UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

RAFAELA GARCIA SANSEVERO DOS SANTOS

Influência da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica

Lorena
2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

RAFAELA GARCIA SANSEVERO DOS SANTOS

Influência da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue

Lorena
2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais

USP/EEL

Santos, Rafaela Garcia Sansevero dos

Influência da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica. / Rafaela Garcia Sansevero dos Santos ; orientador Carlos Yujiro Shigue. -- Lorena, 2009.

96 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Resina epoxídica 2. Argila organofílica 3. Nanocompósito 4. Análises térmicas 5. Análise cinética I. Título.

CDU 669.018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família com seu inestimável apoio em todos os momentos, pelo carinho e paciência, sabendo entender minhas ausências.

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento mais que especial ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue, que idealizou e participou diretamente deste trabalho, pela sua disponibilidade irrestrita e seus ensinamentos, demonstrado pela sua alta capacidade técnica como professor e pesquisador.

À instituição Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo – Departamento de Engenharia de Materiais, por proporcionar a oportunidade de realização do curso de mestrado e o aperfeiçoamento de meus conhecimentos.

À empresa Johnson & Johnson pela liberação parcial para realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, agradeço o convívio e amizade compartilhada todo esse tempo.

Aos professores Dr. Amilton Martins dos Santos e Dr. Pedro Carlos de Oliveira do Laboratório de Polímeros - Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, aos técnicos André, Tiago e Eliane pelas análises de DMA.

À Fátima Torres por ceder as argilas utilizadas para preparação das amostras estudadas.

RESUMO

SANTOS, R. G. S. **Influência da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica.** 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Nanocompósitos híbridos a base de resinas epoxídicas e argilas organofílicas têm sido desenvolvidos resultando em materiais com características mecânicas e térmicas melhoradas em relação aos compósitos convencionais. Entretanto, a incorporação de argila modificada altera as características reocinéticas de cura do polímero epoxídico ao mesmo tempo em que influencia nas características microestruturais responsáveis pelas propriedades mecânicas finais do compósito. Na literatura poucos estudos foram feitos sobre o efeito da carga nanoestruturada sobre as características reocinéticas de cura e também a aplicação de técnicas analíticas dielétricas que permitam o monitoramento do processo de cura nas condições atuais de trabalho. O estudo das características reocinéticas, dinâmico-mecânicas e dielétricas de compósitos de matriz epoxídica reforçado com argila do tipo montmorilonita organofílica foi realizado neste trabalho. Foram usados três tipos de argilas montmoriloníticas organofílicas comerciais Cloisite, com diferentes agentes modificadores e capacidade de troca iônica. Foi determinado pela análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) que a cinética de cura do sistema epóxi-anidrido, constituído por resina éter diglicidílico de bisfenolA (DGEBA), agente endurecedor anidrido hexahidroftálico (HHPA) e acelerador benzildimetilamina (BDMA), curado em dois estágios de temperatura, a 85 e 150^{o}C, obedece ao modelo cinético de Sourour-Kamal no estágio de 85^{o}C e ao modelo cinético de ordem *n* no estágio de 150^{o}C. A análise cinética mostrou o efeito de aceleração da cura pelos diferentes tipos e composições de argilas. A análise dinâmico-mecânica (DMA) revelou dois picos nas curvas da tangente de perda, *tan δ*, relacionados com as etapas de reação autocatalítica e de ordem *n* no estágio de cura a 85^{o}C. Entretanto, os resultados do DMA não evidenciaram o efeito de aceleração da argila sobre a cura dos compósitos. Por outro lado, a análise dielétrica (DEA) apresentou resultados equivalentes aos da análise por DSC, evidenciando o papel de acelerador da cinética de cura da argila organofílica. A difração de raios X mostrou que as argilas sofreram intercalação no processo de cura. Como conclusão, o trabalho mostrou que as técnicas de análise cinética por DSC e DEA podem determinar a influência dos diferentes tipos e composições de argilas organofílicas. Não se determinou a influência específica que um tipo de argila teve sobre as características cinéticas e mecânicas dos compósitos nas composições estudadas.

Palavras-chave: Resina epoxídica. Argila organofílica. Nanocompósito. Análises térmicas. Análise cinética.

ABSTRACT

SANTOS, R. G. S. **Study of effect on chemorheology of nanostructured organophilic clay epoxy resin composite due to filler-matrix interaction.** 2009. 120 f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Hybrid nanocomposites based upon epoxy resin and organophylic clay mixes have been intensively studied because of their better mechanical and thermal properties as compared to conventional composites. Nevertheless when the organoclay is added to the epoxy reactive medium it does affect the thermoset polymer chemorheological behavior. Such interaction can define the composite ultimate mechanical properties. In the literature few works were done concerning the influence of nanostructured filler on the reactive medium chemorheology. Also the use of dielectric analysis as a tool for monitoring and evaluating the curing process of nanostructured composite will be of practical interest because this analytical technique can be used to study the curing process under actual processing condition. The aim of this work is the study of chemorheological, dynamic mechanical, and dielectric analysis of epoxy-organoclay composites. Composites prepared with epoxy-anhydride resin and three different modified organoclays were analysed through differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), dielectric analysis (DEA), and X-ray diffraction. The epoxy system is a diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) resin, a hexahydrophtalic anhydride as curing agent, and benzyldimethylamine (BDMA) as accelerator mechanically mixed with commercial organoclay Cloisite and heat treated in two stages: one, at 85^{o}C where the chemical reaction occurs; and a second higher temperature stage, at 150^{o}C, where the full cure is attained. The kinetics analysis revealed that the lower temperature cure obeys the Sourour-Kamal model, whereas the higher temperature post cure stage follows the order *n* model kinetics. The kinetics analysis also revealed the effect of clay as accelerator. The DMA *tan* δ presented two distinct peaks related to the autocatalytic and *n*-order kinetics steps. However, the DMA results did not showed any evidence of the accelerating effect of clay. On the other side the DEA analysis presented equivalent results of DSC. The X-ray difractograms showed clay intercalation on composites studied. As conclusion the DSC and DEA techniques can be used as analytical tool to determine the influence of incorporation of organoclay on reactive polymer medium.

Keywords: Epoxy resin. Organophilic clay. Nanocomposite. Thermal analysis. Kinetics analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do oxirano 19
Figura 2. Estrutura química do bisfenol A e da epicloridrina 20
Figura 3. Estrutura química do éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) 20
Figura 4. Estrutura química do anidrido hexahidroftálico (HHPA). 20
Figura 5. Estrutura química do epóxi DGEBA curado com endurecedor anidrido hexahidroftálico. 21
Figura 6. Estágios de cura em polímeros epoxídicos: a) a cura começa com os monômeros, (b) seguido pelo crescimento linear e ramificação abaixo do ponto de gel; c) continua com o estado gel com reticulação incompleta; d) termina com o estágio de vitrificação no qual ocorre a cura completa (HADAD, 1988). 22
Figura 7. Representação esquemática da estrutura da argila montmorilonita (KAWASUMI, 2004). 22
Figura 8. Diagrama esquemático do processo de organofilização, onde moléculas do sal quaternário de amônio foram introduzidas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica. (MARTINS *et al.*, 2007) 25
Figura 9. Esquema dos diferentes tipos de compósitos resultantes da interação entre argila lamelar e polímero: (a) separação de fases com formação de microcompósito convencional, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado (ALEXANDRE; DUBOIS, 2001). 26
Figura 10. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de compósitos epoxídicos preparados com adição de 5% m/m de (a) argila sintética fluormica não modificada, (b) argila sintética fluormica modificada, (c) argila bentonita modificada e (d) argila sintética hectorita modificada. Dos quatro compósitos mostrados apenas o preparado com argila hectorita modificada apresentou esfoliação completa (ZILG; MÜLHAUPT; FINTER, 1999). 27
Figura 11. Difratogramas de raios X de nylon 6 com diferentes porcentagens de carga (CARRADO, 2003). 32
Figura 12. Esquema de uma célula de DSC de fluxo de calor. 33
Figura 13. Reação de polimerização da resina epóxi tendo como agente de cura anidrido ácido e catalisador à base de amina terciária. 35
Figura 14. Curvas de conversão isotérmica de DSC de acordo com os modelos cinéticos de ordem *n* e autocatalítico. 37

