

## EFEITO DA ADIÇÃO DO OLIGÔMERO POLIÉDRICO DE SILSESQUIOXANO N-FENILAMINOPROPIL (POSS) NA DEGRADAÇÃO E NA MORFOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI/POSS

Vinicius Pistor<sup>1\*</sup>, Bluma G. Soares<sup>2</sup>, Raquel S. Mauler<sup>1</sup>

1\* - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre – PoA –  
pistorv@yahoo.com.br

2 - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro - RJ

**Resumo:** No presente trabalho foram preparados nanocompósitos de epóxi contendo diferentes teores de n-fenilaminopropil – POSS. Os nanocompósitos foram estudados por análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Através das curvas de degradação foram calculados os parâmetros cinéticos de degradação utilizando a equação de Avrami. As derivadas de perda de massa demonstraram que a adição de POSS promoveu um aumento na estabilidade térmica da resina. Os parâmetros de Avrami demonstraram que a presença de POSS aumenta o tempo de meia vida de degradação da resina e promove modificações nos processos de difusão do calor ao longo da amostra. As análises da morfologia comprovaram estas modificações sugerindo que o POSS forma micro-domínios com o epóxi reticulado.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos, epóxi, POSS, Cinética de degradação.

### *Effect of addition of polyhedral oligomeric silsesquioxane N-Phenylaminopropyl (POSS) in the degradation and morphology of epoxy/POSS nanocomposites*

**Abstract:** In the present study it was prepared epoxy nanocomposites containing different percent of n-phenylaminopropyl – POSS. Nanocomposites were studied by thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. The kinetic parameters of degradation by Avrami equation were calculated through the degradation curves. The weight loss derivative showed that the POSS addition promoted an increase in the thermal stability of epoxy resin. The Avrami parameters demonstrated that the POSS increase the half life time of degradation and promotes changes in the heat diffusion process along the samples. The morphological analysis confirmed these changes suggesting that the POSS form microdomains with epoxy cured.

**Keywords:** *Nanocomposites, epoxy, POSS, Degradation kinetic.*

### **Introdução**

No desenvolvimento de novos polímeros a busca de propriedades intermediárias aos tradicionais sistemas orgânicos como, por exemplo, os polímeros, e os sistemas inorgânicos como, por exemplo, os materiais cerâmicos, tornam possível o desenvolvimento do campo de pesquisa de materiais híbridos, que procura combinar as propriedades dos sistemas tradicionais do polímero (processabilidade, resistência mecânica e custo), com as propriedades de compostos inorgânicos (estabilidade térmica e oxidativa) [1]. Em 1946, Scott [2] introduziu na comunidade acadêmica o conhecimento dos monômeros de POSS. Inicialmente estes eram compostos por grupos

substituintes de cadeia alifáticas nos átomos de silício (Si). Após o descobrimento dos monômeros híbridos de POSS, diversas foram as modificações realizadas [3]. Atualmente, estes monômeros são por definição oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) e são moléculas estruturalmente bem definidas que apresentam a forma de uma gaiola com tamanho típico de aproximadamente 1,5 nm [4]. Estes compostos híbridos apresentam um núcleo inorgânico contendo átomos de silício, e são circundados por grupos orgânicos representados pela fórmula  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  (onde os R's são grupos orgânicos posicionados nos vértices das gaiolas e  $n = 6, 8, 10$  ou maior). Os monômeros de POSS monofuncionais podem ser graftizados através de copolimerização ou mistura reativa, enquanto que monômeros de POSS bifuncionais permitem a incorporação de blocos de silsesquioxano dentro da cadeia principal dos polímeros. Monômeros de POSS com funcionalidade maior que dois podem ser utilizados para a preparação de nanocompósitos termorrígidos [5]. Com o objetivo de contribuir com os estudos já realizados na área dos nanocompósitos, no presente estudo foi avaliado o efeito do percentual de n-fenilaminopropil – POSS na degradação e na morfologia da resina epóxi.

## Experimental

### *Materiais*

Os materiais utilizados neste trabalho foram à resina epóxi diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA); Araldite Gy – 251, o agente de cura a base de poliamina alifática (trietilenotetramina – TETA); Ren Hy – 956 fornecidos pela empresa Hustman Advanced Materials. Foi utilizado o oligômero poliédrico de silsesquioxano n-fenilaminopropil – POSS (EP0408)  $[(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O})_n(\text{SiO}_{1.5})_n; n= 8,10,12 (n=8)]$  da Hybrid Plastics<sup>TM</sup>.

