

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA
UTILIZANDO MOINHO DE ALTA ENERGIA

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

CLÁUDIO ROMERO RODRIGUES DE ALMEIDA

Natal, abril de 2007.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

ENGENHARIA MECÂNICA

PROCESSAMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA
UTILIZANDO MOINHO DE ALTA ENERGIA

CLÁUDIO ROMERO RODRIGUES DE ALMEIDA

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

sendo aprovada sua forma final.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Ph.D. José Daniel Diniz Melo – UFRN
Orientador

Prof. D.Sc. Carlos Alberto Paskocimas – UFRN
Co-orientador

Prof. Dr. Eng. Luciano Bet – UFRN

Prof^a. D.Sc.. Rosângela Balaban Garcia – UFRN

Prof. Dr. Eng. Severino Leopoldino Urtiga Filho – UFPE

“Nunca é tarde demais para se
realizar um objetivo”

“Quanto mais se aprende mais se
tem a certeza de que sabemos menos”

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais, Miguel e Rita de Cássia, que são exemplos de determinação e dedicação, ao meu tio e sogro, João Rodrigues (*in memoriam*), pelo exemplo de que nunca é tarde para realizar um objetivo, a minha esposa, Elizabeth, por está sempre ao meu lado, a minha filha, Cláudia, e minha neta Vivian.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor José Daniel Diniz Melo pelo incentivo e apoio neste novo desafio, e principalmente pela qualidade e objetividade da orientação do presente trabalho;

Ao meu amigo “irmão” Professor Luciano Bet pelo apoio incondicional para a consecução deste trabalho;

Ao Professor Carlos Alberto Paskocimas pela coorientação com valiosas informações técnicas e estímulo para a realização deste trabalho;

A Professora Rosângela Balaban Garcia por aceitar participar das bancas examinadoras, e pelas contribuições valiosas ao trabalho;

Ao Professor Severino Leopoldino Urtiga Filho por aceitar participar da banca examinadora;

Ao Técnico Mecânico João Maria Alves Frazão pela construção do molde de alumínio;

Ao Técnico Artejose Revoredo da Silva pela presteza do atendimento e qualidade da análise micrográfica do MEV;

A Pedro Gonçalves Damasceno Junior pela colaboração efetiva na parte computacional;

Ao Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica (LIMEV) pertencente ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da UFRN;

Ao Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos CMDMC/UNESP, pela realização das várias análises do MET;

A Luiz António Carbone Gomes da Huntsman Advanced Materials Química Brasil Ltda pelo apoio técnico e doação de parte do sistema epóxi

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este objetivo fosse alcançado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Considerações iniciais	15
1.2. Objetivos	18
1.3. Apresentação do Trabalho	19
2. CONCEITOS FUNDAMENTAIS	20
2.1. Nanotecnologia	21
2.2. Polímeros	24
2.3. Sílica	27
2.4. Compósitos	28
2.5. Nanocompósitos	30
2.6. Métodos de preparação de nanopartículas	34
2.7. Processamento dos nanocompósitos	38
2.8. Técnicas para caracterização dos nanocompósitos	40
2.9. Análise dinâmico mecânica	41
2.10. Temperatura de transição vítrea (T _g)	42
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	44
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	82
4.1. Materiais	82
4.2. Equipamentos	83
4.3. Processamento dos nanocompósitos	88
4.4. Preparação dos corpos-de-prova	92
4.5. Análise dinâmico mecânica	92
4.6. Microscopia eletrônica	93
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.1. Análise microscópica das nanopartículas	94
5.2. Análise microscópica do nanocompósito	95
5.3. Análise dinâmico mecânica dos nanocompósitos	101
5.4. Temperatura de transição vítrea dos nanocompositos	105
6. CONCLUSÕES	108
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
REFERÊNCIAS	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Evolução histórica dos materiais	16
Figura 2.1	35 átomos de xenônio sobre níquel. Realizada com um microscópio de tunelamento, a -270 °C	22
Figura 2.2	Grupo glicídila	26
Figura 2.3	Síntese de resina epóxi	27
Figura 2.4	Estruturas dos nanocompósitos: a) convencional, b) parcialmente intercalado e esfoliado, c) completamente intercalado e disperso e d) completamente esfoliado e disperso	33
Figura 2.5	Moinho spex (a) e vaso com bolas utilizado (b)	36
Figura 2.6	Moinho de bolas planetário	37
Figura 2.7	Moinho Atritor	38
Figura 2.8	Ilustração esquemática da síntese dos nanocompósitos	39
Figura 2.9	Ilustração esquemática para síntese do nanocompósito Nylon-6/argila	39
Figura 2.10	Determinação da Tg de um polímero através de DMA	43
Figura 3.1	MET do nanocompósito 1% argila (a) magnificação baixa; (b) magnificação alta	46
Figura 3.2	MET do nanocompósito 10% argila (a) magnificação baixa; (b) magnificação alta	47
Figura 3.3	Densidade em função da fração de massa de argila	48
Figura 3.4	MEV de 7% argila nanocompósito final	48
Figura 3.5	Equipamentos usados para o processamento do nanocompósito GE/epóxi a) mistura direta com placa aquecida b) mistura por ultrassom c) mistura por cisalhamento (moinho de três rolos)	49
Figura 3.6	fluxograma das técnicas utilizadas no trabalho (traduzido)	50
Figura 3.7	micrografias das seções transversais dos nanocompósitos GE/epóxi com 1 % : a) mistura direta b) mistura por ultra-som c) mistura por cisalhamento d) combinação dos métodos	51
Figura 3.8	MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos GE/epóxi. a) mistura por ultrassom, b) mistura por cisalhamento e c) mistura mecânica	52

Figura 3.9	Micrografia da seção transversal do compósito de plaqueta de grafite/epóxi a) 2.5 % de grafite e b) 5.0 % de grafite	53
Figura 3.10a	Efeito da concentração de plaquetas de grafite nas propriedades do compósito de plaqueta de grafite/epóxi no módulo de elasticidade	54
Figura 3.10b	Efeito da concentração de plaquetas de grafite nas propriedades do compósito de plaqueta de grafite/epóxi na resistência à tração	54
Figura 3.11	Propriedades dinâmico-mecânicas do epóxi puro e seus compósitos	55
Figura 3.12	MEV de uma amostra de grafite pelo método do ultrasom	57
Figura 3.13	Variação do módulo de elasticidade do nanocompósito GE/epóxi com 1% de carga para diferentes técnicas de processamento	58
Figura 3.14	Variação do módulo de elasticidade com a fração de massa de grafite no nanocompósito processado por ultrasom e cisalhamento	59
Figura 3.15	Imagens do MET do nanocompósito: (a) 1 % Nanomer 1.28E/epóxi; (b) 1 % Cloisite 30B/epóxi	61
Figura 3.16	Imagens do MET de 1 % Nanomer 1.28E/ Epóxi com alta magnificação	61
Figura 3.17	Efeito da percentagem de argila no módulo de elasticidade dos nanocompósitos Nanomer 1.28E/epóxi e Cloisite 30B/epóxi	62
Figura 3.18	MEV dos nanocompósitos com 1 % de argila: (a) Nanomer 1.28E/epóxi; (b) Cloisite 30B/epóxi	63
Figura 3.19a	Variação do módulo de armazenamento com a temperatura para o Nanomer 1.28E/epóxi	64
Figura 3.19 b	Variação do módulo de armazenamento com a temperatura para o Cloisite 30B/epóxi	65
Figura 3.20	Efeito da porcentagem de argila na Tg	65
Figura 3.21	Comportamento tensão-deformação dos nanocompósitos sob tensão uniaxial: a) Nanomer/epóxi; b) Cloisite/epóxi	67
Figura 3.22	Comportamento módulo de armazenamento-temperatura dos nanocompósitos: a) Nanomer/epóxi; b) Cloisite/epóxi	68
Figura 3.23	Efeito da concentração de argila no módulo de elasticidade	69
Figura 3.24	Temperatura em função do: a) Módulo de armazenamento b) tan δ para epóxi/argila orgânica	70

Figura 3.25	Micrografias do MET das amostras dos nanocompósitos SiO ₂ /epóxi a) 0 %, b) 1 %, c) 3 % d) 5 % e) 7 %	73
Figura 3.26	Módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos com 1, 3, 5 e 7 % de SiO ₂	74
Figura 3.27	Imagem do TEM do nanocompósito SiO ₂ /epóxi	76
Figura 3.28	MET das partículas de sílica obtida do etanol (esquerda) e methanol (direita)	76
Figura 3.29	MEV da superfície de fratura da resina epóxi reforçada com partículas de sílica de etanol 1% (esquerda), 3% (meio) e 5% (direita)	77
Figura 3.30	Micrografia eletrônica de varredura das partículas de argila organo-montmorilonita (cloisite 30B)	78
Figura 3.31	Micrografia de transmissão eletrônica mostrando partículas de argila exfoliada/intercalada na resina epóxi DER331/DER732	79
Figura 4.1	Moinho de alta energia tipo spex	84
Figura 4.2	Molde de alumínio para confecção das placas	85
Figura 4.3	Dessecador com placa de nanocompósito	85
Figura 4.4	Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)	86
Figura 4.5	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	87
Figura 4.6	Serra manual montada na bancada	88
Figura 4.7	Analisador dinâmico-mecânico – DMA	88
Figura 4.8	Fluxograma de confecção das placas	89
Figura 4.9	Ciclo de cura dos nanocompósitos	91
Figura 5.1	Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de SiO ₂ (magn. 200.000x)	94
Figura 5.2	Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de SiO ₂ (magn. 1.000.000x)	95
Figura 5.3	Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito epóxi/SiO ₂ com fração de massa de 1% (magn. 100.000x)	96
Figura 5.4	Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito epóxi/SiO ₂ com fração de massa de 1% (magn. 40.000x)	96
Figura 5.5	Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito epóxi/SiO ₂ com fração de massa de 2% (magn. 40.000x)	97

Figura 5.6	Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito epóxi/SiO ₂ com fração de massa de 3 % (magn. 40.000x)	97
Figura 5.7	Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do nanocompósito epóxi/SiO ₂ com fração de massa de 3 % (magn. 10.000x)	98
Figura 5.8	Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do nanocompósito epóxi/SiO ₂ com fração de massa de 3 % (magn. 20.000x)	99
Figura 5.9	Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do nanocompósito epóxi/SiO ₂ com fração de massa de 3 % (magn. 10.000x)	100
Figura 5.10	MEV/BSE da superfície de fratura do nanocompósito epóxi/SiO ₂ com fração de massa de 3 % (magn. 10.000x)	100
Figura 5.11	Propriedades viscoelásticas da resina epóxi (LY 1564/2954) não submetida a vácuo no processamento	101
Figura 5.12	Propriedades viscoelásticas da resina epóxi (LY 1564/2954) submetida a vácuo no processamento	102
Figura 5.13	Propriedades viscoelásticas da resina epóxi (LY 1564/2954) submetida a vácuo no processamento e com adição de tensoativo	102
Figura 5.14	Propriedades viscoelásticas do nanocompósito epóxi/SiO ₂ , com 1% de SiO ₂ , submetida a vácuo no processamento e com adição de tensoativo	103
Figura 5.15	Propriedades viscoelásticas do nanocompósito epóxi/SiO ₂ , com 2% de SiO ₂ , submetida a vácuo no processamento e com adição de tensoativo	103
Figura 5.16	Propriedades viscoelásticas do nanocompósito epóxi/SiO ₂ , com 3% de SiO ₂ , submetida a vácuo no processamento e com adição de tensoativo	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Propriedades mecânicas do epóxi puro e compósito de plaqueta de grafite/epóxi	54
Tabela 3.2	Efeitos da dispersão das nanopartículas nas propriedades dos nanocompósitos	75
Tabela 3.3	Caracterização das partículas de sílica	77
Tabela 4.1	Composição em massa dos nanocompósitos	91
Tabela 5.1	Módulo de armazenamento no patamar vítreo e elastomérico	105
Tabela 5.2	Temperatura de transição vítrea relacionada à percentagem de nanopartículas de SiO ₂ com ou sem aplicação de vácuo (c/s), e com ou sem a utilização de tensoativo	106

ABREVIATURAS

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

Análise termogravimétrica (TGA)

Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

Diethyl toluene diamine (DETD)

Difração de raios X (DRX)

Difração de raios X a alto ângulo (WAXD)

Difração de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA)

Éter diglicidílico de bisfenol F (DGEBF)

Gama-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPS)

Grafite expandida (GE)

Microscopia de Força Atômica (MFA)

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Módulo de armazenamento (E')

Módulo de perda (E'')

Moinho de Alta Energia (MAE).

Montmorilonita (MMT)

Nanocompósito polimérico (NCP)

Polietileno de alta densidade (HDPE)

Poli(álcool vinílico) (PVA)

Ressonância magnética nuclear (NMR)

Temperatura de transição vítrea (T_g)

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento e avaliação de uma técnica de processamento para nanocompósitos de matriz polimérica que produzisse uma boa dispersão de nanopartículas utilizando um moinho de alta energia. Nanocompósitos com matriz de resina epóxi e nanopartículas de sílica foram processados com frações de massa de sílica de 1 %, 2 % e 3 %. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que o procedimento desenvolvido produziu uma estrutura com boa dispersão de nanopartículas. Além disso, na superfície de fratura do nanocompósito com maior percentual de nanopartículas (3 % de SiO₂), analisada através de microscopia eletrônica de varredura, não verificou-se a existência de aglomerados. O efeito da adição de nanopartículas nas propriedades viscoelásticas e na temperatura de transição vítrea do material foi estudado através de análise dinâmico-mecânica. Os resultados dos ensaios dinâmico-mecânicos revelaram que não houve variação de módulo de armazenamento ou de temperatura de transição vítrea para os percentuais de partículas estudados. Entretanto, verificou-se que a introdução de surfactante na mistura durante o processamento provocou uma redução significativa na temperatura de transição vítrea.

ABSTRACT

The goal of this work was to develop and evaluate a processing technique for polymer matrix nanocomposites using a high energy mill. SiO₂/Epoxy nanocomposites with SiO₂ contents of 1-3 wt.% were processed. Transmission Electron Microscopy (TEM) micrographs of the nanocomposites processed indicated good particle dispersion. In addition, aggregates were not observed on the Scanning Electron Microscopy (SEM) fractographs of the 3 wt.% SiO₂/epoxy nanocomposite. Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was used to study the effect of the nanoparticles on the viscoelastic properties and on the glass transition temperature (T_g) of the nanocomposites. According to the DMA data, the nanoparticles added did not produce any effect on storage modulus or glass transition temperature of the materials. However, it was verified that the surfactant added to the mixture produced a significant reduction on the T_g.

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Evolução Histórica dos Materiais

Os costumes das antigas tribos humanas já apontavam a relação de nossa espécie com os materiais, tanto é que vários períodos do progresso humano recebem os nomes de "Idade da Pedra", "Idade do Bronze", "Idade do Ferro" e assim por diante. Nosso ancestral, o homem de Neandertal, nunca imaginou que ao lascar e polir pedaços de pedra, para criar instrumentos que lhe facilitavam a caça e os trabalhos do dia a dia, estaria alicerçando os primeiros passos de tantas outras gerações que, após a pedra lascada, descobriram materiais que facilitariam a vida do homem moderno.

Com a curiosidade, e muitas vezes por acidente, o homem foi descobrindo novos materiais que facilitaram a sua vida. A argila, por exemplo, permitiu a criação de recipientes para armazenar alimentos e facilitar o transporte de objetos, e foi o primeiro passo para o desenvolvimento das cerâmicas avançadas de hoje. Milênios depois, nossos antepassados descobriram os materiais metálicos, como ferro, bronze, ouro e prata, que foram, e são até hoje, a base do desenvolvimento de centenas de aplicações que utilizamos em nossas vidas.

Os primeiros utensílios de metais e suas ligas, como o arado, a carroça e as embarcações à vela, datam de 5.000 aC, e marcaram o início de grandes descobertas [INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005]. No princípio da era cristã o homem já conhecia sete metais: cobre, prata, chumbo, estanho, ferro, mercúrio e ouro, mas as informações sobre os mesmos e suas possibilidades de aplicação ainda eram muito restritas, pois todos os estudos eram essencialmente frutos de muita boa vontade dos alquimistas da época, sendo totalmente empíricos [INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005].

Com o avanço do conhecimento e da ciência, os cientistas intensificaram os estudos sobre os materiais, descobrindo sua natureza e identificando novas propriedades, limitações e formas de manipulá-los, de maneira a produzir novas aplicações. Foi um grande salto para o homem que então iniciou pesquisas mais intensas e, desta forma, dominou os materiais, suas estruturas, seus arranjos de átomos e como consequência seus processos de fabricação e transformação. Essa evolução histórica está representada na Figura 1.1 [INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005; LEVY, 2000; ACEVEDO, 2003].

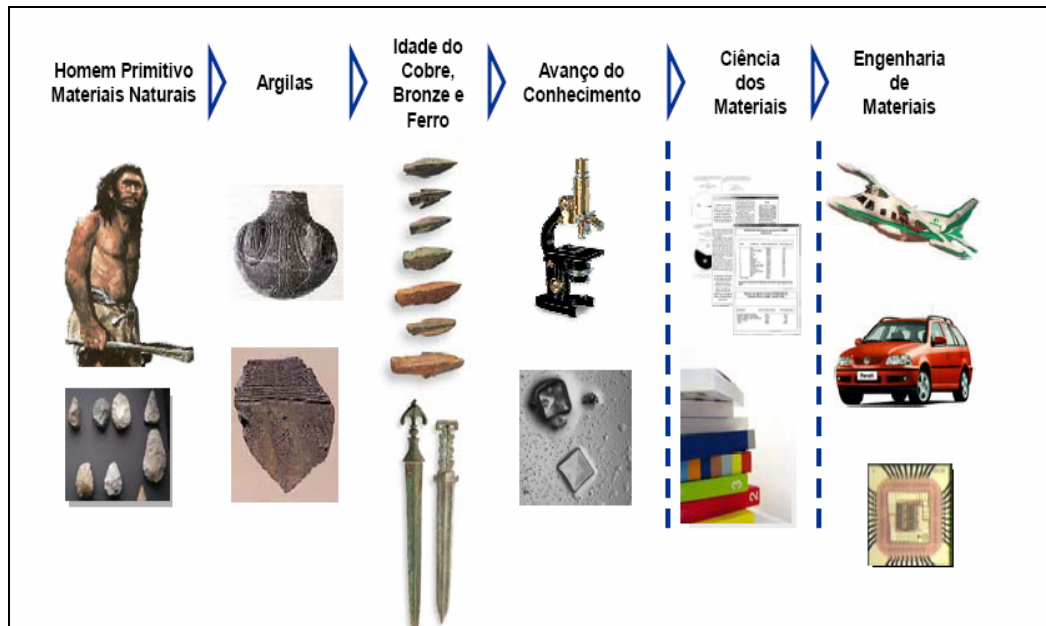


Figura 1.1 Evolução histórica dos materiais [INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005].

A nanotecnologia dos materiais pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever o desenvolvimento, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. É a ciência utilizada para controlar os materiais de tal forma que podemos manipular átomos e moléculas. Para compreendê-la é necessário o entendimento da escala em que atua: um nanômetro (abreviado como nm). Isto significa um metro dividido por um bilhão, ou seja, 1 nm é igual a 10^{-9} m. Para se ter um parâmetro de comparação, o diâmetro de um fio de cabelo humano é da ordem de 100.000 nanômetros.

Neste contexto, os materiais nanoestruturados são todos os materiais que apresentam, pelo menos, uma dimensão na ordem de nanômetros, em geral, menor ou igual a 100 nm. Citam-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos. Dentre as aplicações já desenhadas e que terão maior impacto sobre nossas vidas, tem-se a nanobiotecnologia, os nanofármacos, a nanoeletrônica, a gravação e leitura magnéticas. Além dessas, uma aplicação já em voga é a adição de nanopartículas em pneus, diminuindo o desgaste dos mesmos e, conseqüentemente, aumento da vida operacional [INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005]. Os materiais nanoestruturados prometem uma grande evolução para aplicações no setor aeroespacial devido às suas propriedades de resistência, baixa densidade e estabilidade térmica, equipando aeronaves, foguetes, estações espaciais e plataformas de exploração planetária ou solar [INSTITUTO INOVAÇÃO, 2005].

Uma das linhas atuais de desenvolvimento de novos materiais envolve o conceito de materiais compósitos (híbridos). Apesar de essa não ser uma área de pesquisa exatamente nova, ela tem ganho cada vez mais importância nos últimos tempos devido ao rápido desenvolvimento tecnológico atual, que exige materiais com uma combinação de propriedades cada vez mais específicas para cada aplicação. Na verdade, o conceito de híbrido é bastante antigo, sendo alguns dos seus registros encontrados na mitologia grega, onde eram definidos como sendo seres prodigiosos e fantásticos que povoavam a imaginação das pessoas. O grifo, por exemplo, aliava a força de um corpo de leão à perspicácia e capacidade de voar conferida pela cabeça e asas de uma águia, resultando num temeroso guardião do templo dos Deuses [ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004]. Da mesma forma, a idéia principal dos materiais compósitos é a de combinar materiais para obter propriedades não disponíveis em cada material separadamente.

Ao contrário dos materiais tradicionais, os materiais compósitos não são pré-existentes, com propriedades conhecidas. Esses materiais são projetados para atender as necessidades de projeto e são geralmente constituídos de uma fase aglutinante e uma ou mais fases dispersas. As propriedades finais do compósito são dependentes de parâmetros como propriedades e frações de volume das fases constituintes, geometria e orientação da fase dispersa, processo de fabricação, dentre outros. Atualmente, os materiais compósitos dominam algumas áreas da engenharia incluindo aplicações aeroespaciais, biomédicas, esportivas, na indústria automobilística, além de algumas aplicações na construção civil.

Dentre os materiais compósitos, nos últimos tempos, uma atenção especial tem sido dada aos chamados nanocompósitos. Esses materiais possuem fase dispersa com dimensões nanométricas. Materiais estruturados em escala nanométrica frequentemente apresentam propriedades com diferenças significantes em relação aos convencionais e, portanto, são considerados de grande interesse científico e tecnológico. Conchas de ostras marinhas, por exemplo, são nanocompósitos naturais que apresentam camadas de carbonato de cálcio intercaladas em um biopolímero elastomérico. Esses materiais apresentam dureza duas vezes maior e tenacidade mil vezes maior que seus componentes separadamente, sendo, portanto, um exemplo de sinergia perfeita entre os seus componentes [GIANNELIS, 2006].

Muitos anos depois dos gregos terem levantado a hipótese de que todas as coisas são feitas a partir de partículas fundamentais, indivisíveis “os átomos”, o homem agora projeta e desenvolve materiais a partir dessas partículas. Os nanomateriais são estruturados em uma escala de átomos e moléculas. Estima-se que a nanotecnologia irá produzir um enorme impacto no setor aeroespacial, através dos nanocompósitos, com avanços no campo da eletrônica, sensores, instrumentação, materiais, processos de manufatura, etc. Este é um campo de pesquisa interdisciplinar e que depende fundamentalmente de desenvolvimento em ciência e tecnologia dos materiais [SILVA, 2002].

Um dos desafios atuais no desenvolvimento dos nanocompósitos de matriz polimérica é o processamento. O objetivo é a obtenção de uma estrutura com as partículas dispersas na matriz polimérica para que os efeitos da interação entre as fases constituintes sejam produzidos plenamente. Entretanto, esse processamento é dificultado pela forte tendência das nanopartículas de formar aglomerados [YAO, et al. 2005].

Neste trabalho uma nova técnica de processamento de nanocompósitos de matriz polimérica foi desenvolvida e avaliada. A técnica utiliza um moinho de alta energia para promover a dispersão das partículas na matriz. Nanocompósitos foram produzidos com três diferentes frações de massa com o objetivo de determinar o efeito do percentual de nanopartículas nas propriedades viscoelásticas do material. Técnicas de microscopia eletrônica foram utilizadas na verificação da dispersão das partículas na matriz.

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi o de desenvolver uma técnica para o processamento de nanocompósitos de matriz polimérica, utilizando um moinho de alta energia, capaz de produzir uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica.

Para isso, foram definidas as seguintes metas:

- Caracterização das nanopartículas;
- Estudo de parâmetros de processamento como tempo de processamento no moinho de alta energia e tempo de aplicação de vácuo para remoção de bolhas de ar;
- Caracterização microestrutural do nanocompósito para verificação da dispersão das nanopartículas ou presença de aglomerados;
- Estudo do efeito da fração de massa de nanopartículas nas propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos produzidos.

1.3. Apresentação do Trabalho

A apresentação deste trabalho está dividida em seis capítulos, incluindo a presente introdução. O próximo capítulo (capítulo 2) foi dedicado à apresentação de alguns conceitos fundamentais ao entendimento do trabalho. No capítulo 3, apresenta-se uma revisão da literatura incluindo alguns dos importantes artigos publicados por diversos autores, relativos ao assunto do trabalho. Em seguida, no capítulo 4, denominado Procedimento Experimental, estão apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos utilizados no desenvolvimento experimental. O capítulo 5 foi dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos. Por fim, as principais conclusões da pesquisa estão no capítulo 6.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

A natureza e comportamento dos materiais estão basicamente associados aos tipos de átomos envolvidos e aos arranjos dos mesmos. Um material pode ser constituído por um ou mais tipos de elementos químicos. A estrutura dos materiais pode ser estudada de acordo com quatro níveis: o subatômico, atômico, microscópico e macroscópico.

O nível subatômico está relacionado à análise do átomo individual e o comportamento de seu núcleo, e os elétrons de suas camadas periféricas. Existe uma forte relação entre o comportamento do átomo e suas partículas subatômicas e propriedades elétricas, térmicas e magnéticas.

O nível atômico está ligado à análise do comportamento de um átomo em relação a outro átomo, ou seja, a interação entre átomos e ligações entre os mesmos e a formação de moléculas. As ligações interatômicas dependem do comportamento do átomo ao nível subatômico. Em função do tipo e intensidade dessas ligações, um dado material, em uma determinada condição, pode apresentar-se como sólido, líquido ou gasoso.

O nível microscópico relaciona-se à análise do arranjo dos átomos ou suas moléculas no espaço. Um arranjo atômico pode resultar em três tipos estruturais, quais sejam: arranjo cristalino, molecular e amorfo. O arranjo estrutural apresentado por um material influencia diretamente as propriedades e características do mesmo.

O nível macroscópico relaciona-se às características e propriedades dos materiais que estão diretamente ligadas à natureza do comportamento atômico nos três níveis anteriores e à maneira com que o material foi processado [CARAM, 1998].

A sílica (SiO_2) é o exemplo clássico de material que em condições especiais pode exibir o processo de cristalização e formar o quartzo. Por outro lado, se o resfriamento da sílica, a partir do líquido, ocorre em condições normais, a estrutura resultante é a amorfa [CARAM, 1998].

O estudo de nanocompósitos de matriz polimérica envolve vários aspectos importantes de polímeros, compósitos, e de propriedades e processamento de materiais. Esse conjunto de informações é bastante extenso e o objetivo deste capítulo é apresentar conceitos e definições consideradas essenciais para o entendimento deste trabalho. O capítulo inicia com uma apresentação sobre nanotecnologia, seguida de polímeros, destacando a resina epóxi que foi utilizada neste trabalho, e sílica, que foi a nanopartícula adicionada à resina. Em seguida, estão apresentados conceitos e informações de materiais compósitos. Logo após, estão tópicos que tratam de nanocompósitos, produção de nanopartículas e processamento e caracterização

de nanocompósitos. O capítulo conclui com conceitos e informações relacionadas à análise dinâmico mecânica e temperatura de transição vítrea.

2.1 Nanotecnologia

Para grande parte dos pesquisadores, o passo inicial da nanotecnologia foi dado por Richard P. Feynman, prêmio Nobel de física em 1965, numa palestra na Sociedade Americana de Física, proferida em 1959, e intitulada “Há muito espaço lá em baixo”, onde ele estabeleceu as bases do que se tornaria a Nanotecnologia Molecular, 20 anos mais tarde [LEVY, 2000]. Naquela palestra, Feynman dizia “... Não precisamos aceitar os materiais com que a natureza nos provê como os únicos possíveis no universo. ... e a partir deles construir novos materiais que não ocorrem naturalmente ...” [FEYNMAN, 1992].

O objetivo da nanotecnologia molecular, e das pesquisas atualmente em andamento, é chegar a este controle preciso e individual dos átomos.

Eric Drexler, primeiro pesquisador depois de Feynman a ter redescoberto e difundido o conceito da nanotecnologia, no início dos anos 80, escreveu um livro analisando em detalhes as interações atômicas, com o objetivo de fabricar nanomáquinas [LEVY, 2000].

Apesar desse importante evento para o desenvolvimento da nanotecnologia atual, a indústria Romana do século IV a.C. já se utilizou de nanopartículas para a produção de um vidro multicolor, que foi empregado na obtenção do famoso vaso de Licurgo. Com a adição de pó de ouro e prata ao vidro, este assumia uma coloração diversa de acordo com a reflexão da luz em contato com a superfície do vaso. As cores observadas em sua maioria era laranja, vermelho, metálico, lilás e roxo, sendo dependentes do tamanho das nanopartículas de ouro. Na Idade Média, partículas de ouro e prata eram utilizadas para colorir vidros utilizados em janelas de igrejas. As partículas de prata eram utilizadas para fornecer ao vidro coloração amarela, enquanto partículas de ouro eram empregadas para fornecer ao vidro coloração vermelha [CMDMC, 2007].

O desenvolvimento da nanotecnologia foi por muito tempo atrasado por limitações de ordem tecnológica. A resolução dos microscópios ópticos, disponíveis até então, era muito grosseira para a escala nanométrica, o que dificultava as observações que auxiliassem na explicação do comportamento de materiais nanoestruturados. Por volta da década de 1980, os grandes avanços das técnicas relacionadas à microscopia eletrônica criaram as condições tecnológicas necessárias para o desenvolvimento da nanotecnologia [CMDMC, 2007].

Microscópios eletrônicos de transmissão, tunelamento e de força atômica permitiram avanços relativos à manufatura molecular e atômica a ponto de, em 1989, a IBM, manipulando 35 átomos do elemento químico xenônio, conseguir escrever com estes a sua marca em uma placa de níquel [CHAVES, 2002; LEVY, 2000]. Na microscopia de força atômica podem-se observar detalhes topográficos de superfícies, enquanto que através da microscopia de tunelamento é possível movimentar átomos e observar a densidade eletrônica dos mesmos, com vários modos diferentes de obtenção de imagem. O microscópio eletrônico de varredura por tunelamento eletrônico (*scanning tunneling microscope* - STM) foi desenvolvido em 1981, por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, no laboratório da IBM em Zurique. Com essas ferramentas, a nanotecnologia finalmente está encontrando o caminho do seu desenvolvimento, utilizando-se dessas novas ferramentas anteriormente não disponíveis, que permitem visualizar as estruturas nanométricas e até movimentar átomos (Figura 2.1) [CHAVES, 2002].

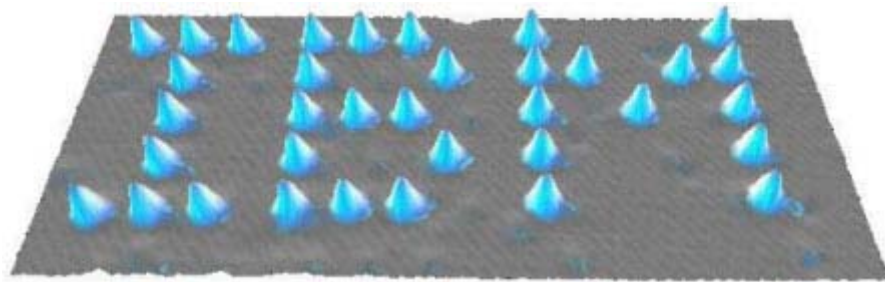


Figura 2.1 35 átomos de xenônio sobre níquel. Realizada com um microscópio de tunelamento, a $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$. [IBM website]

Atualmente, nanomateriais estão sendo projetados para as mais diversas finalidades, como a produção de plásticos que retardam a chama, que não riscam facilmente (para uso em lentes de óculos), mais resistentes e leves. Na área de medicamentos e cosméticos, nanocápsulas que aprisionam fármacos e biomoléculas já estão sendo introduzidas no mercado. A expectativa é que surjam novos produtos no setor eletrônico e eletro-óptico, baseados em filmes finos, arquiteturas moleculares e nanoestruturas capazes de armazenar e processar grandes quantidades de informações. Uma empresa americana anunciou a produção de dispositivos moleculares de memória, com dimensão de um dado de 1 cm^3 , e com capacidade de armazenar 1,8 terabytes, o que equivale a 30 discos rígidos de 60 gigabytes cada [CHAVES, 2002A].

Os materiais nanoestruturados são caracterizados por terem um tamanho de grão (zona cristalina contínua) inferior a 100 nm podendo atingir 1 nm (10^{-9} metros). Devido às

dimensões extremamente reduzidas dos grãos, as propriedades (mecânicas, magnéticas) nestes materiais são significativamente modificadas relativamente às dos materiais convencionais. No âmbito das propriedades mecânicas, foram já obtidos aumentos na resistência mecânica (e na dureza) com fatores de 2 a 4 em alguns sistemas metálicos.

Um dos métodos mais difundidos de preparação de materiais nanoestruturados é a síntese mecânica. A designação “*Mechanical Alloying*” tem sido muito utilizada para designar o processo de síntese mecânica ou de moagem reativa que tem lugar quando pós elementares são processados em moinhos de bolas de alta energia. De fato, em muitas situações o produto obtido é uma mistura de fases imiscíveis, isto é, um compósito [CORREIA, 2005].

Na área de energia, a grande promessa são as microcélulas a combustível, que terão o tamanho de um pequeno dado. Alimentadas por uma cápsula de metanol, conseguem produzir energia suficiente para mover máquinas mantendo, por exemplo, computadores funcionando sem o uso de outra fonte de energia [VOGT, 2006]. Além destes exemplos, a nanotecnologia oferece um grande potencial para o desenvolvimento de materiais e dispositivos como:

- sensores de gases destinados a detectar a presença de gases nocivos em ambientes fechados ou abertos, ou os aromas que caracterizam a qualidade das bebidas e produtos alimentícios ("nariz eletrônico").
- sistemas fotovoltaicos de alta eficiência para a conversão de energia solar.
- novos materiais com uma elevada relação resistência/densidade para aplicações aeroespaciais, biomédicas e automobilísticas.
- embalagens de produtos alimentícios com melhores características de barreira à penetração de gases e capacidade para indicar o estado de conservação.
- cosméticos, em especial para proteção contra a radiação solar.
- revestimentos superficiais com resistência a corrosão, ao risco e ao desgaste.
- ferramentas de corte de altíssima tenacidade e fragilidade reduzida.

Vale salientar os avanços na indústria de autopeças já disponíveis, onde podem ser citados os painéis de instrumentos feitos com nanocompósitos plásticos que não refletem a luz externa. Eles são indicados, especialmente, para os carros conversíveis, sujeitos a muita incidência de luz nos painéis. Os vidros dos automóveis, confeccionados com a ajuda da nanotecnologia, apresentam o chamado ‘efeito lótus’, que faz com que a água escoar com maior facilidade. Esses vidros dispensam o uso de limpadores de pára-brisas. Os vidros dos espelhos retrovisores ganharam efeito fotocromático, que permite ao motorista não ser incomodado pelo reflexo de luzes externas. Lanternas e faróis fabricados com

nanocompósitos plásticos transparentes mudam de cor quando acionados. Os pneus enriquecidos com nanopartículas são mais resistentes e já equipam vários modelos sofisticados. As montadoras agora estudam o lançamento dos pneus ‘inteligentes’, dotados de sensores que alteram a pressão interna de acordo com a condição de rodagem do veículo. Com esses pneus, por exemplo, não seria mais necessário o uso de correntes quando as estradas estiverem cobertas de neve. Outro ponto que no futuro deve ganhar espaço é a utilização de peças autolubrificantes nos motores [SANT’ANNA, 2007].