Figura 15. Taxa de conversão como função do modelo de Sourour-Kamal. 38
Figura 16. Relações matemáticas entre *R*, *X*, |*Z*| e ϕ. 42
Figura 17. Diagrama fasorial capacitivo representando uma impedância. 43
Figura 18. Circuito para medição de impedância pelo método Ponte de Wien. 44
Figura 19. Esquema do processo de orientação de dipolo ao se aplicar um campo elétrico. 46
Figura 20. Suporte de amostra para ensaio de flexão DMA em dois pontos no modo viga cantilever engastada nas duas extremidades. 49
Figura 21. (a) Esquema do suporte de amostra para medição das características dielétricas do compósito. (b) Foto do suporte com amostra do nanocompósito epóxi-argila para medição das características dielétricas. 50
Figura 22. Difratogramas de raios X – resina Royapox E502H e argila Cloisite® 20A. 52
Figura 23. Difratogramas de raios X – resina Royapox E502H e argila Cloisite® 30B. 53
Figura 24. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para a resina epoxídica E502H pura. 54
Figura 25. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 3%. 54
Figura 26. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 5%. 55
Figura 27. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 7%. 55
Figura 28. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila. 56
Figura 29. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila. 56
Figura 30. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 3%. 57
Figura 31. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 5%. 58
Figura 32. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 7%. 58
Figura 33. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila. 59
Figura 34. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila. 59

Figura 35. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 3%. 60
Figura 36. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 5%. 61
Figura 37. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 7%. 61
Figura 38. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila. 62
Figura 39. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila. 62
Figura 40. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 3%. 64
Figura 41. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 5%. 65
Figura 42. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 7%. 65
Figura 43. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila. 66
Figura 44. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila. 66
Figura 45. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 3%. 67
Figura 46. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 5%. 68
Figura 47. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 7%. 68
Figura 48. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila. 68
Figura 49. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila. 69
Figura 50. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 3%. 70
Figura 51. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 5%. 70

Figura 52. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 7%. 71
Figura 53. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila. 71
Figura 54. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila. 72
Figura 55. Curvas DMA da resina epóxi pura. 74
Figura 56. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 15A 3%. 74
Figura 57. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 15A 5%. 75
Figura 58. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 15A 7%. 75
Figura 59. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 20A 3%. 76
Figura 60. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 20A 5%. 76
Figura 61. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 20 A 7%. 77
Figura 62. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 30 B 3%. 77
Figura 63. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 30 B 5%. 78
Figura 64. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 30 B 7%. 78
Figura 65. Curvas de *tan* δ para compósitos de Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila. 79
Figura 66. Curvas de *tan* δ para compósitos de Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila. 79
Figura 67. Curvas de *tan* δ para compósitos de Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila. 80
Figura 68. Curvas de impedância real Z' em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila. 81
Figura 69. Curvas de impedância real Z' em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila. 81
Figura 70. Curvas de impedância real Z' em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila. 82
Figura 71. Curvas de impedância imaginária Z" em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila (T = 85^{o}C). 83
Figura 72. Curvas de impedância imaginária Z" em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila (T = 85^{o}C). 83
Figura 73. Curvas de impedância imaginária Z" em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila (T = 85^{o}C). 84

Figura 74. Curvas de *tan* δ em função do tempo para compósitos de Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila (T = 150°C). 85
Figura 75. Curvas de *tan* δ em função do tempo para compósitos de Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila (T = 150°C). 85
Figura 76. Curvas de *tan* δ em função do tempo para compósitos de Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila (T = 150°C). 86
Figura 77. Curvas do grau de conversão α para compósito com argila Cloisite® 15A com diferentes concentrações (T = 85°C). 87
Figura 78. Curvas do grau de conversão α para compósito com argila Cloisite® 20A com diferentes concentrações (T = 85°C). 87
Figura 79. Curvas do grau de conversão α para compósito com argila Cloisite® 30B com diferentes concentrações (T = 85°C). 88
Figura 80. Curvas de condutividade dielétrica para compósito com argila Cloisite® 15A com diferentes concentrações (T = 85°C). 89
Figura 81. Curvas de condutividade dielétrica para compósito com argila Cloisite® 20A com diferentes concentrações (T = 150°C). 89
Figura 82. Curvas de condutividade dielétrica para compósito com argila Cloisite® 30B com diferentes concentrações (T = 150°C). 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Cálculo das propriedades dos materiais obtidas pelo DMA 41
Tabela 2: Propriedades da argila Cloisite®. 47
Tabela 3.Coeficientes de ajuste para modelo cinético Sourour-Kamal 57
Tabela 4. Coeficientes de ajuste para modelo cinético Sourour-Kamal 60
Tabela 5. Coeficientes de ajuste para modelo cinético Sourour-Kamal 63
Tabela 6. Coeficientes de ajuste para modelo cinético de ordem n 67
Tabela 7. Coeficientes de ajuste para modelo cinético de ordem n 69
Tabela 8. Coeficientes de ajuste para modelo cinético de ordem n. 72
Tabela 9. Temperatura de transição vítrea da amostras após tratamento térmico. 73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTC	Capacidade de troca catiônica
CTI	Capacidade troca iônica
DEA	Análise dielétrica
DGEBA	Éter diglicidílico de bisfenol A
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
HDT	Temperatura de distorção ao calor (^{o}C)
HHPA	Anidrido hexahidroftálico
RLC	Resistência, indutância e capacitância

LISTA DE SÍMBOLOS

Caracteres latinos e gregos

A	Área (m^2)
C	Capacitância (F)
C_0	Capacitância de referência (F)
D	Fator de perda
$d\alpha/dt$	Taxa de conversão
E^*	Módulo complexo (Pa)
E'	Módulo de armazenamento (Pa)
E''	Módulo de perda (Pa)
E_a	Energia de ativação (kJ/mol)
f	Frequência (Hz)
G^*	Módulo de cisalhamento complexo (Pa)
G'	Módulo de cisalhamento de armazenamento (Pa)
G''	Módulo de cisalhamento de perda (Pa)
j	Número imaginário ($j = \sqrt{-1}$)
k	Fator pré-exponencial ou constante de reação (min^{-1})
k_1	Constante cinética de reação de ordem n (min^{-1})
k_2	Constante cinética de reação autocatalítica (min^{-1})
m, n	Expoentes de ajuste de modelos cinéticos
Q	Fator de qualidade
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol K)
R	Resistência elétrica (Ω)
t	Tempo (min)
t_d	Tempo de relaxação de dipolo (s)
$tan\ \delta$	Fator de perda
T	Temperatura absoluta (K)
T_g	Temperatura de transição vítrea (^oC)
X	Reatância (Ω)
Z	Impedância (Ω)

Z'	Impedância real (Ω)
Z''	Impedância imaginária (Ω)

Caracteres gregos

α	Conversão isotérmica
δ	Ângulo complementar do ângulo de fase
ε	Deformação (mm/mm)
ε^*	Permissividade complexa (F/m)
ε'	Permissividade real (F/m)
ε''	Permissividade imaginária (F/m)
ε_0	Permissividade elétrica do vácuo (8,85 pF/m)
ϕ	Ângulo de fase
η^*	Viscosidade complexa (Pa.s)
η''	Componente real da viscosidade complexa (Pa.s)
η'	Componente imaginária da viscosidade complexa (Pa.s)
σ	Tensão normal (Pa)
σ	Condutividade elétrica (S/m)
ω	Freqüência angular (rad/s)
τ	Tensão de cisalhamento (Pa)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO ---------- 19
Argilas ---------- 22
Capacidade de troca de íons ---------- 24
Argilas Organofílicas ---------- 24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ---------- 29
3. TÉCNICAS ANALÍTICAS ---------- 32
3.1 Difração de raios X ---------- 32
3.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ---------- 33
Temperatura de transição vítrea ---------- 33
3.3 Análise Cinética ---------- 34
3.3.1 Mecanismos de reação de cura do sistema epóxi-anidrido ---------- 34
3.4 Modelos de Análise Cinética ---------- 36
3.4.1 Modelo de ordem *n* ---------- 36
3.4.2 Modelo autocatalítico ---------- 36
3.4.3 Modelo de Sourour-Kamal ---------- 38
3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) ---------- 38
3.6 Análise Dielétrica (DEA) ---------- 41
3.6.1 Método de medição de impedância por ponte RLC ---------- 43
3.6.2 Mecanismos microscópicos responsáveis pela resposta dielétrica ---------- 45
4. MATERIAIS E MÉTODOS ---------- 47
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X ---------- 48
4.2 CALORIMETRIA EXPLARATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) ---------- 48
4.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA) ---------- 49
4.4 ANÁLISE DIELÉTRICA (DEA) ---------- 50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO ---------- 52
5.1 Difração de raios X ---------- 52
5.2 Análise cinética ---------- 53
Estágio de cura (T = 85^{o}C) ---------- 53
Estágio de pós cura (T = 150^{o}C) ---------- 64
5.3 Análise dinâmico-mecânica ---------- 73
5.4 Análise dielétrica ---------- 80

5.4.1 Condutividade elétrica ---------- 88
6 CONCLUSÕES ---------- 91
REFERÊNCIAS---------- 93

1. INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos híbridos orgânico-inorgânicos nanoestruturados (nanocompósitos) têm sido objeto de intensa pesquisa científica e tecnológica desde a sua descoberta por pesquisadores da Toyota em compósitos de *Nylon* 6 e silicatos na década de 1990 (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; RAY; OKAMOTO, 2003). Os materiais compósitos, por definição, são o resultado da combinação de materiais com propriedades mecânicas dissimilares, nos quais as propriedades são determinadas não apenas pela soma ponderada das propriedades dos distintos componentes, mas também, pelas propriedades interfaciais e pelo grau de dispersão do componente minoritário. O material compósito é denominado nanocompósito quando a fase dispersa possui dimensões características da ordem de 10^{-9} m. Os nanocompósitos têm propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, de barreira a gases e de retardância à propagação de chama significativamente melhorados quando comparados aos compósitos convencionais (nos quais a fase dispersa tem escala micrométrica), por causa da sua elevada área interfacial e alta razão de aspecto, fazendo com que pequenas concentrações de carga funcionalizada (em geral, inferior a 10% m/m) seja necessária.

