência à fratura limita suas aplicações em determinadas áreas da engenharia.

Os nanocompósitos poliméricos produzidos com duas ou mais nanopartículas distintas podem apresentar propriedades superiores em comparação àqueles que utilizam apenas um tipo de nanopartícula. Essa melhoria é atribuída a maior área superficial, a geometria específica de cada nanopartícula e as interações na interface entre elas [2] [3]. Diversas nanopartículas vêm sendo adicionados na matriz epóxi, incluindo sílica, grafeno (G) e nanotubos de carbono (CNT), negro de fumo (NF), com o intuito de aumentar significativamente as propriedades mecânicas do epóxi [1] [3].

O negro de fumo (NF) é uma nanopartícula amplamente empregada como agente de reforço na indústria de polímeros. Sendo comumente adicionado a borracha para a fabricação de pneus automotivos, atuando como agente de reforço mecânico [4]. As nanopartículas de grafeno (G) têm sido amplamente investigadas em matrizes de epóxi, com o objetivo de aprimorar as propriedades térmicas e mecânicas em relação ao epóxi puro. O desempenho do grafeno é atribuído a sua elevada área superficial específica e as suas propriedades mecânicas, que contribuem para aumento do módulo de Young (E) da resina epóxi em nanocompósitos poliméricos [5].

A adição de copolímeros em bloco contribui para dispersão das nanopartículas, entretanto, a adição do copolímero pode ocorrer o sacrifício de outras propriedades importantes, como módulo de Young e temperatura de transição vítrea (T_g). Dessa forma a adição das nanopartículas podem minimizar o efeito plastificante do copolímero na resina [6]. Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos sinérgicos nas propriedades mecânicas e térmicas resultantes da adição combinada de negro de fumo e grafeno em uma matriz epóxi DGEBA com a adição de copolímero em bloco.

2. Metodologia

A fração escolhida para este trabalho foi de 1% (um para um) de negro de fumo e grafeno. A obtenção dos nanocompósitos poliméricos foi realizada utilizando a técnica de polimerização in situ, a mesma empregada por Sene [7] e Fiore [8]. Para a fabricação dos nanocompósitos (epóxi/negro de fumo e grafeno), a resina foi submetida à agitação magnética a 80°C (±10). Em seguida, as nanopartículas de negro de fumo e grafeno foram adicionadas à mistura a 80°C (±10). A mistura foi então submetida a agitação magnética, seguida de sonicação com ultrassom de alta potência (Sonics XVC 750), ainda em conjunto com a agitação magnética. A sonicação foi realizada com 20% de potência, e a energia adicionada à mistura foi de 400 J/g,

sendo esse valor ajustado de acordo com a quantidade total em cada mistura^[6]. Para as misturas com copolímero em bloco, primeiro o copolímero é fundido a 100°C e depois a resina é adicionada, após a sua dissolução, a temperatura é reduzida para 80°C e as nanopartículas são acrescentadas (etapa de sonicação, igual descrito anteriormente), e após o endurecedor é inserido.

A nomenclatura adotada neste estudo, "ER", refere-se ao sistema DGEBA/DDM (amostra pura), "TC" representa a mistura polimérica de epóxi e 10% em peso de copolímero tribloco, "1%NFG" representa de epóxi/ 0,5% em peso de negro de fumo e 0,5% em peso de grafeno, "1% NF" representa epóxi/ 1% em peso de negro de fumo, "1%G" representa epóxi/ 1% em peso de grafeno, e "1% TC" representa a mistura polimérica de epóxi, 10% em peso copolímero tribloco e 0,5% em peso de negro de fumo e 0,5% em peso de grafeno. Para determinar o módulo de Young e a tensão máxima de ruptura (σ_u), foi realizado um ensaio de tração utilizando a máquina universal de ensaios INSTRON, com célula de carga de 100 kN, velocidade de ensaio de 2 mm/min, à temperatura ambiente, conforme a norma ASTM D638 tipo I (American Society for Testing and Materials).

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizado utilizando o equipamento Maia-230 da marca NETZSCH. As amostras foram submetidas a dois ciclos de aquecimento e resfriamento, com uma taxa de aproximadamente 10°C/min, em atmosfera controlada de N₂. O aquecimento foi realizado de 25°C até aproximadamente 250°C, seguido por um resfriamento.