2.2 Polímeros

O termo “polímero” vem de poli (muitas) e meros (partes) e é utilizado para designar materiais orgânicos de alto peso molecular formados por muitas macromoléculas. Cada uma destas macromoléculas deve possuir uma estrutura interna onde há a repetição de pequenas unidades denominadas meros, que são ligadas através de ligações covalentes [CHARLES, 2003]. Portanto, polímeros são materiais cuja composição é baseada em um conjunto de cadeias poliméricas (macromoléculas) que são formadas pela união de moléculas simples. Esses materiais são geralmente utilizados como matérias-primas para a produção de plásticos, borrachas, fibras, espumas, revestimentos, tintas e adesivos.

Os materiais poliméricos abrangem diversos materiais classificados como naturais (borracha natural, madeira, algodão), os definidos como naturais-modificados (acetato de celulose, nitrato de celulose, acetato butirato de celulose) e aqueles de natureza sintética (polietileno, polipropileno, PVC, epóxi). Os polímeros de maior interesse comercial geralmente apresentam pesos moleculares médios superiores a 10.000 g/mol [CALLISTER, 2002]. Esta classificação, mais óbvia, é baseada na origem do polímero (natural x sintético). Outras classificações são baseadas na estrutura do polímero, no mecanismo da polimerização, nas técnicas de preparação, ou no comportamento térmico [EBEWELE, 2000].

Dentre estas classificação ressaltaremos algumas:

1. Em relação ao tipo de cadeia polimérica:

Polímero de cadeia homogênea - Quando o esqueleto da cadeia é formado apenas por átomos de carbono.

Polímero de cadeia heterogênea - Quando no esqueleto da cadeia existem átomos diferentes de carbono (heteroátomos).

2. Em relação à estrutura final do polímero:

Polímero linear - Quando a macromolécula é um encadeamento linear de átomos.

Polímero tridimensional - Quando a macromolécula se desenvolve em todas as direções, isto é, há ligações entre cadeias adjacentes, através de átomos localizados ao longo da cadeia.

3. Em relação às reações de polimerização:

Polímeros de adição – São formados pela adição de moléculas de um só monômero.

Copolímeros - São formados a partir de dois ou mais monômeros diferentes.

Polímeros de condensação - São formados a partir de monômeros iguais ou diferentes, havendo eliminação de moléculas simples (H_2O , NH_3 etc) [ROCHA, 1999].

O tipo de arranjo da cadeia é muito importante, pois controla as propriedades do material polimérico. Devido à natureza das ligações atômicas envolvidas (ligações intramoleculares covalentes e ligações intermoleculares secundárias), a maioria dos polímeros não conduz eletricidade e calor. Além disso, em função do arranjo atômico, os materiais poliméricos exibem, em geral, baixa densidade e baixa estabilidade térmica. Tal conjunto de características permite que os mesmos sejam freqüentemente utilizados como isolantes elétricos ou térmicos e na confecção de produtos onde o peso reduzido é importante.

Embora os polímeros não apresentem arranjos atômicos semelhantes ao cristalino, alguns podem exibir regiões com grande ordenação atômica (cristalinas) envolvidas por regiões de alta desordem (não-cristalinas). Assim, os polímeros podem ser classificados como amorfos (com arranjo desordenado das moléculas poliméricas) ou semi-cristalinos (arranjos onde existem regiões ordenadas), sendo que, neste caso, a fração dessas regiões ordenadas, em relação ao material todo, caracteriza o grau de cristalinidade do polímero.

Os polímeros podem ainda ser classificados em termoplásticos e termofixos:

Termofixos: Também denominados termorrígidos. As matérias-primas são resinas oligoméricas que, na moldagem de produtos, são curadas e transformadas em polímeros termofixos, não podendo ser mais fundidos por aquecimento. Estruturalmente, os termofixos formam cadeias moleculares contendo muitas ligações químicas primárias entre cadeias diferentes – ligações cruzadas – que são responsáveis pelas propriedades finais. Os termofixos podem ter aplicações como plásticos de engenharia, reforçados ou não com fibras, como é o caso dos poliésteres insaturados e das resinas epóxi.

Termoplásticos: São polímeros capazes de ser repetidamente amolecidos pelo aumento da temperatura e endurecidos por resfriamento. Esta alteração reversível é física e não química. Estruturalmente, os componentes fundamentais dos termoplásticos são polímeros com cadeias lineares ou ramificadas, sem ligações cruzadas, isto é, entre as cadeias poliméricas diferentes só existem ligações intermoleculares secundárias, reversíveis com a

temperatura. Existe um grande número de termoplásticos utilizados nas mais diversas aplicações de engenharia, como polietileno, polipropileno, poli (cloreto de vinila) (PVC), poliestireno, policarbonato, polissulfona, poli (sulfeto de fenileno) e poli-éter-éter-cetona.

Dentre os polímeros termofixos, destacam-se as resinas epóxi que possuem diversas aplicações de engenharia. A palavra epóxi vem do grego "EP"(sobre ou entre) e do inglês "OXI"(oxigênio), o que, literalmente, significa oxigênio entre carbonos. De um modo geral, o termo refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono [SILAEX, 2005].

As resinas epoxídicas, ou simplesmente resinas epóxi, são polímeros caracterizados pela presença de grupos glicidila em sua molécula, além de outros grupos funcionais. Esses polímeros resultam em uma estrutura tridimensional obtida através da reação do grupo glicidila (Figura 2.2), também chamado de grupo epóxi, com um agente reticulante (endurecedor).



Figura 2.2 – Grupo glicidila [RESEPOX, 2006].

Os agentes de epoxidação mais comuns são os ácidos peracético e perfórmico e os óleos vegetais epoxidados. A epiclorigrina (1-cloro-2, 3 - epóxi - propano) é o agente universal portador do grupo epóxi que irá reagir com espécies químicas que têm hidrogênios ativos. O bisfenol A [2, 2 - bis (4'- hidroxifenil) propano] é a espécie química mais comum que contém esses hidrogênios ativos.

A primeira resina epóxi com características similares às das atuais, foi sintetizada na Alemanha em 1933 por Schlack a partir da reação de epiclorigrina com bisfenol A [RESEPOX, 2006]. (Figura 2.3).

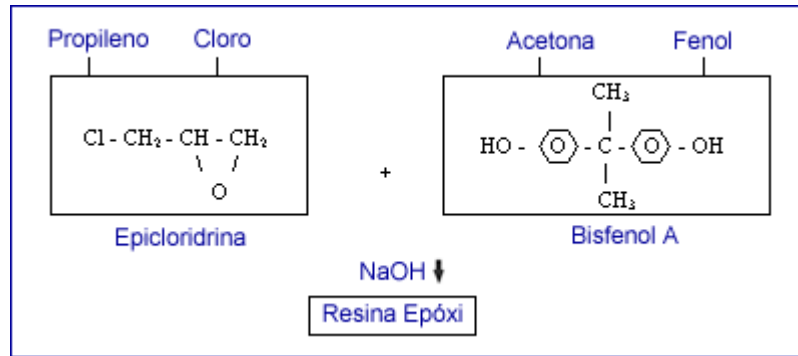


Figura 2.3 – Síntese de resina epóxi [RESEPOX, 2006].

Os agentes de cura ou endurecedores formam um grupo extenso de produtos que, reagindo com as resinas epóxi, propiciam determinadas características, tais como: dureza, resistência a impacto, rapidez na reação, brilho, elasticidade, etc. Ao adicionar-se o endurecedor à resina, ocorre uma reação exotérmica que varia de acordo com o tamanho da peça. Para reduzir a reação exotérmica da massa de resina, podem-se adicionar materiais de enchimento de origem mineral (cargas), possibilitando assim a produção de peças maiores [RESEPOX, 2006]. Após a cura total, a resina com endurecedor formam um produto termofixo.

2.3 Sílica

Sílica é a denominação dada a um grupo de minerais, cuja composição é de dióxido de silício (SiO₂) e que dele fazem parte o quartzo, a tridimita, a cristobalita e a opala. São geralmente sólidos, cristalinos, constituídos de moléculas gigantes, apresentando célula unitária como um tetraedro, que contém no seu centro um átomo de silício e, nos vértices, aparecem átomos de oxigênio [GLOSSARIO, 2005].

Quimicamente, a sílica é o material mais simples à base de silicato. Estruturalmente, ela consiste em uma rede tridimensional que é gerada quando todos os átomos de oxigênio localizados nos vértices de cada tetraedro são compartilhados por tetraedros adjacentes. Dessa forma, o material é eletricamente neutro e todos os átomos possuem estruturas eletrônicas estáveis. Sob essas circunstâncias a razão entre o número de átomos de silício e o de oxigênio é de 1:2, como indicado na fórmula química [CALLISTER, 2002].

Depósitos de sílica são encontrados universalmente e são provenientes de várias eras geológicas. A maioria dos depósitos de sílica que são minerados para obtenção das "areias de sílica" consistem de quartzo livre, quartzitos, e depósitos sedimentares como os arenitos. O

quartzo é um mineral de natureza dura, inerte e insolúvel. Resiste à ação de agentes atmosféricos (intempéries) e é encontrado desde traços até grandes quantidades em várias rochas sedimentares. Ele é o componente principal dos solos, variando de 90 a 95% das frações arenosas e siltosas de um solo. A areia é composta predominantemente de quartzo [BON; SANTOS, 2007].

Comercialmente, a sílica é fonte do elemento silício e é usada em grande quantidade como um constituinte de materiais de construção. A sílica também possui numerosas aplicações especializadas, como cristais piezoelétricos. Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga e componente catalisador. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes ópticos. Sílica é um material básico na indústria de vidro, cerâmicas e refratários e é uma importante matéria-prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbetos de silício e silicones [BON; SANTOS, 2007].

Existem disponíveis no mercado diversos precursores inorgânicos de SiO_2 , como, por exemplo, o tetraetóxi-silano (TEOS- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), que por hidrólise controlada origina partículas inorgânicas de SiO_2 de elevada pureza. Os tetra-alcóxi-silanos são freqüentemente usados pois tendem a formar uma rede tridimensional de sílica altamente ramificada o que, quando utilizados na produção de nanocompósitos, resulta em materiais mais consistentes [ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004].

2.4 Compósitos

Compósitos podem ser definidos como o resultado da combinação de dois ou mais materiais diferentes ou formas diferentes do mesmo material, que permanecem distintos e separados por uma interface [MELO, 2006]. Em geral os compósitos são formados por uma matriz contínua, que envolve uma fase dispersa. O resultado é um material com propriedades que não são obtidas pelos materiais constituintes, separadamente.

A utilização de materiais compósitos tem crescido continuamente ao longo dos anos devido a características como, baixo custo (considerando custos de fabricação e utilização), facilidade de fabricação (evitam-se soldas e operações de usinagem), propriedades mecânicas específicas superiores, propriedades físicas superiores, adequação das propriedades de acordo com as necessidades de projeto e capacidade de fabricação de partes com geometrias complexas. A necessidade de materiais de alto desempenho para a aviação militar, civil, veículos aeroespaciais e foguetes tem alimentado este crescimento. As necessidades de redução de peso, em algumas aplicações, favorecem claramente o uso de compósitos e tem

aumentado cada vez mais o número de componentes em metal substituídos por componentes fabricados em compósitos.

Os compósitos podem ser classificados de acordo com o material da matriz em poliméricos, cerâmicos e metálicos [MELO, 2006].

Na indústria aeronáutica, os compósitos de matriz polimérica foram inicialmente usados em componentes não estruturais de aeronaves e para acabamentos em interiores da cabine, mas vêm a cada ano aumentando e atingindo componentes da estrutura primária. Em 1988, foi lançado o Beech-Starship, o primeiro avião executivo em que a estrutura primária era inteiramente construída em compósitos [SANTOS, 2007]. Ao longo dos últimos anos, verifica-se que os principais fabricantes mundiais de aviões civis vêm substituindo grandes áreas dos aviões por materiais compósitos. Atualmente, as aeronaves possuem vários componentes fabricados em compósitos, muito embora essa utilização seja feita na sua grande maioria em superfícies como “*flaps*”, “*aileron*s” e componentes dos motores. Entretanto, os modelos mais recentes dos dois maiores fabricantes mundiais – Boeing e Airbus – utilizam compósitos em suas estruturas primárias [SANTOS, 2007].

Os compósitos de matriz polimérica (CMP) são os mais utilizados em virtude de suas propriedades à temperatura ambiente, facilidade de fabricação, baixo custo, e por apresentarem melhor resistência química do que os metais. No entanto, em geral possuem limites menores de resistência, módulo de elasticidade e temperatura, se comparados aos metais e cerâmicas e se degradam por luz ultravioleta.

Os compósitos de matriz polimérica utilizados em aplicações estruturais são normalmente reforçados com partículas ou fibras, sendo que estas podem ser orientadas ou distribuídas aleatoriamente. Neste caso, a matriz, tem a função de proteger o reforço e mantê-lo coeso em uma configuração estável, além de transferir os esforços para o reforço. A outra fase (reforço) tem a função principal de resistir aos esforços mecânicos. Esta transferência de esforços da matriz para o reforço ocorre através da área de contato entre as fases, denominada de interface. Portanto, a interface tem papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão é essencial para que se obtenham as propriedades mecânicas desejadas. De uma forma resumida, os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito podem ser classificados em:

- adsorção e molhamento: o molhamento eficiente da carga pelo polímero permite o recobrimento de todas as protuberâncias da fibra;
- interdifusão: ligação entre duas superfícies poliméricas (matriz e fibra) pela difusão de moléculas de uma fase para outra;

- atração eletrostática: ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas;
- ligação química: a forma mais eficiente de adesão entre compósitos;
- adesão mecânica: resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga, que na maior parte dos casos é irregular [GHELLER, 2007].

Os reforços na forma de fibras são mais eficientes para melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros em virtude da elevada razão de aspecto que possuem (razão comprimento/espessura). Assim, as propriedades de um compósito de matriz polimérica reforçado com fibras dependerão fundamentalmente da razão de comprimento/espessura do reforço, da fração volumétrica e propriedades das fases constituintes (matriz e reforço), da orientação do reforço (anisotropia) e da resistência da interface (aderência do reforço na matriz polimérica).

Os compósitos reforçados com partículas, por outro lado, têm uma disponibilidade maior de materiais do que os reforçados com fibras, já que a produção de materiais em forma de partículas é mais simples. Em geral, os materiais podem ser reduzidos a pó por processos, como por exemplo, os vários tipos de moagem. Existem outros tipos de métodos para obtenção de partículas, que são: precipitação em solução, atomização e sol-gel. As propriedades térmicas e mecânicas destes compósitos são diretamente influenciadas pelo tamanho e distribuição de tamanho das partículas e da fração volumétrica das partículas no compósito [NETO; PARDINI, 2006]

Os compósitos podem ser reforçados com partículas grandes e pequenas, no caso de partículas grandes, a fase particulada é mais dura e mais rígida do que a matriz e esta transfere parte da tensão aplicada às partículas. Quando for reforçado com as partículas pequenas, estas dificultam o movimento de defeitos no material, a deformação plástica é restringida e a resistência à tração e a dureza são melhoradas [CHINAGLIA, 2007].

2.5 Nanocompósitos

A nanotecnologia é hoje considerada uma das áreas mais promissoras para o desenvolvimento tecnológico do século vinte e um. Na pesquisa em materiais, uma atividade de pesquisa multidisciplinar que rapidamente emergiu foi o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos os quais podem estender as aplicações dos polímeros com grandes benefícios para vários tipos de indústrias. Nanocompósitos poliméricos são constituídos por polímeros (termoplásticos, termorrígidos e elastômeros) com adição de

pequenas quantidades (normalmente menos de 5% em peso) de partículas de tamanho nanométrico [DENAULT; LABRECQUE, 2004; GACITUA; BALLERINI; ZHANG, 2005].

Os nanocompósitos são uma classe de materiais compósitos em que a fase dispersa tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes atua como matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Neste caso, a interação entre os componentes ocorre em escala nanométrica ou molecular.

Devido à grande área superficial, as nanopartículas podem promover alterações nas propriedades da matriz polimérica, relacionadas com a interação química entre elas e as cadeias poliméricas. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas e mecânicas. Esta nova família de materiais se caracteriza por melhoramento de várias propriedades como módulo de elasticidade e módulo de armazenamento, estabilidade térmica, redução da permeabilidade de gás, e retardação de chama, isto tudo com um baixo percentual de nanopartículas ($\leq 5\%$). Assim, a produção de nanocompósitos de matriz polimérica oferece um potencial para obtenção de materiais com um elevado desempenho combinado com um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade da fase dispersa [ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004].

Conforme a aplicação pretendida, utilizam-se diversos tipos de polímeros e partículas na preparação dos nanocompósitos. Os polímeros mais usados são as poliolefinas, os poliésteres insaturados, as resinas epóxi, as poliamidas e as poliimidas [ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004].

Podem ser usados diversos tipos de partículas que diferem entre si, por exemplo, nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como a resistência térmica, ou reatividade química. Entre as cargas mais comuns utilizadas em nanocompósitos de matriz polimérica, encontram-se os carbonatos, os sulfatos, os alumino-silicatos e os óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO) além de nanopartículas de sílica (SiO_2), que podem conferir maior resistência mecânica ou características retardadoras de chama aos nanocompósitos. [ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004].

Esta fase dispersa de dimensões nanométricas pode ter a forma esférica (sílica, metal, e outras partículas orgânicas e inorgânicas), de fibras (nanofibras e nanotubos), ou laminar (carbono grafitico, silicatos e alumino silicatos laminados e outros materiais laminados).

Devido às suas dimensões nanométricas, as nanopartículas apresentam modificações significativas no aumento da área interfacial e, conseqüentemente, das propriedades do

compósito. Portanto, quando as nanopartículas se dispersam na matriz polimérica, as propriedades destes materiais são altamente afetadas não só pela extensão como também pelas características da interface. Trabalhos anteriores mostraram que, com o decréscimo do tamanho das partículas nos compósitos de epóxy/SiO₂, pode-se obter um aumento significativo da transparência, aumento das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade e resistência mecânica), aumento da resistência à temperatura, diminuição da permeabilidade de gases, diminuição da flamabilidade, e aumento da biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis [ESTEVEZ; TIMMONS; TRINDADE, 2004].

A dispersão de nanopartículas numa matriz polimérica tem uma importância fundamental nas propriedades mecânicas do nanocompósito. As nanopartículas apresentam forte tendência de se aglomerarem e as resinas, em geral, apresentam uma viscosidade que dificulta o processamento. Devido a estas dificuldades, muitos pesquisadores se empenharam em formular métodos de processamento para homogeneizar a dispersão de nanopartículas no polímero [CHAN; WU; LI, 2002; DANIEL, et al. 2003; KANSY; CONSOLATI; DAUWE, 2000; SINGH, et al. 2002; YONG; HAHN, 2004 e ZHENG, Y. et al. 2003;].

As nanopartículas da argila ou suas lâminas têm sido incorporadas em matrizes poliméricas para dar forma a compósitos orgânico/inorgânico, com propriedades superiores. Os compósitos polímero/argila podem ser divididos em quatro categorias, dependendo da concentração da argila, grau de separação e distribuição das lâminas de argila no compósito (Figura 2.4):

Compósito convencional

Em um compósito particulado convencional as partículas da argila existem em seu estado agregado original com nenhuma inserção (intercalação) da matriz do polímero entre as camadas. Neste estado, as partículas produzem um impacto limitado nas propriedades da matriz. (Figura 2.4 a).

Compósito Intercalado e parcialmente esfoliado

As lâminas esfoliadas e os conjuntos intercalados são distribuídos aleatoriamente na matriz. Uma das vantagens do compósito polímero/argila com as lâminas intercaladas ou esfoliadas são seu comportamento termomecânico melhorado (Figura 2.4 b).

[LUO; DANIEL, 2003; PAIVA; MORALES, 2006].

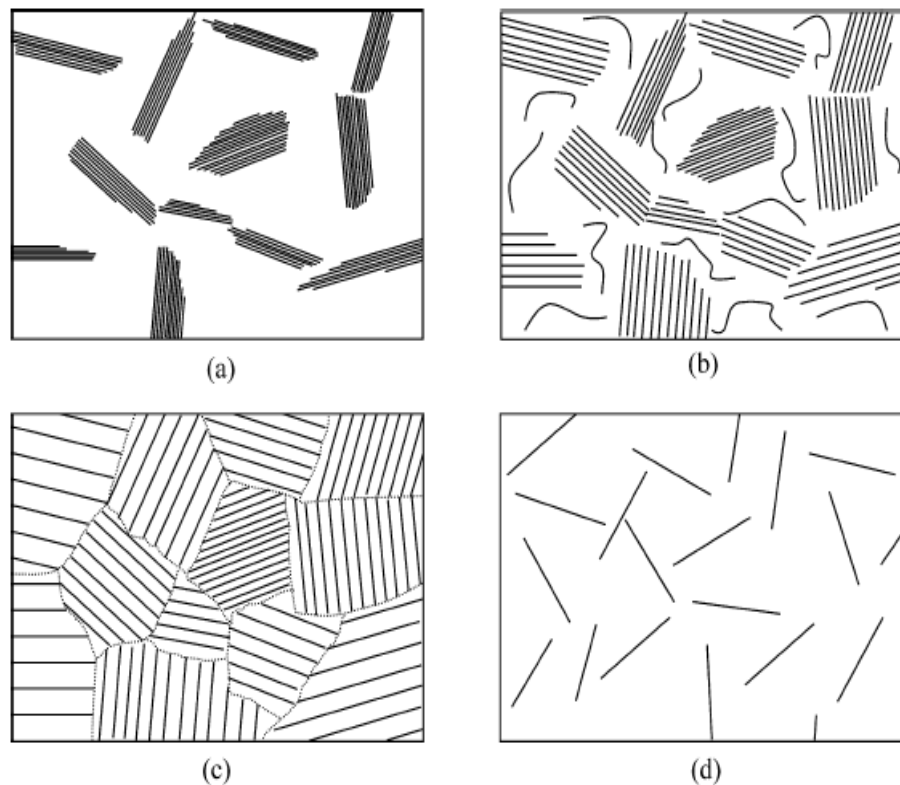


Figura 2.4 Estruturas dos nanocompósitos: a) convencional, b) parcialmente intercalado e esfoliado, c) completamente intercalado e disperso e d) completamente esfoliado e disperso [LUO; DANIEL, 2003].

Compósito intercalado

Nos nanocompósitos intercalados, o polímero é introduzido (intercalado) na estrutura da argila, entre as lâminas de uma forma cristalograficamente regular. As propriedades das partículas se assemelham àquelas da cerâmica original [GIANNELIS, 1996; KOMARNENI, 1992; LUO; DANIEL, 2003; MESSERSMITH; GIANNELIS, 1993 e RUIZ-HITZKY, 1993;]. (Figura 2.4 c).

Compósito Esfoliado

Em um nanocompósito esfoliado as lâminas de argila individuais de 1nm (nanômetro) de espessura são separadas e dispersadas numa matriz polimérica contínua com distâncias médias entre as lâminas dependendo da concentração da argila. Um nanocompósito esfoliado tem propriedades governadas pela matriz. Este tipo de compósito foi desenvolvido pelo grupo da Toyota que sintetizou um nanocompósito nylon/argila [USUKI, et al. 1993]. Geralmente, os nanocompósitos esfoliados exibem propriedades melhores do que os intercalados de mesma concentração de partículas (Figura 2.4 d).

A dispersão uniforme da nanocarga na matriz polimérica produz uma grande interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional. Os nanocompósitos, em geral, apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama, quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais [PAIVA; MORALES, 2006].

2.6 Métodos de preparação de nanopartículas

Existem diversos métodos para a produção de nanopartículas e, em alguns casos, se utiliza mais de um método para a produção de um determinado material. A definição do método de produção de nanopartículas depende das características finais desejadas, como forma, tamanho, distribuição de tamanho, densidade e área superficial.

A preparação de nanopartículas pode ser normalmente realizada por [GACITUA; BALLERINI; ZHANG, 2005]:

Síntese hidrotérmica

As reações hidrotérmicas são geralmente formadas em vasos fechados. Os reagentes são dissolvidos ou suspensos em água e são transferidos para reatores de digestão ácida ou autoclave. Por outro lado, sob condições hidrotérmicas, os reagentes dificultam a dissolução, acarretando em solução e re-precipitação.

Síntese Sol-Gel

A síntese sol-gel é um método alternativo viável que consiste numa rota de preparação de materiais inorgânicos a partir de reações de precursores adequados em solução. Produz pós de ligas nanocristalinas elementares, e compósitos de uma maneira eficiente e com baixo custo. Pós nanocristalinos podem ser produzidos em pressões e temperaturas muito baixas.

Método de polimerização complexa

O método químico úmido utilizando material polimérico como precursor baseado no processo de Pechini é empregado para uma variedade grande de óxidos cerâmicos. O processo oferece várias vantagens para o processamento de pós cerâmicos, tais como controle estequiométrico direto e preciso, mistura uniforme dos multicomponentes numa escala molecular e homogeneidade.

Deposição química de vapor químico

A deposição química em fase vapor pode ser definida como a deposição de um sólido numa superfície aquecida através de uma reação química em fase vapor. É um processo versátil e útil para os processamento de revestimento, pós, fibras e componentes monolíticos.

Síntese por microondas

Atualmente, tem crescido o interesse em aquecimento e sinterização de cerâmicas por microondas. A extensão do campo de aplicação do uso do processamento por microondas vai desde o processamento de alimentos a aplicações médicas e aplicações químicas. As principais áreas de pesquisas em processamento de cerâmicas utilizando microondas incluem a interação dos materiais, a caracterização dielétrica, o projeto do equipamento de microonda, o desenvolvimento de novos materiais, sinterização, união e modelagem.

Moinho de bolas de alta energia

O moinho de bolas tem sido utilizado em várias indústrias para executar a redução do tamanho das partículas. Há algumas vantagens inerentes no processamento de nanomateriais através das técnicas moagem no moinho de bolas de alta energia, tais como, versatilidade, reprodutibilidade entre as escalas laboratorial e industrial, e relação custo-eficiência excelente. Conseqüentemente, as técnicas de moagem com moinho de bolas de alta energia são bem indicados para o processamento de grandes quantidades de nanomateriais [GACITUA; BALLERINI; ZHANG, 2005]. Os moinhos de alta energia (MAE) são caracteristicamente utilizados para a produção de pós e, em alguns casos, de nanopós. As vantagens da utilização de tal equipamento vão desde o tempo reduzido de processamento até a qualidade do produto final.

Existem vários tipos e modelos de moinhos de alta energia que diferem em capacidade, eficiência de moagem, controle de variáveis de processo e dispositivos para resfriamento e/ou aquecimento. Dentre eles destacam-se o moinho Spex, o moinho de bolas planetário, e o moinho attritor [COSTA, 2004].

O moinho Spex possui uma capacidade para moer aproximadamente de 10 a 20 g de pó. Os materiais contidos no vaso de moagem (bolas e material a ser moído) são agitados em três direções mutuamente perpendiculares, a uma velocidade de aproximadamente 1200 rpm, promovendo alta velocidade das bolas (na ordem de 5 m/s) e, conseqüentemente, uma força de impacto das bolas extremamente alta. Este tipo de moinho é um dos mais utilizados, pois se consegue resultados altamente satisfatórios em um tempo bastante reduzido (Figura 2.5).

Existem modelos que possuem dois vasos de moagem, o que permite que sejam abastecidos e moerem, simultaneamente. Alguns dispositivos de resfriamento forçado, quando incorporados ao moinho, permitem o aumento do tempo de moagem. O material do vaso de moagem é de fundamental importância uma vez que, dependendo do material, pode haver contaminação do material a ser moído devido às forças de impacto do processo. Portanto, existem vasos de moagem de vários materiais como carbeto de tungstênio, zircônia, aço inoxidável, nitreto de silício, alumina, ágata e plástico [SURYANARAYANA, 2001].

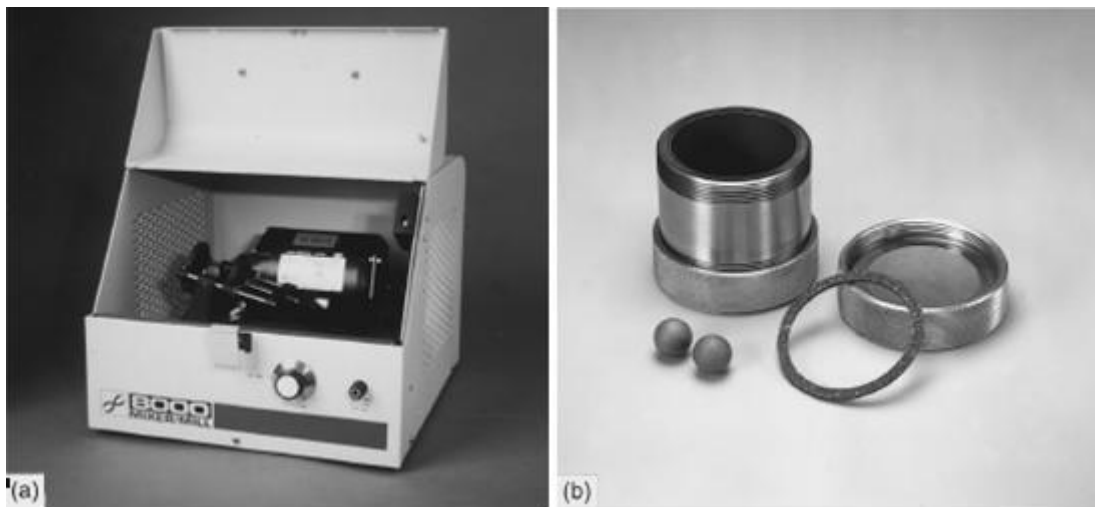


Figura 2.5 moinho spex (a) e vaso com bolas (b) [SURYANARAYANA, 2001].

No moinho de bolas planetário, os recipientes de moagem e o disco suporte giram em sentidos opostos e a força centrípeta atua alternadamente no mesmo sentido e em sentido oposto, produzindo o efeito de fricção e de impacto das bolas contra o material que está sendo moído e as paredes do recipiente. Apresentam maior velocidade linear das bolas, no entanto, a frequência de impacto é muito maior nos moinhos Spex. O moinho de bolas planetário possui uma capacidade para moer aproximadamente 100g de uma só vez (Figura 2. 6) [SURYANARAYANA, 2001].



Figura 2.6. moinho de bolas planetário [SURYANARAYANA, 2001].

Os moinhos do tipo attritor são fabricados com tamanhos e capacidades variadas além de poderem processar uma grande quantidade de material (até 40 kg) de uma só vez. A operação destes moinhos é bastante simples. Os pós a serem moídos são colocados num recipiente estacionário, juntamente com os meios de moagem, e tudo é agitado por meio de um eixo vertical com braços (haste do moinho) que gira em alta velocidade. Esse eixo induz os meios de moagem a exercerem forças cortantes e de impacto sobre o material. (Figura 2.7).

Os recipientes de moagem são normalmente fabricados em aço inoxidável e seu interior é revestido com alumina, carbetto de silício, zircônia ou poliuretano. São utilizados tanto para pesquisas laboratoriais como para trabalho em larga escala [SURYANARAYANA, 2001].

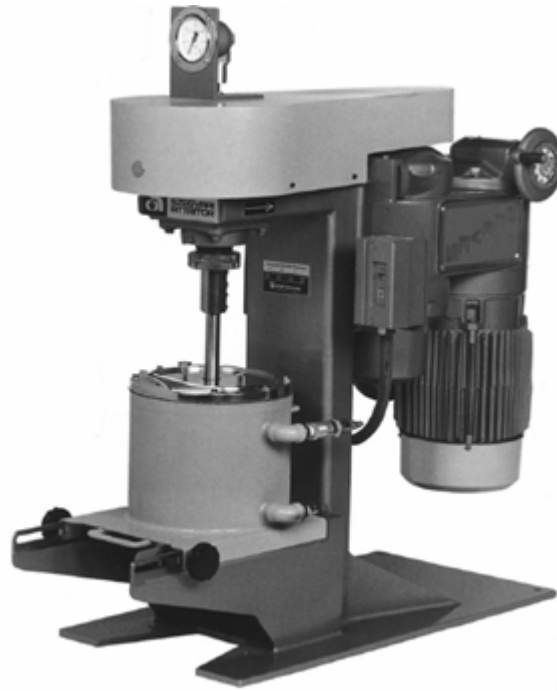


Figura 2.7 Moinho Atritor [SURYANARAYANA, 2001].

2.7 Processamento de nanocompósitos

O processamento de nanocompósitos de matriz polimérica é ainda uma área recente e em desenvolvimento e pode ser realizado por vários métodos, dependendo dos diferentes tipos de nanopartículas.

Os métodos tradicionais de processamento de nanocompósitos usando materiais laminados como reforço, especialmente argilas, podem ser resumidos como [GACITUA; BALLERINI; ZHANG, 2005; KU; et al. 2004; RAY; OKAMOTO, 2003; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2005]:

Esfoliação/adsorção:

Inicialmente, o material é esfoliado em um solvente, no qual o polímero é solúvel. O polímero é adsorvido na superfície de cada lâmina e, depois da evaporação do solvente, as lâminas são novamente empilhadas, ficando o polímero entre elas.(Figura 2.8)

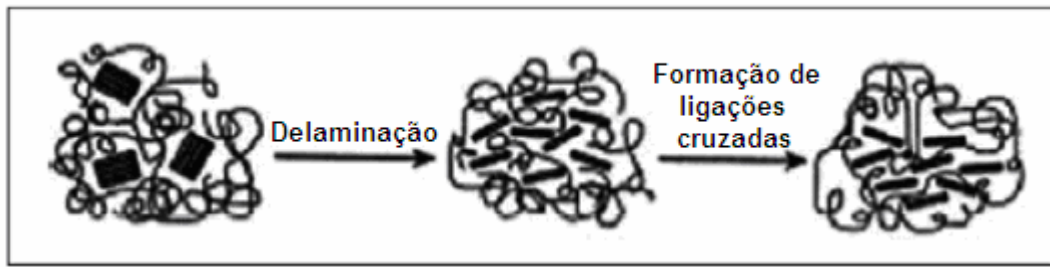


Figura 2.8 Ilustração esquemática da síntese do nanocompósitos [RAY; OKAMOTO, 2003].

Polimerização Intercalativa in situ:

O monômero é polimerizado entre as camadas expandidas do material laminado (ex. argila) (Figura 2.9)

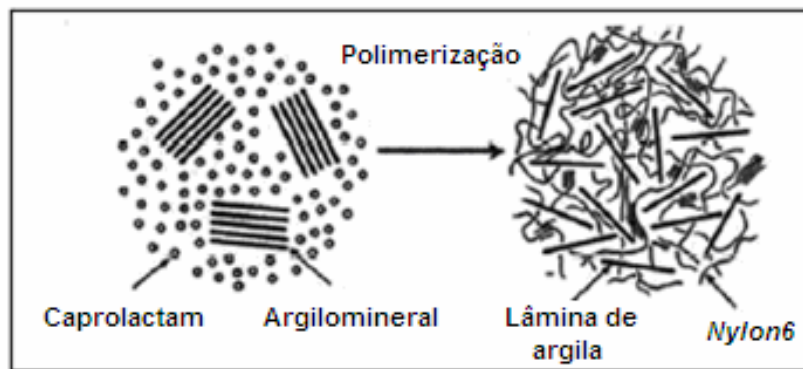


Figura 2.9 Ilustração esquemática para síntese do nanocompósito Nylon 6/argila [RAY; OKAMOTO, 2003].

Intercalação por fusão:

O polímero e o material laminado (ex. argila) são aquecidos acima do ponto amolecimento do polímero. É um método muito usado em processos industriais de preparação de nanocompósitos como, por exemplo, moldagem por injeção.

Intercalação de pré-polímero a partir de solução:

O material laminado (ex. argila) é expandido em um solvente e em seguida misturado com o polímero (ou pré-polímero), que é intercalado entre as lâminas expulsando o solvente.

As nanopartículas de silicatos geralmente necessitam de tratamentos devido a mistura física de um polímero e um silicato não formar um nanocompósito, provocando fases discretas. A interação física pobre entre os componentes orgânicos e inorgânicos resulta em propriedades mecânicas e térmicas inferiores. Ao contrário, interações fortes entre o polímero e as nanopartículas de silicato levam as fases orgânica e inorgânica a uma dispersão em nível nanométrico. Como resultado, os nanocompósitos apresentam propriedades bem melhores do que os compósitos convencionais [BISWAS, 2001 apud GACITUA; BALLERINI; ZHANG, 2005].