### *Métodos*

As amostras foram preparadas na razão de 5:1 epóxi/agente de cura (Eq. epóxi/Eq. amina) e os nanocompósitos foram preparados, substituindo, 1, 2, 5 e 10 %m. de n-fenilaminopropil – POSS na quantidade de agente de cura utilizado na reticulação da resina. Foi realizada uma pré mistura do endurecedor e o POSS em temperatura de 50°C para posterior mistura na resina. A cura foi realizada a temperatura de  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 horas. Após a cura as amostras foram pós-curadas em estufa a vácuo (-300 mm Hg) por 24 horas em temperatura de 100°C.

As análises termogravimétricas (TGA) (Q50 – TA Instruments) foram realizadas em atmosfera de  $\text{N}_2$  ( $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de  $\approx 23^\circ\text{C}$  até  $750^\circ\text{C}$  sob taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Foi utilizado aproximadamente 10 mg de cada amostra por análise. Os resultados obtidos foram

utilizados para determinação dos parâmetros cinéticos de Avrami [6]. A teoria geral desenvolvida por Avrami nos anos 1939-1940 foi baseada na cinética de mudanças de fases [7-9]. Com o tempo as derivações de Avrami foram simplificadas por Evans [10] e colocadas em contexto por Meares [11] e Hay [12]. De acordo com a teoria original de Avrami, o grau de conversão ( $\alpha(t)$ ), em condições isotérmicas, pode ser obtido utilizando a seguinte relação (Eq. 1):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t \quad (1)$$

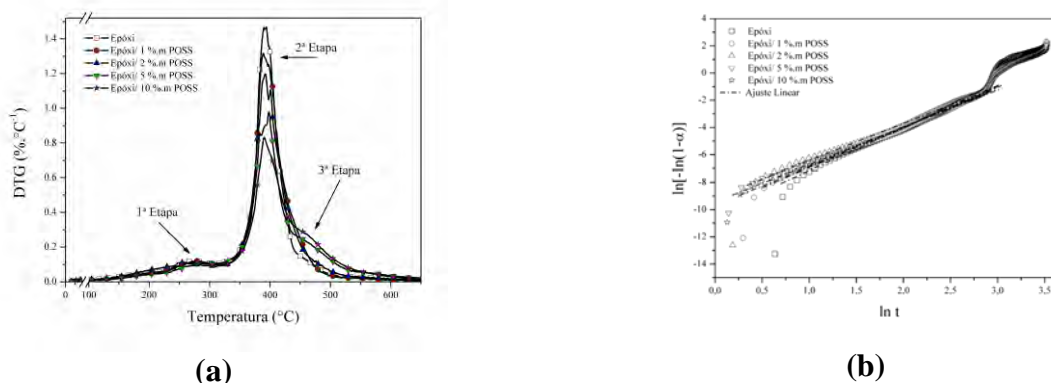
Jeziorny modificou a equação e notou que a constante  $k$  pode ser obtido em condições não-isotérmicas, no entanto, neste caso, as constantes cinéticas são obtidas como uma função da temperatura ( $\alpha(T)$ ). Portanto, a constante corrigida  $k'$  se torna (Eq. 2):

$$\ln k' = \left( \frac{\ln k}{\beta} \right) \quad (2)$$

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um JSM 6060, com detector de elétrons secundários e aceleração de voltagem de 15.0 kW. As amostras foram previamente metalizadas com ouro e as varreduras foram obtidas em magnificação de x600 (20  $\mu\text{m}$ ).

## Resultados e Discussão

A **Fig. 1(a)** apresenta as derivadas de perda de massa (DTG) obtidas para as amostras estudadas. A amostra de epóxi pura apresentou duas etapas de perda de massa. A primeira etapa (150 – 320°C) esta relacionada com a presença de frações de baixa massa molar [13] e possivelmente com a presença de diluentes comumente utilizados para reduzir a viscosidade da resina epóxi [14]. A segunda etapa de perda de massa (320 – 550°C), de acordo com Levchik *et al.* [15] está relacionada à formação de éteres alílicos formados pelas ligações amina e/ ou os ésteres formados pela desidratação do álcool secundário presente na estrutura da epóxi.



**Fig. 1** – Derivadas das curvas termogravimétricas obtidas para as amostras em estudo (a); e (b) ajustes lineares traçados para a obtenção dos parâmetros cinéticos pelo método de Avrami.