As características morfológicas das misturas foram examinadas no microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo (FEG), o equipamento JEOL, modelo JSM 6701F (UDESC – CCT).

3. Resultados e Discussões

A Tabela 1 apresenta os resultados das propriedades mecânicas e térmicas, incluindo o módulo de Young (E), a tensão de ruptura (σ_u), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalinidade (T_c) e grau da cristalização (% X_c). Observou-se que com a adição das nanopartículas de negro de fumo e grafeno na matriz epóxi houve uma diminuição até 13,5% no módulo de Young comparado com a amostra pura.

O módulo de Young dos nanocompósitos de matriz polimérica pode ser determinado pelas propriedades elásticas de seus constituintes, nanopartículas e matriz, além de fatores como a geometria das nanopartículas, sua concentração, distribuição, arranjo geométrico e razão de aspecto [9][10]. De acordo com os estudos de Fim et al. [9] e Verma et al. [3], a melhoria das propriedades mecânicas dos nanocompósitos depende de um elevado grau de transferência de carga entre a matriz e as nanopartículas. Quando as nanopartículas se aglomeram, estas podem atuar como centros de concentração de estresse, reduzindo a resistência.

Observou-se que com a adição de nanopartículas houve um aumento na tensão de ruptura. A amostra 1%NF apresentou o maior aumento, de 46,3% na σ_u em comparação com a amostra pura, conforme apresentado na Tabela 1. De acordo com Silva [6] e Schuster [10], o aumento da tensão de ruptura é um indicativo de interação eficiente entre as nanopartículas e a matriz. As amostras 1%G, 1%NFG e 1%TC demonstraram um aumento na σ_u de até 6,3% em relação à amostra pura (ER). Em comparação com a amostra 1%NF, o aumento na tensão de ruptura das amostras 1%G, 1%NFG e 1%TC foi baixo. Essa redução na σ_u pode ser atribuída à fraca adesão interfacial entre a matriz e nanopartículas. No entanto, observa-se que adição do copolímero em bloco pode ter contribuído para uma melhor distribuição e dispersão das nanopartículas pois apresentou E próximo a resina pura.

Tabela 1 - Resultados do módulo de Young (E), tensão de ruptura (σ_u) e temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalinidade (T_c) e grau de cristalinidade ($\%X_c$) dos nanocompósitos.