Resinas epoxídicas

Dentre os compósitos e nanocompósitos para aplicações tecnológicas se enquadram os de matrizes epoxídicas. As resinas epoxídicas são uma classe de polímeros termorrígidos obtidas a partir de uma reação em duas etapas: a primeira, para obtenção do pré-polímero de epóxi e na segunda etapa esse pré-polímero é polimerizado (curado) com agentes de cura apropriados, obtendo-se uma resina epoxídica com elevado grau de reticulação (MAY, 1988). As reações de cura de resinas epoxídicas são caracterizadas pela presença de um grupo éter cíclico de três membros, geralmente chamados de epóxi ou oxirano, com a estrutura química mostrada na Fig. 1. Esse grupo oxirano pode ser convertido a uma forma termorrígida quando submetido à cura.

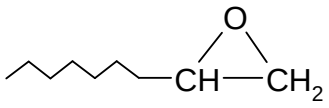


Figura 1. Fórmula estrutural do oxirano

O par de monômeros mais utilizado para preparação do pré-polímero epoxídico são o bisfenol A e a epicloridrina (Fig. 2), formando o éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA – *diglycidyl ether of bisphenol A*) (Fig. 3).

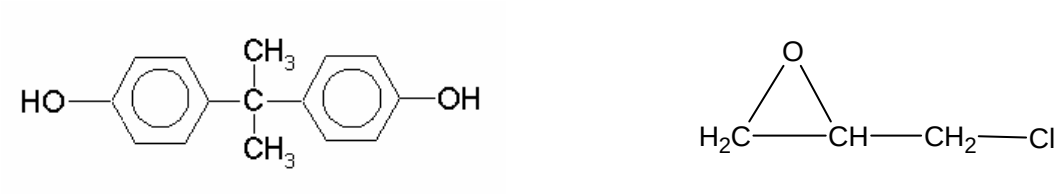


Figura 2. Estrutura química do bisfenol A e da epicloridrina

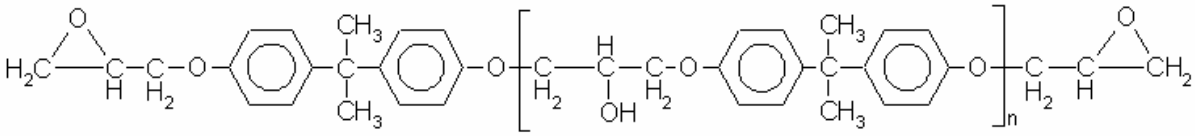


Figura 3. Estrutura química do éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA)

O índice *n* representa os diferentes tipos de resinas DGEBA, sendo que *n* = 0 é considerada a resina epoxídica DGEBA básica. O aumento do índice *n* acarreta em resinas epoxídicas com elevadas viscosidades, podendo mesmo produzir resinas epoxídicas sólidas.

Um dos sistemas epoxídicos mais utilizado é o constituído pela resina epóxi DGEBA e pelo endurecedor o anidrido hexahidroftálico (HHPA) (Fig. 4). Sistemas epoxídicos DGEBA-HHPA produzem um polímero rígido, com elevada temperatura de transição vítrea (~120^{o}C), com boas resistências térmica e mecânica e elevada rigidez dielétrica, sendo comumente empregado em impregnação de enrolamentos de máquinas elétricas (LEE, 1988).

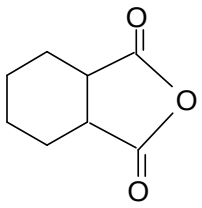


Figura 4. Estrutura química do anidrido hexahidroftálico (HHPA).

A reação de cura da resina epóxi com o endurecedor resulta num polímero com cadeias longas com ligações cruzadas tridimensionais (Fig. 5). O grau de cura é avaliado pela

quantidade de ligações cruzadas de reticulação, que é responsável pelas propriedades mecânicas e térmicas do polímero.

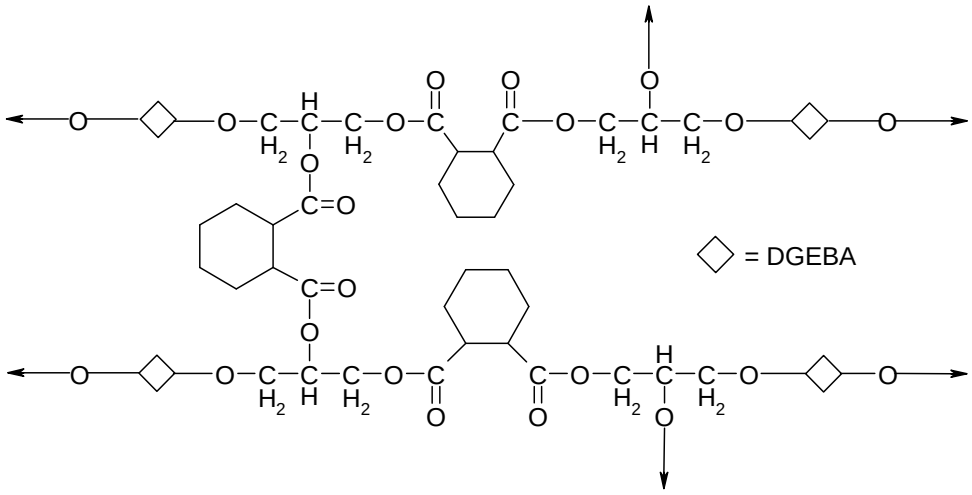


Figura 5. Estrutura química do epóxi DGEBA curado com endurecedor anidrido hexahidroftálico.

A reação de cura de resinas epoxídicas segue a cinética de cura de polímeros reativos por etapas de reações autocatalíticas e de ordem *n*. Em termos estruturais, as etapas de reação de cura de polímeros termorrígidos pode ser dividida em três estágios, ilustrados pelo esquema da Fig. 6 (HADAD, 1988):

• Estágio de indução ou de pré-gelificação: governado pela viscosidade, ocorre a difusão dos reagentes até os sítios de reação, podendo haver a redução da viscosidade da mistura com aumento da temperatura causado pelo aquecimento do material. Este estágio é denominado estágio A.

• O segundo estágio (estágio B) é governado pela cinética de Arrhenius, onde ocorre o aumento da viscosidade com a cura do epóxi e formação de gel. As características do polímero no estágio B são a pegajosidade (*tack*), elevada viscosidade e baixa resistência mecânica (comportamento viscoelástico).

• O terceiro estágio é governado pela difusão no estado sólido dos sítios de reação remanescentes, havendo a vitrificação e a cura completa com alto grau de reticulação das cadeias poliméricas. Neste estágio, também denominado de pós-cura, o polímero termorrígido atinge as suas propriedades térmicas e mecânicas finais, com formação de um material vítreo com características de um sólido predominantemente elástico.