No processamento de nanocompósitos, a dispersão das nanopartículas é de fundamental importância para promover ganhos de propriedades mecânicas e físicas [YONG; HAHN, 2005]. Essa dispersão de nanopartículas pode ser obtida através da utilização de equipamentos de moagem. Normalmente, esses equipamentos são utilizados com outros objetivos no processamento de materiais como, por exemplo, a redução do tamanho das partículas, homogeneização, mistura e variação na forma das partículas.

2.8 Técnicas para caracterização dos nanocompósitos

As técnicas experimentais mais usadas para a caracterização dos nanocompósitos incluem Ressonância Magnética Nuclear (NMR) (*Nuclear Magnetic Resonance*) para o comportamento dos materiais (dando uma maior penetração na morfologia, na química da superfície e a uma quantificação muito limitada do nível de esfoliação em nanocompósitos poliméricos), Difração de Raios X (DRX) (devido à facilidade e à disponibilidade), Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) (permite uma compreensão qualitativa da estrutura interna, a distribuição espacial das várias fases, e a visualização direta da estrutura do defeito), Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) (análise da natureza da cristalização que ocorre na matriz e estudos de transições térmicas), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (para detectar grupos funcionais e para compreender a estrutura dos nanocompósitos), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) (resposta de um material a uma excitação dinâmica fornecendo módulo de armazenamento e módulo de perda, e $\tan \delta$) e a Espectroscopia de Ressonância Raman (*Resonance Raman Spectroscopy*) (para estudos estruturais) [ELLIS, 2003 apud GACITUA; BALLERINI; ZHANG, 2005; RAY; OKAMOTO, 2003; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2005]. Além dessas técnicas, o microscópio de força atômica (MFA) é um outro equipamento muito utilizado para caracterizar nanocompósitos [GREENE, et al. 2004], que pode fornecer informações sobre as

propriedades de uma superfície em uma escala do comprimento que seja limitada somente pelas dimensões da ponta do MFA.

2.9 Análise Dinâmico Mecânica

A técnica de Análise Dinâmico Mecânica (DMA) permite o estudo de propriedades termomecânicas dos materiais, através da medição da resposta do material a uma aplicação de deformação. Nos equipamentos de DMA, a força pode ser aplicada senoidalmente, constante ou a uma taxa fixa no tempo. A resposta do material pode ser monitorada como função da temperatura ou tempo. Um DMA permite a determinação de propriedades importantes dos materiais, como temperatura de transição vítrea, além das propriedades viscoelásticas.

No DMA, através da resposta do material a uma onda senoidal, são determinados o módulo de armazenamento (E'), que caracteriza a componente elástica do material e o módulo de perda (E''), que caracteriza o amortecimento do material, que são as componentes real e imaginária, respectivamente, do módulo complexo (E^*) (Equação 2.1) de um material viscoelástico. Essas propriedades estão relacionadas com a habilidade de recuperação da deformação e capacidade de dissipar energia na forma de calor, respectivamente. É importante ressaltar que o módulo de armazenamento é diferente do módulo de elasticidade (Young) medido pela inclinação da curva clássica tensão-deformação. O módulo de armazenamento e o módulo de perda são obtidos com a aplicação de uma onda senoidal, o que permite a sua determinação em uma faixa de temperatura ou frequência [YAO, et al. 2005].

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.1)$$

O coeficiente de amortecimento do material ($\tan \delta$) é dado pela relação entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda (Equação 2.2).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.2)$$

Além dos ensaios com aplicação de carga senoidal, os equipamentos de DMA também permitem a realização de ensaios de fluência, de relaxamento de tensão, e de comportamento tensão-deformação para determinação do módulo de elasticidade e limite de resistência. As

amostras podem ser testadas sob várias formas de carregamento, tais como: tração, compressão, flexão e cisalhamento.

2.10 Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

As transições térmicas que ocorrem em polímeros podem ser descritas pelo volume livre do material, definido pelo espaço livre que as moléculas têm para se movimentar. As variações em volume livre podem ser medidas pelas variações de volume do polímero, pela absorção ou liberação de calor associada com a mudança, pela redução de módulo de armazenamento, pelo aumento do escoamento, ou pela variação do tempo de relaxamento. O volume livre de polímeros está relacionado com propriedades viscoelásticas, penetração por solventes, e propriedades de impacto [MENARD, 1999].

Uma molécula de polímero pode ser vista como uma cadeia principal contendo ou não ramificações que possuem certo grau de movimento. Desta forma, à medida que o volume livre aumenta, aumenta também o grau de mobilidade das cadeias principais ou de segmentos da cadeia principal, ou ainda de grupos de ramificações adjacentes a cadeia principal. Com o aumento de temperatura, o volume livre aumenta, permitindo movimentos de segmentos da cadeia polimérica.

Iniciando-se a uma temperatura inferior (menor que a transição vítrea), o material quando aquecido passa por várias transições térmicas, onde movimentos das ramificações e de pequenos trechos da cadeia principal são permitidos, até que a temperatura de transição vítrea seja atingida, onde grandes trechos da cadeia principal da região amorfa do polímero podem se mover, em relação às outras cadeias poliméricas. O material passa então de um estado vítreo para um estado elastomérico. Como a transição vítrea ocorre somente na fase amorfa, um material 100% cristalino não apresentará transição vítrea. Portanto, a T_g é definida como a temperatura acima da qual o polímero apresenta características elastoméricas e abaixo desta possui comportamento similar ao vidro [MENARD, 1999]. Em temperaturas baixas, as moléculas vibram com menor energia (estado sólido ou estado vítreo). Aumentando a temperatura, as moléculas vibram com mais energia e o material apresenta características elastoméricas (*rubbery*). Com um aumento ainda maior da temperatura, o polímero pode fundir, no caso de um termoplástico, ou se degradar, no caso de um termorrígido.

Devido às mudanças significantes de propriedades físicas e mecânicas que ocorrem na região de transição vítrea, a temperatura de transição vítrea é um parâmetro fundamental de caracterização de materiais. Desta forma, ela pode representar a temperatura máxima de uso

em aplicações onde a resistência e rigidez são importantes, ou a temperatura mínima de uso em aplicações para elastômeros. Em uma análise dinâmico-mecânica, a transição vítrea é caracterizada por uma queda acentuada no módulo de armazenamento acompanhada por um pico na curva de $\tan \delta$ (Figura 2.10).

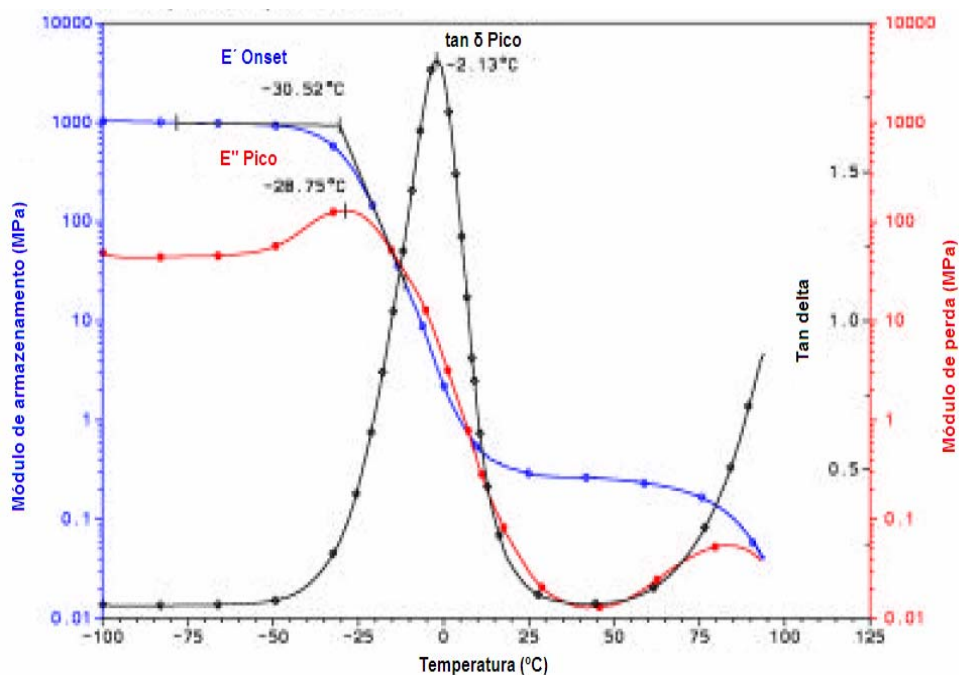
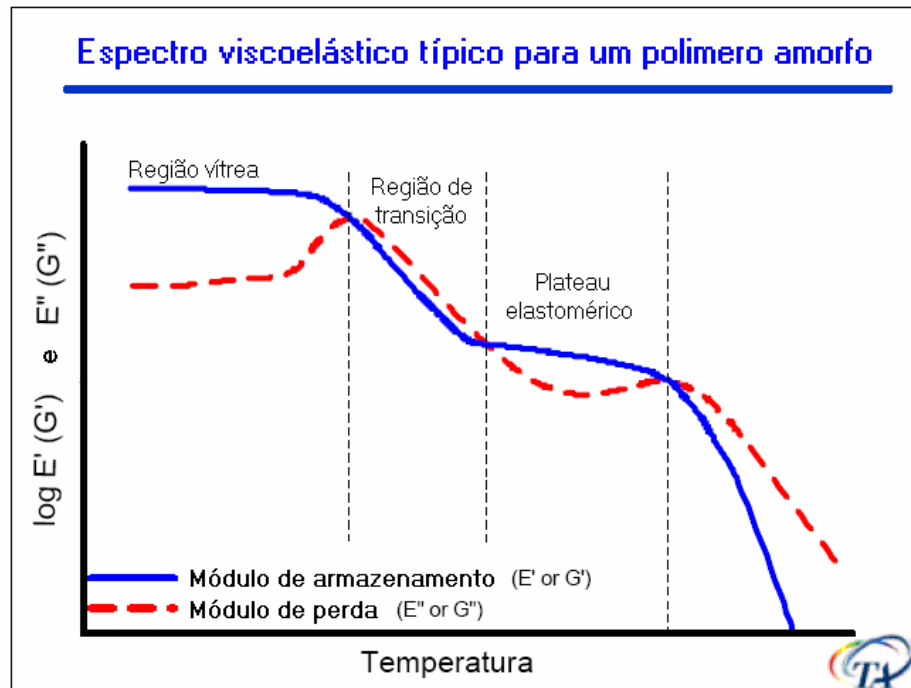


Figura 2.10 – Determinação da Tg de um polímero através de DMA [WADUD, 2006].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica de publicações na área objeto do presente trabalho. A revisão é fundamentada, na grande maioria, em publicações dos últimos dez anos em virtude de se tratar de um assunto bastante novo, além de publicações clássicas na área de materiais e compósitos, sendo na grande maioria periódicos e alguns livros e teses. O capítulo inclui trabalhos que tratam da dispersão do reforço (partículas, fibras, lâminas) na matriz, processamento dos nanocompósitos, e efeitos da adição de nanopartículas nas propriedades dos materiais resultantes.

Um dos principais fatores para o sucesso de um nanocompósito é a dispersão das partículas na matriz polimérica, considerado por muitos pesquisadores como um passo difícil no processamento de um nanocompósito [MA, et al. 2004; MUZNY, et al. 1996; WEI; DAVE; PFEFFER, 2002; ZHENG; WONG, 2003]. Estudos mostraram que a dispersão das nanopartículas em matriz polimérica tem um impacto significativo nas propriedades mecânicas do nanocompósito [ZHENG; WONG, 2003]. As nanopartículas têm uma forte tendência de se aglomerar, razão pelo qual o processo de homogeneização da dispersão das nanopartículas é difícil [CHAN, et al. 2002; ZHENG; WONG, 2003].

No processamento de nanocompósitos, uma das dificuldades principais é a obtenção de uma estrutura com boa dispersão de partículas, evitando assim a formação de aglomerados. A dispersão do reforço na matriz de um nanocompósito polimérico é de fundamental importância para o melhoramento das propriedades. Estudos mostraram que, para uma fração de volume constante, a natureza da interface e a qualidade da dispersão podem não apresentar influência significativa no módulo elástico, no entanto, são essenciais para propriedades como resistência mecânica e tenacidade [SINGH; ZHANG; CHAN, 2002; YONG; HAHN, 2004; YONG; HAHN, 2005; YONG, 2005].

A dispersão está ligada diretamente ao processo de preparação da carga, que pode ser em forma de partículas, fibras ou plaquetas (lâminas). A dispersão de partículas na faixa da grandeza nanométrica torna-se especialmente crítica e difícil em virtude da grande relação área superficial-volume [YONG; HAHN, 2004].

A utilização de surfactantes tem sido adotada por alguns pesquisadores para melhorar a dispersão das partículas, eliminando ou diminuindo aglomerados e bolhas resultantes do processamento [MUZNY, et al. 1996]. Foi utilizado brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTAB) para melhorar a dispersão de partículas, tendo obtido boa dispersão para uma fração

de 2,5% em peso. As partículas utilizadas foi uma argila laponite RD muito usada pelos autores [MOET; AKELAH, 1993; MORVAN, et al. 1994; NEUMANN; SANSON, 1970; AVERY; RAMSAY, 1986]. A laponite é um mineral sintético da argila, que se assemelha ao hectorite natural da argila. Foi usada uma matriz polimérica.

[YONG; HAHN, 2004], utilizando nanopartículas de SiC, constatou, através da Microscopia de Força Atômica (MFA), que a utilização de dispersante melhorou a dispersão das nanopartículas. A resina da matriz usada era Derakane Momentum 411- 350, que é uma resina epóxi éster-vinílica. Foi escolhido como agente de acoplamento, um silano funcionalizado com metacrilato e o dispersante utilizado foi gama-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano (MPS).

Uma investigação utilizando polipropileno (PP) Prolen XM6150K, polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM) OREVAC CA-100 e montmorilonita Cloisite 20A, permitiu obter nanocompósitos de estruturas intercaladas ou parcialmente esfoliadas em função da concentração de argila [PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006]. Os nanocompósitos foram processados em uma extrusora de dupla rosca co-rotante. O maior espaçamento basal (3,77 nm) foi observado para a composição contendo 2,5% de montmorilonita. Com 5,0% de montmorilonita, o pico associado ao plano (001) da argila desapareceu, sugerindo que a argila foi parcialmente esfoliada. As composições contendo 7,5% e 10,0% de montmorilonita apresentaram menores espaçamentos basais e isso mostra que, aumentando-se a concentração de argila, o processo de intercalação ou esfoliação na matriz polimérica torna-se mais difícil sob as condições de processamento empregadas na preparação dos materiais [PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006]. Os valores dos módulos de elasticidade do PP aumentaram ligeiramente nos nanocompósitos em função do aumento da concentração de montmorilonita [PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006].

No trabalho de Yasmin, Abot e Daniel (2003C), foram utilizados dois tipos de argilas: cloisite 30B e nanomer 1.28E. O processamento dos nanocompósitos foi realizado em um moinho de três rolos. Foi verificado, através da análise da microestrutura por Microscopia Eletrônica da Transmissão (MET), que os dois nanocompósitos contendo 5 % de fração de peso de argila apresentaram umas estruturas intercaladas, no entanto, o que continha cloisite 30B dispersou melhor que o nanomer 1.28E. Foi verificado, também, que o nanocompósito reforçado com nanomer 1.28E sempre produz uma estrutura intercalada, enquanto que os nanocompósitos reforçados com cloisite 30B sempre produz uma combinação de estrutura ordenada e intercalada, indiferente da fração de peso de argila. Uma análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos mostrou que, na temperatura de 30 °C, os dois nanocompósitos

apresentaram aumento do módulo de armazenamento com o aumento do reforço. Porém, o nanocompósito cloisite 30B/epóxi consistentemente apresenta um módulo de elasticidade maior em comparação ao nanocompósito nanomer 1.28E/epóxi, para uma mesma quantidade de argila. A diferença das características das duas argilas foi atribuída ao tipo de argila e a modificação de sua superfície. A aparente baixa resistência do nanocompósito em relação ao epóxi puro foi atribuída aos aglomerados de argila, além dos nano e micro vazios na microestrutura.

Yasmin, Abot and Daniel, (2003A) utilizaram, em um outro trabalho, nanomer 1.28E e montmorilonita natural (MMT), modificada com amina quaternária, adicionadas a uma resina epóxi. Um moinho de três rolos foi utilizado para dispersar e esfoliar as nanopartículas de argila na matriz epóxi. A dispersão foi alcançada pelas forças de cisalhamento geradas entre os rolos adjacentes. Os métodos de mistura direta e de solução foram também estudados. No início do processamento, a mistura apresentou uma aparência turva, mas, no final, quando ocorreu a dispersão completa, apresentou uma aparência transparente. O grau da esfoliação foi verificado através da difração de raios X a baixo ângulo (SAXS) e difração de raios X a alto ângulo (WAXD) e confirmado pelo MET.

Os nanocompósitos foram preparados pelos métodos direto, solução e moinho de três rolos, sendo este último o que apresentou maior eficiência quanto à boa intercalação em comparação aos outros dois métodos, levando-se em consideração o tempo e as forças de cisalhamento. As imagens dos nanocompósitos contendo 1% e 10% de fração em massa de argila são apresentadas (Figuras 3.1 e 3.2), respectivamente.

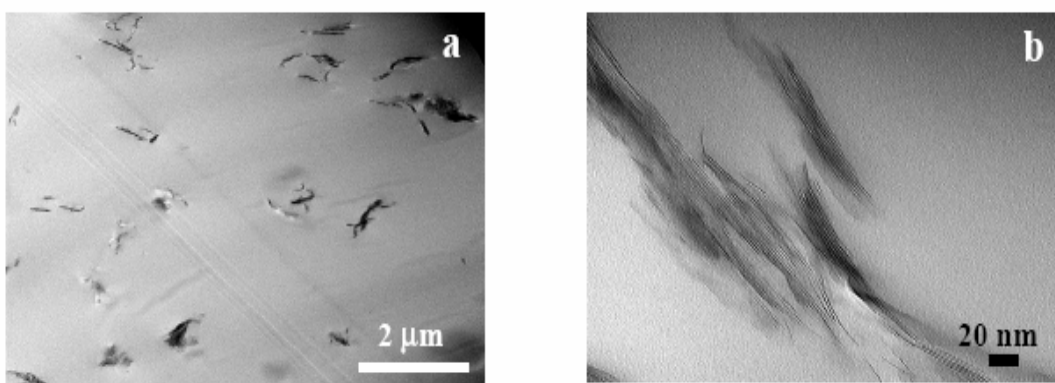


Figura 3.1 – MET do nanocompósito 1% argila (a) magnificação baixa;
(b) magnificação alta [YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003A]

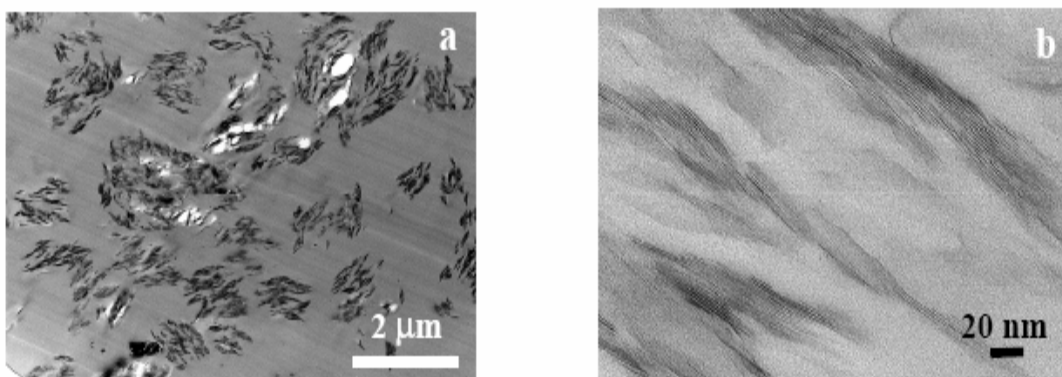


Figura 3.2 – MET do nanocompósito 10% argila (a) magnificação baixa; (b) magnificação alta [YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003A]

As linhas escuras (Figuras 3.1b e 3.2b) são interseções das camadas de silicato com 1 nm de espessura. Uma indicação de que o vácuo não foi eficiente é o aparecimento de nanovazios, (Figura 3.2a).

O processamento de nanoargilas em uma matriz epóxi utilizando um moinho de três rolos produz um material altamente viscoso e esponjoso e quanto maior a fração de massa de argila maior será a viscosidade. A mistura torna-se altamente viscosa com o tempo e impede o vácuo completo. Foi também observado neste trabalho que, acima de 5 % de fração de massa de argila, o vácuo torna-se um problema crítico e os nanocompósitos são produzidos com nano e micro vazios (Figura 3.2a). Uma outra fonte de vazios pode ser o ar preso durante o enchimento do material altamente viscoso no molde.

Comparado aos métodos direto e de solução, o moinho de três rolos, além de ser altamente eficiente em alcançar um alto grau de intercalação/esfoliação dentro de um período de tempo pequeno, pode ser considerado um método ecologicamente correto, uma vez que não utiliza solvente. Verificou-se, também, que um tempo maior de mistura leva a um maior grau de intercalação.

Yasmin, Abot e Daniel (2003B) realizaram uma investigação utilizando uma resina epóxi processada com o endurecedor Aradur 917 e acelerador DY070 na proporção 100:90:1, reforçada com argila cloisite 30B. O efeito da fração de massa da argila na densidade do nanocompósito de argila foi estudado e os resultados mostraram que pode ser considerado insignificante uma vez que a densidade só aumentou em 3 % para 10 % de fração de massa de argila (Figura 3.3).

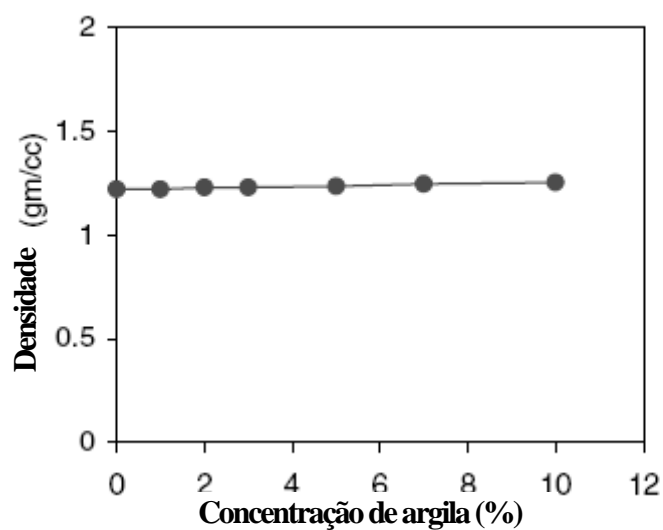


Figura 3.3 – Densidade em função da fração de massa de argila [YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003B].

Nas análises através do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) verificou-se que a superfície fraturada do nanocompósito com 7 % de argila apresenta regiões claras que correspondem a aglomerações de argilas finamente dispersas no material, o que confirma a aglomeração inevitável das plaquetas de argilas neste tipo de nanocompósito (Figura 3.4).

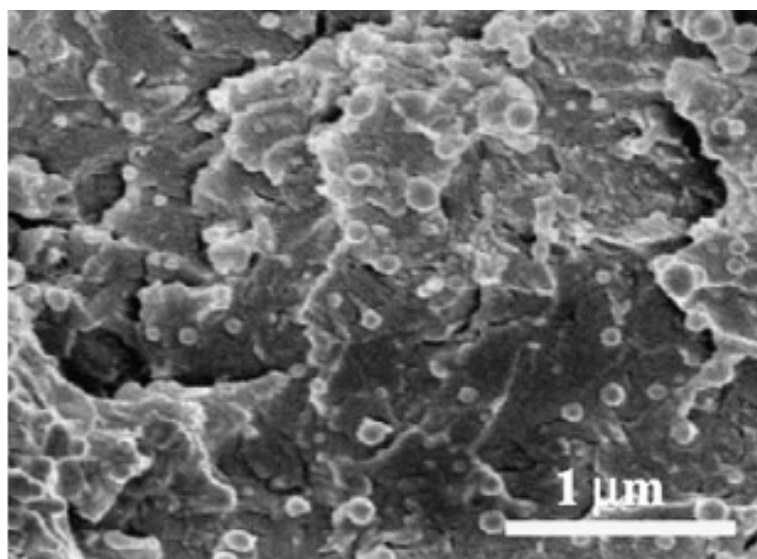


Figura 3.4 MEV de 7% de argila no nanocompósito final [YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003B]

Para uma adição de 10 % de fração de massa de argila, o módulo de elasticidade melhorou em 80%. Entretanto, o decréscimo da taxa de aumento de módulo de elasticidade em altas frações de massa de argila foi atribuído a inevitável agregação de partículas de argila. A aparente redução ou o não-melhoramento na resistência à tração do nanocompósito em relação ao epóxi puro, foi atribuído à formação de aglomerados de partículas e/ou ocorrência ocasional de nano e micro vazios na microestrutura. A maior resistência à tração observada com maior nível de vácuo também confirma a importância do vácuo na redução do número de nano e micro vazios.

Em uma outra pesquisa Yasmin, Luo e Daniel (2006), foram utilizadas três técnicas de processamento de um nanocompósito, além da combinação de duas delas: mistura direta, mistura por ultra-som, mistura por cisalhamento (moinho de três rolos) e a combinação de mistura por ultrassom e mistura por cisalhamento.

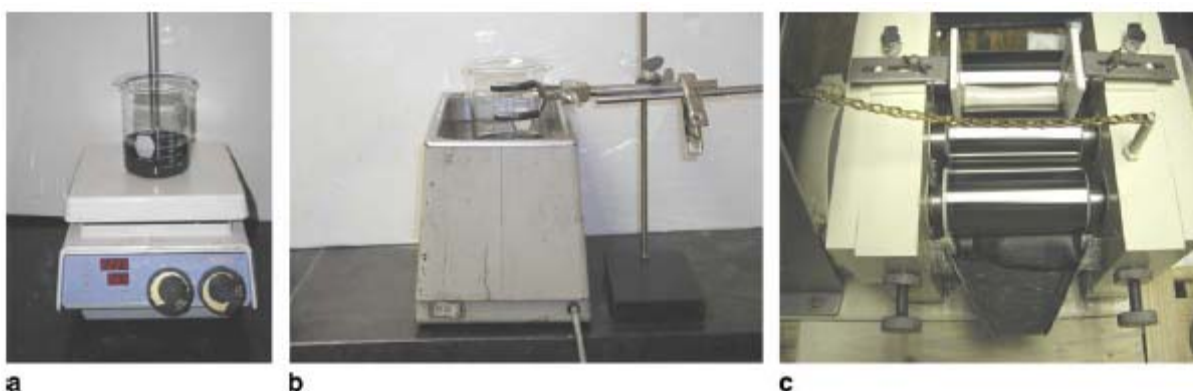


Figura 3.5 Equipamentos usados para o processamento do nanocompósito GE/epóxi
a) mistura direta com placa aquecida b) mistura por ultrassom c) mistura por cisalhamento
(moinho de três rolos) [YASMIN; LUO; DANIEL, 2006].

A investigação realizada encontra-se resumida no fluxograma e micrografias mostradas nas Figuras 3.6 e 3.7.

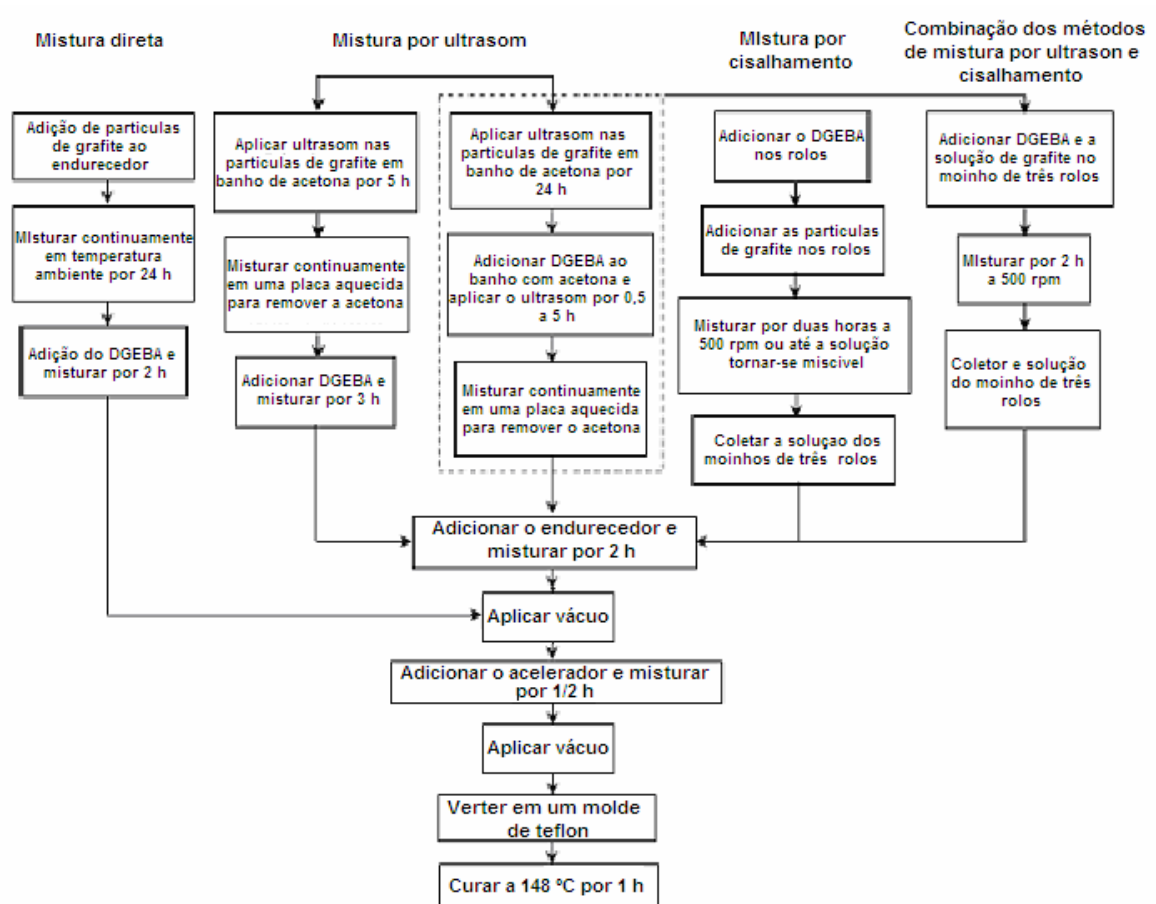


Figura 3.6 Fluxograma das técnicas utilizadas (traduzido) [YASMIN; LUO; DANIEL, 2006].

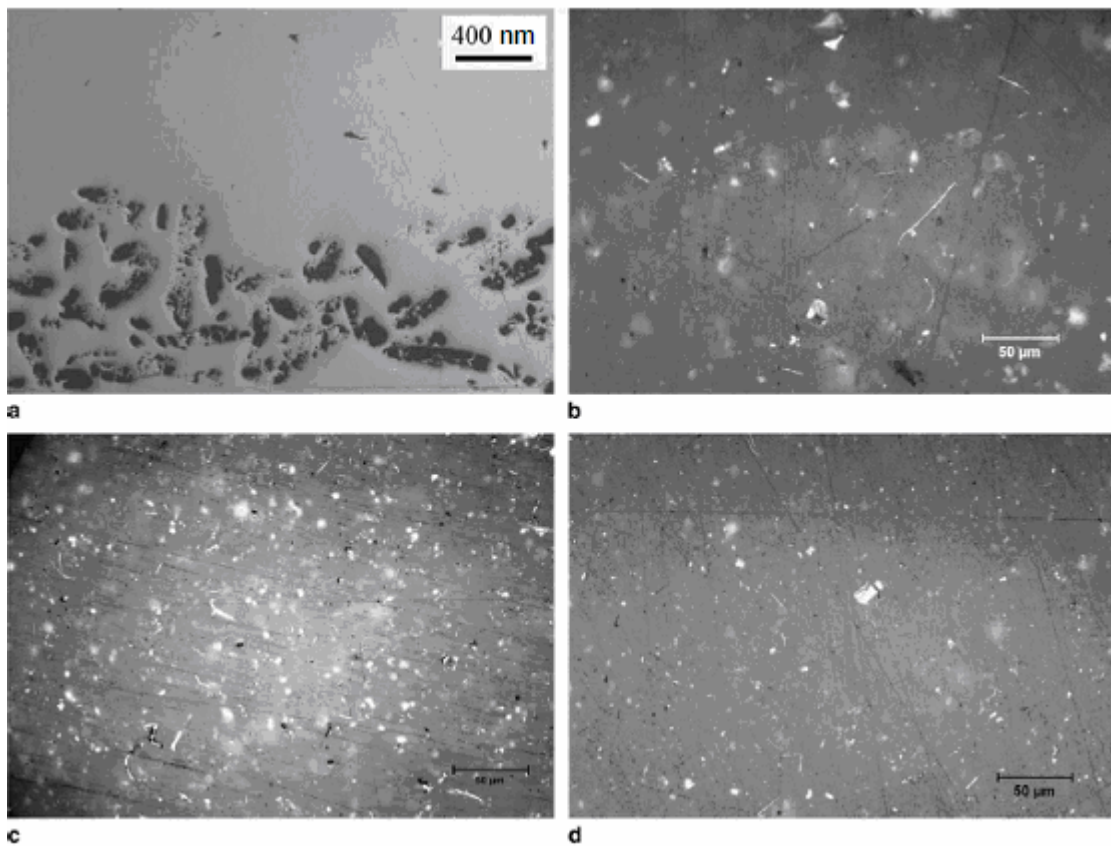


Figura 3.7 Micrografias das seções transversais dos nanocompósitos GE/epóxi com 1 %: a) mistura direta b) mistura por ultrassom c) mistura por cisalhamento d) combinação dos métodos [YASMIN; LUO; DANIEL, 2006].

O processamento dos nanocompósitos em duas etapas (método combinado) apresentou o melhor resultado. Primeiramente, a quebra da grafite em nanolâminas da grafite através da mistura por ultrassom. Em seguida, esfoliação e dispersão uniforme das nanolâminas da grafite na resina epóxi pela mistura por cisalhamento. Foi confirmada, pela fotografia de fratura, que ambos os métodos por cisalhamento e ultrassom produzem *in situ* “nanoplaquetas” da grafite

(Figura 3.8). Pelo contrário, a mistura mecânica quebra a GE em pequenos pedaços através do agitador magnético, mas, não em nanolâminas da grafite.

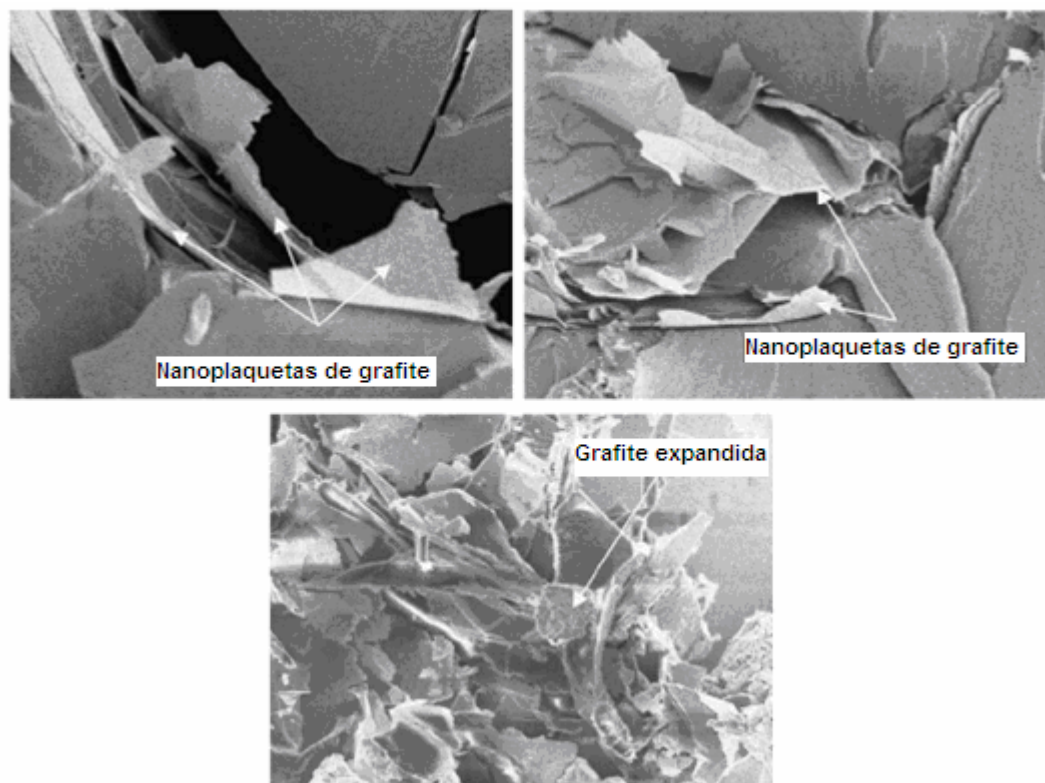


Figura 3.8 - MEV da superfície de fratura dos nanocompósitos GE/epóxi. a) mistura por ultrassom, b) mistura por cisalhamento e c) mistura mecânica.