Para as amostras contendo 5 e 10 %m. as derivadas de perda de massa apresentaram uma terceira etapa de degradação na faixa de 440 – 600°C. Esta terceira etapa de degradação esta associada à característica inorgânica do POSS que dificulta a degradação da resina epóxi a elevadas temperaturas [15]. É possível utilizar o método de Avrami para a análise de degradação considerando alguns fatores, *i.e.*, é possível fazer uma analogia do expoente de Avrami com o tipo de transferência de calor ao longo das amostras estudadas. Considerando esta abordagem, a **Fig. 1(b)** apresenta as curvas obtidas através da equação de Avrami [6].

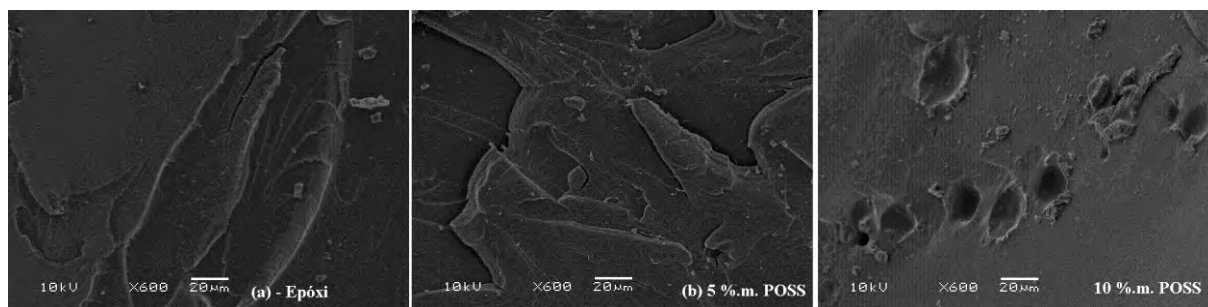
Ao traçar o ajuste linear, os coeficientes de correlação ( $r$ ) ficaram todos entre 0,9988 – 1 dentro de um intervalo de confiança de 95%. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tab. 1. Através da tabela 1 pode ser evidenciado que a adição de POSS promoveu a redução da constante de velocidade de degradação ( $k'$ ) e conseqüentemente, o aumento do tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) para a reação de degradação. Isto sugere que a presença do POSS pode estar dificultando a degradação do epóxi, corroborando o aumento de estabilidade térmica observado na literatura [5].

**Tab. 1** – Parâmetros obtidos pela equação de Avrami

Amostra	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$n$	$t_{1/2}$ (min)
Epóxi	0,0067	2,70	5,58
Epóxi/ 1%.m POSS	0,0048	2,73	6,20
Epóxi/ 2%.m POSS	0,0037	2,84	6,28
Epóxi/ 5%.m POSS	0,0031	2,94	6,28
Epóxi/ 10%.m POSS	0,0021	3,12	6,42

Além disso, com o aumento do teor de POSS pode ser evidenciado o aumento do expoente de Avrami ( $n$ ). Neste caso para  $n$  entre 2 – 3 a difusão da temperatura se propaga em duas dimensões. Sendo este comportamento característico de estruturas com elevado grau de empacotamento (análogo aos cristais). Entretanto a tendência do aumento do expoente de Avrami demonstrou que a adição de POSS favoreceu na difusão em três dimensões característica de estruturas com maior volume livre [16]. Segundo Liu *et al.* [4], a inserção de POSS em epóxi pode promover o aumento no espaçamento entre cadeias dando origem a uma baixa condutividade térmica. Esta observação justifica a redução de  $k'$  e aumento de  $t_{1/2}$ . Além disso, a presença do POSS ao causar o aumento da distância entre cadeias pode estar gerando perturbações na transferência de calor ao longo da amostra. A partir da **Fig. 2** estão ilustradas as morfologias do epóxi, **Fig. 2 (a)**, da amostra contendo 5%.m de POSS, **Fig. 2 (b)**, e para a amostra contendo 10%.m. de POSS, **Fig. 2 (c)**. Segundo Pascault *et al.* [17] as redes tridimensionais podem ser

descritas como redes abertas não homogêneas, caracterizada por flutuações espaciais na densidade de ligações cruzadas (morfologia nodular/globular, microgéis, etc). Na fig. 2 (a), a resina epóxi pura apresentou morfologia de camadas empilhadas também descritas na literatura como *river-like places* [18]. Esta morfologia esta de acordo com a forma descrita por Pascault *et al.* [17], onde através da cura da resina ocorrem flutuações espaciais na densidade de ligações cruzadas da resina resultando em regiões de domínios de reticulação. Na fig. 2 (a), a resina epóxi pura apresentou morfologia de camadas empilhadas também descritas na literatura como *river-like places* [18].