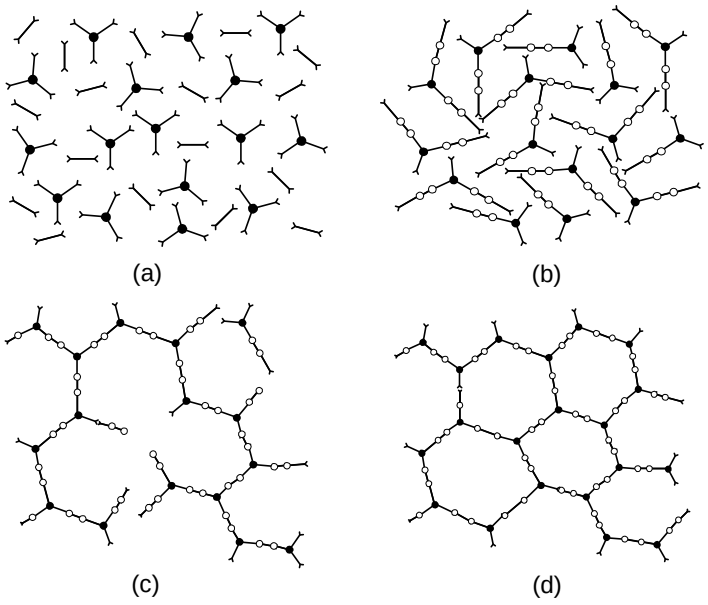


Figura 6. Estágios de cura em polímeros epoxídicos: a) a cura começa com os monômeros, (b) seguido pelo crescimento linear e ramificação abaixo do ponto de gel; c) continua com o estado gel com reticulação incompleta; d) termina com o estágio de vitrificação no qual ocorre a cura completa (HADAD, 1988).

Argilas

Bentonitas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorilonitas, pertencentes ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas (camadas estruturais) são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (SANTOS, 1989).

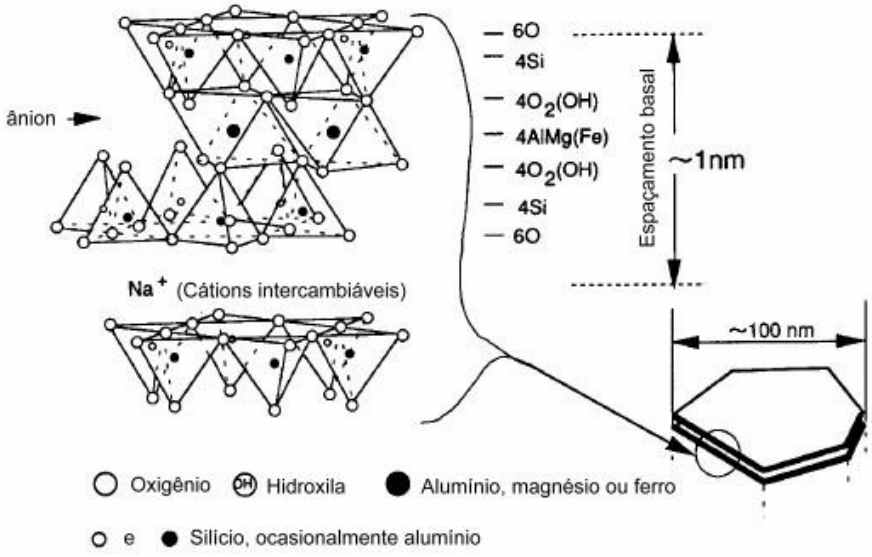


Figura 7. Representação esquemática da estrutura da argila montmorilonita (KAWASUMI, 2004).

Na estrutura dos filossilicatos as folhas de tetraedros de camadas adjacentes mantêm átomos de oxigênio em posições opostas, enfraquecendo a ligação entre as camadas. Existe ainda na superfície das camadas um potencial repulsivo devido à carga gerada pelas substituições isomórficas.

Nas argilas montmoriloníticas podem ocorrer substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha dos tetraedros e de Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha dos octaedros durante as formações geológicas das argilas, resultando em carga negativa na sua superfície. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar. Quando há preponderância de um tipo de cátion, por exemplo, sódio ou cálcio, a bentonita é chamada pelo cátion como sódica e cálcica; quando não há preponderância a bentonita é chamada de policatiônica (PEREIRA; RODRIGUES; DIAZ, 2007).

A composição química e a fórmula da célula unitária da montmorilonita “teórica” cujo extremo da série é $(Al_{3,33}\ Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}{}_{0,67}$, sendo M^{+1} é o cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a célula unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{+3} por Mg^{+2}, conforme ilustrado na Figura 7. O cátion M^+ é chamado cátion intercambiável, uma vez que pode ser substituído, de forma reversível, por outros cátions. O teor do cátion intercambiável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions (COELHO; SANTOS, 2007).

A carga superficial e a hidratação dos cátions interplanares contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água. A esmectita possui uma rede capaz de sofrer expansão, na qual as superfícies das camadas estão disponíveis para a hidratação e troca de cátions.

Quando argilominerais montmoriloníticos anidros são colocados em água ou em ambientes úmidos, os cátions trocáveis se hidratam, entra água e o espaçamento basal aumenta. Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A espessura entre camadas ou interlamelar varia com a natureza do cátion interlamelar, a quantidade de água disponível ou outras moléculas polares sem alterar os valores de reflexões cristalinas hk. Assim, o argilomineral natural não tem distância interplanar basal d(001) fixa. (SANTOS, 1989).

A ligação fraca entre as camadas e o elevado grau de substituição isomórfica torna fácil a clivagem em meio líquido das partículas de argilominerais montmoriloníticos: há uma tendência muito grande (especialmente quando os cátions saturantes são Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+) à separação das camadas estruturais em meio aquoso, podendo ir até a monocamada estrutural

de 10 Å, observável por microscopia eletrônica. Desses fatos, resulta que as partículas de montmorilonita em geral são de pequeno tamanho e extremamente finas.

Argilas constituídas por esses argilominerais geralmente possuem, em elevado grau, propriedades plásticas e coloidais, e apresentam grandes variações em suas propriedades físicas. Essas variações podem, frequentemente, ser atribuídas a variações na natureza dos cátions intercambiáveis que neutralizam a estrutura cristalina e os fatores estruturais e de composição como variações na população das posições octaédricas.

Esse argilomineral é constituído por placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas, com tendência a se agregarem na secagem, de diâmetro muito inferior a 1 μm e espessura podendo chegar até a 10 Å. (SANTOS, 1989).

Capacidade de troca de íons

Os argilominerais têm capacidade de troca dos íons fixados na superfície entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino, que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa, sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os esses íons têm uma grande influência nas propriedades físico-químicas e tecnológicas, pode-se, por exemplo, modificar as propriedades plásticas de uma argila pela permuta de íon adsorvido.

A capacidade de troca de cátions de argilomineral pode ser o resultado do desequilíbrio de cargas resultante de substituição isomórfica no próprio reticulado cristalino, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas.

As esmectitas possuem como característica o alto poder de intumescimento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m^2/g), capacidade de troca iônica (CTI) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. (SANTOS, 1989).

Argilas Organofílicas

As bentonitas possuem diversas aplicações industriais, e uma aplicação de destaque está na obtenção de argilas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos. Isso se deve às excelentes propriedades provenientes do argilomineral montmorilonita, como: pequenas dimensões dos cristais, que proporcionam uma elevada área específica podendo chegar a 80 m^2/g, capacidade de intumescimento que pode atingir 20 vezes o volume inicial

quando colocado em contato com água; capacidade de sorção, resistência à temperatura e solventes, e elevada capacidade de troca de cátions, entre 80 a 150 meq/100g (PAIVA; MORALES, 2007). Essas características fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados no processo de organofilização da bentonita ou da montmorilonita propriamente dita seja rápida e eficaz.

Dentre os vários silicatos em camadas, as bentonitas têm sido uma das mais empregadas nos últimos anos como cargas para a preparação de nanocompósitos poliméricos. A troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente por íons alquilamônio, permite a modificação das superfícies, diminuindo a energia superficial e aumentando o espaçamento intercamada pelo polímero (LEITE *et al*., 2006).

Essas argilas interagem com compostos orgânicos, como sais quaternários de alquilamônio. O sal de alquilamônio é adicionado a uma dispersão aquosa de argila bentonítica sódica altamente delaminada, cujas camadas encontram-se totalmente separadas, e a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio; as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas dos argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica. Essa reação não serve apenas para alterar a polaridade da argila, mas também para aumentar o espaço entre as galerias da argila, facilitando a penetração do polímero nas galerias.

A argila obtida é chamada de argila bentonita organofílica; o esquema desse processo está ilustrado na Figura 8 (MARTINS *et al*., 2007).