[YASMIN; LUO; DANIEL, 2006].

Foram estudados nanocompósitos formados por nanolâminas de grafite e resina epóxi. Das técnicas de processamento utilizadas pelos autores, a mistura direta produziu poucos resultados, enquanto que a combinação de mistura por ultrassom e mistura por cisalhamento foi a que apresentou melhores resultados em termos de módulo de elasticidade e resistência à tração. Foi observada, também, a forte influência do tempo de ultrassom nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Enquanto que um tempo grande de ultrassom aumenta a possibilidade de produzir dispersão uniforme e esfoliação das nanolâminas de grafite, na mistura de nanolâminas de grafite e DGEBA degrada as propriedades mecânicas do nanocompósito devido provocar uma polimerização prematura da cadeia polimérica.

Yasmin e Daniel (2004) adicionaram plaquetas de grafite em uma matriz de sistema epóxi consistindo de resina, endurecedor e acelerador de cura. O objetivo do presente trabalho foi determinar as propriedades mecânicas e térmicas do compósito. As micrografias da seção

transversal dos compósitos de plaqueta de grafite/epóxi com 2,5 % e 5 %, (Figuras 3.9 a e b, respectivamente) caracterizam bem a distribuição uniforme sem segregação das plaquetas de grafite, após a cura da resina. De acordo com os autores do trabalho, a adição de plaquetas de grafite tornou o compósito opaco.

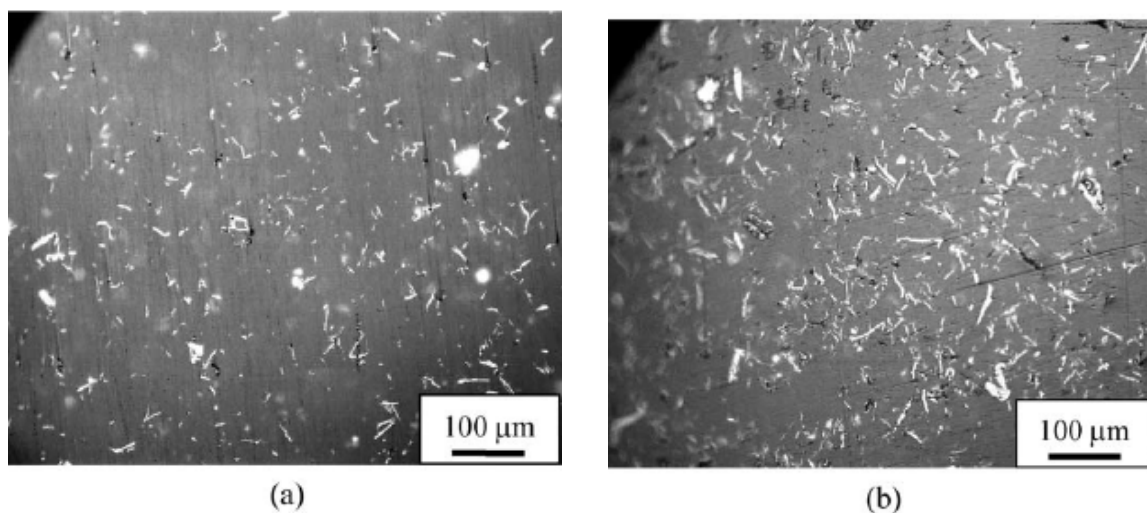


Figura 3.9 Micrografia da seção transversal do compósito de plaqueta de grafite/epóxi a) 2.5% de grafite e b) 5.0% de grafite [YASMIN 2004].

As propriedades mecânicas e viscoelásticas encontradas neste estudo são mostradas na Tabela 3.1 e Figuras 3.10 e 3.11, respectivamente.

O módulo de elasticidade aumentou em 10 % e 25 %, para os compósitos com 2,5 % e 5 % de grafite, respectivamente, em relação ao epóxi puro (Figura 3.10a). Entretanto, não é observado o mesmo comportamento para a resistência à tração. Com 2,5 % de grafite, a resistência à tração aumentou em 21 %, enquanto que para 5% de grafite, o aumento foi de apenas 9%, em relação ao epóxi puro. Agag et al. (2001) também encontraram a mesma tendência, com aumento da resistência a tração para baixos percentuais (1 %) de argila e redução da resistência para percentuais maiores (4 %). O aumento da concentração das plaquetas de grafite resultou em um compósito mais frágil e diminuiu a sua deformação na falha. O aumento do módulo de elasticidade e da resistência mecânica é devido à alta resistência e razão de aspecto do grafite, além da distribuição uniforme e boa aderência interfacial entre a matriz e o reforço. A menor resistência mecânica para concentrações de grafite maiores pode ser atribuída às aglomerações inevitáveis das plaquetas (Figura 3.10b).

Tabela 3.1 - Propriedades mecânicas do epóxi puro e composto de plaqueta de grafite/epóxi [YASMIN; DANIEL, 2004].

Propriedade	Epóxi	Epóxi – 2,5% grafite	Epóxi – 5,0% grafite
Módulo de elasticidade E (GPa)	$3,0 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$3,75 \pm 0,2$
Resistência à tração (MPa)	34 ± 3	$41 \pm 4,6$	37 ± 3
Deformação na tensão limite (%)	$1,24 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,3$
Coefficiente de Poisson, ν	0,34	0,35	0,33

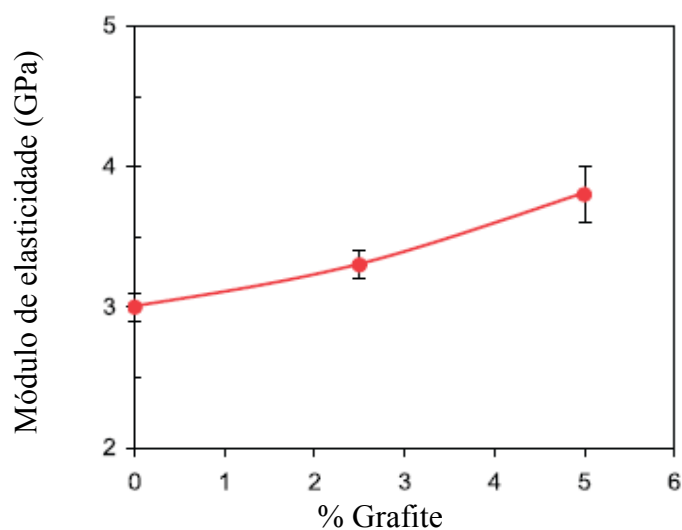


Figura 3.10a - Efeito da concentração de plaquetas de grafite nas propriedades do composto de plaqueta de grafite/epóxi no módulo de elasticidade [YASMIN; DANIEL, 2004].

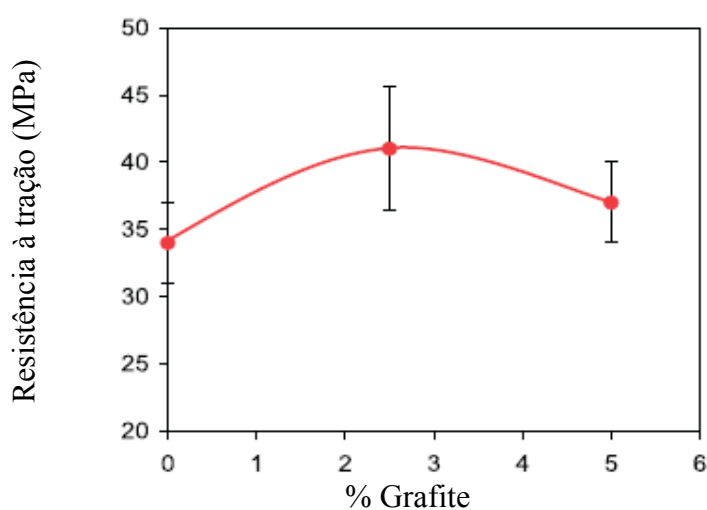


Figura 3.10b - Efeito da concentração de plaquetas de grafite nas propriedades do composto de plaqueta de grafite/epóxi na resistência à tração [YASMIN; DANIEL, 2004].

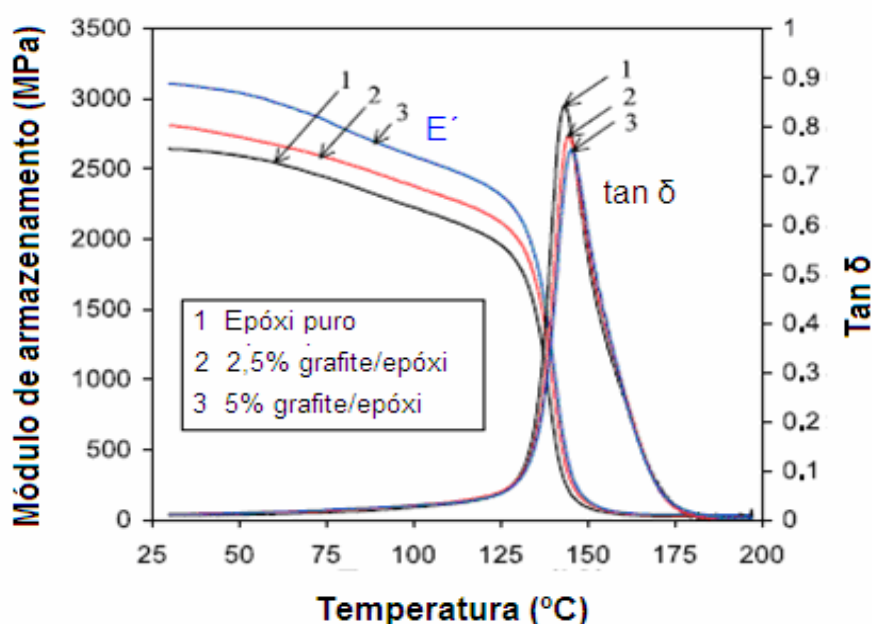


Figura 3.11 Propriedades dinâmico-mecânicas do epóxi puro e seus compósitos [YASMIN; DANIEL, 2004].

As propriedades viscoelásticas de nanocompósitos de plaquetas de grafite/epóxi representaram um aumento no módulo de armazenamento de 8 % e 18 % para 2,5 % e 5 % de grafite, respectivamente, na temperatura de 30,8 °C, quando comparados ao epóxi puro (Figura 3.11). Acima da T_g (região elastomérica), o módulo de armazenamento medido foi maior para maiores concentrações de grafite. Neste estudo, o nanocompósito de plaquetas de grafite/epóxi apresentou consistentemente um alto módulo de armazenamento quando comparado ao epóxi puro, aumentando com o aumento da concentração de partículas de grafite. Através da análise com o equipamento de DMA, foi comprovado o efeito do grafite no comportamento viscoelástico do material.

Ainda no mesmo trabalho, foi demonstrado que a temperatura de transição vítrea do epóxi puro aumenta ligeiramente com a incorporação de plaquetas de grafite. As T_g s foram 143 °C, 145 °C e 146 °C, para frações de peso de grafite de 0 %, 2,5 % e 5 %, respectivamente (Figura 3.11). Estes resultados são mais promissores comparados aos resultados obtidos com nanocompósitos de argila/epóxi onde a T_g decresce com o aumento da porcentagem de argila. Este fato é comum tanto em trabalhos anteriores destes pesquisadores, como também em outros [BECKER; VARLEY; SIMON, 2002].

Em geral, o aumento na T_g é atribuído à boa aderência entre o polímero e as nanopartículas, de modo que as partículas de tamanho nanométrico restringem o movimento dos segmentos de cadeia entre as ligações cruzadas, sob carregamento [BECKER; VARLEY;

SIMON, 2002; AGAG; KOGA; TAKEICHI, 2001]. O tratamento do grafite natural com ácido gera oxigênio, modificando o grupo funcional, o que facilita ambas as interações físicas e químicas entre o grafite e o polímero [ZHENG; WONG, 2003]. As condições de cura e o grau de dispersão das partículas são fatores importantes que afetam a Tg. O grau de dispersão das partículas inclui tamanho, homogeneidade, orientação e espaçamento entre as partículas, enquanto que as condições de cura incluem velocidade de cura e grau das ligações cruzadas.

No estudo de Yasmin, Luo e Daniel (2004) foram fabricados nanocompósitos de matriz epóxi reforçada com grafite expandida (em concentrações de 1 a 2 %). A grafite expandida (GE) foi obtida aplicando-se um choque térmico nas partículas intercaladas em um forno a 600 °C. O compósito de GE apresentou um módulo de elasticidade mais elevado do que o epóxi puro. O comportamento mecânico dos nanocompósitos foi investigado em função da concentração de partículas e da técnica do processamento. Os nanocompósitos preparados no moinho de rolos apresentaram uma esfoliação e dispersão melhor da grafite expandida, e como consequência, o maior aumento de módulo sobre as outras técnicas de processamento. Este estudo comparou as melhorias nas propriedades do produto final com as que encontraram em outros trabalhos de sua autoria, como também de outros pesquisadores utilizando nanoargilas, já citados no presente trabalho. Por outro lado, vários estudos mostraram a propriedade multifuncional da melhoria da grafite expandida como reforço de nanocompósitos poliméricos [CHEN et al. 2003; CHEN et al. 2004; SHENG; WONG, 2003; WANG; PAN, 2004; ZHENG; WONG, 2002]. Entretanto, não há muitos estudos na fabricação dos nanocompósitos poliméricos reforçados com grafite e o grau de melhoramento nas propriedades físicas, mecânicas e termomecânicas.

Foram usadas várias técnicas de processamento do nanocompósito de grafite expandida, como indicado abaixo [YASMIN; LUO; DANIEL, 2004]:

Mistura mecânica. A grafite expandida foi adicionada primeiramente ao endurecedor, devido a sua viscosidade baixa, e o sistema é agitado continuamente usando um agitador magnético em temperatura ambiente durante um dia. A Éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) foi adicionada e agitada por duas horas sobre uma placa aquecida a 60 °C. Foi adicionado o acelerador à mistura em temperatura ambiente e agitado por meia hora. A mistura ficou em agitação lenta sob vácuo durante a noite, em seguida, foi vertida em um molde de teflon. O molde foi colocado em uma prensa a 148 °C e curado em uma hora. Os corpos de prova tinham 165 mm de comprimento e 2,5 mm de espessura, com um comprimento de 50 mm e largura de 13 mm.

Mistura por ultrassom A grafite expandida foi inicialmente banhada com ultrassom em acetona por 5-24 h e agitada em uma placa aquecida, usando um agitador magnético, até que toda a acetona fosse evaporada. Tal técnica produz nanolâminas da grafite (Figura 3.12). Em seguida, as nanolâminas da grafite foram adicionadas a DGEBA e agitadas por 3 horas. Depois, foi adicionado o endurecedor e agitado por mais duas horas. Finalmente, o acelerador foi adicionado e a mistura foi colocada no vácuo durante a noite. A mistura foi moldada e curada como descrito para a mistura mecânica. Em uma outra tentativa, a DGEBA foi adicionada ao banho de acetona de nanolâminas da grafite e colocada no ultrassom por 0,5-6 horas para se observar o efeito de mistura por ultrassom. A mistura foi aquecida e agitada em uma placa aquecida (aproximadamente em 60 °C), até que toda a acetona evaporasse, e seguiu-se processando como discutido acima.

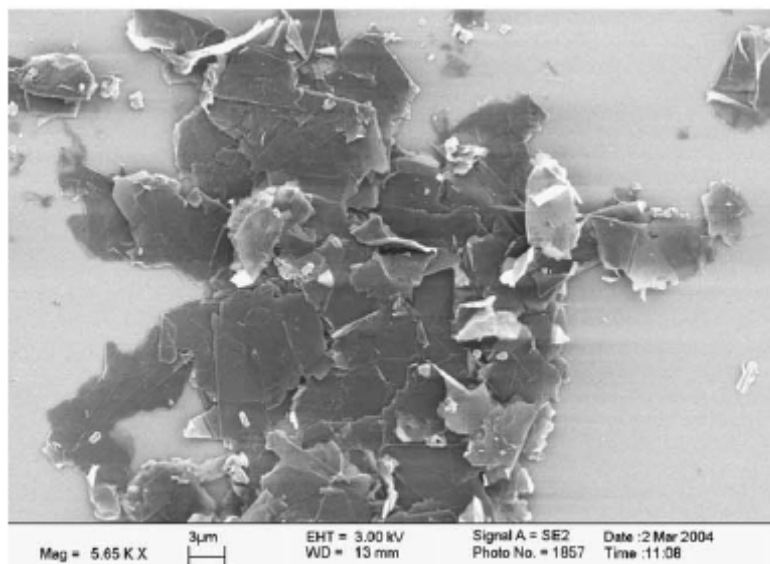


Figura 3.12 – MEV de uma amostra de grafite pelo método do ultrassom [YASMIN; LUO; DANIEL, 2004].

Mistura por cisalhamento. No começo, a mistura tornou-se muito viscosa e imiscível. Entretanto, com a continuação da mistura foi produzida uma solução homogênea, brilhante, miscível e menos viscosa. Nanocompósitos com concentrações de 1-2 % de grafite expandida foram processados por este método.

Método combinado. Foram combinados os dois métodos anteriores. Neste método combinado, uma mistura de DGEBA e de nanoplaquetas de grafite foi processada primeiramente por ultrassom, seguida por cisalhamento. Este processo combina os benefícios de ambos os processos.

A variação do módulo de elasticidade com diferentes técnicas de processamento para o nanocompósito com 1 % de grafite/epóxi, é representada na Figura 3.13.

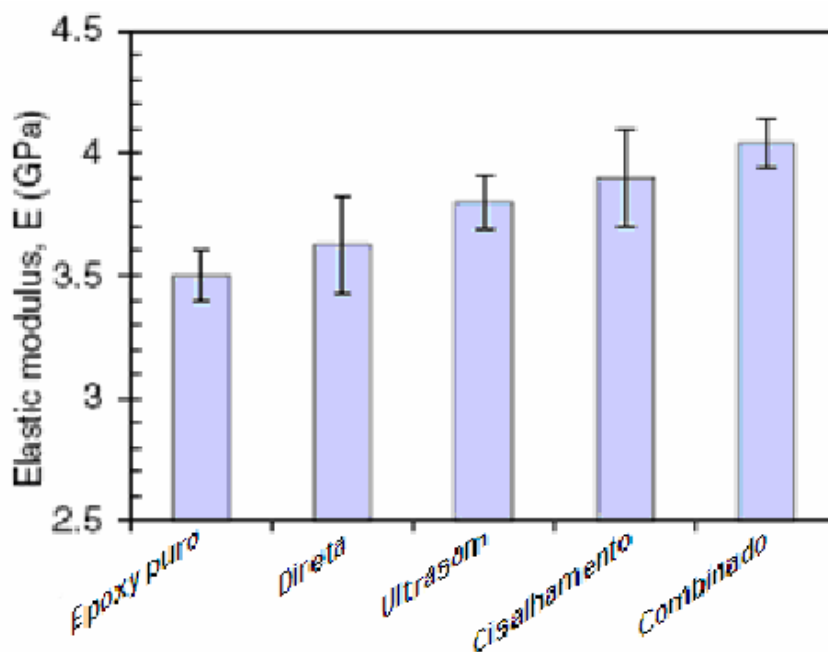


Figura 3.13 - Variação do módulo de elasticidade do nanocompósito GE/epóxi com 1% de carga para diferentes técnicas de processamento [YASMIN; LUO; DANIEL, 2004].

O módulo de elasticidade do epóxi puro é 3.5 GPa. O método da mistura mecânica fornece somente 4% de melhoria do módulo de elasticidade devido à adição de 1% da grafite expandida, visto que o método do ultrassom, cisalhamento e o combinado apresentaram melhoria de 7, 14 e 15%, respectivamente, sobre o epóxi puro. Isto pode ser correlacionado ao processamento dos nanocompósitos em duas etapas. Primeiramente, na mistura por ultrassom há a mudança da grafite expandida em nanoplaquetas de grafite. Depois, a mistura por cisalhamento causa esfoliação e uma dispersão uniforme das nanoplaquetas da grafite na resina epóxi (Figura 3.8) Por outro lado, na mistura mecânica há a quebra da grafite expandida em partes menores no agitador magnético, mas não em nanoplaquetas da grafite. Em consequência, as partículas da grafite instalam-se no fundo do corpo de prova durante a fusão melhor do que está sendo dispersa uniformemente na matriz (Figura 3.8).

A variação do módulo de elasticidade com concentração de grafite para nanocompósitos processados pelos métodos do ultrassom e cisalhamento, mostra que, em ambos os casos, o módulo dos nanocompósitos aumenta continuamente com o aumento da concentração de grafite. Entretanto, os nanocompósitos processados por cisalhamento fornecem um módulo mais elevado comparado ao processado pelo método do ultrassom. Um

aumento no módulo de 14 e 26 % é observado para 1 e 2 % de grafite expandida, respectivamente, pelo método do cisalhamento. Isto pode ser atribuído às forças externas de cisalhamento do próprio processo que separa e esfolia a grafite expandida em nanoplaquetas da grafite, seguido pela dispersão uniforme na resina. Entretanto, na mistura por ultrassom, as nanoplaquetas da grafite são adicionadas a DGEBA e dispersas num agitador magnético, que pode limitar a dispersão da grafite no nível nanométrico (Figura 3.14).

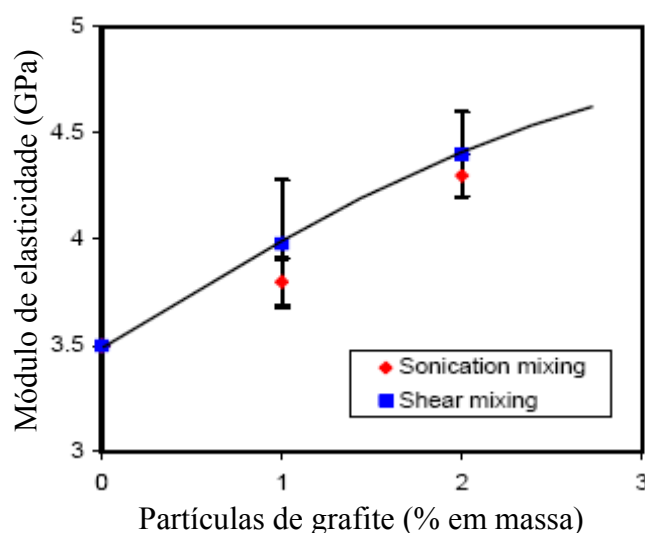


Figura 3.14 - Variação do módulo de elasticidade com a fração de massa de grafite no nanocompósito processado por ultrassom e cisalhamento [YASMIN; LUO; DANIEL, 2004].

Yasmin et al (2006), em um outro estudo, analisaram o comportamento mecânico e térmico do nanocompósito argila/epóxi variando as concentrações de 1 a 10%, em peso, de nanopartículas de argila montmorilonita (MMT), em um sistema de resina epóxi com três componentes: éter diglicidila de bisfenol A (DGEBA), anidrido metil tetrahidroftálico como endurecedor e 1-metil-imidazola como acelerador de cura. O processamento do nanocompósito foi realizado em um moinho de três rolos (Figura 3.5 c). Testes para análises de propriedades foram realizados em uma máquina de teste servo-hidráulica e em um equipamento de DMA.

Os componentes, do sistema epóxi, foram misturados numa proporção de 100:90:1 respectivamente. Utilizaram-se as mesmas argilas de alguns trabalhos anteriores, dos mesmos autores, ou seja, Nanomer 1.28E e cloisite 30B. Ambas as argilas foram tratadas, o Nanomer 1.28E foi modificado com octadecyl trimethyl ammonium (ODTMA), e o Cloisite 30B foi modificado com methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium (MT₂EtOH).

Esses intercalantes modificam a superfície da argila, que passa de hidrofílica para hidrofóbica, tornando-as, desse modo, compatíveis com a resina epóxi.

No processamento realizado, a resina é colocada no moinho e, em seguida, as partículas são adicionadas, nas devidas proporções, causando um escurecimento na mistura, que logo em seguida torna-se transparente. A dispersão das partículas foi realizada em duas etapas, sendo a primeira devido às forças de cisalhamento externas entre os rolos adjacentes e a segunda através da combinação do cisalhamento e o processo de difusão, facilitando a separação e penetração do polímero entre as plaquetas de argila para formar as estruturas intercaladas e esfoliadas. Em seguida, o endurecedor é adicionado e o material é misturado novamente, a uma temperatura de 60 °C, numa placa quente, por uma hora, sendo em seguida colocado no vácuo. Após a aplicação de vácuo por algumas horas, a mistura foi vertida em um molde de alumínio e colocada em um forno, a 148 °C, por uma hora, para a cura.

A morfologia dos nanocompósitos, obtidas através de MET, contendo 1 % de Nanomer 1.28E e Cloisite 30B, são mostradas na Figuras 3.15 a e b, respectivamente. O Cloisite 30B/epóxi apresenta claramente uma dispersão mais homogênea das nanopartículas comparado ao Nanomer 1.28E/epóxi, e apresenta também uma estrutura esfoliada com a presença ocasional de intercalados (Figura 3.15 b). Nanomer 1.28E/epóxi com 1 %, em alta magnificação (Figura 3.16), apresenta linhas escuras que representam as plaquetas de argila de 1 nm de espessura e uma distância média entre elas em torno de 3,3 nm. Este nanocompósito apresenta uma estrutura intercalada. Yasmin (2003), no estudo com raios X, mostrou que Nanomer 1.28E/epóxi apresenta uma estrutura intercalada com um espaçamento médio de 3,6 nm e, em outro estudo (2003a), o Cloisite30B/epóxi apresenta uma estrutura esfoliada com um espaçamento de 8 nm.

Destaca-se que mesmo para uma percentagem maior que 1 % de Nanomer 1.28E em um sistema epóxi, o nanocompósito ainda apresenta uma estrutura intercalada, enquanto que, o Cloisite 30B/epóxi apresenta uma combinação de estrutura esfoliada e intercalada desordenada. Este fato foi confirmado no trabalho de Yasmin (2003b) através de MET e raios X. Entretanto, estas observações indicam que o tratamento para modificação da superfície da montmorilonita é mais efetivo com o modificador orgânico tipo MT2EtOH do que com o ODTMA para o sistema de resina usado no presente trabalho. O autor sugere que o grau de intercalação/esfoliação depende do tipo de argila e/ou tratamento modificador de superfície correspondente.

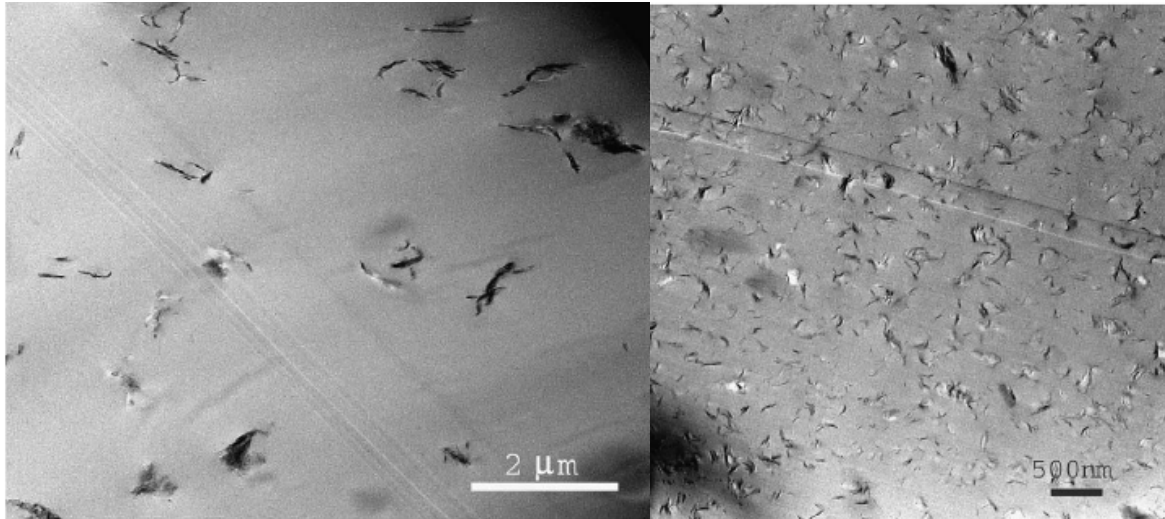


Figura 3.15 - Imagens do MET do nanocompósito: (a) 1 % Nanomer 1.28E/epóxi; (b) 1 % Cloisite 30B/epóxi [YASMIN et al 2006].

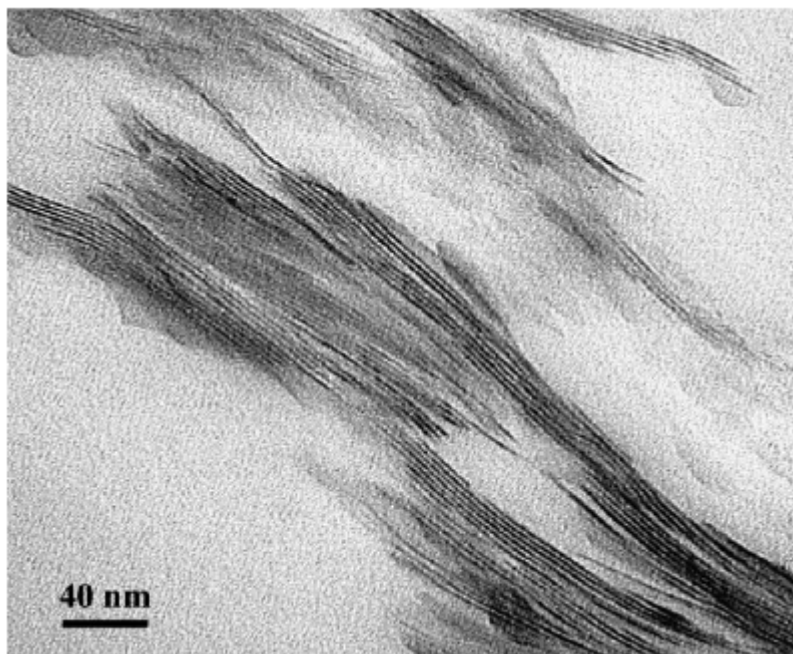


Figura 3.16 - Imagens do MET de 1 % Nanomer 1.28E/ Epóxi com alta magnificação [YASMIN et al 2006].

A variação no módulo de elasticidade em função da percentagem de argila (Figura 3.19) indica que o módulo de elasticidade dos nanocompósitos Nanomer 1.28E/epóxi e Cloisite 30B/epóxi aumenta com o aumento do percentual de argila. Ambos Nanomer 1.28E/epóxi e Cloisite 30B/epóxi nanocompósitos apresentam valores similares até 2 % de

argila. No entanto, para maiores percentuais de argila, o Cloisite 30B/epóxi apresenta um aumento maior no módulo do que o Nanomer 1.28E/epóxi. Em ambos os casos, a taxa de crescimento do módulo decresce e estabiliza em altas percentagens de argila.

O aumento mais acentuado do módulo de elasticidade no Cloisite30B/epóxi, comparado ao Nanomer 1.28E/epóxi, foi atribuído a melhor dispersão e intercalação/esfoliação das nanopartículas. Em geral, a melhoria no módulo elástico é atribuída à boa dispersão das partículas de argila de dimensões nanométricas e a boa adesão interfacial entre a matriz epóxi e as partículas, de modo que a mobilidade das cadeias do polímero é restringida sob carregamento [WEI; DAVE; PFEFFER, 2002].

O decréscimo da taxa de aumento do módulo elástico para maiores quantidades de argila pode ser atribuído às inevitáveis aglomerações, que são confirmadas através das micrografias do MEV [YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003A; YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003 B; LIU; WU, 2001] (Figura 3.17). Observa-se que o Nanomer 1.28E/epóxi apresenta uma fratura com textura mais rugosa que o Cloisite 30B/epóxi (Figura 3.18).

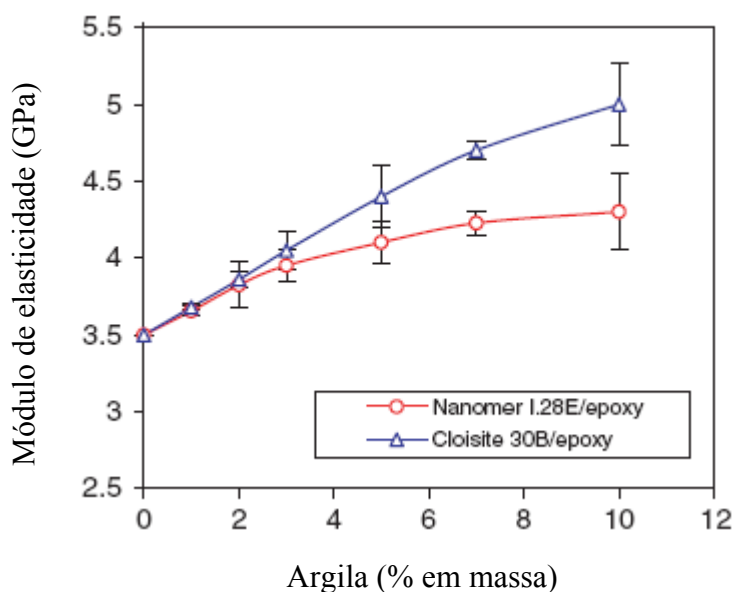


Figura 3.17 - Efeito da percentagem de argila no módulo de elasticidade dos nanocompósitos Nanomer 1.28E/epóxi e Cloisite 30B/epóxi [YASMIN et al 2006].