**Fig. 2** – Imagens da morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura onde (a) resina epóxi pura, (b) nanocompósito contendo 5 %m. e (c) 10 %m. de POSS

Esta morfologia esta de acordo com a forma descrita por Pascault *et al.* [17], onde através da cura da resina ocorrem flutuações espaciais na densidade de ligações cruzadas da resina resultando em regiões de domínios de reticulação. Até 5 %m. de POSS, fig. 2 (b), esta característica morfológica se manteve constante, no entanto, para a amostra contendo 10% m. de POSS (fig. 2 (c)) foi evidenciada uma superfície mais homogênea e rugosa sem os domínios de regiões reticuladas. Além disso, a amostra contendo 10 %m. de POSS apresentou pequenas circunferências na ordem de 20 µm que podem ser devido a aglomerados formados entre o POSS e epóxi reticulados em forma de núcleos. Para a amostra contendo 10 %m. de POSS, como foi evidenciada uma morfologia mais homogênea, é possível que o POSS esteja formando reticulações entre os domínios observados para a resina epóxi pura. Esta observação justificaria a tendência do expoente de Avrami (tab. 1) para a difusão da temperatura em três dimensões, devido provavelmente, a formação de microfases de epóxi/POSS capazes de atuar como barreiras térmicas em meio à reticulações da resina epóxi.

## Conclusões

Nanocompósitos de epóxi/POSS foram obtidos e estudados através de análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. As derivadas de perda de massa (DTG)

demonstraram que a adição de POSS promoveu o aparecimento de uma terceira fase de perda de massa. Os parâmetros cinéticos obtidos por Avrami demonstraram que o POSS interfere no tempo de meia vida de reação e no expoente de Avrami, facilitando a difusão da temperatura ao longo da amostra. A análise da morfologia trouxe evidências que a inserção de 10%.m. de POSS pode estar formando micro-domínios de regiões reticuladas entre a epóxi e as nanogaiolas de POSS. Estas evidências demonstram que o POSS utilizado modificou as propriedades térmicas da resina aumentando sua estabilidade térmica se comparado ao tempo de meia vida associado a quebra da rede tridimensional da resina.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro ao desenvolvimento deste trabalho.

### Referências Bibliográficas

1. J.J. Schwab; J.D. Lichtenhan *App. Org. Chem.* 1998, 12, 707.
2. D.W. Scott *J. Am. Chem. Soc.* 1946, 68, 1877.
3. A. Strachota, P. Whelan, J. Kriz, J. Brus, M. Urbanova, M. Slouf, L. Matejka. *Polym.* 2007, 48, 3041.
4. L. Liu, M. Tian, L. Zhang, J.E. Mark *Polym.* 2007, 48, 3201.
5. Y. Liu, S. Zheng, K. Nie. *Polym.* 2005, 46, 12016.
6. M. Poletto, V. Pistor, M. Zeni, A.J. Zattera. *Polym. Deg. Stab.* 2011, 96, 679.
7. M. J. Avrami *Chem Phys* 1939, 7, 1103.
8. M. J. Avrami *Chem Phys* 1940, 8, 212.
9. M. J. Avrami *Chem Phys* 1941, 9, 177.
10. U. R. Evans *Trans Faraday Soc* 1945, 41, 365.
11. P. Meares *Polymers: Structure and Bulk Properties*, Van Nostrand: New York, 1965.
12. J. N. Hay *Polymer J* 1971, 3, 74.
13. M.R. Loos, L.A.F. Coelho, S.H. Pezzin, S.C. Amico *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2008, 18, 76.
14. L. Núñez, M. Villanueva, M.R. Núñez, B.J. Rial *J. App. Polym. Sci.* 2004, 92, 1199.
15. S.V. Levchik, G. Camino, M.P. Luda, L. Costa, B. Costes, Y. Henry, G.E. Muller *Polym. Deg. Stab.* 1995, 48, 359.
16. L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, 2006.
17. H.S. Pascault, J. Verdu, R.J.J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 2002.
18. Z. Zhang, A. Gu, G. Liang, P. Ren, J. Xie, X. Wang *Polym. Deg. Stab.* 2007, 92, 1986.