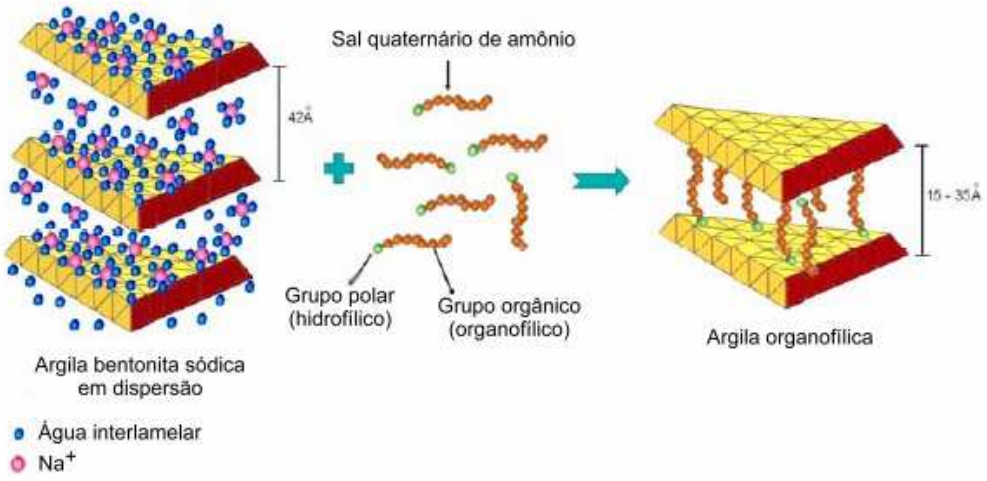


Figura 8. Diagrama esquemático do processo de organofilização, onde moléculas do sal quaternário de amônio foram introduzidas entre as camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica. (MARTINS *et al*., 2007)

A argila organofílica é mais compatível com líquidos orgânicos ou matrizes poliméricas, sendo utilizadas como agentes reforçadores efetivos na síntese de nanocompósitos argila-polímero.

Nanocompósitos polímero-argila

Os compósitos polímero-argila podem ser divididos em três categorias: compósitos convencionais, nanocompósitos intercalados e nanocompósitos esfoliados (CARRADO, 2001). Nos compósitos convencionais, as lamelas de argila estão na sua forma agregada original, sem a intercalação da matriz polimérica na argila. Em um nanocompósito intercalado, a inserção do polímero na estrutura da argila ocorre de forma regular, independentemente da proporção de polímero e as propriedades do composto assemelham-se àquelas da matriz cerâmica típica. Em um nanocompósito esfoliado, as lamelas de argila estão completamente separadas, dispersas na matriz polimérica e as propriedades do nanocompósito resultante não obedecem a regra da mistura de compósitos convencionais. Na figura 10 estão apresentadas as representações esquemáticas da separação das lamelas da argila de acordo com o tipo de interação entre a argila e o polímero reativo.

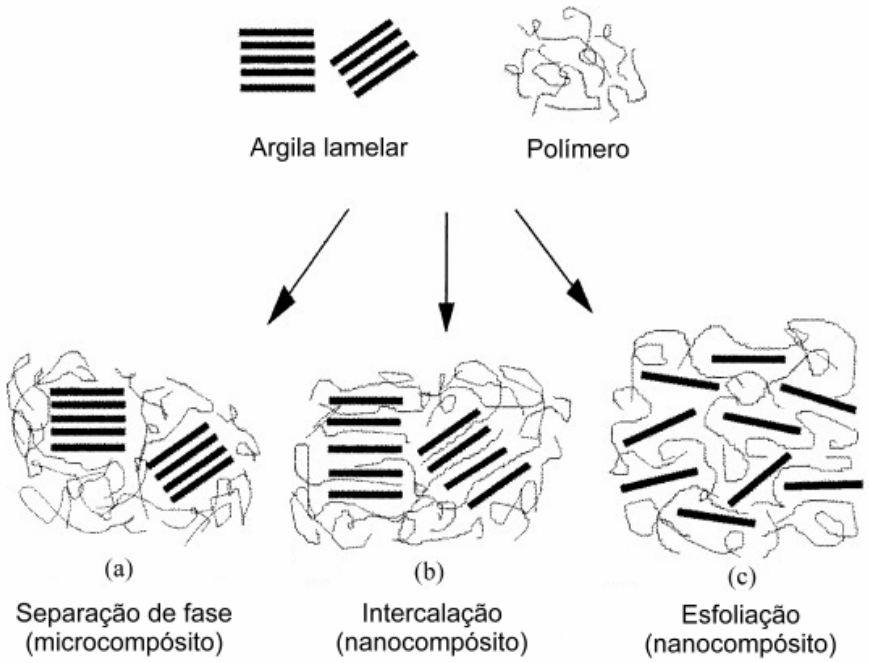


Figura 9. Esquema dos diferentes tipos de compósitos resultantes da interação entre argila lamelar e polímero: (a) separação de fases com formação de microcompósito convencional, (b) nanocompósito intercalado e (c) nanocompósito esfoliado (ALEXANDRE; DUBOIS, 2001).

Na Figura 10 são mostradas imagens das microestruturas obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de compósitos de matriz epoxídica preparados utilizando-se argilas sintéticas e naturais, com e sem modificação para compatibilização com a matriz (ZILG; MÜLHAUPT; FINTER, 1999). Observam-se diferentes graus de intercalação das argilas dependendo do tipo de modificação. A esfoliação desordenada da argila ocorre somente no material da Figura 10d.

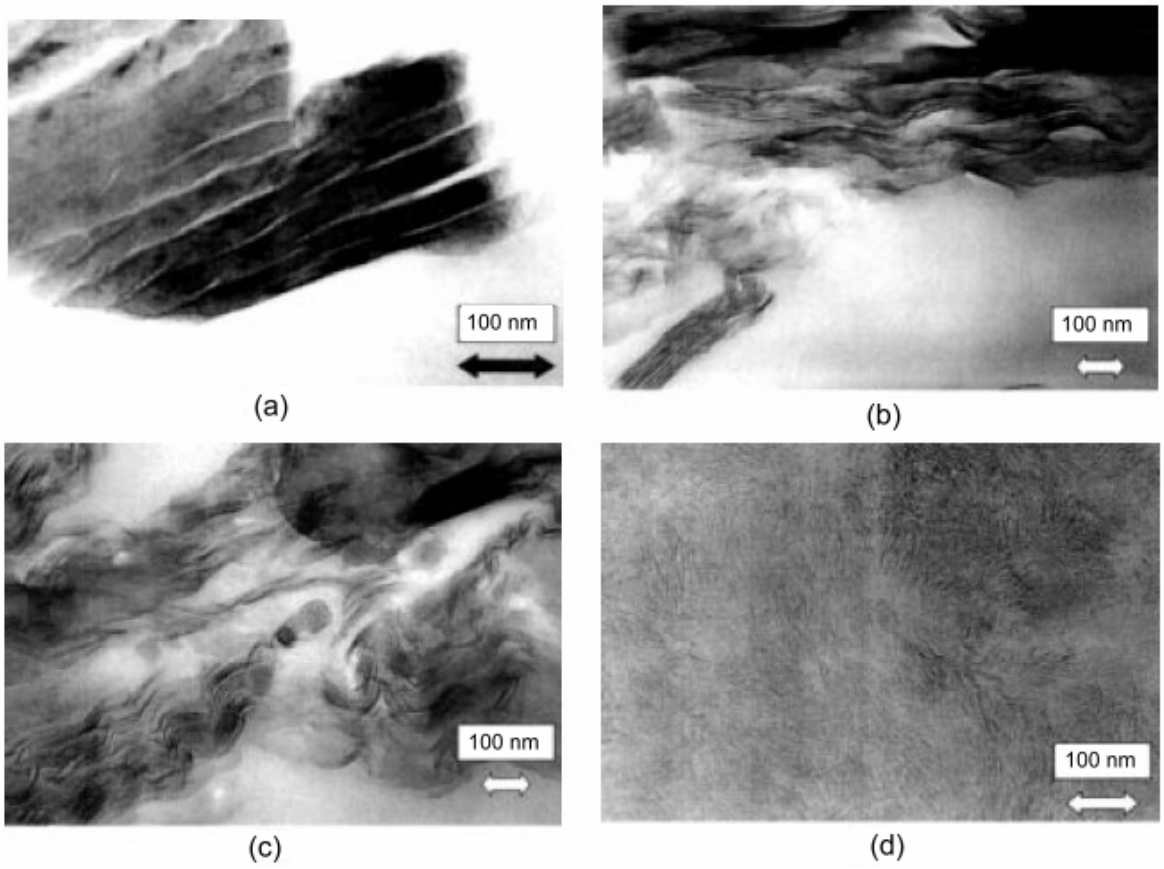


Figura 10. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de compósitos epoxídicos preparados com adição de 5% m/m de (a) argila sintética fluormica não modificada, (b) argila sintética fluormica modificada, (c) argila bentonita modificada e (d) argila sintética hectorita modificada. Dos quatro compósitos mostrados apenas o preparado com argila hectorita modificada apresentou esfoliação completa (ZILG; MÜLHAUPT; FINTER, 1999).