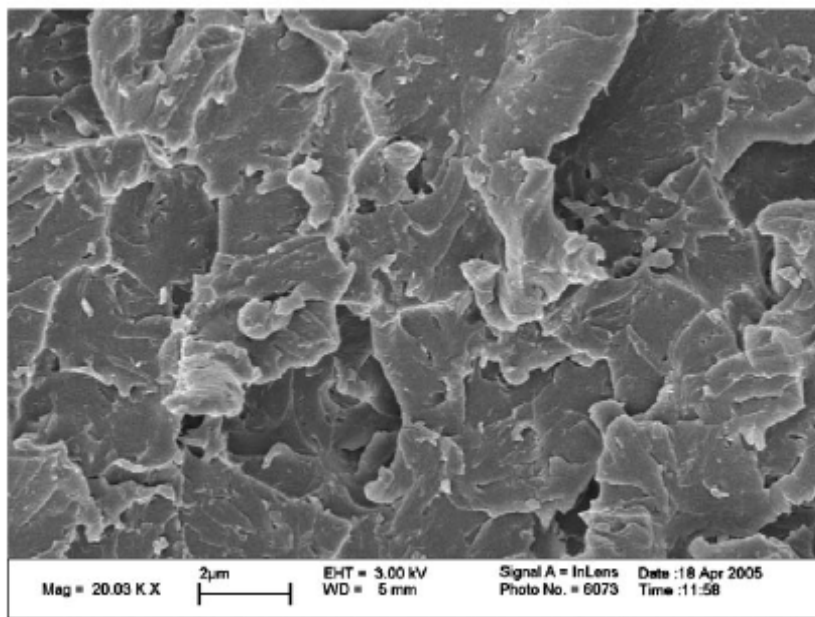
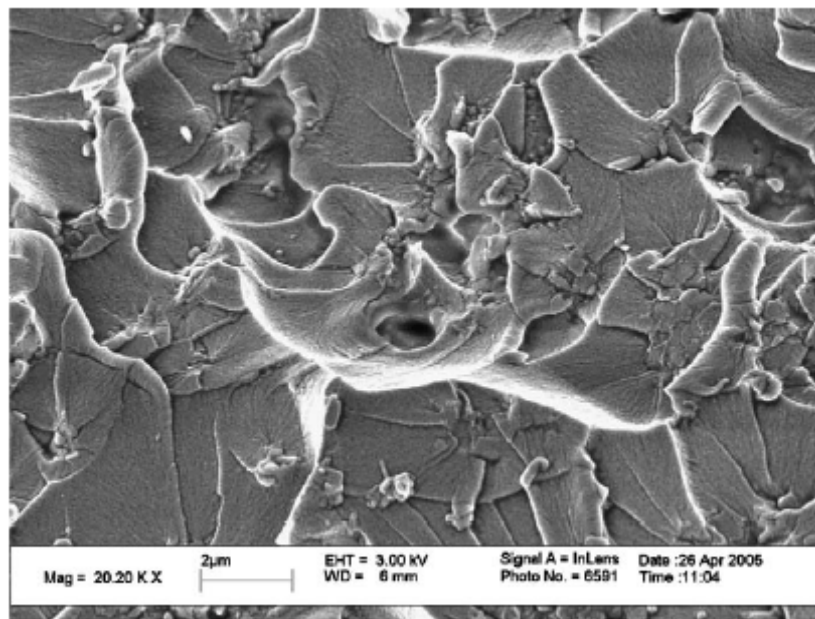


Figura 3.18 - MEV dos nanocompósitos com 1 % de argila: (a) Nanomer 1.28E/epóxi; (b) Cloisite 30B/epóxi [YASMIN et al 2006]

Foi também analisado no trabalho de Yasmin et al. (2006) a variação do módulo de armazenamento com a temperatura para os nanocompósitos Nanomer 1.28E/epóxi e Cloisite 30B/epóxi, (Figuras 13.19 a e b). Ambos os nanocompósitos apresentam aumento no módulo de armazenamento com o aumento no percentual de argila. Com o aumento da temperatura, ambos os nanocompósitos apresentaram uma queda gradual no módulo de armazenamento abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g). Para qualquer percentual de argila, o Cloisite

30B/epóxi apresentou sempre um módulo de armazenamento maior que o Nanomer 1.28E/epóxi, para a faixa de temperatura estudada no trabalho. Por conseguinte, a melhor morfologia de dispersão/esfoliação do nanocompósito Cloisite 30B/epóxi resulta em um maior módulo de armazenamento, comparado à estrutura intercalada no Nanomer 1.28E/epóxi.

Na Figura 3.20 é apresentado o efeito do percentual de argila na temperatura de transição vítrea (T_g) dos nanocompósitos. Os nanocompósitos com ambos os tipos de partículas apresentam um decréscimo da T_g com o aumento do percentual de argila. Entretanto, o Cloisite 30B/epóxi apresenta uma T_g menor do que o Nanomer 1.28E/epóxi, para quantidades de argila acima de 3%. Este resultado foi conflitante com os resultados de outros trabalhos que estudaram adição de argila nanométrica em resinas poliméricas. Uma das razões que motivam a adição de partículas nanométricas de argila numa matriz polimérica é o aumento da T_g . Agag et al. (2001) reportou altos valores de T_g para nanocompósitos de poliamida-argila com altos percentuais de argila. Isto foi atribuído, principalmente, a boa adesão entre o polímero e as partículas, de modo que as partículas de tamanho nanométrico podem restringir o movimento dos segmentos das cadeias poliméricas.

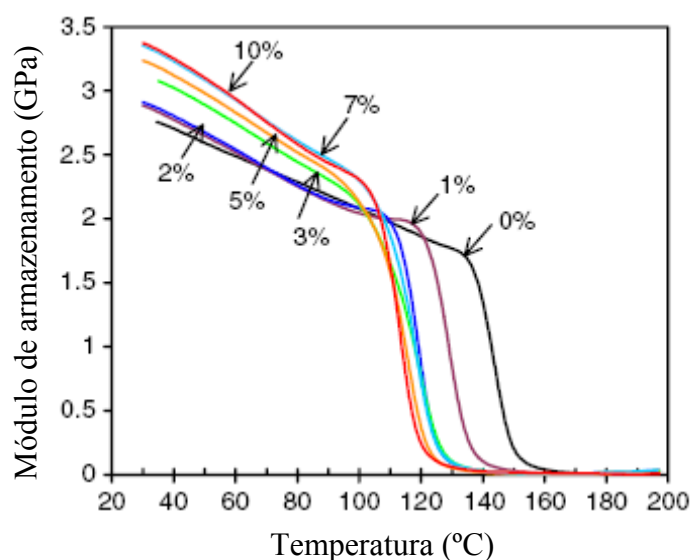


Figura 3.19a - Variação do módulo de armazenamento com a temperatura para o Nanomer 1.28E/epóxi [YASMIN et al 2006].

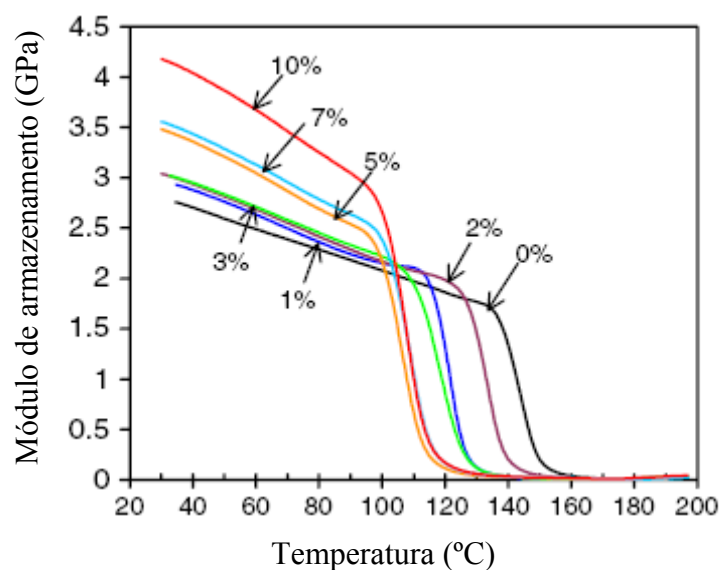


Figura 3.19 b - Variação do módulo de armazenamento com a temperatura para o Cloisite 30B/epóxi [YASMIN et al 2006].

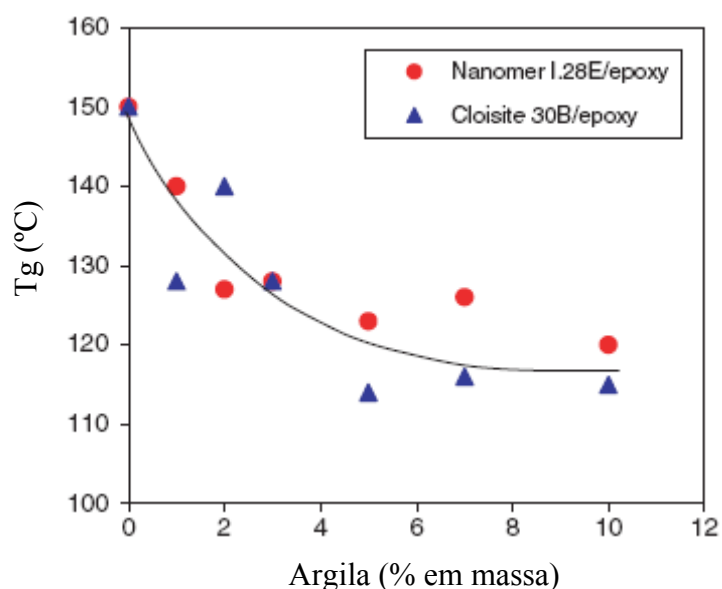


Figura 3.20 - Efeito da porcentagem de argila na Tg [YASMIN et al 2006].

Na pesquisa de Abot (2003), foi realizada uma caracterização detalhada das propriedades mecânicas do nanocompósito argila/epóxi na região vítrea em temperatura ambiente. Os materiais selecionados foram Nanomer 1.28E e Cloisite 30B e uma resina epóxi. Os nanocompósitos com 2 a 20 % em peso de argila foram processados pelo método de mistura mecânica.

Do ponto de vista estrutural, existem dois tipos de nanocompósitos, um intercalado onde o polímero é inserido entre as camadas de silicato formando uma multicamada bem ordenada e uma esfoliada, onde as camadas de silicato se separam em plaquetas que se orientam aleatoriamente [LU et al. 2001 apud ABOT; YASMIN; DANIEL, 2003].

Foi empregado no processamento do nanocompósito um método direto com um agente de cura para dispersar as partículas na matriz epóxi [MESSERSMITH; GIANNELIS, 1994]. Misturaram-se as partículas de argila com o endurecedor por 15 horas adicionando-se, em seguida, a resina epóxi, misturando-a com o acelerador por uma hora. Esta mistura foi realizada em um agitador magnético sobre uma placa quente a 50 °C. O material misturado resultante foi colocado sob vácuo até que nenhuma bolha fosse observada e curada, então, em um molde de Teflon a 150 °C, por uma hora. As quantidades de argila adicionadas ao epóxi foram 1, 2, 5, 10, 15 e 20 %, em peso. O movimento dos polímeros nas inter-camadas é responsável pela cinética da intercalação e a difusão eficaz do polímero confinado dentro das plaquetas é o fator governante [MANIAS, et al. 2000].

A caracterização do nanocompósitos foi realizada através do MET e difração de raios X, que evidenciaram o aumento da distância entre as placas. O SAXS foi empregado para monitorar a mudança do afastamento basal (d - afastamento) e a intercalação das partículas. O WAXD foi usado para determinar o afastamento basal de Cloisite puro. O MEV foi usado para determinar a presença de aglomerações da argila nos nanocompósitos.

O comportamento tensão x deformação para os nanocompósitos Nanomer/epóxi e Cloisite/epóxi sob uma tensão uniaxial, é apresentado na Figura 3.21. O epóxi puro apresentou um comportamento linear até 0,7 % da tensão máxima. Todos os nanocompósitos tiveram comportamento semelhante ao epóxi puro. Os módulos de elasticidade dos nanocompósitos aumentam continuamente com a concentração de argila e esta taxa de variação aumenta também com a concentração de argila. As partículas de Cloisite produzem nanocompósitos com módulo mais elevado do que as partículas de Nanomer, mas, esta diferença cai consideravelmente com o aumento da concentração de argila.

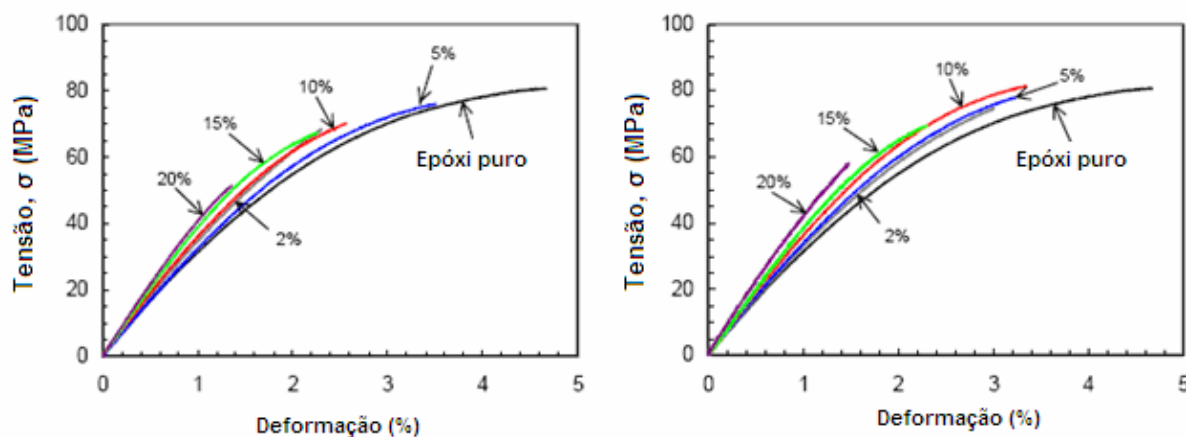


Figura 3.21 - Comportamento tensão-deformação dos nanocompósitos sob tensão uniaxial: a) Nanomer/epóxi; b) Cloisite/epóxi [ABOT; YASMIN; DANIEL, 2003].

A resistência mecânica dos nanocompósitos diminui com a concentração de argila. Os nanocompósitos com 2% de argila não seguiram a tendência e apresentaram o módulo de elasticidade maior e menor ductilidade do que os nanocompósitos com 5% de argila. [Yasmin et al. 2003C] relataram aumentos mais significativos dos módulos de elasticidade para baixas concentrações de argila dos nanocompósitos preparados em um moinho de rolos.

O comportamento termoviscoelástico de todos os nanocompósitos é caracterizado por um aumento do módulo de armazenamento na região vítrea em relação ao epóxi puro e por uma diminuição de T_g , ambos para a concentração crescente da argila (Figura 3.22). O módulo de armazenamento em temperatura ambiente varia com a concentração de argila similarmente ao módulo elástico. Apesar de não ser confirmado experimentalmente, a redução na T_g pode ser atribuída a um rompimento das ligações transversais que fazem o polímero mais flexível em temperaturas mais elevadas.

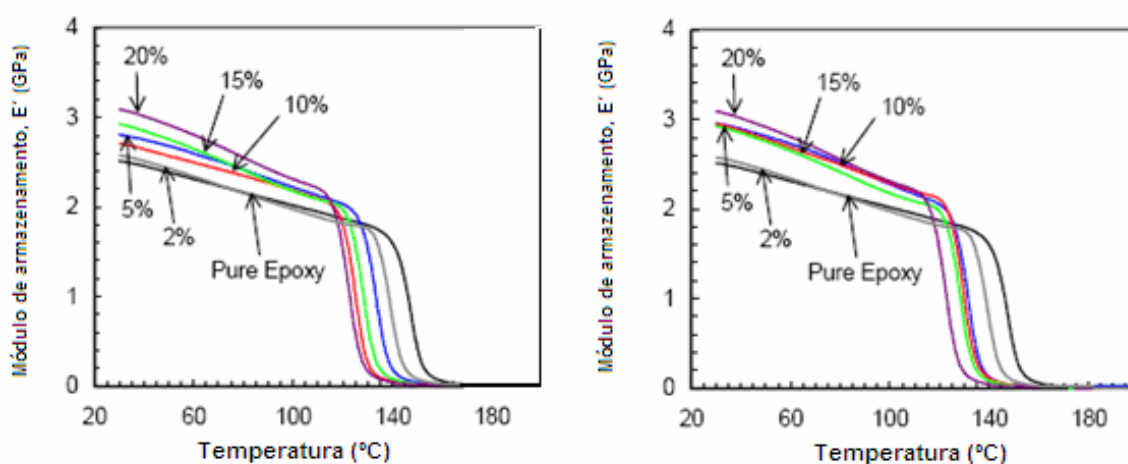


Figura 3.22 - Comportamento módulo de armazenamento-temperatura dos nanocompósitos: a) Nanomer/epóxi; b) Cloisite/epóxi [ABOT; YASMIN; DANIEL, 2003].

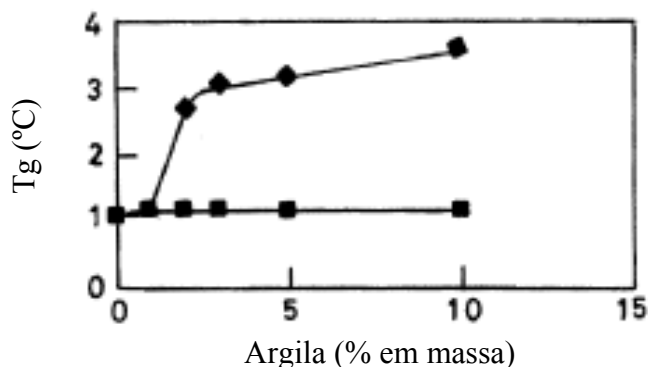
A pesquisa de Velmurugan e Mohan (2004) trata do processamento do nanocompósito epóxi-argila em temperatura ambiente utilizando um misturador mecânico elétrico de alto cisalhamento. Foi utilizada uma resina epóxi (araldite LY 556) e um agente de cura à base de amina. Duas argilas foram estudadas: a argila Garamite – 1958, uma argila modificada com um sal quartenário de amônio e uma argila não-modificada (Na⁺-bentonita).

As variações do módulo de elasticidade dos nanocompósitos, com a concentração de argila orgânica e não-modificada, estão apresentadas na Figura 3.23. Para a argila Garamite – 1958 observou-se que o módulo do nanocompósito aumenta continuamente com o aumento da concentração de argila. No entanto, para o compósito epóxi/argila não-modificada, não existe aumento significativo no módulo de elasticidade, o que indica que a distribuição da argila em nível molecular é ausente e não contribui para a resistência molecular. A orientação das plaquetas de argila e as cadeias do polímero podem contribuir para efeito de reforço dependendo da orientação do carregamento, porém, a diminuição da taxa do aumento do módulo de elasticidade com a alta concentração de argila é causada pelo acréscimo de aglomerados não-esfoliados.

De acordo com os resultados experimentais, os nanocompósitos apresentaram uma resistência mecânica menor, para todas as concentrações de argila, quando comparados com o epóxi puro. Este mesmo resultado foi encontrado por Yasmin; Abot e Daniel (2003A). Os referidos pesquisadores sugerem mais investigações da técnica de processamento para o completo entendimento desta redução da resistência do nanocompósito.

Foi relatada uma grande dificuldade no processamento do nanocompósito quando a concentração de argila era maior que 5%, devido à alta viscosidade, o que tornava a aplicação

de vácuo ineficiente, resultando no aparecimento de vazios que causam falhas prematuras no nanocompósito, sob carregamento, para deformações relativamente baixas [VELMURUGAN; MOHAN, 2004].



Legenda

■ epóxi/argila

◇ epóxi/argila orgânica

Figura 3.23 - Efeito da concentração de argila no módulo de elasticidade [VELMURUGAN; MOHAN, 2004].

Ainda no mesmo trabalho, as análises termogravimétricas (TGA), indicaram que a estabilidade térmica dos nanocompósitos com a argila modificada é maior do que para compósitos com argila não modificada. A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) indicou que o módulo de armazenamento para nanocompósitos de argila orgânica aumentou em torno de 1,8 vezes, se comparados ao epóxi puro. Os testes de tração indicaram que o módulo do epóxi reforçado com argila orgânica melhorou em três vezes, comparado com o epóxi puro. Mas, com a argila não modificada, não se verificou muita melhoria. No geral, o grau de dispersão de nanoargilas na matriz polimérica é de fundamental importância na melhoria das propriedades do nanocompósito.

Alguns pesquisadores têm utilizado a análise dinâmico-mecânica para estudar o efeito da adição de nanoargilas nas propriedades mecânicas do polímero epóxi. No trabalho de Velmurugan e Mohan (2004), argilas orgânicas foram adicionadas à resina epóxi, em percentuais de 1 a 10 %. O estudo permitiu a avaliação do efeito do percentual de argila no módulo de armazenamento e na temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos. De acordo com os dados obtidos (Figura 3.24), o módulo de armazenamento aumentou com o aumento do percentual de argila. Com relação à temperatura de transição vítrea, medida pelo pico do $\tan \delta$, observou-se uma redução da Tg com a adição dos percentuais menores de

argila, mas a T_g aumentou com o aumento do percentual de argila, sendo a T_g para o nanocompósito com 10 % de argila maior que para a resina pura. O epóxi puro apresentou um pico estreito em torno de 100 °C, o que corresponde à temperatura de transição vítrea da resina pura.

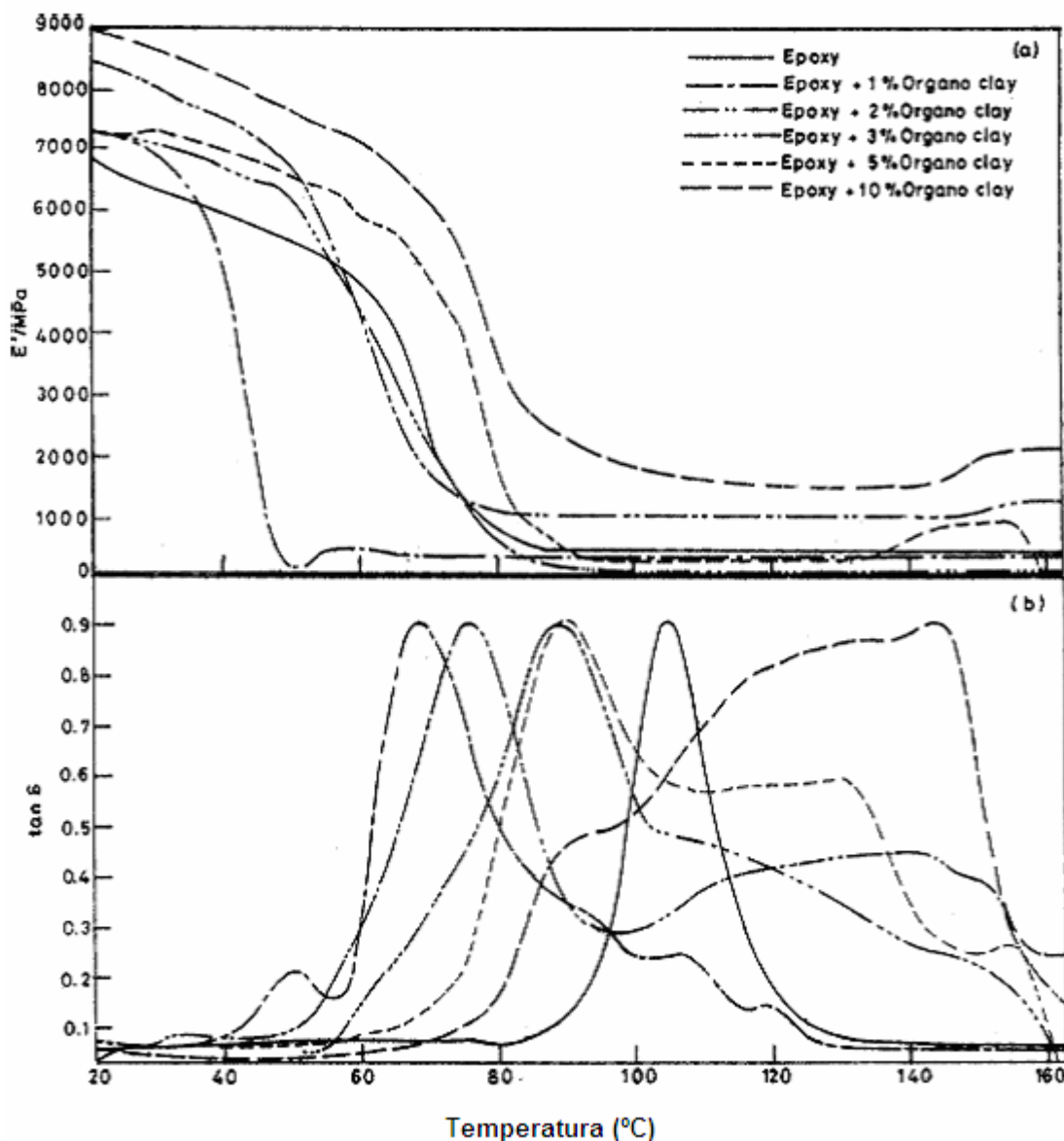


Figura 3.24 - Temperatura em função do: a) Módulo de armazenamento b) $\tan \delta$ para epóxi/argila orgânica [VELMURUGAN; MOHAN, 2004].

O trabalho de pesquisa de doutorado de YONG, (2005) tratou da dispersão de nanopartículas em resina polimérica utilizando nanopartículas de SiC (~ 30 nm) e uma resina éster vinílica DERAKANE MOMENTUM 411-350 (55% de bisfenol-A epóxi éster vinílica e 45 % de monômero de estireno). Este sistema apresentou muita dificuldade de dispersão em

virtude das dimensões das nanopartículas de SiC (~ 30 nm) e sua superfície hidrofílica, além da alta energia superficial das nanopartículas SiC, que aumenta a tendência de aglomeração. Esta dificuldade na dispersão, sobretudo em concentrações acima de 5 %, foi encontrada também em outros trabalhos [CHOW; GAN, 2004; EVORA; SHUKLA, 2003; NG; SCHADLER; SIEGAL, 1999]. De acordo com os resultados do trabalho, o módulo de elasticidade aumentou com a adição das nanopartículas de SiC, mesmo para baixos níveis de dispersão, enquanto que a resistência mecânica mostrou-se mais sensível à qualidade da dispersão, aumentando com a adição do agente de acoplamento gama-metacrilóxi-propil-trimetoxi-silano (MPS), mas decrescendo sem o MPS. Portanto, uma boa dispersão do SiC é fundamental para o aumento da resistência do nanocompósito.

Em outro trabalho foi realizado o processamento de nanocompósitos SiC/resina estervinílica [YONG; HAHN, 2004]. Foi constatado que a viscosidade da suspensão aumentou ou com o aumento da concentração de partículas ou com a diminuição do tamanho das partículas. A caracterização da dispersão das partículas realizada através de Microscópio de Força Atômica (MFA) confirmou uma dispersão maior das nanopartículas com a adição de -metacrilóxi-propil-trimetoxi-silano (MPS) comparado aos materiais sem MPS. Foram encontradas aglomerações de 0,351 e 0,647 μm para o compósito com e sem MPS, respectivamente.

Vários pesquisadores têm reportado um aumento na temperatura de transição vítrea em função do aumento do percentual de argilas. [BECKER; KRUG; SCHMIDT, 1996; LISAKA; SHIBAYAMA, 1978; apud ASH; SCHADLER; SIEGEL, 2002]. Entretanto, encontram-se também trabalhos que reportam a diminuição da Tg nestas mesmas condições [BECKER; KRUG; SCHMIDT, 1996 e ASH; SCHADLER; SIEGEL, 2002] Yasmin, Abot e Daniel (2003A), e Becker, Varleyb e Simona (2002) encontraram em seus trabalhos que a temperatura de transição vítrea (Tg) decresce continuamente com o aumento da fração de peso da argila em comparação com o epóxi puro. Sendo o processo de transição vítrea relacionado ao movimento molecular, a Tg é afetada pelo empacotamento molecular, rigidez e linearidade da cadeia. Uma vez que as partículas de argila possuem uma altíssima área superficial específica, uma boa dispersão uniforme com baixa fração de peso de argila proporciona uma enorme quantidade de área interfacial. Entretanto, a interação entre cadeias do polímero e a superfície das partículas pode alterar drasticamente a cinética na região em torno delas e levar a uma baixa densidade das ligações cruzadas. Outra possível razão para a diminuição da Tg pode ser a falta do agente de cura entre as plaquetas de argila.

Em geral, o aumento na T_g é atribuído à boa aderência entre o polímero e as nanopartículas, de modo que as partículas de tamanho nanométrico restringem o movimento dos segmentos de cadeia entre as ligações cruzadas, sob carregamento [BECKER; VARLEYB; SIMONA, 2002; AGAG; KOGA; TAKEICHI, 2001].

Na pesquisa de Yao et al. (2005) nanocompósitos SiO_2 -epóxi foram processados com diferentes percentuais de SiO_2 . Foram analisadas as propriedades termomecânicas dos vários nanocompósitos. Analisou-se, também, qualitativamente e quantitativamente a influência do percentual de nanopartículas na caracterização estrutural. Os materiais utilizados foram éter diglicidila de bisfenol F (DGEBF) (componente A), polipropilenoglicol-éter diglicidila (PPGDE) (componente B), e dietil tolueno diamina (DETD) (endurecedor, componente C). As nanopartículas de SiO_2 utilizadas apresentaram um diâmetro médio de 90 nm e pureza >99.5 %.

O processamento dos nanocompósitos foi realizado misturando os componentes A e B numa proporção de 1:1 em volume e agitando uniformemente por 2 a 4 horas, em temperatura ambiente, aquecendo depois, ligeiramente, para diminuir a viscosidade da mistura. As nanopartículas de SiO_2 foram lentamente adicionadas à mistura, e agitadas por 5 a 10 minutos. Foi utilizado um vibrador ultrasom para dispersar as nanopartículas na mistura. O componente C foi adicionado à mistura, que foi agitada com um agitador de força magnética, por 20 min. Vácuo foi então aplicado durante 30 min para a retirada das bolhas de ar. A solução foi vertida lentamente em um molde. As amostras, em forma de gel, foram colocadas numa estufa a 78 °C, por 24 horas, e pós-curadas a 135 °C, por 12 horas. Depois de completado o processo de cura e resfriamento, as amostras foram cortadas e polidas. Foram preparados corpos-de-prova com 0, 1, 3, 5 e 7 % de SiO_2 .

A dispersão das nanopartículas na matriz epóxi foi verificada com um MET (Figura 3.25). Observa-se que as técnicas empregadas no processamento dos nanocompósitos produziram uma excelente dispersão das partículas na matriz. Para 1 e 3 % de nanopartículas, aglomerações não foram observadas (Figura 3.25).

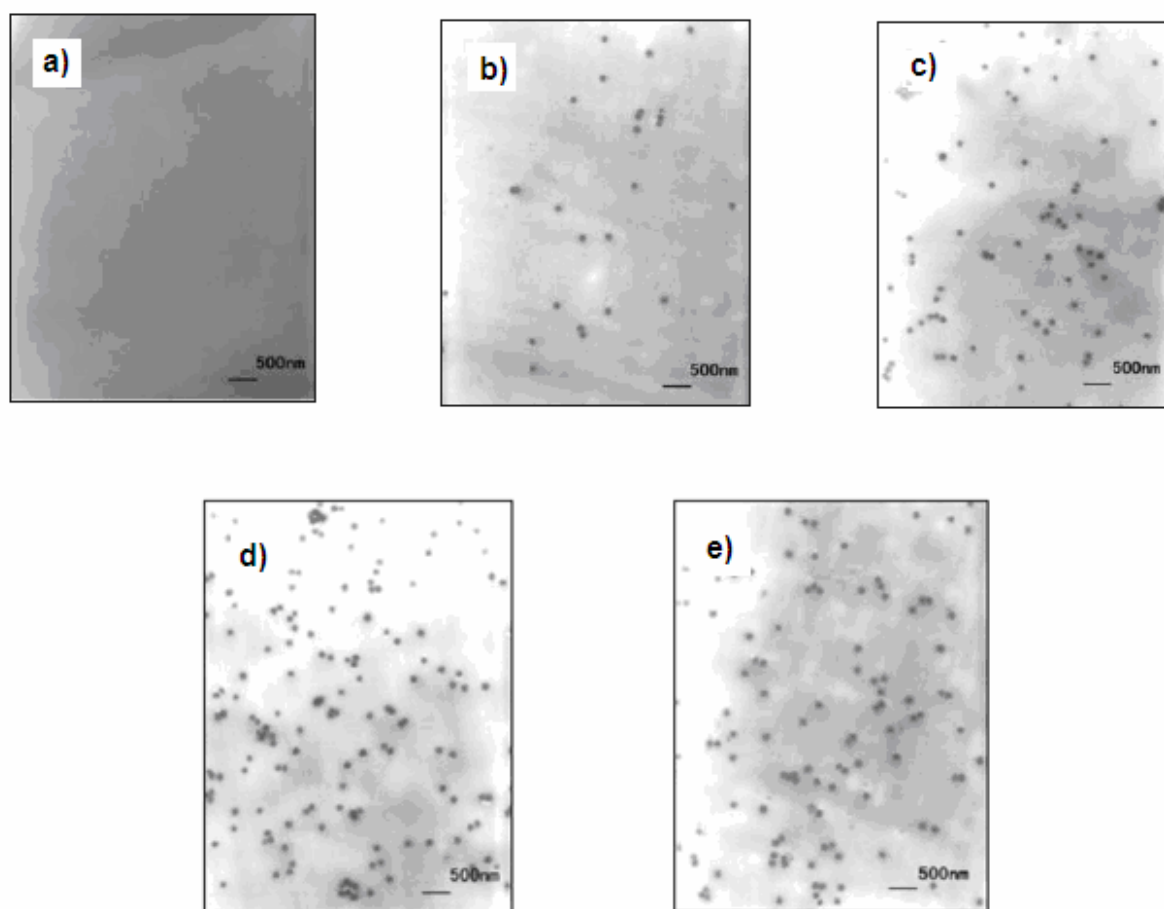


Figura 3.25 - Micrografias do MET das amostras dos nanocompósitos SiO₂/epóxi a) 0 %, b) 1 %, c) 3 % d) 5 % e) 7 % [YAO, et al. 2005].

A variação do módulo de armazenamento com a temperatura para os nanocompósitos com 1, 3, 5 e 7 % de SiO₂ e para o epóxi puro é mostrada na Figura 3.26. Pode-se observar que as tendências em variação do módulo de armazenamento seguem o mesmo padrão para todas as amostras analisadas. Com o aumento da temperatura, o módulo de armazenamento diminui gradualmente. O gráfico é dividido em três regiões: vítrea (-100 a 10 °C), viscoelástica (10 a 60°C) e viscosa (60 a 100°C). Verifica-se que as nanopartículas de SiO₂ produzem um efeito extraordinário como reforço no epóxi, elevando o módulo de elasticidade na região vítrea. Isto é atribuído à interação entre as nanopartículas e as cadeias da molécula do epóxi. Na região de baixa temperatura, o módulo de elasticidade dos nanocompósitos foi de até 8000 MPa, quando o módulo do epóxi puro foi de 6,0 GPa. Na região viscosa, o movimento browniano das moléculas de epóxi é mais acentuado, e a ação das nanopartículas enfraquece no epóxi. Nesta região, o módulo do nanocompósito é principalmente dependente das propriedades do epóxi. Conseqüentemente, o módulo do nanocompósito é quase o mesmo

que o epóxi puro na região viscosa. A temperatura de transição vítrea ficou em torno dos 60°C para todos os corpos-de-prova.

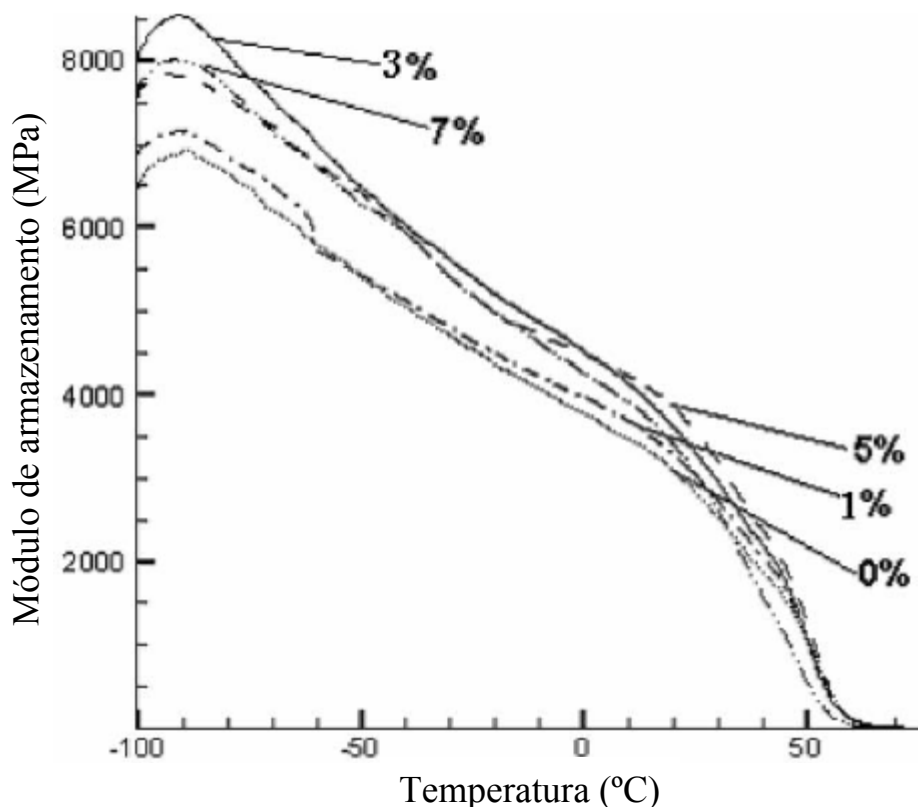


Figura 3.26 - Módulo de armazenamento em função da temperatura dos nanocompósitos com 1, 3, 5 e 7 % de SiO₂ [YAO, et al. 2005].