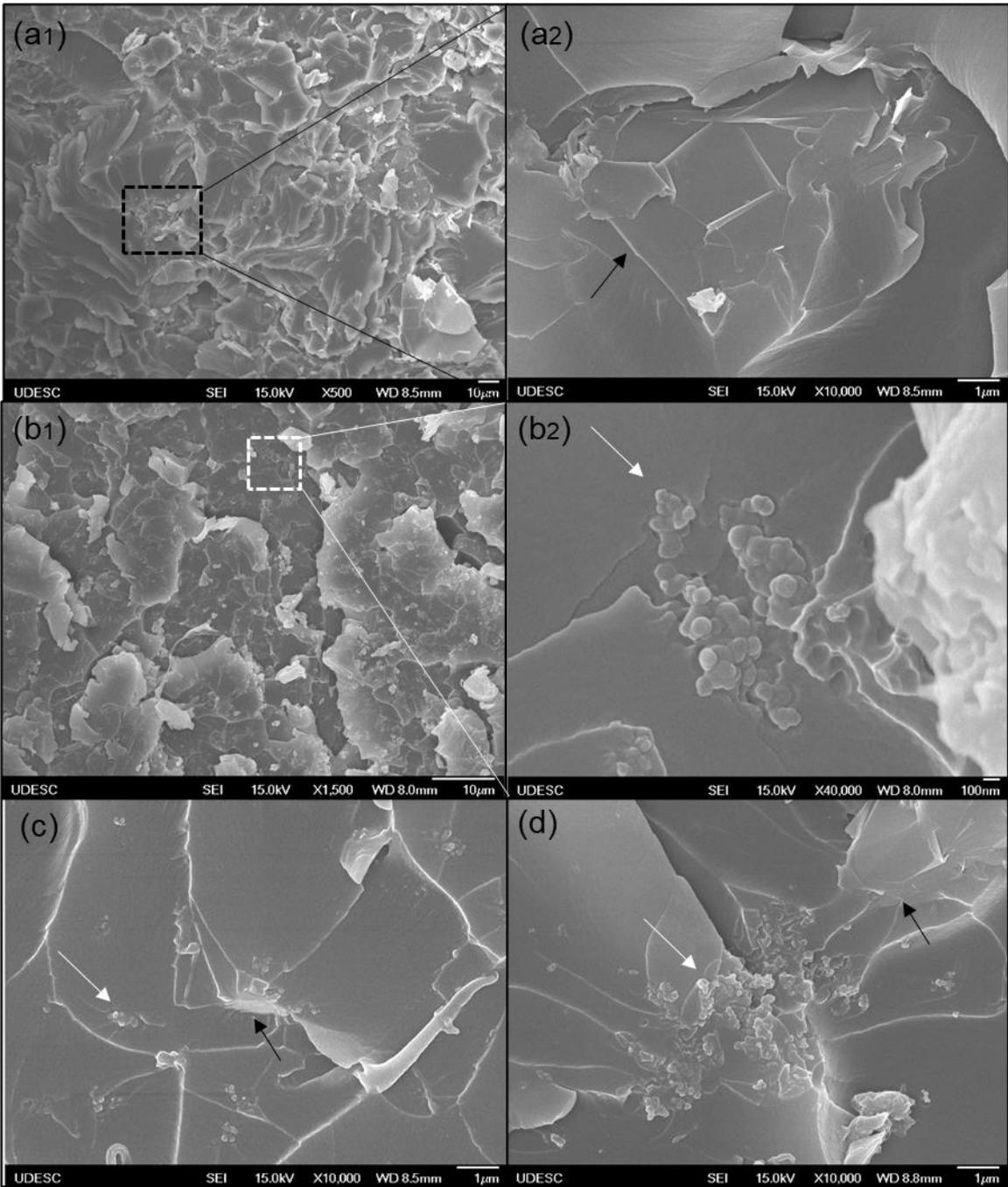
Amostras	E (GPa)	σ_u(MPa)	ϵ (%)	T_g	T_m	T_c	% X_c
ER	2,37±0,11	50,9±3,7	3,1	163	-	-	-
TC	2,31±0,11	49±4	3,5	160	58	21	4,33
1% NF	2,09±0,03	73,1±1,8	5,8	176	-	-	-
1% G	2,05±0,11	53,2±2,2	3,7	175	-	-	-
1% NFG	2,28±0,09	54,1±2,1	3,6	161	-	-	-
1% TC	2,16±0,37	51,5±4,2	4,0	174	571	28,4	8,8

Em relação à Tg, foi observada que não houve significativa entre resina e mistura com copolímero, conforme mostrado na Tabela 1. Para as amostras com a adição de nanopartículas, houve um aumento na Tg de até 8%, sugerindo possível sinergia entre partícula e matriz, com adição do copolímero, e contribuindo para os resultados de E.

Observa-se que a amostra 1%TC, que possui 10% em peso de copolímero na mistura, não apresentou redução na Tg, registrando um aumento de 9 °C em comparação com a amostra pura. A amostra 1%TC apresentou grau de cristalinidade duas vezes maior que a amostra da mistura polimérica TC, sugerindo que as nanopartículas contribuíram para a cristalização do copolímero tribloco.

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos pelo FEG dos nanocompósitos poliméricos. Observa-se que as nanopartículas de grafeno estão distribuídas na matriz porem encontra-se aglomerados, conforme representando na Figura 1 (a₁) e (a₂). Para o NF é possível observar que há uma boa dispersão e distribuição em resina epóxi, sendo que os aglomerados presentes são menores que os aglomerados presentes nos nanocompósitos de grafeno, refletindo nas propriedades mecânicas, conforme observado na Tabela 1 anteriormente, a tensão de ruptura foi 27% maior para 1%NF em relação a amostra 1%G. Para nanocompósitos híbridos observa-se que sem a adição do copolímero as nanopartículas encontra-se mais dispersas ao longo da matriz em relação as amostras 1%TC. Contudo, para a amostra 1%TC as nanopartículas encontram-se mais próximas uma da outra, sugerindo que possam estar contribuindo para o aumento de Tg observado acima.