Nanocompósitos de epóxi-argila tem atraído grande atenção por causa da facilidade de preparação devido à polaridade das ligações resultantes da cura e por causa da grande variedade de agentes endurecedores que podem ser facilmente compatibilizados com diferentes tipos de cargas nanométricas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Neste trabalho foi realizado o estudo das características cinéticas, mecânicas, térmicas e elétricas de compósitos de matriz epóxi-anidrido reforçados com argila tipo montmorilonita organofílica objetivando determinar a influência do tipo e da composição da carga na cinética de cura e nas características mecânicas e térmicas dos compósitos.

A incorporação de carga nanoestruturada para formação de compósitos com superior desempenho aos compósitos convencionais é tema de investigação atual, de alto interesse tecnológico e científico, e no presente estudo foi utilizada técnica de monitoramento da cura de nanocompósitos através da medição de impedância dielétrica (ALLEN, 1998; FLANDIN *et al.*, 2005) para correlacionar os resultados desta técnica com as técnicas analíticas calorimétricas e mecânicas e enriquecer o entendimento das interações carga-matriz, que são as responsáveis pelas propriedades singulares apresentadas pelos materiais nanocompósitos (LAN; KAVIRATNA; PINNAVAIA, 1995).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas em uma matriz polimérica. Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas. Os nanocompósitos polímeros-silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, os quais utilizam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros originais. Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros puros, pois apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento (ALEXANDRE; DUBOIS, 2001).

O primeiro nanocompósito híbrido polímero-argila reportado como tal foi o compósito de *Nylon* 6 e argila organofílica desenvolvido pelo Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota na década de 1990 (KAWASUMI, 2004). Este material híbrido contendo uma pequena concentração de argila exibe propriedades superiores comparados aos materiais convencionais, a contribuição da carga nanoestruturada alcança o máximo das propriedades mecânicas (módulo de Young, resistência à ruptura e tenacidade a fratura) na faixa de composição entre 3 a 10% m/m.

A chave para esta descoberta foi a polimerização *in situ* da caprolactama com argila modificada com sal quaternário de amônio, produzindo o *Nylon* 6, com a argila sofrendo o processo de esfoliação, na qual as lamelas da argila organofílica montmorilonita são dispersas na matriz polimérica após passarem por um estágio de intumescimento durante a mistura com o monômero de caprolactama, com aumento do espaçamento basal da argila e subsequente intercalação das lamelas. Os nanocompósitos de *Nylon* 6 com lamelas de argila intercaladas alcançam alto grau de dispersão e distribuição através de processo mecânico de extrusão do compósito sob altas taxas de cisalhamento, ocasionando assim a esfoliação das lamelas de argila.

Messersmith e Giannelis (1994) prepararam nanocompósitos de epóxi-argila a partir de DGEBA e anidrido nadico metílico (NMA) como agente de cura e obtiveram módulo de armazenamento para o nanocompósito contendo 4% de argila 58% maior na região vítrea e 450% superior na região borrachosa em comparação com o módulo do polímero puro com T_g sub-ambiente.

Nanocompósitos monolíticos de epóxi-argila esfoliada foram preparados a partir da reação de argila esmectita modificada com cátion alquilamônio e resina epoxídica DGEBA

com agente de cura *m*-fenilenodiamina, por Pinnavaia e colaboradores (LAN, 1994; LAN, 1995) observaram que o nanocompósito esfoliado poderia ser obtido através do pré-intumescimento da argila pela reação da resina epoxídica com o cátion alquilamônio antes da cura. Um aumento significativo da resistência à tração e do módulo de Young foi observado para matriz epoxídica com temperatura de transição vítrea sub-ambiente. Por exemplo, para um compósito com 16% m/m de argila um aumento de 10 vezes na resistência a tração e no módulo de Young foram obtidos.

Kornmann, Lindberg e Berglund (2001) estudaram as características microestruturais de compósitos epoxídicos preparados com argilas montmorilonita com diferentes graus de modificação e mostraram que a capacidade de troca iônica da argila é o parâmetro mais importante na síntese de nanocompósitos de epóxi-argila. A capacidade de troca iônica (CTI) determina a quantidade de íons alquilamônio que podem ser intercalados nas galerias da argila. Desta forma, a fase intumescida é essencial na obtenção da microestrutura final do nanocompósito. Mesmo uma argila com baixa CTI (94 meq/100 g) pode ser esfoliada quimicamente antes da cura, por intumescimento da resina epoxídica por mecanismo de homopolimerização durante a fase de intumescimento. A microestrutura dos compósitos sintetizados com argilas de diferentes CTI revelou a presença de uma estrutura mista contendo camadas esfoliadas e não esfoliadas. A ausência de reflexões (001) nos difratogramas de raios X para diferentes composições de argila revela que uma larga distribuição de espaçamentos basais responsáveis pelas reflexões (001) pode ser a responsável pela supressão dessas reflexões. Entretanto, um nanocompósito sempre apresenta uma dispersão mais fina das lamelas de argila em comparação aos compósitos convencionais.

Butzloff e colaboradores (2001) estudaram o efeito da composição de argila montmorilonita modificada sobre a cinética de cura de nanocompósitos de matriz epoxídica através de análises por DSC e observaram um comportamento singular na energia de ativação da reação de cura do compósito de 2,5% em massa de argila. Esse comportamento foi correlacionado com a microestrutura obtida por microscopia eletrônica de transmissão na qual as lamelas da argila montmorilonítica apresentam dobramento de 45º devido à interação entre as cargas elétricas situadas nas bordas das lamelas adjacentes.

Xu *et al.* (2004) observaram a influência da argila modificada sobre a cinética de cura de compósitos epoxídicos. Para um sistema epoxídico DGEBA curado com dietilenotriamina (DETA), a adição de argila reduz o tempo de gelificação e aumenta a taxa de conversão. Esses autores, usando o modelo de transição de fases de Avrami aplicado aos dados de conversão determinados por técnica de pêndulo de torção vibrante, observaram que o

expoente *n* do modelo de Avrami depende da temperatura de tratamento térmico. Para temperaturas abaixo de 60^{o}C, o expoente $n \sim 2$ diminuindo para $n \sim 1,5$ com o aumento da temperatura.

Chin *et al.* (2001) mostraram que a reação de autopolimerização intragaleria de resina epoxídica sem agente de cura seria responsável pela esfoliação das lamelas de argila.

Zhang *et al*. (2004) observaram em nanocompósitos de argila 3% m/m com resina epoxídica curada com anidrido tetrahidroximetílico uma estrutura da argila intercalada, com espaçamento basal acima de 100 a 150 Å. Os resultados experimentais indicaram que grupos hidroxietílicos dos íons do sal de amônio localizado nas galerias da argila modificada participaram da reação de cura e estavam diretamente ligados à rede reticulada da matriz epoxídica. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram um aumento de 87,8% na resistência ao impacto e de 20,9% na resistência à tração.

Basara e colaboradores (2005) sintetizaram nanocompósitos epóxi-argila e examinaram o efeito da adição de dois tipos de argilas: uma, argila sódica natural, e a outra, uma argila modificada comercial Cloisite® 30B (Southern Clay, EUA) e observaram que a argila modificada apresentou dispersão mais fina sem a presença de aglomerados observados nos compósitos preparados com a argila natural. A difração de raios X revelou para o nanocompósito com 3% de argila Cloisite® 30B uma expansão do espaçamento basal da argila de 184 nm para 382 nm após a cura do compósito. A resistência à tração exibiu um incremento de 137% para concentração de 0,5% da argila modificada e de 72% para a mesma concentração de argila natural.

O processo de cura do sistema epóxi-argila é um processo complexo devido aos mecanismos de polimerização e a reticulação das cadeias lineares. Tradicionalmente técnicas de análise química, como a espectroscopia no infravermelho (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), são utilizados para monitorar a conversão dos monômeros e oligômeros reativos em uma rede polimérica com alto grau de reticulação.

3. TÉCNICAS ANALÍTICAS

3.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada para caracterização microestrutural dos materiais, sendo utilizada para identificar a estrutura de materiais intercalados. Nos nanocompósitos a estrutura em lamelas é bem definida, permitindo que o espaçamento entre lamelas seja determinado.

A intercalação normalmente aumenta o espaçamento lamelar, em comparação com a argila organofílica, levando a mudança no pico de difração para ângulos mais baixos (os valores do ângulo e espaçamento lamelar estão relacionados com a lei de Bragg: $\lambda = 2\,d\,sen\theta$, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar para a estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X).

À medida que a estrutura é esfoliada, nenhum pico é visível no difratograma. Isto se deve a dois motivos: ou a distância entre as lamelas ordenadas é grande o suficiente para que o ângulo de refração seja muito baixo ou porque o nanocompósito não apresenta mais uma estrutura ordenada em escala micrométrica.