Em um outro trabalho, os efeitos da adição de nanopartículas de SiO₂ na desempenho de nanocompósitos foram analisados utilizando resina epóxi CYD-128 e endurecedor JHB-590 e as nanopartículas com diâmetro médio de 15 nm [ZHENG, Y., et al, 2003]. O nanocompósito foi preparado com o SiO₂ pré-tratado com um agente de acoplamento e adicionado na resina epóxi a 120 °C para diminuir a viscosidade da resina epóxi. Foi adicionado o endurecedor a resina e a temperatura reduzida para 70 a 80 °C. Após aplicação de vácuo, a mistura foi colocada em um molde de aço pré-aquecido e com desmoldante. O material foi, então, aquecido a 130 °C, por 5 horas, e depois mais 5 horas a 150 °C.

A dispersão das nanopartículas na resina foi realizada de três maneiras:

1. A resina epóxi CYD-128 foi misturada com as nanopartículas de SiO₂, não pré-tratadas, usando energia de ultrassom a 120 °C.

2. A resina epóxi CYD-128 foi misturada com as nanopartículas de SiO₂, tratadas com um agente de acoplamento, usando ondas de ultrassom, por vinte minutos, na mesma temperatura.

3. As nanopartículas de SiO₂ pré-tratadas foram dispersas na resina epóxi por ondas de ultrassom, por vinte minutos, em seguida por um homogenizador de alta velocidade. [LI, 1999 apud ZHENG, et al, 2003].

As propriedades dos nanocompósitos, produzidos pelos três métodos, foram comparadas com as da resina epóxi pura (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 - Efeitos da dispersão das nanopartículas nas propriedades dos nanocompósitos [ZHENG, Y., et al, 2003].

Resina epóxi/TiO ₂ (g/g)	Métodos de tratamento	Resistência a tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (kJ·m ⁻²)
100/0	–	35.33	3.17	10.2
100/3	1	38.33	3.21	11.2
100/3	2	45.88	3.43	12.68
100/3	3	75.68	3.57	15.94

Foi verificada a presença de aglomerados na superfície dos corpos-de-prova produzidos pelos dois primeiros métodos, enquanto que no material que se utilizou o agente de acoplamento e o homogenizador de alta velocidade, a dispersão foi bem melhor (Figura 3.27). Do ponto de vista macroscópico, os resultados dos testes mecânicos demonstraram que as propriedades dos nanocompósitos com uma distribuição uniforme das nanopartículas são melhoradas significativamente. Ao contrário, o nanocompósito com uma distribuição pobre das nanopartículas (1º caso) exibe pouco ganho nas propriedades mecânicas. Os resultados deste trabalho são confirmados por outro reportado anteriormente [KANSY; CONSOLATI; DAUWE, 2000].

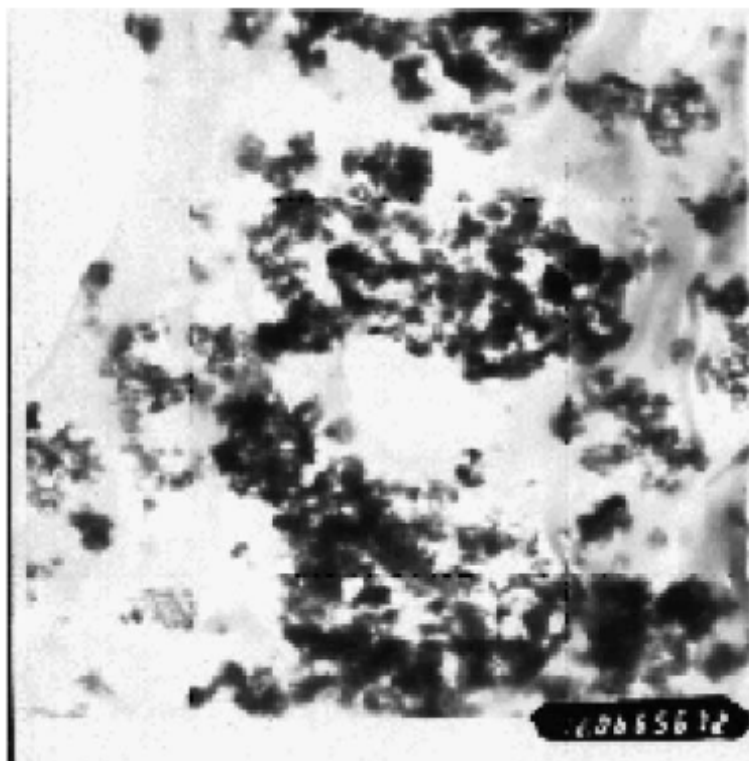


Figura 3.27 - Imagem do TEM do nanocompósito SiO₂/epóxi [Zheng, et al, 2003].

No trabalho de BONDIOLI, et al. (2005), nanopartículas de sílica foram obtidas, com tamanhos diferentes, a partir do etanol (EtOH) e metanol (MeOH), pelo processo sol-gel. Estas partículas foram utilizadas como reforço em uma matriz epóxi com uma variação de 1 a 5 % em peso. Na caracterização das nanopartículas de sílica foi constatado, através de MET, que a forma obtida é esférica e que as partículas apresentam tamanho homogêneo (Figura 3.28). O tamanho das partículas, a área superficial específica e a densidade foram determinados (Tabela 3.3).

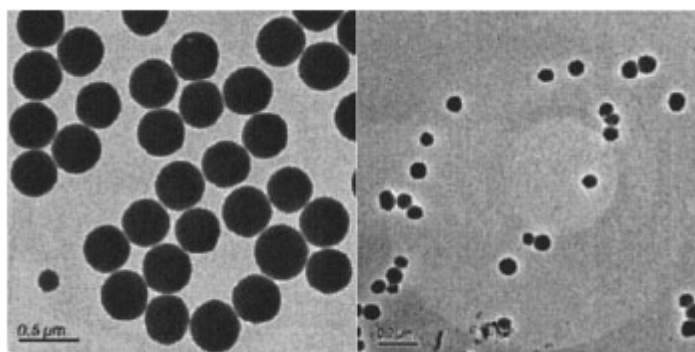


Figura 3.28 - MET das partículas de sílica obtida do etanol (esquerda) e metanol (direita) [BONDIOLI, et al, 2005].

Tabela 3.3 - Caracterização das partículas de sílica [BONDIOLI, et al, 2005].

Tipo de partícula	Diâmetro médio (nm)	Área Superficial específica (m ² /g)	Densidade (g/cm ³)
SiO ₂ do etanol	330 ± 80	16,05	1,9505
SiO ₂ do metanol	75 ± 25	76,99	1,9453

A caracterização do nanocompósito de matriz epóxi foi realizada pela análise da superfície de fratura através de MEV. Foram analisados compósitos com 1, 3 e 5% em peso para avaliar qualitativamente a interface matriz-partícula e evidenciar a presença eventual de agregados. Em todos os casos, verificou-se uma boa aderência entre as partículas de sílica e a matriz epóxi, evidenciada pela ausência de vazios ao redor das partículas (Figura 3.29).

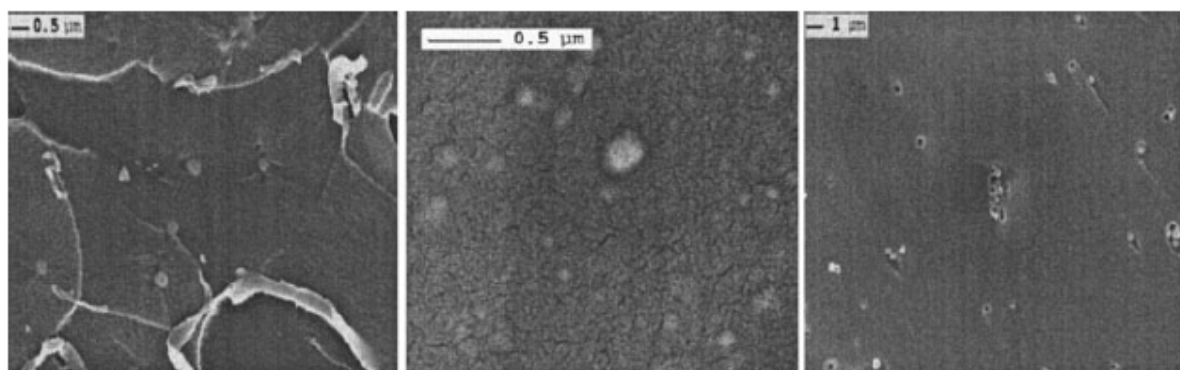


Figura 3.29 - MEV da superfície de fratura da resina epóxi reforçada com partículas de sílica de etanol 1% (esquerda), 3% (meio) e 5% (direita) [BONDIOLI, et al, 2005].

A dispersão de partículas foi considerada satisfatória para as concentrações de 1 e 3 %. No entanto, para 5 %, foi encontrada uma aglomeração parcial das partículas, evidenciando que a técnica de mistura convencional não foi suficiente para quebrar os aglomerados, a fim de tornar a mistura mais homogênea. Como esperado, foi observado um aumento sistemático do módulo de elasticidade com o aumento da concentração do reforço, determinado experimentalmente por teste de tração. Os aumentos mais significativos de módulo foram obtidos com partículas com dimensões menores, isto é, para os compósitos que contêm as partículas de sílica preparadas do metanol (diâmetro médio de 75 nm).

Recentes progressos na pesquisa de polímeros e nanocompósitos inorgânicos mostraram ganhos significativos de propriedades mecânicas e térmicas sobre aquelas dos

polímeros não-reforçados, sem comprometer a densidade, tenacidade e processabilidade [DANIEL, et al, 2003].

Na pesquisa de Daniel et al (2003), foi descrito o processamento de nanocompósitos epóxi/argila, realizada uma avaliação microscópica da sua estrutura, caracterização da rigidez, e uma discussão sobre a modelagem do seu comportamento mecânico, onde ressaltaremos aqui apenas a parte concernente ao processamento e a caracterização da microestrutura do nanocompósito.

O material da argila usado foi o Cloisite 30B. Esta argila é uma montmorilonita natural modificada com um sal ternário de amônia. Foi realizada uma análise desta argila da forma que foi recebida no (MEV) (Figura 3.30). Foram utilizados dois sistemas epóxi como matrizes;

1. A resina Epóxi DER 331 modificada com DER732 e curada com o endurecedor DEH24.

2. sistema epóxi de três componentes: GY 6010, epóxi não-modificada; HY 917, endurecedor; DY070, acelerador.

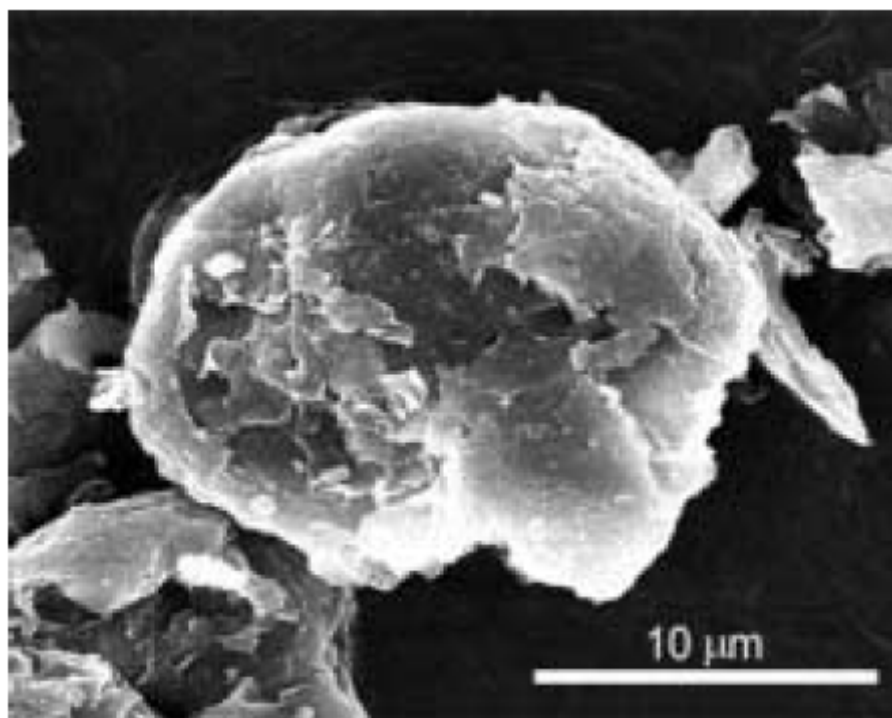


Figura 3.30 - Micrografia eletrônica de varredura das partículas de argila organomontmorilonita (cloisite 30B) [DANIEL, et al, 2003].

O objetivo final do processamento foi produzir um nanocompósito argila/polímero com as plaquetas esfoliadas, dispersas tão uniformemente quanto possível, e tendo um grau elevado de orientação (paralelismo). Diversas técnicas de processando descritas por vários pesquisadores [PINNAVAIA; LAN, 1996; FU; QUTUBUDDIN, 2001], dentre estas, a técnica adotada para esta investigação consistem nas seguintes etapas:

1. Misturar partículas da argila com acetona e colocar em um banho de ultrassom por 1 hora.
2. Misturar e agitar partículas da argila na acetona com o epóxi não-modificado.
3. Remover a acetona colocando a mistura em uma câmara de vácuo a 100 °C por 24 horas.
4. Refrigerar a mistura e adicionar o endurecedor (e o acelerador).
5. Moldar em um molde apropriado e curar seguindo o ciclo prescrito.

Os Nanocompósitos foram processados com várias concentrações da argila até 10%.

Na Figura 3.31 é apresentada uma micrografia de TEM (baixa magnificação) das partículas de argila dispersas na resina epóxi.

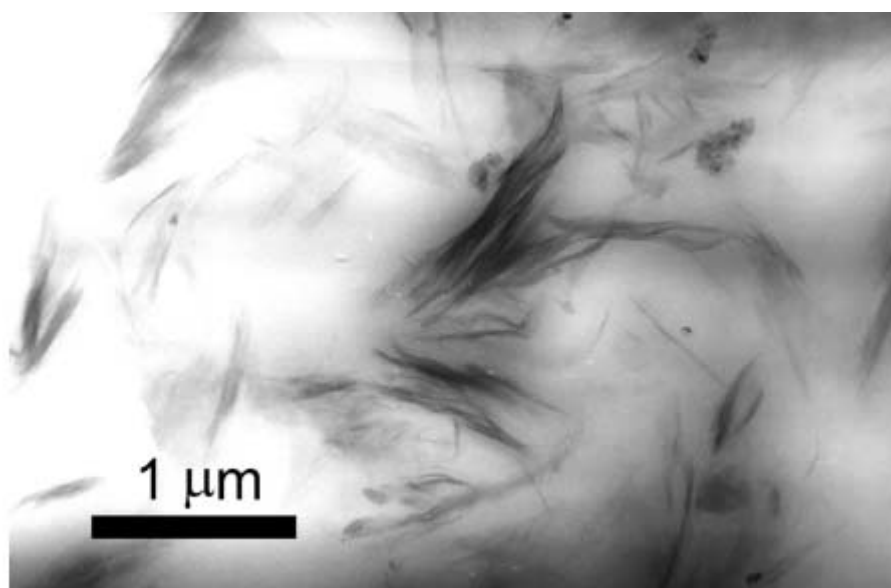


Figura 3.31 - Micrografia de transmissão eletrônica mostrando partículas de argila esfoliada/intercalada na resina epóxi DER331/DER732 [DANIEL, et al, 2003].

No estudo de Preghnella, (2005), foi utilizado um sistema comercial bi componente (EC57/K63), DGEBA, e um agente de cura poliamida-amina (K63), com adição de sílica

amorfa, consistindo de agregados de nanopartículas de sílica amorfas puras não-tratada, com área de superfície específica nominal de aproximadamente 200 m²/g. As amostras do compósito foram preparadas com 6.3, 11.8 e 16.7 % de SiO₂ em peso, respectivamente, de acordo com o seguinte procedimento: A resina epóxi e o endurecedor foram colocados no vácuo a 80°C por 6 horas. Uma quantidade necessária de resina EC57 e de partículas de sílica foram misturadas e diluídas com 200 phr de acetona em um frasco em banho de água a 70 °C. A mistura foi agitada fortemente para liberação dos gases e colocada no vácuo.

A análise do DSC executada nos compósitos curados evidenciou uma redução na temperatura de transição vítrea em relação à matriz não reforçada. O mesmo resultado foi encontrado por Sun et al, (2004). Não foram encontrados problemas de umidade devido à utilização de uma sílica produzida por um processo de chama a 1800 °C.

As propriedades termo-mecânica dos nanocompósitos reforçados com sílica apresentaram uma diminuição para 10 e 20 phr de reforço, respectivamente, enquanto que foi observada, também, uma inversão da tendência para 30 phr de reforço.

A redução das propriedades termo-mecânica, tais como, temperaturas de transição vítrea e módulo de armazenamento, foi explicada pela presença de interações polímero-reforço que limitam o grau das ligações cruzadas alcançado pela matriz durante a cura do compósito. A tendência de inversão das propriedades com o aumento da percentagem de reforço foi suposto ser devido aos efeitos do aumento da imobilização física experimentado pela matriz polimérica. Os testes dinâmicos e a análise da superfície de fratura sugeriram a existência de fortes interações polímero-reforço para o caso das amostras com 30 phr [PREGHNELLA; PEGORETTI; MIGLIARESI, 2005].

Ratna et al. (2003), pesquisaram nanocompósitos de epóxi reforçados com argila. Utilizaram a resina epóxi (DGEBA) curada com dietil tolueno diamina (DETDA). O DMA foi usado para investigar as propriedades do compósito. A temperatura de transição vítrea apresentou um aumento discreto, enquanto que o módulo de armazenamento teve um ganho significativo com o aumento da concentração de argila. A formação do nanocompósito foi confirmada através da análise da difração de raios X de alto ângulo (WAXD).

Infelizmente, segundo alguns pesquisadores, [ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; LAN; PINNAVAIA, 1994], alguns materiais de reforço não cumpriram sempre as expectativas dependendo da matriz polimérica em que eles foram usados e o tratamento de superfície específico. Por exemplo, as nanopartículas de sílica foram utilizadas para diminuir a temperatura de transição vítrea em nanocompósitos de matriz LLDPE [HUANG; et al, 2004]. Anteriormente, foi reportada uma redução da Tg para compósitos poliuretano termoplástico -

sílica amorfa [BELOQUI, et al. 1999], devido à área da superfície específica do reforço de 200 m²/g.

Recentemente, Sun et al, (2004) compararam os efeitos de reforços nano e micro em compósitos de epóxi. Medidas termo-mecânica e de relaxação dielétricas evidenciaram a redução da temperatura de transição vítrea com o aumento da quantidade do nanoreforço, ao passo que não mudou no microcompósitos correspondentes. Efeitos conflitantes foram relatados também em outros trabalhos para reforços diferentes em várias matrizes: um aumento [CAO; SUN; YU, 2002] e uma diminuição [ASH; SCHADLER; SIEGEL, 2002] das propriedades termo-mecânica.

Do exame desta literatura fica claro que o desempenho de diferentes sistemas dos nanocompósitos é difícil de comparar e o mesmo reforço pode produzir efeitos diferentes em diferentes matrizes ou na mesma matriz sob circunstâncias diferentes de processamento. A necessidade de melhorar as propriedades mecânicas das matrizes epóxi está incentivando o uso de nanopartículas de sílica como agente de reforço: até agora, o melhor desempenho foi obtido com superfície funcionalizada das nanopartículas [KANG, 2001]. Por outro lado, as nanopartículas não-tratadas de sílica pareceram deteriorar as propriedades térmicas das matrizes epóxi, principalmente por causa da presença da umidade e dos resíduos orgânicos [SUN, et al 2004].

Em resumo, os trabalhos apresentados neste capítulo mostram que existe um enorme potencial para o desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica. Técnicas de processamento que resultem em materiais com boa dispersão de partículas precisam ainda ser aprimoradas ou desenvolvidas e são atualmente de grande interesse para o desenvolvimento desses materiais.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental deste trabalho consta das seguintes etapas: análise microscópica das nanopartículas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), processamento do nanocompósito, análise microestrutural do nanocompósito através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e determinação das propriedades viscoelásticas e temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos através da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA).

A seguir, estão descritos os materiais e equipamentos utilizados bem como o procedimento detalhado de preparação dos nanocompósitos e das amostras para testes de análise dinâmico-mecânica.

4.1 MATERIAIS

Polímero

A matriz polimérica utilizada para a confecção das placas de nanocompósitos foi a resina Araldite LY 1564, combinada com o endurecedor Aradur 2954, ambos produzidos pela Huntsman. Este sistema epóxi (resina e endurecedor) foi desenvolvido para a produção de laminados técnicos e compósitos de alto desempenho, tendo seu campo de atuação em equipamentos esportivos, barcos, aviões, automóveis, tanques, e estruturas de construção civil. O sistema é indicado para produção de compósitos através dos processos de laminação manual, filamento contínuo, pultrusão e injeção assistida por vácuo.

A resina apresenta uma viscosidade de 1200 a 1400 mPas, a 25 °C, enquanto que o endurecedor tem uma viscosidade de 15 a 55 mPas, na mesma temperatura. A mistura resina mais endurecedor na proporção de 100/35 (resina/endurecedor) apresenta uma viscosidade de 200 mPas, a 25 °C.

Nanopartículas

As nanopartículas de SiO₂ utilizadas no presente trabalho foram produzidas pelo método de spray pirólisis. Através desta técnica, obtém-se um material nanoestruturado amorfo, de alta área superficial, baixo custo e baixa densidade (2,0 g/cm³). O pó de sílica nanométrica foi analisado pelo método BET para determinação da área superficial específica. Os resultados mostram que esse material apresenta uma área superficial específica de 260 m²/g, determinada pela equação (4.1).

$$A = \frac{6}{\rho D} \quad (4.1)$$

Onde:

A = área superficial específica (área/massa)

ρ = densidade volumétrica

D = diâmetro médio das partículas

Surfactante

O surfactante utilizado para facilitar a remoção de bolhas de ar da mistura resina-SiO₂ com a aplicação de vácuo foi o “Despulman”, fabricado pela Carboflex Produtos Químicos Ltda.

Desmoldante líquido

Desmoldante líquido a base de poli(álcool vinílico) (PVA) foi utilizado para facilitar o processo de desmoldagem das placas do nanocompósito confeccionadas.

4.2 EQUIPAMENTOS

Neste item estão descritos os equipamentos utilizados na preparação das placas de nanocompósito e das amostras para análise dinâmico-mecânica, além dos equipamentos para análise de microscopia eletrônica das nanopartículas e dos nanocompósitos.

Com exceção do Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) e do BET, todos os outros equipamento utilizados no presente trabalho pertencem a UFRN.

a) Balança

Uma balança digital modelo B – TEC – 2200, classe II, com capacidade máxima de 2200 g e mínima de 20 mg e resolução de 10 mg, fabricada pela TECNAL – Equipamentos para Laboratório Ltda, foi utilizada para pesagem das nanopartículas, do sistema epóxi (resina e endurecedor) e do surfactante.

b) Moinho de alta energia

Um moinho de alta energia tipo Spex 8000 foi utilizado no trabalho e é caracterizado por possuir uma agitação complexa e eficiente nas três direções perpendiculares mutuamente. Este movimento é repetido 1200 vezes por minuto impulsionado por um motor de 1/3 cv e

1740 rpm. Seu funcionamento pode ser controlado através de um temporizador, onde é programado o ciclo de moagem, ou manualmente. O frasco de metal é colocado no suporte e fixado através de um parafuso central (Figuras 4.1).

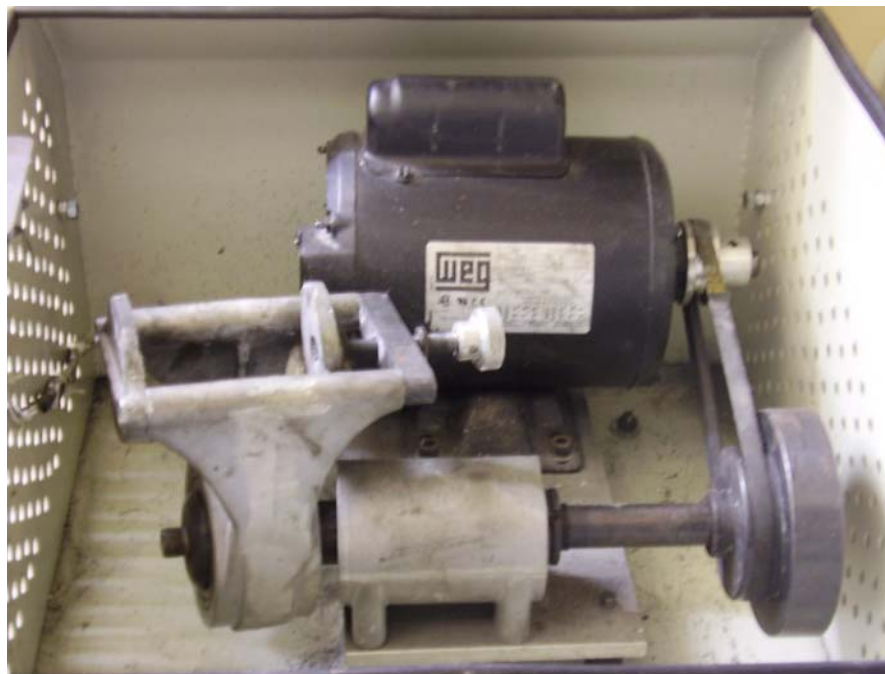


Figura 4.1 – Moinho de alta energia tipo Spex

c) Molde

Para a confecção das placas dos nanocompósitos epóxi/sílica fabricou-se um molde de alumínio com dimensões internas de 105 mm de comprimento, 65 mm de largura e 6 mm de altura (Figura 4.2). Estas dimensões foram definidas para permitir a fabricação de seis corpos-de-prova por placa, para ensaios dinâmicos-mecânicos, adequando-se os valores das dimensões dos corpos-de-prova estabelecidos na norma ASTM D 5023 – 01 e as dimensões do suporte do equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA).

O molde foi fabricado a partir de chapas de alumínio e dividido em duas partes: uma base e uma moldura. A moldura é fixada à base por meio de parafusos. Adotou-se este sistema modular para facilitar o processo de desmoldagem. Foi realizado um polimento na base do molde com lixa d'água número 600 para obter-se uma superfície com textura adequada à fabricação das placas.

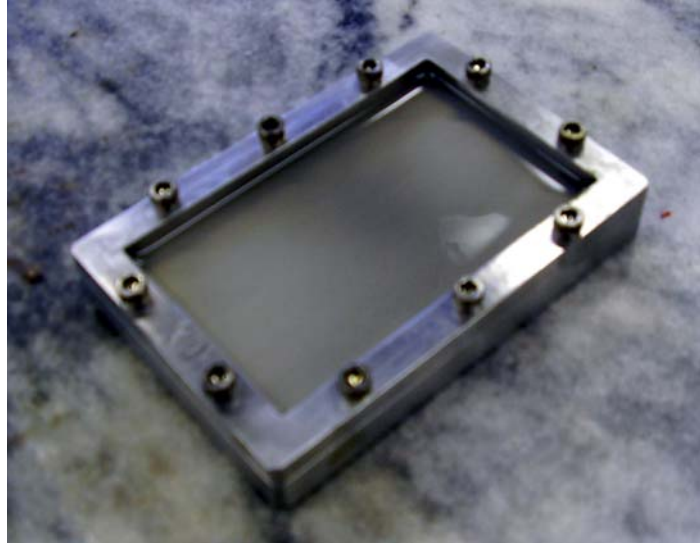


Figura 4.2 – Molde de alumínio para confecção das placas.

d) Estufa

Utilizou-se uma estufa fabricada pela TECNAL modelo TE – 397/3 para aquecimento do molde com o desmoldante com a finalidade de se criar uma película para facilitar a desmoldagem. Foi utilizado um tempo de 20 minutos a uma temperatura de $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

e) Dessecador de Vidro

Um dessecador de tamanho médio foi utilizado para aplicação de vácuo e conseqüente retirada de bolhas de ar, após a mistura resina-nanopartículas ser retirada do moinho de alta energia (Figura 4.3).



Figura 4.3 - Dessecador com placa de nanocompósito

f) Bomba de vácuo

A bomba de vácuo utilizada foi fabricada pela TECNAL modelo Te- 058, potência 660W. A bomba permitiu a aplicação de um vácuo de 650 mmHg (nível máximo de vácuo da bomba).

g) Forno

Para a cura dos nanocompósitos, utilizou-se um Forno Elektro Therm modelo KK 260.

h) Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) (Transmission Electron Microscopy)

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET), da Phillips localizado no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos CMDMC/UNESP, foi utilizado para a caracterização microscópica das nanopartículas de SiO₂ e também para a análise microestrutural dos nanocompósitos (Figura 4.4).



Figura 4.4 - Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

i) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo XL 30 – ESEM marca Phillips (Figura 4.5) do Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica (LIMEV) pertencente ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da UFRN, para

analisar a microestrutura do nanocompósito, com a finalidade de verificar a aglomeração das nanopartículas de sílica na matriz epóxi.



Figura 4.5 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

j) Serra de disco diamantado

Para o corte das amostras destinadas à análise dinâmico-mecânica foi utilizada uma serra de disco elétrica portátil fabricada pela FSN Fieiras e Sinterizados Nacionais Ltda, potência 1200 W, rotação 13000 rpm com disco diamantado de 100 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A serra foi montada em uma bancada para operar em condições seguras e executar os cortes com uniformidade fixa (Figura 4.6).



Figura 4.6 - Serra manual montada na bancada.

l) Analisador Dinâmico Mecânico - DMA (Dynamic Mechanical Analyzer)

O DMA utilizado foi o modelo Q 800 da TA Instruments localizado no Laboratório de Materiais da UFRN (Figura 4.7).



Figura 4.7 Analisador dinâmico-mecânico – DMA.

4.3 PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS

O processamento dos nanocompósitos foi realizado de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 4.8. Este processamento foi adotado após algumas tentativas de exemplos soluções seguidas por vários pesquisadores [MA, et al, 2004; YASMIN; ABOT; DANIEL,

2003A e 2003B; BONDIOLI, et al, 2005; YAO, et al, 2005]. Todo o processamento utilizado seguiu rigorosamente os mesmos procedimentos para as várias fases do trabalho, ou seja, mesmo tempo de homogeneização manual, tempo de mistura no moinho, tempo de secagem do desmoldante, tempo de vácuo e tempo de cura do nanocompósito no forno.

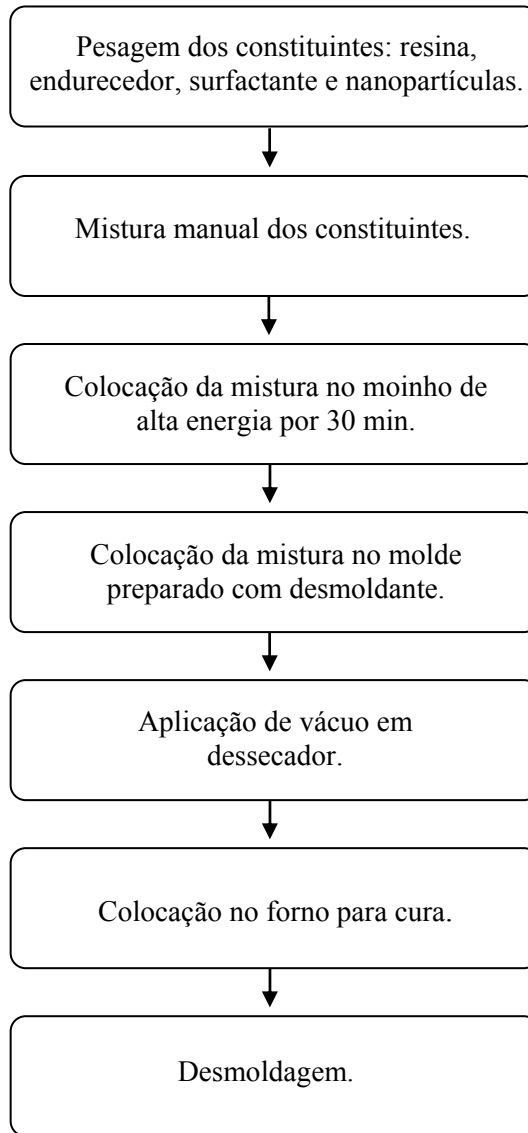


Figura 4.8 – Fluxograma de confecção das placas.

Foram fabricadas amostras de nanocompósitos com percentuais em massa de nanopartículas de 1, 2 e 3 %. A massa de cada um dos componentes do material foi definida de acordo com a fração de massa desejada. A relação resina/endurecedor foi de 100/35 (em massa), de acordo com dados do fabricante, e o surfactante foi adicionado em um percentual de 11 %.

O processo de mistura manual dos componentes foi realizado com o auxílio de uma espátula metálica, iniciando com a resina e as nanopartículas de SiO₂, até a obtenção de uma mistura homogênea (avaliação visual). Em seguida, adicionou-se o endurecedor, misturando-se até homogeneizar e, por último, foi adicionado o surfactante, homogeneizando-se mais uma vez a mistura. Toda esta etapa de mistura manual foi realizada utilizando-se o próprio recipiente metálico do moinho de alta energia e padronizou-se um tempo de três minutos para cada etapa da homogeneização manual.

Após a homogeneização manual, o compósito foi colocado no moinho de alta energia, que foi ligado durante trinta minutos com o objetivo de dispersar as nanopartículas, reduzindo ou eliminando a presença de aglomerados. O tempo de processamento no moinho de alta energia – 30 minutos - foi determinado experimentalmente verificando-se a presença de aglomerados para tempos menores.

Depois da etapa realizada no moinho de alta energia, o nanocompósito foi colocado no molde de alumínio já preparado com desmoldante. Na preparação do molde, foram aplicadas três camadas de delmoldante líquido poli (álcool vinílico) e depois o molde foi colocado na estufa a uma temperatura de 100 °C, por 20 minutos, formando uma película isolante. Com este procedimento, a desmoldagem ocorreu sem nenhum problema de dano na superfície das placas.

O molde de alumínio com o nanocompósito foi colocado no dessecador onde aplicou-se vácuo gradativamente até o nível de 650 mm Hg, onde permaneceu por um período de duas horas. Verificou-se, nesta etapa, a formação de bolhas, além daquelas pré-existentes, o que indica a liberação de componentes voláteis do sistema epóxi. Essas bolhas formadas, além daquelas bolhas de ar, foram liberadas do material de forma que, após as duas horas de vácuo, não se observou mais bolhas na placa.

Seguindo a orientação do fabricante da resina, a cura do material foi realizada aquecendo-se a mistura da temperatura ambiente (~ 30 °C) até 80 °C, a uma taxa de 15 °C por minuto, onde permaneceu durante uma hora. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 140 °C, a uma taxa de 15 °C por minuto, permanecendo neste patamar por oito horas. Após o resfriamento, as placas eram desmoldadas. O ciclo de cura é mostrado na Figura 4.9.