Figura 1 - Resultados da análises de FEG para os nanocompósitos com e sem copolímero. As letras (a₁) e (a₂) representa o nanocompósito 1%G; (b₁) e (b₂) o nanocompósito de 1%NF; (c) 1%NFG e (d) 1%TC.



4. Conclusão

De acordo, com os resultados e discussões apresentados, pode-se concluir que a adição de nanopartículas, como negro de fumo (NF) e grafeno (G), influenciou significativamente as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de matriz epóxi. Foi observada uma redução de até 13,5% no módulo de Young (E) em comparação com a amostra pura, o que pode ser atribuído ao aglomerado de nanopartículas que atuam como centros de concentração de estresse. No entanto, o aumento de até 46,3% na tensão de ruptura (σ_u) para a amostra contendo 1% de negro de fumo sugere uma interação eficiente entre essas nanopartículas e a matriz, o que melhora a resistência do material. A dispersão das nanopartículas de negro de fumo se mostrou mais homogênea em relação ao grafeno, o que explica a superioridade das propriedades mecânicas observadas para o 1%NF em comparação ao 1%G.

Em relação as propriedades térmicas, observou-se um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) de até 8% nas amostras contendo nanopartículas, sugerindo uma sinergia entre a matriz e os reforços. A amostra contendo copolímero tribloco (1%TC), apesar de apresentar uma redução moderada no módulo de Young, destacou-se pelo aumento significativo na T_g e no grau de cristalinidade, com resultados que indicam uma maior eficiência na cristalização do copolímero em presença das nanopartículas. Assim, pode-se concluir que a incorporação de nanopartículas e copolímeros em nanocompósitos poliméricos influencia de forma expressiva suas propriedades, sendo o controle da distribuição e dispersão das nanopartículas um fator crucial para otimização das características mecânicas e térmicas dos materiais.

Referencias

- [1] Al, Jie et al. Silica solid particles toughening, strengthening and anti-aging on epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 18, p. 50331, 2021.
- [2] NGUYEN, Hung K. et al. Insights into mechanical dynamics of nanoscale interfaces in epoxy composites using nanorheology atomic force microscopy. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 15, n. 31, p. 38029-38038, 2023.
- [3] VERMA, Akarsh et al. Mechanical, microstructural, and thermal characterization insights of pyrolyzed carbon black from waste tires reinforced epoxy nanocomposites for coating application. **Polymer Composites**, v. 41, n. 1, p. 338-349, 2020.
- [4] ZHANG, et al. Effect of carbon black concentration on electrical conductivity of epoxy resin–carbon black–silica nanocomposites. **Journal of materials science** 42 (2007): 7861-7865.
- [5] TANG, Long-Cheng et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. **Carbon**, v. 60, p. 16-27, 2013.
- [6] SILVA, Bruna Louise. Efeitos da adição de copolímeros triblocos e nanopartículas de carbono nas propriedades de uma resina epóxi. **Tese**. Joinville. Universidade do Estado de Santa Catarina, 2018.
- [7] SENE, Tarcísio S. Nanocompósitos de matriz epoxídica com dispersão simultânea de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e argilas. **Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais)** – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2012.
- [8] FIORE, Patríck Giovani. Nanocompósitos de poliéster ortoftálico reforçados com nanotubos de carbono e/ou negro de fumo. **Dissertação (Mestrado)** – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2017.
- [9] FIM, Fabiana de Carvalho et al. Comparação entre nanocompósitos de polietileno/nanotubos de carbono e polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos por polimerização in situ. **Polímeros**, v. 24, p. 373-380, 2014
- [10] SHUSTER, M. B. Tenacidade à fratura em nanocompósitos de matriz epóxi com nanopartículas de carbono. **Tese**. Joinville. Universidade do estado de Santa Catarina UDESC, 2017.