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X para nanocompósitos de *Nylon* 6 com diferentes concentrações de argila modificada, nos quais se observa o aumento na intensidade do pico de baixo ângulo (2θ ~2,5º) para quantidades crescentes de argila. O *Nylon* 6 puro não apresenta pico nesse ângulo, indicando ser devido à presença da carga nanoestruturada.

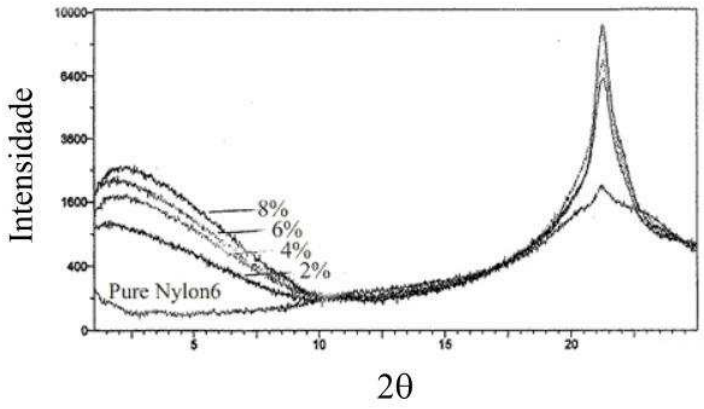


Figura 11. Difratogramas de raios X de nylon 6 com diferentes porcentagens de carga (CARRADO, 2003).

3.2 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Segundo Haines (1995), a calorimetria exploratória diferencial (*Differential scanning calorimetry* DSC) é uma técnica na qual a diferença do fluxo de calor para a amostra e para uma referência (panela) é monitorada contra o tempo ou temperatura, enquanto é programada a temperatura da amostra em uma atmosfera específica.

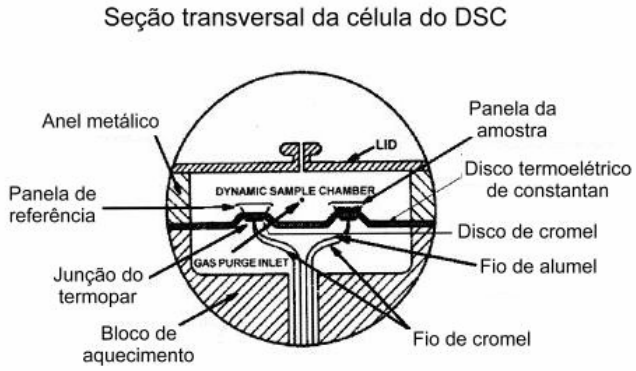


Figura 12. Esquema de uma célula de DSC de fluxo de calor.

Há uma enorme variedade das aplicações para o DSC, entre elas podemos dividi-las em duas categorias: medidas de transformações físicas, tais como ponto de fusão, transformações de fases cristalinas, diagramas de fase, capacidade térmica, transição vítrea, condutividade, difusividade e emissividade térmicas. A segunda categoria é de reações químicas, tais como desidratação, decomposição, cura de polímeros, transformação vítrea e ataque oxidante.

Temperatura de transição vítrea

Uma propriedade importante que deve ser considerada quando polímeros são utilizados em situações onde ocorram altas variações de temperatura é a temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo de certa temperatura, conhecida como temperatura de transição vítrea T_g , os segmentos da cadeia polimérica não tem energia suficiente para se rearranjar ou girar e o material é frágil e vítreo. Quando o material é aquecido, há um pequeno aumento no volume e na energia; ao atingir a T_g as cadeias ficam mais móveis e o polímero mais plástico e borrachoso.

A temperatura de transição vítrea é um fenômeno dependente do tempo, um polímero pode se distorcer lentamente a baixas temperaturas, mas pode comportar-se como um material frágil quando dobrado rapidamente. Enquanto a T_g guarda semelhança com uma transição real de segunda ordem termodinâmica que sempre ocorre com um valor fixo, o valor obtido para a T_g depende muito do calor e da taxa de aquecimento usada na corrida de DSC. O calor e a taxa de aquecimento devem, portanto, ser declarados, e a T_g também é dependente do peso molecular, do grau de cura e da quantidade de plastificante presente no polímero.

3.3 Análise Cinética

3.3.1 Mecanismos de reação de cura do sistema epóxi-anidrido

Neste tópico vamos apresentar os mecanismos de cura do sistema epóxi-anidrido utilizando o anidrido hexahidroftálico como endurecedor e um catalisador à base de amina para acelerar a reação.

A Figura 13 apresenta o mecanismo de polimerização de uma resina epóxi utilizando anidrido hexahidroftálico como agente de cura e um catalisador à base de amina (UGLEA, 1998).

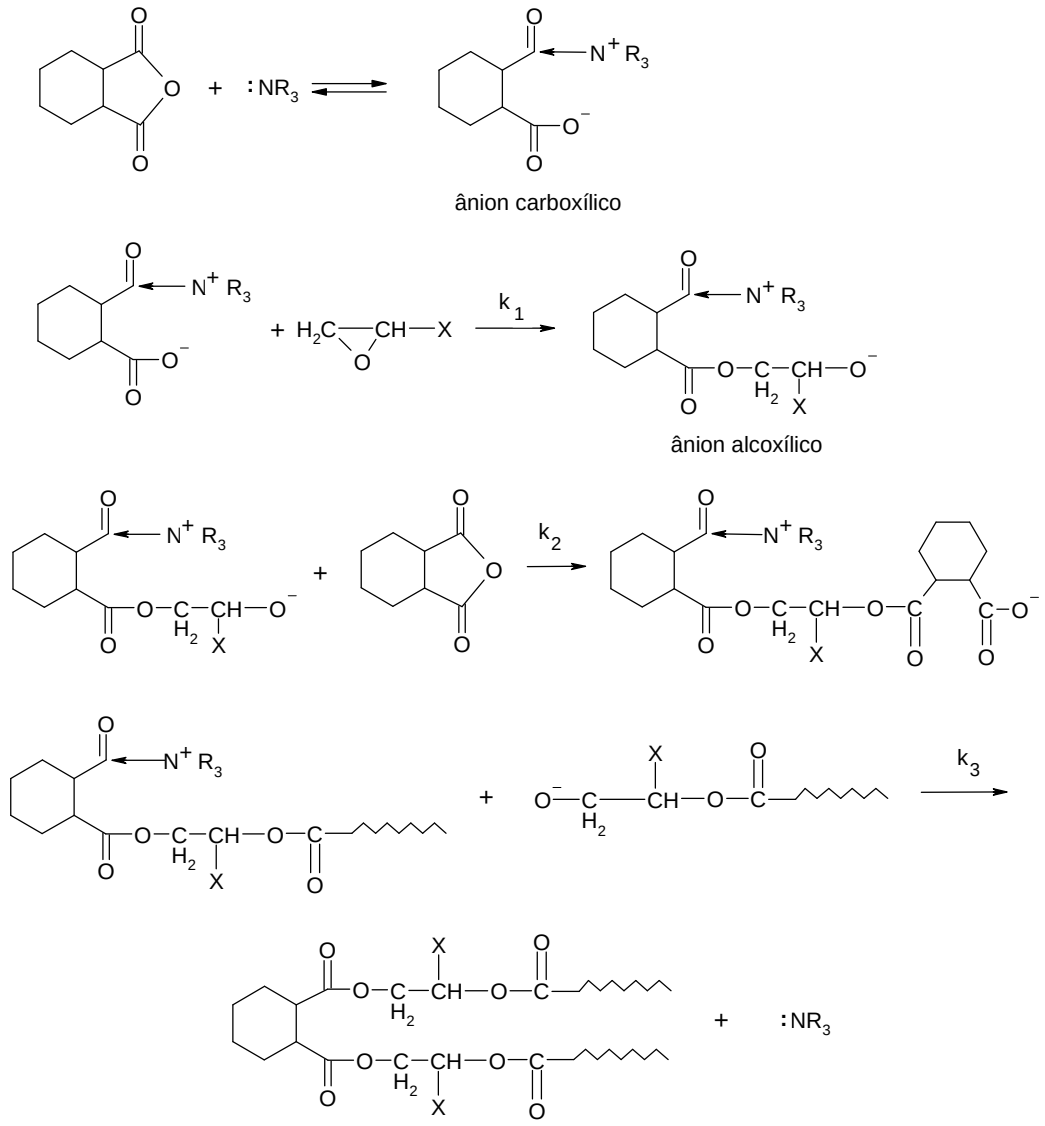


Figura 13. Reação de polimerização da resina epóxi tendo como agente de cura anidrido ácido e catalisador à base de amina terciária.