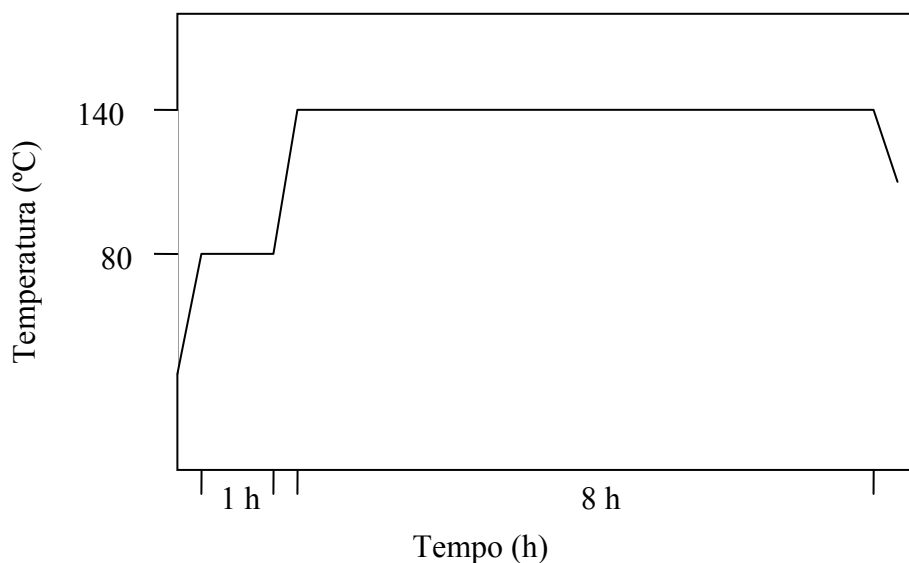


Figura 4.9 – Ciclo de cura dos nanocompósitos.

Além das placas de nanocompósitos, fabricaram-se também placas de resina pura (sem adição de nanopartículas ou surfactante) e de resina somente com surfactante (sem adição de nanopartículas). Como foi observada a liberação de produtos voláteis durante a aplicação de vácuo, placas de resina pura, sem serem submetidas a vácuo, foram também fabricadas. Dessa forma, pôde-se avaliar a influência da liberação de produtos voláteis nas propriedades do material. Um total de seis placas foi fabricado (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Composição em massa dos nanocompósitos.

Placa	Resina (g)	Endurecedor (g)	Total epóxi (g)	SiO ₂ (g)	SiO ₂ %	Surfactante (g)	Vácuo*
01	16,67	5,83	22,5	0	0	0	N
02	16,67	5,83	22,5	0	0	0	S
03	16,67	5,83	22,5	0	0	2,5	S
04	16,67	5,83	22,5	0,23	1	2,52	S
05	16,67	5,83	22,5	0,46	2	2,55	S
06	16,67	5,83	22,5	0,70	3	2,58	S

* N= Sem vácuo, S= Com vácuo.

4.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Depois de confeccionadas as placas, iniciou-se então a preparação dos corpos-de-prova para os ensaios de análise dinâmico-mecânica. Os corpos-de-prova foram inicialmente cortados das placas, com o auxílio de uma serra circular elétrica com disco diamantado. Utilizou-se um disco de corte diamantado com espessura de 2 mm e diâmetro de 100 mm. O corte foi realizado com refrigeração à água com a finalidade de não afetar as características do material próximo do corte afetando as propriedades do mesmo. Após o corte, os corpos-de-prova foram lixados para obtenção das dimensões finais, as quais foram verificadas com um paquímetro digital 150/0,01 mm. Foram utilizadas lixas d'água de granulação 240, 400, 600 e 1200.

Para a identificação das amostras fabricadas, foi utilizado o seguinte código:

M-N PVS

Onde:

M – Referência do material (1 = Resina, 2 = Resina, 3 = Resina, 4 = Nanocompósito, 5 = Nanocompósito, 6 = Nanocompósito);

N – Número da amostra de um mesmo material (1, 2, ou 3);

P – Percentual de nanopartículas no material (0, 1, 2, ou 3);

V – Aplicação de vácuo no processamento (C = com vácuo, S = sem vácuo);

S – Adição de surfactante no material (C = com surfactante, S = sem surfactante).

As dimensões dos corpos-de-prova foram definidas com base na Norma ASTM D 5023-01, adequando-se aos suportes do equipamento DMA utilizado para os testes de flexão em três pontos. Dessa forma, os corpos-de-prova foram fabricados com dimensões nominais de 60 x 15 x 3 mm. Foram preparados três corpos-de-prova de cada composição, para a realização dos ensaios dinâmico-mecânicos, totalizando dezoito corpos-de-prova.

4.5 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA

Os ensaios de análise dinâmico-mecânica foram realizados com o objetivo de estudar o comportamento viscoelástico dos nanocompósitos e para a determinação da temperatura de transição vítrea. Todos os ensaios foram realizados no modo de flexão em três pontos com controle de deformação, com uma deformação máxima de 0,1 %. Para o estudo das

propriedades viscoelásticas em função da temperatura e para a determinação da temperatura de transição vítrea, as propriedades foram medidas utilizando-se um taxa de aquecimento de 2 °C/min. A temperatura máxima do intervalo de temperatura estudada, dependeu da composição do material estudado, como será mostrado nos resultados.

A temperatura de transição vítrea foi determinada com base no *onset* da curva de módulo de armazenamento e também pelos picos do *tan delta*, e do módulo de perda. Entretanto, para fins de comparação dessa propriedade entre os materiais produzidos, utilizou-se o pico do *tan delta* por ser independente da escolha do operador, como é o caso do *onset* da curva de módulo de armazenamento.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (MEV) foram utilizadas para análise das nanopartículas e dos nanocompósitos. Microscopia eletrônica de transmissão foi aplicada para avaliação da morfologia e estimativa do tamanho de partícula das nanopartículas de SiO₂. As amostras de SiO₂ foram preparadas por dispersão do pó de sílica em acetona sob ultrassom e, em seguida, depositadas sob um substrato de polímero. Além disso, a técnica de TEM foi aplicada para avaliação da dispersão das partículas na matriz polimérica. Neste caso, as amostras foram submetidas a operação de corte com o uso de um ultramicrotomo. As lâminas do nanocompósito foram posicionadas no porta-amostra sobre um substrato polimérico. Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na avaliação das superfícies de fratura de corpos-de-prova para verificação da presença de aglomerados. Amostras com dimensões de 15x5x2 mm foram colocadas em nitrogênio líquido e, depois, fraturadas. A superfície de fratura foi, então, recoberta com uma camada de ouro para análise no MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises microscópicas de transmissão das nanopartículas de sílica utilizadas na fabricação dos nanocompósitos, bem como as análises de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura para as superfícies de fratura dos nanocompósitos. Também serão apresentados os resultados das análises dinâmico-mecânicas para estudo do efeito da adição de nanopartículas nas propriedades viscoelásticas e na temperatura de transição vítrea do material.

5.1 Análise microscópica das nanopartículas

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada com o objetivo de análise da morfologia e tamanho das nanopartículas de SiO_2 . O tamanho das partículas foi, em média, de 20 nm, apresentando uma variação desde 5 nm e apresentaram formas esféricas, mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2. Em virtude do método de síntese usado, Spray Pirólisis, estas nanopartículas podem apresentar variados tamanhos, aglomerações e distribuição, dependendo do processo em si, e apresentam as formas esféricas com a superfície lisa.

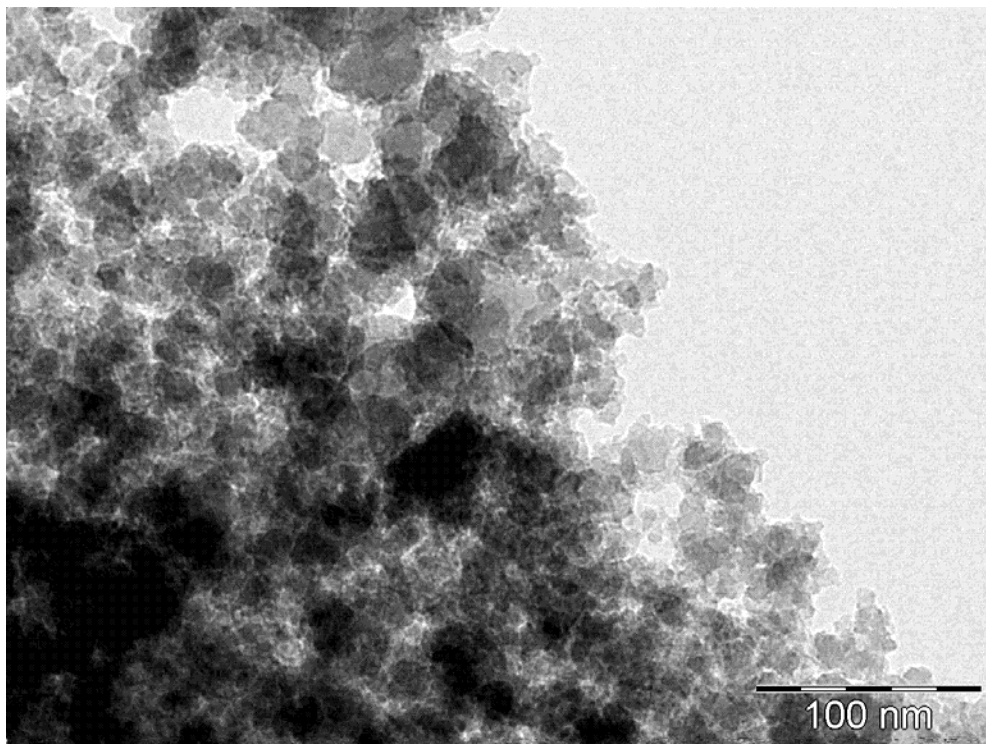


Figura 5.1 – Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de SiO_2 (magn. 200.000x).

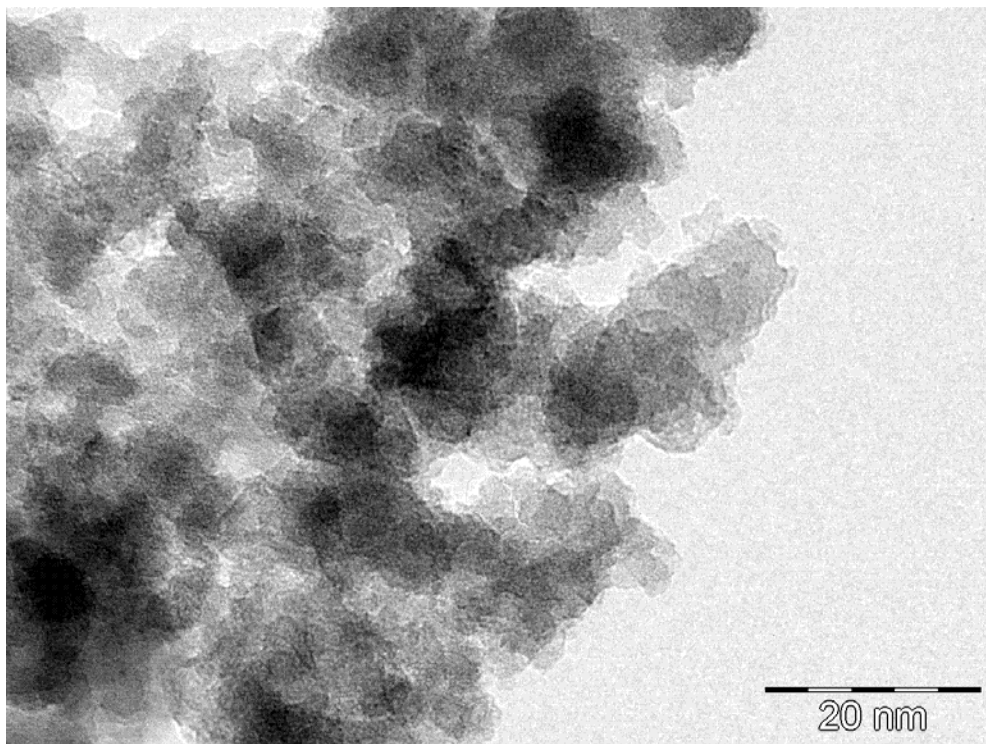


Figura 5.2 – Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de SiO₂ (magn. 1.000.000x).

5.2 Análise microscópica do nanocompósito

A microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos pode ser vista nas Figuras 5.3 a 5.6, para frações de massa de 1, 2 e 3 % de SiO₂.

A dispersão das nanopartículas de SiO₂ numa matriz polimérica tem uma importância fundamental nas propriedades mecânicas do nanocompósito. As nanopartículas apresentam forte tendência de se aglomerarem. O processo de homogeneização da dispersão das nanopartículas no polímero tem sido considerado difícil. Uma boa dispersão pode ser conseguida através da modificação da superfície das nanopartículas sob uma condição apropriada do processamento [ZHENG, Y et al. 2003; YAO, et al. 2005].

Com a utilização do moinho de alta energia obteve-se uma boa dispersão das nanopartículas, como evidenciado na Figura 5.3 para o caso com fração de massa de 1% e para os casos de 2% (Figura 5.5) e 3% (Figura 5.6). Verifica-se que a dispersão vai perdendo seu efeito à medida que aumenta a fração de massa das nanopartículas de sílica. Apesar deste fato, a dispersão observada foi considerada boa até a fração de massa de 3%. A partir de 4% de fração de massa esta dispersão não ocorre mais e observa-se forte aglomeração das nanopartículas e muitos vazios, que não foram retirados nos processos de vácuo e cura do nanocompósito (não reportado no presente trabalho).

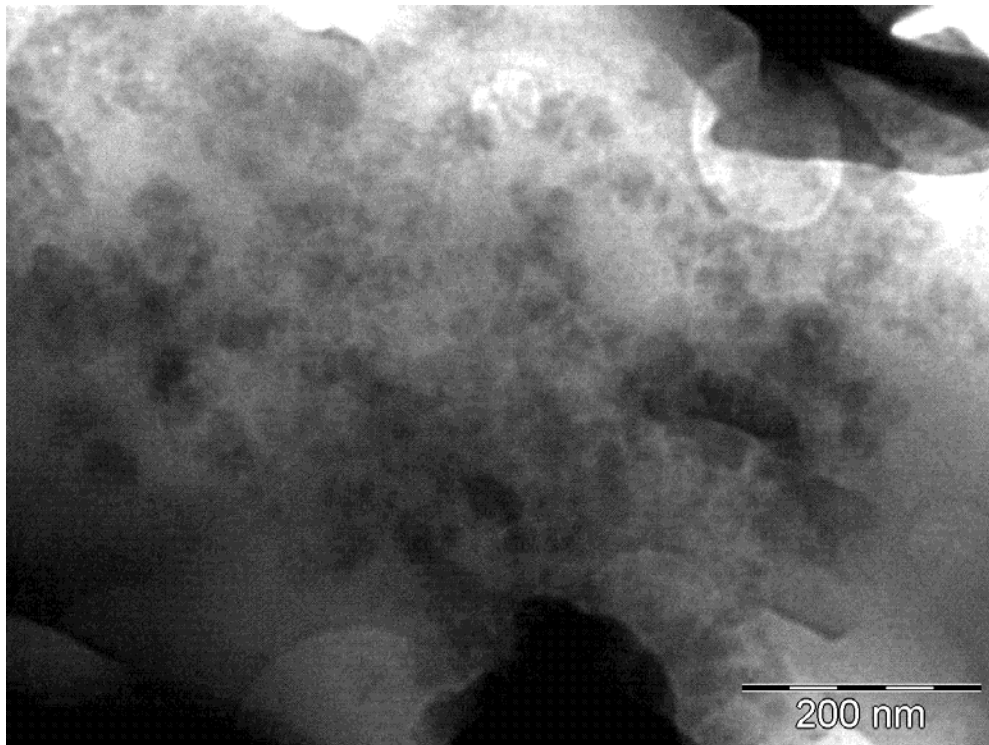


Figura 5.3 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito epóxi/SiO₂ com fração de massa de 1% (magn. 100.000x).

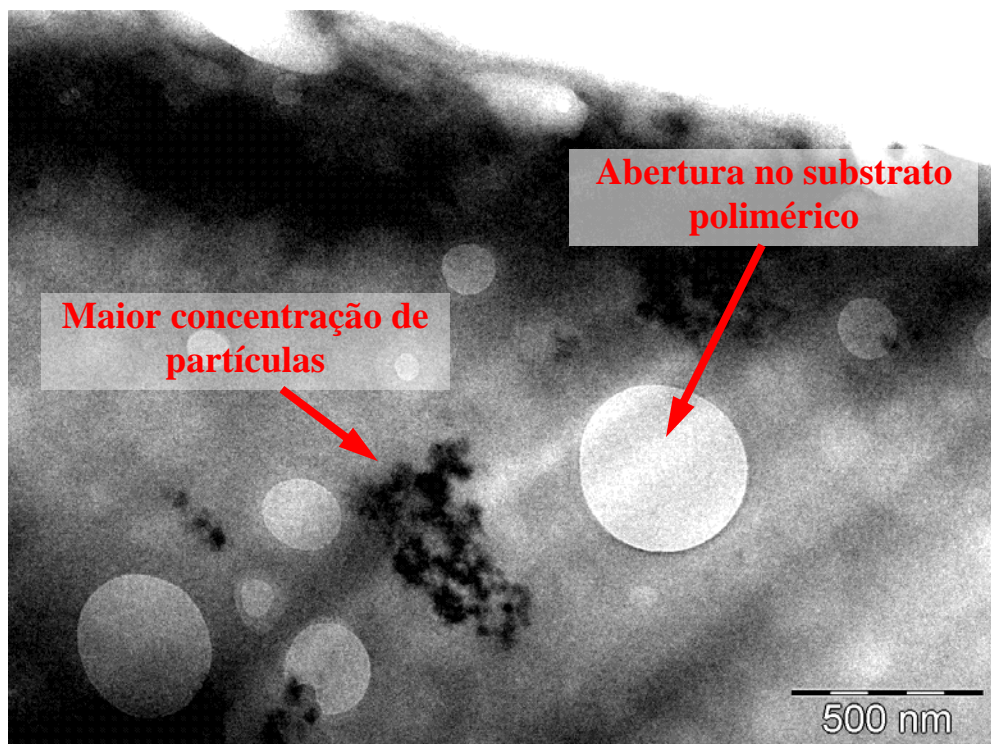


Figura 5.4 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito epóxi/SiO₂ com fração de massa de 1% (magn. 40.000x).

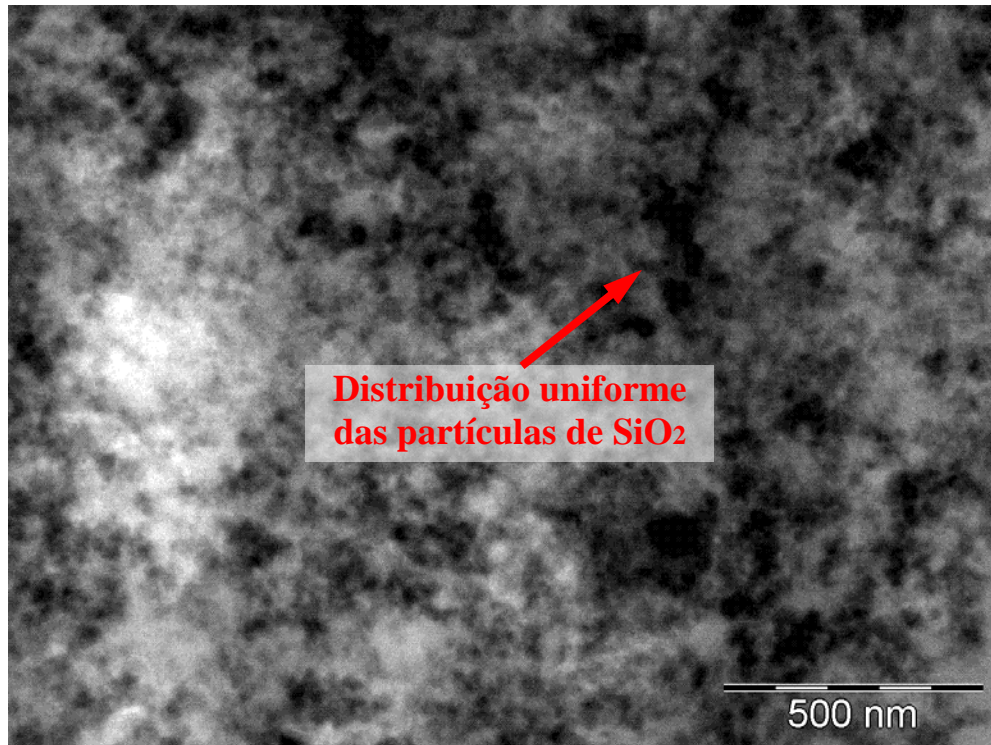


Figura 5.5 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito epóxi/SiO₂ com fração de massa de 2% (magn. 40.000x).



Figura 5.6 – Microscopia eletrônica de transmissão do nanocompósito epóxi/SiO₂ com fração de massa de 3% (magn. 40.000x).

A superfície de fratura do nanocompósito com 3% de SiO₂ é mostrada nas Figuras 5.7 a 5.10. Além da microscopia eletrônica de varredura, foi também realizada uma análise da imagem produzida pela técnica de *backscatter electron imaging* (BSE) (Figura 5.10). A técnica de SEM-BSE não apresenta de forma clara a topografia da superfície, mas pode indicar a presença de aglomerados com composição química diferente da matriz, já que elementos com peso atômico diferentes aparecem com brilho diferente do restante do material.

A partir da análise, pelo MEV, das superfícies fraturadas, conclui-se que, até uma fração de massa de 3 % de nanopartículas de SiO₂, não foi observada qualquer formação de aglomerados (Figuras 5.7 a 5.10).

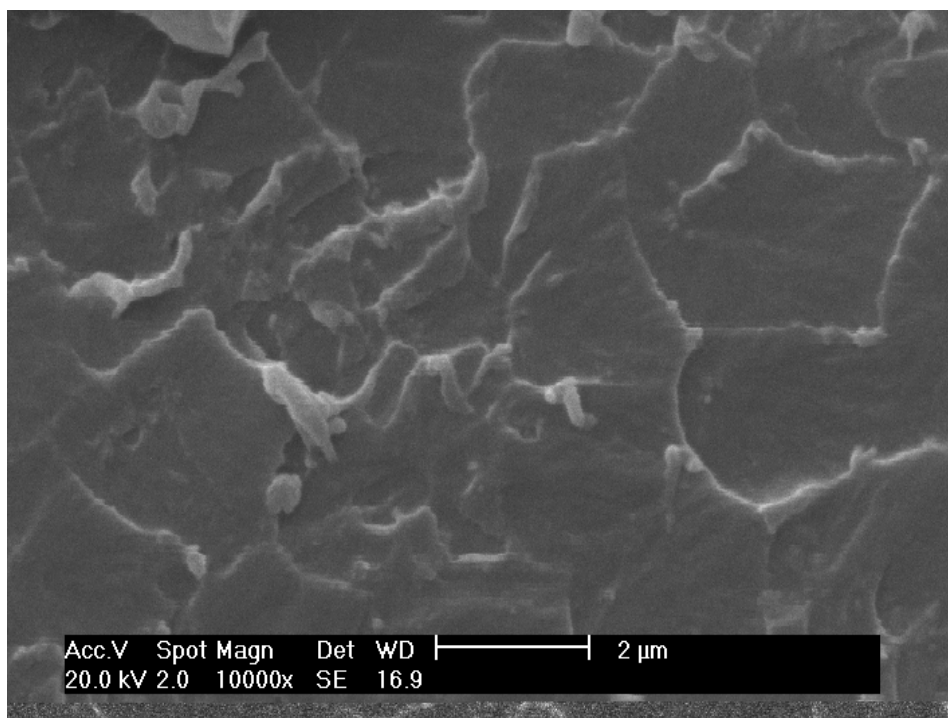


Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do nanocompósito epóxi/SiO₂ com fração de massa de 3 % (magn. 10.000x).

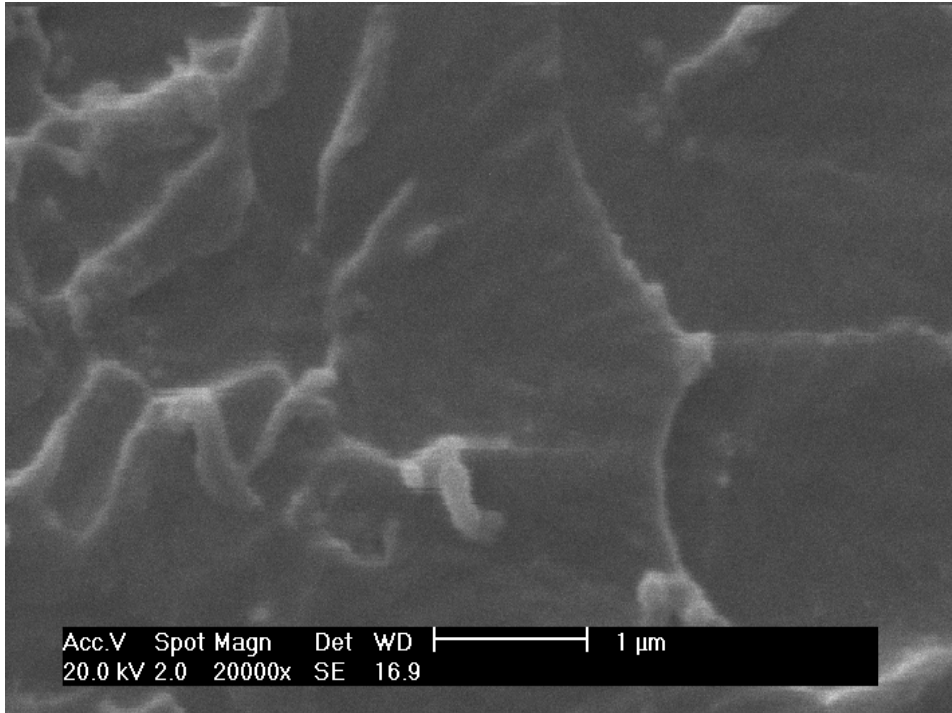


Figura 5.8 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do nanocompósito epóxi/SiO₂ com fração de massa de 3 % (magn. 20.000x).

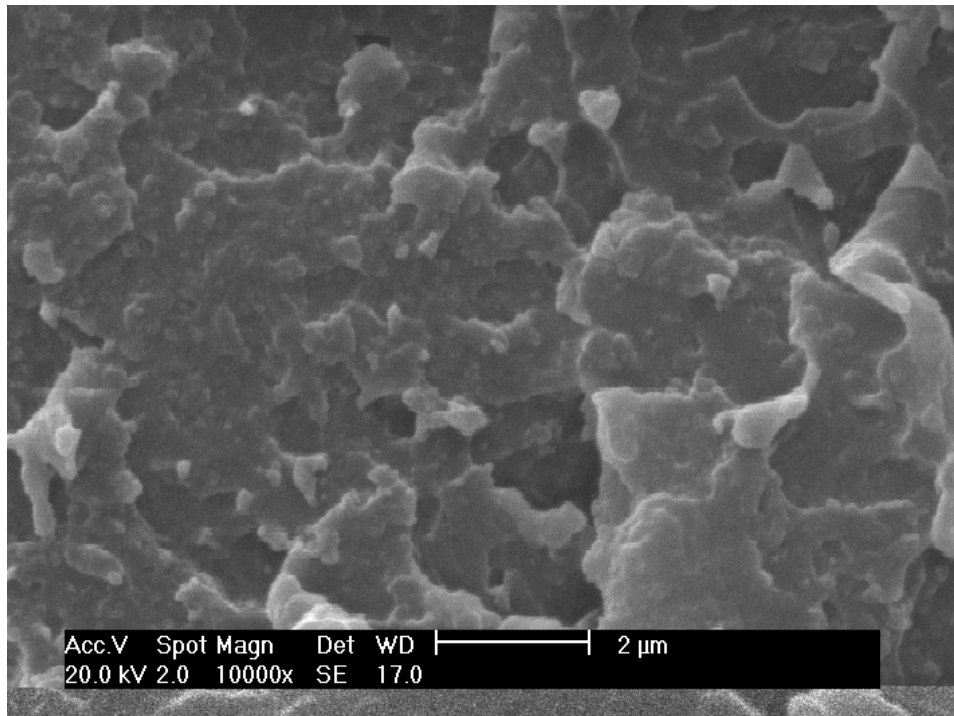


Figura 5.9 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura do nanocompósito epóxi/SiO₂ com fração de massa de 3 % (magn. 10.000x).

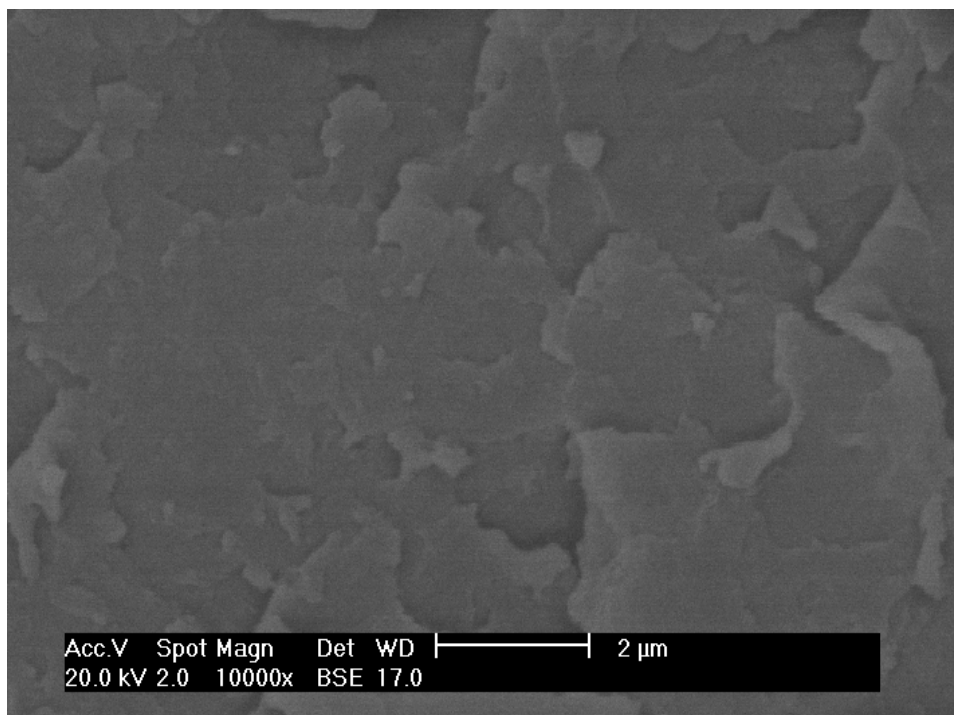


Figura 5.10 – MEV/BSE da superfície de fratura do nanocompósito epóxi/SiO₂ com fração de massa de 3% (magn. 10.000x).

Os nanocompósitos estudados neste trabalho apresentaram características bem definidas conforme a literatura apresenta [DANIEL, et al, 2003; YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003 A; YAO, et al, 2005], ou seja, a dispersão das nanopartículas diminuiu com o aumento da fração de massa de sílica, levando-se em consideração que os tempos de moagem e de vácuo foram os mesmos para todos os corpos-de-prova.

5.3 Análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos

O comportamento viscoelástico dos nanocompósitos com diferentes frações de massa de nanopartículas de sílica - 1%, 2% e 3% - é apresentado nas Figuras 5.11 a 5.16. Nas Figuras são mostradas as variações de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o parâmetro $\tan \delta$ em função da temperatura (T).

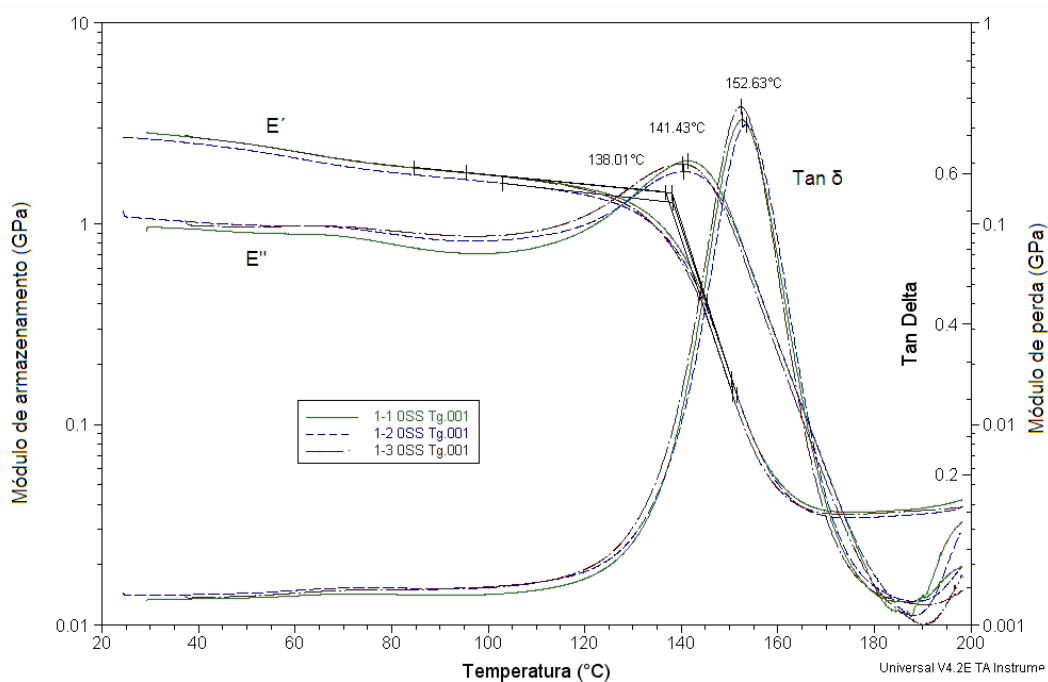


Figura 5.11 – Propriedades viscoelásticas da resina epóxi (LY 1564/2954) não submetida a vácuo no processamento.

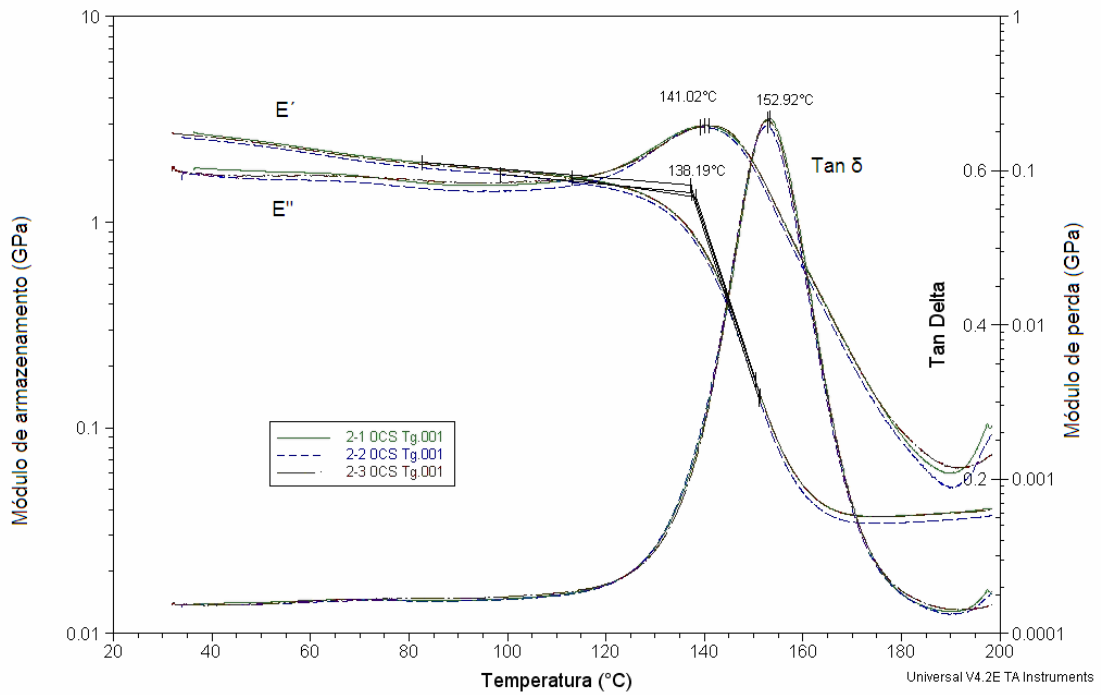


Figura 5.12 – Propriedades viscoelásticas da resina epóxi (LY 1564/2954) submetida a vácuo no processamento.

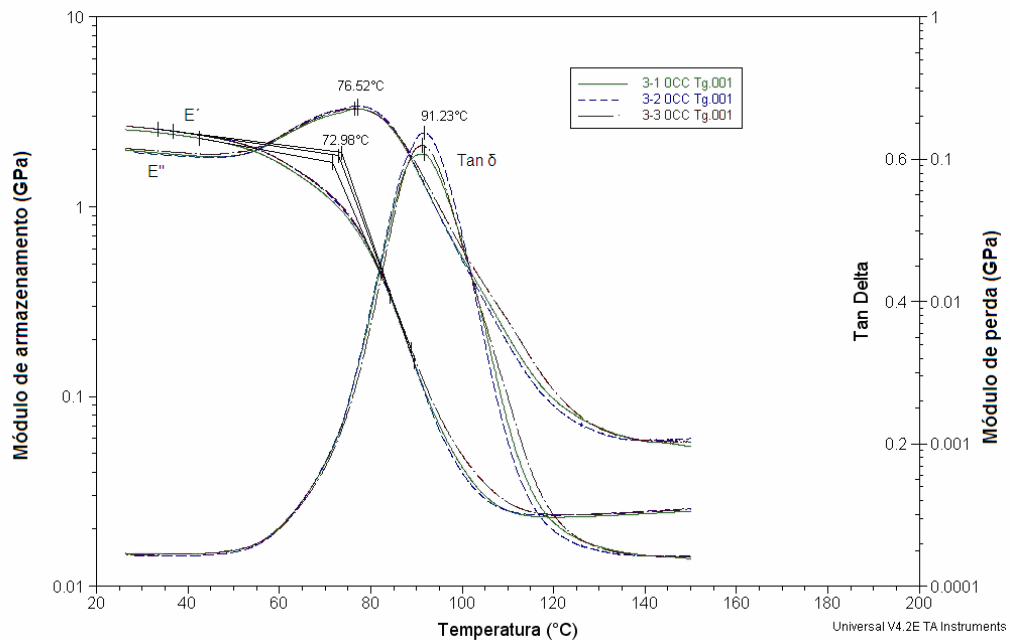


Figura 5.13 – Propriedades viscoelásticas da resina epóxi (LY 1564/2954) submetida a vácuo no processamento e com adição de tensoativo.

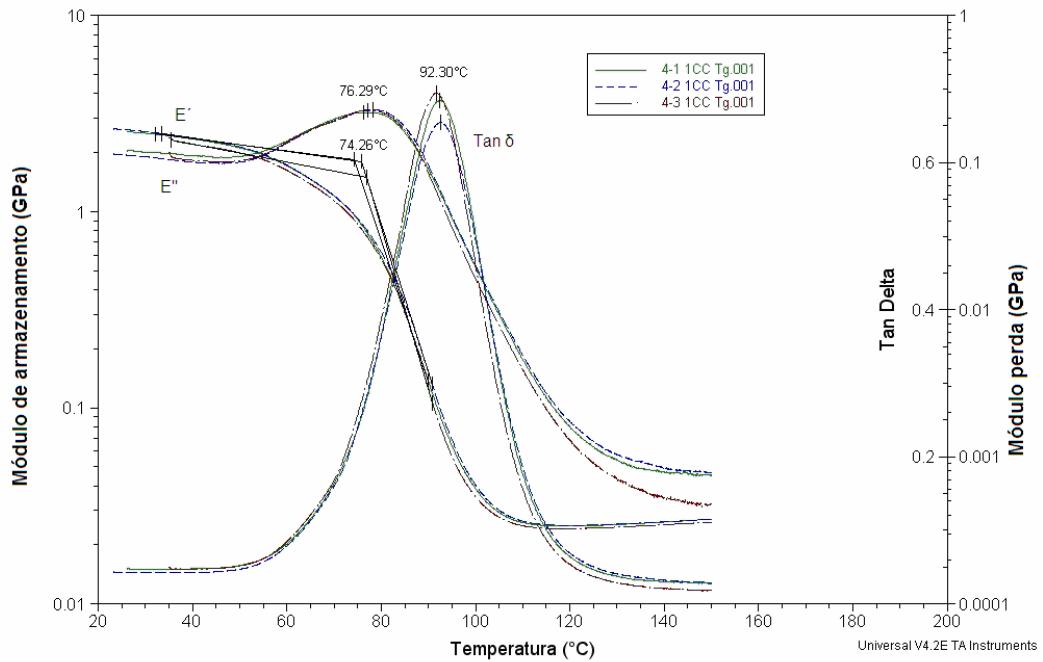


Figura 5.14 – Propriedades viscoelásticas do nanocompósito epóxi/SiO₂, com 1% de SiO₂, submetida a vácuo no processamento e com adição de tensoativo.

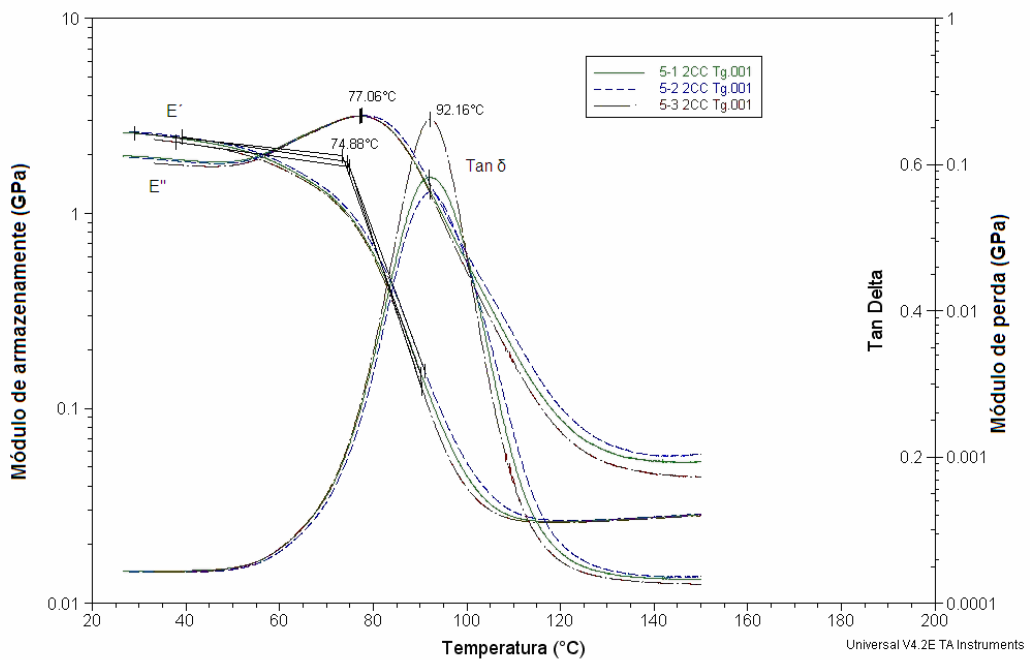


Figura 5.15 – Propriedades viscoelásticas do nanocompósito epóxi/SiO₂, com 2% de SiO₂, submetida a vácuo no processamento e com adição de tensoativo.

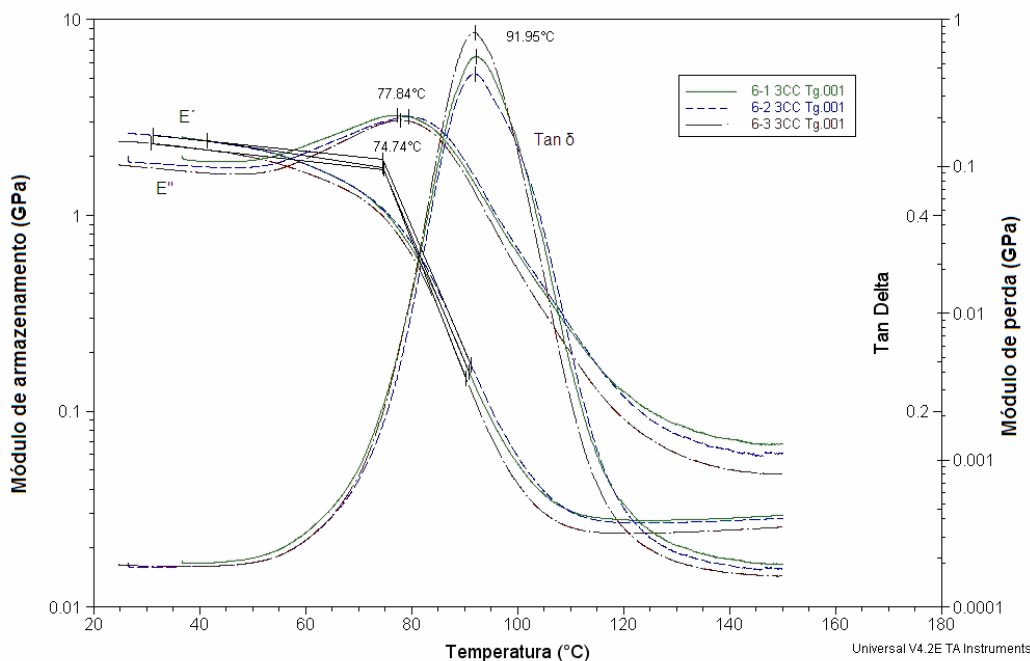


Figura 5.16 – Propriedades viscoelásticas do nanocompósito epóxi/SiO₂, com 3% de SiO₂, submetida a vácuo no processamento e com adição de tensoativo.

Cada Figura é composta de três curvas: módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan\delta$ em função da temperatura, resultantes das três amostras de cada nanocompósito.

Observa-se em todas as amostras (com e sem adição de nanopartículas) que existe uma tendência de diminuição gradativa do módulo de armazenamento a medida em que a temperatura aumenta, devido ao aumento do volume específico que facilita o movimento de trechos das cadeias poliméricas do epóxi [YAO, et al, 2005]. Inicialmente, o material comporta-se de maneira vítrea com um módulo de armazenamento maior. Na região da transição vítrea, ocorre uma queda significativa de módulo de armazenamento. Depois da transição vítrea, verifica-se um patamar elastomérico, com módulo de armazenamento menor.

Verifica-se que, no estágio elastomérico, o módulo de armazenamento dos nanocompósitos é quase o mesmo do epóxi. Este fato está em acordo com a literatura técnica, onde verificou-se que o módulo do nanocompósito é principalmente dependente das propriedades do epóxi nesta região [YAO, et al, 2005; VELMURUGAN; MOHAN, 2004].

Observou-se que não houve variação significativa do módulo de armazenamento dentre as amostras estudadas, apesar da adição de nanopartículas e/ou de tensoativo. Para todas as amostras estudadas, o módulo de armazenamento variou entre 2,61 GPa e 2,55 GPa à temperatura ambiente (~ 25 °C). Isto foi também verificado por outros autores [YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003 A; YASMIN; ABOT; DANIEL, 2003 B; YAO, et al, 2005]. Por outro

lado, a presença do tensoativo provocou uma redução expressiva na temperatura de transição vítrea do material.

A Tabela 5.1 apresenta os valores do módulo de armazenamento para os estágios vítreo e elastomérico respectivamente. Para efeito de análise, admitiu-se que os valores do módulo foram tomados em temperaturas de 30 °C e 140 °C, respectivamente.

Tabela 5.1 Módulo de armazenamento no patamar vítreo e elastomérico.

% de SiO ₂	E' Vítreo	E' Elastomérico
	T = 30 °C	T = 140 °C
0	2,614	0,024
1	2,610	0,025
2	2,600	0,030
3	2,550	0,027

5.4 Temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos

A temperatura de transição vítrea foi calculada de três maneiras diferentes, para fins de comparação entre os materiais estudados. Uma das maneiras utilizadas foi através do *onset* do módulo de armazenamento, determinado pela interseção das tangentes da curva do módulo na região onde ocorre a sua diminuição significativa. As outras duas maneiras utilizadas foi através do pico das curvas de módulo de perda e de tan delta ($\tan \delta$).

Verifica-se que o fato da amostra de epóxi ter sido submetida a vácuo, não alterou a temperatura de transição vítrea do material (Figuras 5.11 e 5.12). Este estudo com amostras de resina processadas com e sem a aplicação de vácuo foi realizado pelo fato da aplicação de vácuo ter provocado a retirada de produtos voláteis, o que poderia ter afetado as propriedades do material.

A adição de tensoativos provocou uma redução considerável na temperatura de transição vítrea do epóxi, passando de aproximadamente 153 °C para 91 °C, quando considerado o pico do $\tan \delta$. Isto era esperado, considerando-se que os tensoativos provocam uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e, portanto, reduzem a temperatura de transição vítrea. Neste trabalho, o tensoativo foi adicionado à resina durante o processamento (fase inicial) para facilitar a remoção de bolhas de ar com a aplicação do vácuo. Com a grande redução na temperatura de transição vítrea provocada pela adição do tensoativo, não

foi possível verificar a contribuição das nanopartículas para esta propriedade do material. Neste caso, não foi verificada qualquer contribuição das nanopartículas, nas frações de massa estudadas.

O aumento do percentual das nanopartículas de SiO_2 na faixa de 1% a 3% não alterou a T_g (aproximadamente $92\text{ }^\circ\text{C}$) nem apresentou aumento do módulo de armazenamento (aproximadamente 2,60 GPa). Comparando-se os gráficos da resina pura com tensoativo e os com as frações de sílica conclui-se que este fato também está relacionado ao tensoativo.

É interessante destacar que, enquanto a T_g da resina foi reduzida significativamente pela adição do tensoativo, o módulo de armazenamento permaneceu inalterado (gráficos 5.11, 5.12, 5.13 e gráficos 5.14, 5.15, 5.16 respectivamente).

A Tabela 5.2 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea relacionadas à percentagem de nanopartículas de SiO_2 com ou sem aplicação de vácuo (c/s), e com ou sem a utilização de tensoativo.

Tabela 5.2 Temperatura de transição vítrea relacionada à percentagem de nanopartículas de SiO_2 com ou sem aplicação de vácuo (c/s) e com ou sem a utilização de tensoativo.

% SiO_2	Vácuo	Tensoativo	T_g ($^\circ\text{C}$)
0	S	S	153
0	C	S	153
0	C	C	91
1	C	C	92
2	C	C	92
3	C	C	92

Em resumo, o efeito da adição de nanopartículas de SiO₂ nas propriedades viscoelásticas do nanocompósito estudado não pôde ser verificado em virtude da grande influência da presença do tensoativo na resina epóxi.

O módulo de perda dos nanocompósitos com diferentes percentagens de nanopartículas apresentou na região de transição vítrea um valor máximo, o que significa que existe um grande amortecimento no material nesta região. Com o aumento da temperatura, as cadeias moleculares se movem com maior facilidade, e o amortecimento do material decresce. Após a T_g ser atingida, os segmentos das moléculas do epóxi se movem entre as ligações cruzadas com maior facilidade atingindo o patamar elastomérico. O módulo de perda observado para os nanocompósitos nessa região não foi diferente do observado para o epóxi puro (Figuras 5.11 a 5.16). Pode-se, então, concluir que as nanopartículas de SiO₂ não contribuíram para restringir o movimento molecular.

6 CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver uma técnica de processamento para nanocompósitos de matriz polimérica. O método de processamento desenvolvido utiliza um moinho de alta energia para dispersar nanopartículas em uma resina polimérica, em temperatura ambiente. Verificou-se, que o tempo de 30 minutos no moinho de alta energia foi suficiente para se obter a microestrutura com uma boa dispersão de partículas. A resina com as nanopartículas incorporadas é vertida em um molde de alumínio e colocada em um dessecador, onde foi aplicado vácuo, **por duas horas**, para remoção de bolhas de ar, e, em seguida, a matriz polimérica foi curada em um forno.

A caracterização das nanopartículas realizadas no MET (Figuras 5.1 e 5.2) confirmaram os dados fornecidos pelo fabricante.

Nanocompósitos foram processados utilizando a técnica desenvolvida, com matriz de resina epóxi e nanopartículas de sílica. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que o procedimento desenvolvido produziu uma estrutura com excelente dispersão de partículas, para frações de massa de sílica de 1 %, 2 % e 3 %. Igualmente, uma análise da superfície de fratura do nanocompósito com maior percentual de nanopartículas (3 % de SiO₂), através de microscopia eletrônica de varredura, não detectou a presença de aglomerados.

Corpos-de-prova foram fabricados para análises dinâmico-mecânicas com o objetivo de estudar o efeito da adição de nanopartículas nas propriedades viscoelásticas e na temperatura de transição vítrea do material. Os resultados dos ensaios dinâmico-mecânicos revelaram que não houve variação de módulo de armazenamento ou de temperatura de transição vítrea para os percentuais de partículas estudados. Entretanto, a presença de surfactante adicionado à resina epóxi provocou uma redução significativa na temperatura de transição vítrea da resina epóxi, o que, provavelmente, mascarou os efeitos da adição das nanopartículas. A adição de surfactante foi necessária para facilitar a remoção de bolhas de ar da resina, que adquire uma alta viscosidade pela adição de nanopartículas.

Em resumo, uma técnica de processamento de nanocompósitos de matriz polimérica utilizando um moinho de alta energia foi desenvolvida e avaliada neste trabalho. A técnica mostrou-se eficiente para baixos teores de nanopartículas permitindo a obtenção de uma microestrutura com elevado grau de dispersão de partículas. Entretanto, para que os efeitos da adição das nanopartículas no nanocompósito sejam melhor reavaliados, é necessário ainda

que a técnica seja aperfeiçoada de forma que a adição do surfactante utilizado neste trabalho seja substituída por uma outra prática que possibilite a retirada das bolhas de ar incorporadas no processo, sem afetar as propriedades do material.

Verificou-se que, para a resina pura, a adição ou não de vácuo não altera o valor da temperatura de transição vítrea (T_g).

Por outro lado, a adição do tensoativo, na concentração utilizada, reduz a T_g de um patamar de 153 °C para 91 °C.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros tensoativos que evitem a redução da Tg.
- Aquecimento das nanopartículas antes do processamento com a finalidade de liberar gases das superfícies das nanopartículas facilitando, então, o acoplamento com a matriz
- Estudar a adição de agentes de acoplamento (por exemplo, silanos) que promovam a interação das nanopartículas com a matriz polimérica.

-
- [1]. ABOT, J.L.; YASMIN, A.; DANIEL, I.M. Mechanical and thermoviscoelastic behavior of clay/epoxy nanocomposites. **Materials Research Society Symposium Proceeding**, v.740, p. I6.5.1-I6.5.6, 2003.
- [2]. ACEVEDO, E.M. **Nanotecnologia y Nanocompositos**. 2003. Departamento de química. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Chile. Disponível em <http://cabierta.uchile.cl/revista/29/mantenedor/sub/educacion_3.pdf>. Acesso em: 5 jan. 2007.
- [3]. AGAG, T.; KOGA, T.; TAKEICHI, T. Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites. **Polymer**, v.42, p.3399-3408, 2001.
- [4]. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, 2000.
- [5]. ASH, B.J.; SCHADLER, L.S.; SIEGEL, R.W. Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites. **Materials Letters**, v.55, p.83-87, 2002.
- [6]. ASTM D 5023 – 01 **Standard Method for Plastic: Dynamic Mechanical Properties: In flexure (three – point bending)**.
- [7]. AVERY, R.G.; RAMSAY, J.D. Colloidal properties of synthetic hectorite clay dispersions II. Light and small angle neutron scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.109, p.448-454, 1986.
- [8]. BECKER, O.; VARLEYB, R.; SIMONA, G. Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins. **Polymer**, v.43, p.4365-4373, 2002.
- [9]. BELOQUI, B.J. et al. Thermoplastic polyurethane-fumed silica composites: influence of the specific surface area of fumed silica on the viscoelastic and adhesion properties. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.13, p.695-711, 1999.
- [10]. BON, A.M.T.; SANTOS, A.M.A. Fundacentro, **DQi/CHT**. Disponível em <www.fundacentro.gov.br/SES/silica_base_2.asp> acesso em 12/03/07.
- [11]. BONDIOLI, F. et al. Epoxy-Silica Nanocomposites: Preparation, Experimental Characterization, and Modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, v.97, p.2382-2386, 2005.

- [12]. CALLISTER, W.D.JR. Estruturas e propriedades das cerâmicas. In: CALLISTER, W.D.JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC; 2002. p. 265-290.
- [13]. CARAM, R. **Materiais de Engenharia**. Notas de aula Unicamp, 1998 Disponível em <www.fem.unicamp.br/~demahp/ES242.doc> acesso em 15/03/07.
- [14]. CHAN, C.M.; WU, J.S.; LI, J.X. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Polymer**, v.43, p.2981–2992, 2002.
- [15]. CHARLES, E.C.JR. Introduction to Polymer Science. In: CHARLES, E.C.JR. **Polymer Chemistry**. New York: Marcel dekker, 2003. p. 36-54.
- [16]. CHAVES, A. **Nanociência e Nanotecnologia**. Disponível em <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>>. 2002. Acesso em: 13/03/07.
- [17]. CHAVES, A. **Setor privado internacional é grande investidor**. Disponível em <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano07.htm>> 2002A Acesso em: 13/03/07.
- [18]. CHEN, G. et al. PMMA/Graphite Nanosheets Composite and Its Conducting Properties. **European Polymer Journal**, v.39, p.2329-2335, 2003.
- [19]. CHEN, G. et al. Preparation and Characterization of Graphite Nanosheets from Ultrasonic Powdering Technique. **Carbon**, v.42, p.753-759, 2004.
- [20]. CHEN, G. et al. Preparation of Polystyrene/Graphite Nanosheet Composite. **Polymer**, v.44, p.1781-1784, 2003.
- [21]. CHEN, G-H. et al. Preparation of Polymer/Graphite Conducting Nanocomposites by Intercalation Polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v.82, p.2506-2513, 2001.
- [22]. CHINAGLIA, E.F. **Materiais Compósitos**. Disponível em <<http://www.unia.br/professores/eliane/down/pp>> Acesso em 12/03/07
- [23]. CHOW, P.Y., GAN, L.M. Microemulsion processing of silica-polymer nanocompósitos. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.4, p.197-202, 2004.
- [24]. CMDMC. **Linha de pesquisa: nanotecnologia**. Disponível em <<http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/nanotecnologia>> Acesso em 18/03/07.

- [25]. CORREIA, J.B. **Materiais nanoestruturados**. Disponível em <http://www.spmateriais.pt/materiais_nanoestruturados.htm>. Acesso em 11/07/05
- [26]. COSTA, F.A. **Síntese e sinterização de pós compósitos do sistema W-Cu**. 2004. 185p. Tese (Doutorado) – IPEN. São Paulo, 2004.
- [27]. DANIEL, I.M. et al. Processing and characterization of epoxy/clay nanocomposites. **Experimental Mechanics**, v.43, p.348-354, 2003.
- [28]. DENAULT, J.; LABRECQUE, B. Technology Group on Polymer Nanocomposites – PNC-Tech. **Polymer Nanocomposites**. Disponível em <http://www.imi.nrc-cnrc.gc.ca/english/html/Carrefour_d_informations/Factsheets/pnc_tech.htm> Acesso em: 20/02/2007.
- [29]. EBEWELE, R.O. Introdução. In: EBEWELE, R.O. **Polymer Science and Technology**. New York, CRC Press, 2000, p. 14-36.
- [30]. ESTEVES, A.C.C.; TIMMONS, A.B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química. Nova**, v.27, p.798-806, 2004.
- [31]. EVORA, V.M.F., SHUKLA, A. Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO₂ nanocomposites. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**. v.361, p.358-366, 2003.
- [32]. FEYNMAN, R.P. **Há mais espaços lá embaixo**. Disponível em <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano19.htm>>. Acesso em: 12 de mar. de 2007.
- [33]. FU, X.; QUTUBUDDIN, S. Polymer-clay Nanocomposites: Exfoliation of Organophilic Montmorillonite Nanolayers in Polystyrene. **Polymer**, v.42, p.807–813, 2001.
- [34]. GACITUA, W.E.; BALLERINI, A.A.; ZHANG, J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. **Maderas Ciencia y Tecnología**, v.7(3), p.159-178, 2005.
- [35]. GHELLER, J. **Borracha e Plástico**. Disponível em <<http://www.sbirt.ibict.br/upload/sbirt2588.pdf>>. Acesso em: 12 de Mar. de 2007.
- [36]. GIANNELIS, E. P. **Discovering materials science an engineering**. Disponível em: <http://www.mse.cornell.edu/materials_science_discovering/nanocomposites.html>. Acesso em: 27 de Nov. 2006.

- [37]. GIANNELIS, E.P. Polymer layered silicate nanocomposites. **Advanced Materials**, v.8(1), p.29–35, 1996.
- [38]. GLOSSARIO Disponível em <<http://www.ufsm.br/dem/materiais2/materiais2/glossario.htm>> Acesso em: 16 de Ago. de 2005.
- [39]. GREENE, M. et al. Application of Scanning Probe Microscopy to the Characterization and Fabrication of Hybrid Nanomaterials. **Microscopy Research and Technique**, v.64, p.415–434, 2004.
- [40]. HERGETH, W. et al. Polymerization in the presence of seeds. Part IV: Emulsion polymers containing inorganic filler particles. **Polymer**, v.30, p.254, 1989.
- [41]. HUANG, Y. et al. Characterization of LLDPE/nano-SiO₂ composites by solid-state dynamic mechanical spectroscopy. **Polymer Testing**, v.23, p.9–15, 2004.
- [42]. IISAKA, K.; SHIBAYAMA, K. Mechanical α -dispersion and interaction in filled polystyrene and polymethylmethacrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.22, Issue 11, p.3135-3143, 1978.
- [43]. INSTITUTO INOVAÇÃO. **Da pedra lascada aos nanomateriais**. Disponível em: <http://www.institutoinovacao.com.br/downloads/richard_feynman.pdf>.. Acesso em: 2 de Mai. de 2005.
- [44]. KANG, S. et al. Preparation and characterization of epoxy composites with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process. **Polymer**, v.42, p.879-87, 2001.
- [45]. KANSY, J.; CONSOLATI, G.; DAUWE, C. Positronium trapping in free volume of polymers. **Radiation Physics and Chemistry**, v.58, p.427–431, 2000.
- [46]. KOMARNENI, S. Nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v.2(12), p.1219–1230, 1992.
- [47]. KU, B.C. et al. Barrier Properties of Ordered Multilayer Polymer Nanocomposites. in: **Dekker Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology**. 2004. p.215-226.
- [48]. LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T.J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v.7, p.2144-2150, 1995.
- [49]. LAN, T.; PINNAVAIA, T.J. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites. **Chem. Mater.**, v.6, p.2216-2219, 1994.
- [50]. LEVY, F. Conferência “**Introdução à nanotecnologia molecular**” Proferida na Academie Interdisciplinaire des Sciences de Paris (AISP) em 24 de abril de 2000.

- [51]. LIU, X.; WU, Q. PP/clay nanocompósitos prepared by grafting-melt intercalation. **Polymer**, v.42, p.10013-10019, 2001.
- [52]. LUO, J. J.; DANIEL, I.M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.63, p.1607–1616, 2003.
- [53]. MA, J. et al. A Novel Method for Preparation of Disorderly Exfoliated Epoxy/Clay Nanocomposite. **Chemistry of materials**, v.16, n.5, p.757-759, Mar. 2004.
- [54]. MANIAS, E. et al. Intercalation Kinetics of Long Polymers in 2 nm Confinements. **Macromolecules**, v.33, p.7955-7966, 2000.
- [55]. MELO, J. D. D. **Materiais Compósitos**. Natal, UFRN, 2006.2, notas de aula.
- [56]. MENARD, K.P. **Dynamic mechanical analysis a practical introduction**. New York, Washington, D.C. CRC Press, 1999. 205p.
- [57]. MESSERSMITH, P.B.; GIANNELIS, E.P. Polymer-layered silicate nanocomposites: in situ intercalative polymerization of E-Caprolactone in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v.5(8), p.1064–1066, 1993.
- [58]. MESSERSMITH, P.B.; GIANNELIS, E.P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Chemistry of materials**, v.6, p.1719-1725, 1994.
- [59]. MOET, A.S.; AKELAH, A. Polymer-clay nanocomposites: polystyrene grafted on to montmorillonite layers. **Materials Letters**, v.18, p.97-102,1993.
- [60]. MONTEIRO. et al. Propriedades Mecânicas e Termomecânicas de Compósitos com Partículas de Diamante Dispersas em Matriz Epoxídica Modificada na Razão Resina/Endurecedor. **Revista Matéria**, v. 11, n. 4, pp.385–394, 2006.
- [61]. MORGAN, A.B.; GILMAR, J.W.; JACKSON, C.L. Characterization of the Dispersion of Clay in a Polyetherimide Nanocomposite. **Macromolecules**, v.34, p.2735-2738, 2001.
- [62]. MORVAN, M. et al. Ultrasmall and small-angle X-ray scattering of smectite clay suspensions. **Colloids Surfaces, Part A**, v.82, p.193-203,1994.
- [63]. MUZNY, C.D. Clay platelet dispersion in a polymer matrix. **Materials Letters**. v.28, p.379-384, 1996.
- [64]. NETO, F.L.; PARDINI, L.C. Considerações gerais e estado-da-arte. **Compósitos Estruturais**. São Paulo: Editora Edgard Bluchüer, 2006. p.1-12.

- [65]. NEUMANN, B.S.; SANSON, K.G. The formation of stable sols from laponite, a synthetic hectorite-like clay. **Clay Minerals**, v.8, p.389-404, 1970.
- [66]. NG, C.B.; SCHADLER, L.S.; SIEGAL, R.W. Synthesis and mechanical properties of TiO₂-epoxy nanocomposites. **Nanostructured Materials**, v.12, p.507-510, 1999.
- [67]. PAIVA, L.B., MORALES, A.R., GUIMARÃES, T.R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polimeros: Ciência e Tecnologia**, v.16 n° 2, p. 136-140, 2006.
- [68]. PAIVA, L.B.; MORALES, A.R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica Polímeros. **Ciência e Tecnologia**, v.16, n° 2, p.136-140, 2006
- [69]. PINNAVAIA, T.J.; LAN, T. **Nanolayer Reinforcement in Polymer-clay Nanocomposites**. Proceedings of 11th Annual Meeting of the American Society for Composites, p.558–565, 1996.
- [70]. PINNAVAIA, T.J. et al. Epoxy-Clay Nanocomposites In: PINNAVAIA, et al. **Polymer-Clay Nanocomposites** New York: Wiley, 2001.
- [71]. PREGHNELLA, M.; PEGORETTI, A.; MIGLIARESI, C. Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites. **Polymer**, v.46, p.12065–12072, Nov. 2005.
- [72]. RAMSAY, J.D.F.; SWANTON, S.W.; BUNCE, J. Swelling and dispersion of smectite clay colloids: determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering. **Journal of the Chemical Society**, v.86, p.3919–3926, 1990.
- [73]. RATNA, D. et al. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. **Polymer International**, v.52, p.1403-1407, 2003.
- [74]. RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1539–1641, 2003.
- [75]. RESEPOX Adesivos e Revestimentos Ltda. **Histórico da resina epóxi**. Disponível em: <<http://www.resepo.com.br/historico.htm>>. Acesso em: 6 de Jul. 2006.
- [76]. ROCHA, W.X. **Polímeros**. Disponível em <http://www.geocities.com/Vienna/choir/9201/pagina_inicial.html>. Acesso em: 17/ de abr. de 2006.

- [77]. ROSTA, L.; GUNTEN, H.R. Light scattering characterization of laporite sols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.134, p.397-406, 1990.
- [78]. RUIZ-HITZKY, E. Conducting polymers intercalated in layered solids. **Advanced Materials**, v.5(5), p.334–340,1993.
- [79]. SANT'ANNA, J.P. NANOTEC/2006. **Dos laboratórios para as prateleiras**. Disponível em <<http://www.quimica.com.br/quimicaederivados.htm>>: Acesso em: 15 de Mar. de 2007.
- [80]. SANTOS, H. **Materiais Compósitos na Indústria Aeronáutica**. Disponível em <<http://dem.ubi.pt/~humberto/Investiga/html/aula-2.html>> Acesso em 12/03/07.
- [81]. SHEN, Z; SIMON, G.P.; CHENG, Y.B. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. **Polymer**, v.43, p.4251-4260, Mar. 2002.
- [82]. SHENG W.; WONG, S-C. Electrical Conductivity and Dielectric Properties of PMMA/Expanded Graphite Composites. **Composites Science and Technology**, v.63, p.225-235, 2003.
- [83]. SILAEX **Epóxi**. Disponível em <<http://www.silaex.com.br/conte%FAdo.htm>>. Acesso em 7 de jun. de 2006.
- [84]. SILVA, C.G. **O que é nanotecnologia**. Disponível em <http://www.comciencia.br/> Acesso em 12/03/07.
- [85]. SINGH, R.P. et al. Toughening of a brittle thermosetting polymer: Effects of reinforcement particle size and volume fraction. **Journal of Materials Science**, v.37, p.781-788, 2002.
- [86]. SUN, Y. et al. Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part B**, v.42, p.3849-3858, 2004.
- [87]. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p.1-184, 2001.
- [88]. USUKI, A. et al. Synthesis of Nylon 6-clay hybrid. **J. Mater. Res.**, v.8(5), p.1179–1184, 1993.
- [89]. VELMURUGAN, R.; MOHAN, T.P. Room temperature processing of epoxy-clay nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v.39, p.7333–7339, 2004.
- [90]. VLADIMIROV, V. Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. **Composites Science and Technology**, v.66, p.2935–2944, 2006.

- [91]. VOGT, C. **Admirável Nano Mundo Novo**. Disponível em <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm>>. Acesso em: 27 de nov. de 2006.
- [92]. WADUD, S.B.; WAGUESPACK, L. **DMA Training Course**. TA, 2006.
- [93]. WANG, W-P.; PAN, C-Y. Synthesis and Characterization of Poly(ethylene Oxide) Methyl Ether Grafted on the Expanded Graphite with Isocyanate Groups. **European Polymer Journal**, v.40, p.543-548, 2004.
- [94]. WEI, D.; DAVE, R.; PFEFFER, R. Mixing and characterization of nanosized powders: An assessment of different techniques. **Journal of Nanoparticle Research**, v.4, p.21–41, 2002.
- [95]. WU, C. L. et al. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v.62, p.1327–1340, 2002.
- [96]. WU, C.L. et al. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v.62, p.1327–1340, 2002.
- [97]. WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.285, p.532–543, 2005.
- [98]. YAO, X.F. et al. The Structural Characterization and Properties of SiO₂–Epoxy Nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v.1, Jul. 2005.
- [99]. YASMIN, A.; ABOT, J.L.; DANIEL, I.M. Processing of clay/epoxy nanocomposites with a three-roll mill machine. **Materials Research Society Symposium Proceeding**, v.740, p.I3.7.1-I3.7.6, 2003A.
- [100]. YASMIN, A.; ABOT, J.L.; DANIEL, I.M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. **Scripta Materialia**, v.49, p.81-86, 2003B.
- [101]. YASMIN, A.; ABOT, J.L.; DANIEL, I.M. **Characterization of structure and mechanical behavior of clay/epoxy nanocomposites**. 14th international conference on composite materials, San Diego, CA; 2003C.
- [102]. YASMIN, A.; DANIEL, I.M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites. **Polymer**, v.45, p. 8211-8219, 2004.
- [103]. YASMIN, A.; LUO, J-J.; DANIEL, I.M. **Processing of graphite nanosheet reinforced polymer nanocomposites**. Proceedings of the 19 ASC/ASTM Joint Technical, 2004

- [104]. YASMIN, A.; LUO, J-J.; DANIEL, I.M. Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.66, p.1182-1189, 2006.
- [105]. YASMIN, A. et al. Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v.66, n.14, p.2415-2422, 2006.
- [106]. YONG, H-H.V. **Nano-Particulate Dispersion and Reinforcement of Nanostructured Composite Materials**. 2005. 123p. Tese (doutorado) – University of California. Los Angeles, 2005.
- [107]. YONG, H-H.V., HAHN, H.T. Processing and properties of SiC/vinyl ester nanocompósitos. **Nanotechnology**, v.15, p.1338–1343, 2004.
- [108]. YONG, V; HAHN, H.T. Dispersant optimization using design of experiments for SiC/vinyl ester nanocomposites. **Nanotechnology**, v.16, p.354–360, 2005.
- [109]. ZHENG, W.; WONG, S-C. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites. **Composites Science and Technology**, v.63, p.225–235, 2003.
- [110]. ZHENG, W.; WONG, S-C.; SUE, H-J. 2002. Transport Behavior of PMMA/Expanded Graphite Nanocomposites. **Polymer**, v.73, p.6767-6773, 2002.
- [111]. ZHENG, Y.; ZHENG, Y.; NING, R. Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites **Materials Letters**, v.57, p.2940–2944, 2003.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)