A cinética de cura do sistema epóxi-anidrido apresenta três constantes de reação: k_1, k_2 e k_3, sendo k_1 e k_2 constantes de reações catalíticas e k_3 constante de reação não-catalítica.

As reações de cura ocorrem por três mecanismos:

1) O primeiro, catalisado pelo ânion carboxílico formado pela reação do anidrido com o grupo epóxi;
2) O segundo, catalisado pelo ânion alcoxílico formado pela reação do ânion alcoxílico primário formado na etapa 1 com o anidrido;
3) O terceiro, por um mecanismo de propagação da cadeia do polímero não-catalítico.

A primeira etapa está ligada à abertura do anidrido pela amina, formando um ânion carboxílico que reage com a resina epoxídica, iniciando uma seqüência de polimerização; as

etapas seguintes se referem à propagação do radical, o crescimento da cadeia do polímero e a terminação da reação. A segunda parte da cura é relacionada à reticulação do polímero, que também possui uma alta energia de ativação e, por isso, também é realizada em alta temperatura.

Nos estágios iniciais de cura, quando a temperatura de transição vítrea é menor do que a temperatura de cura, a cinética é controlada pelas taxas de reações químicas pelo modelo de Arrhenius. Geralmente sistemas epoxídicos que utilizam anidrido como agente de cura produzem sistemas reativos com cinética de reação mais lenta por causa da baixa reatividade desse tipo de endurecedor. Normalmente requerem um catalisador a base de amina para acelerar a velocidade de reação. Como conseqüência de sua baixa reatividade devem ser curados à quente produzindo resinas com elevada temperatura de transição vítrea, T_g.

3.4 Modelos de Análise Cinética

Os principais modelos de análise cinética isotérmica são a cinética de ordem *n*, a cinética de reação autocatalítica (PRIME, 1997) e o modelo de Sourour-Kamal (1976).

3.4.1 Modelo de ordem *n*

No modelo cinético de ordem *n*, a taxa de reação $d\alpha/dt$ obedece à seguinte relação matemática:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1-\alpha)^n \tag{1}$$

na qual

$$k = k_0 e^{-E_a / RT} \tag{2}$$

sendo *k* o fator pré-exponencial (s^{-1}), E_a a energia de ativação (J/mol), *R* a constante dos gases (8,314 J/mol K) e *T* a temperatura absoluta.

3.4.2 Modelo autocatalítico

A cinética de reação autocatalítica é matematicamente descrita pela equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^{n}(1-\alpha)^{m} \tag{3}$$

na qual *k*, *n* e *m* são coeficientes de ajuste.

Os modelos cinéticos de ordem *n* e autocatalítico podem ser aplicados à análise de dados de DSC determinados em condições isotérmicas. As curvas exotérmicas obtidas nas medições isotérmicas são usadas para se determinar dois parâmetros: a entalpia da reação ΔH_p e o fluxo térmico d*H*/d*t* (WUNDERLICH, 1997), conforme mostra a Figura 14:

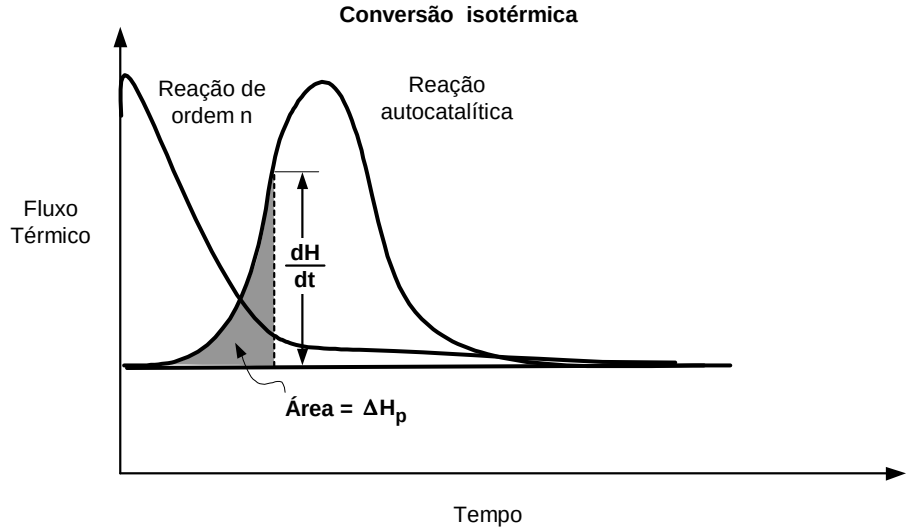


Figura 14. Curvas de conversão isotérmica de DSC de acordo com os modelos cinéticos de ordem *n* e autocatalítico.

Na Figura 14, ΔH_p é o calor de cura parcial da amostra e dH/dt é o fluxo térmico em um instante t. O fluxo térmico dH/dt é medido pelo deslocamento da curva exotérmica em relação à linha base em um dado tempo. Esses valores são então convertidos para quantidades fracionárias, dividindo-os pela entalpia de cura completa, ΔH_T:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_T} \tag{4}$$

e

$$\alpha = \frac{\Delta H_P}{\Delta H_T} \tag{5}$$

3.4.3 Modelo de Sourour-Kamal

O modelo de Sourour-Kamal (1976) é a sobreposição dos modelos de ordem *n* e autocatalítico, conforme ilustrado na Figura 15.

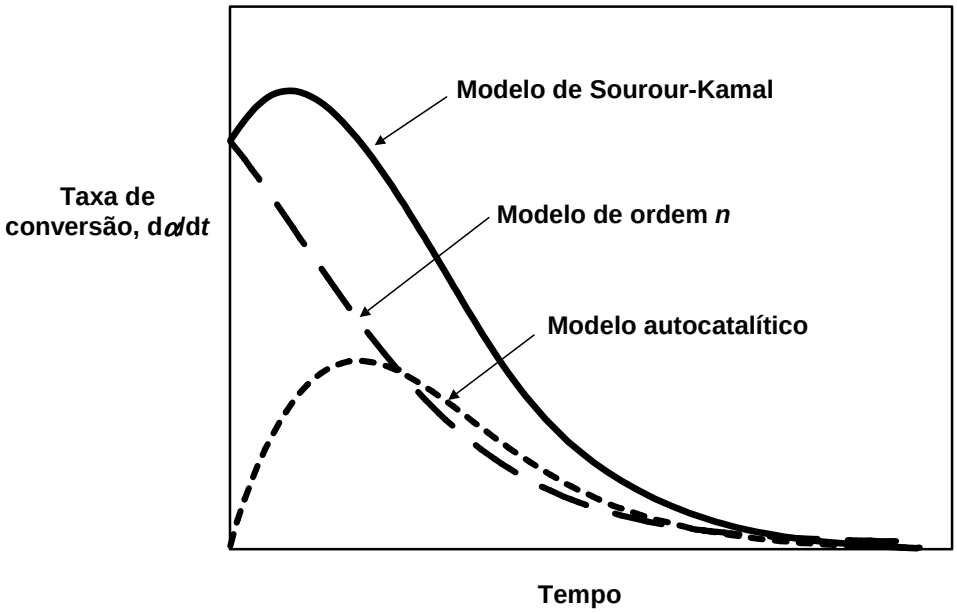


Figura 15. Taxa de conversão como função do modelo de Sourour-Kamal.

A equação do modelo de Sourour-Kamal resulta da sobreposição das equações (1) e (3), ou seja,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(k_1 + k_2\alpha^n\right) \cdot (1 - \alpha)^m \tag{6}$$

na qual as constantes k_1 e k_2 são, respectivamente, os parâmetros dos modelos de ordem *n* e do modelo autocatalítico.

3.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Na análise dinâmico-mecânica aplica-se ao material uma tensão ou deformação mecânica oscilatória senoidal, medindo-se a deformação sofrida ou a tensão resultante (MENARD, 1999).

Ao se aplicar uma tensão senoidal a um material puramente elástico, este responde imediatamente através de uma deformação senoidal, exemplo para esse comportamento é de uma mola ideal quando deformada dentro do seu limite de deformação. Ao se aplicar essa

mesma tensão senoidal a um material viscoso, apresentando como resposta uma deformação senoidal defasada em 90^o com relação a tensão aplicada.

Os materiais poliméricos são materiais viscoelásticos porque apresentam comportamento intermediário ao elástico e viscoso.

Ao se aplicar uma tensão senoidal (σ) a uma amostra:

$$\sigma(t) = \sigma_0 sen(\omega t) \tag{6}$$

A deformação que se apresentará fora de fase, será:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \; sen(\omega t + \delta) \tag{7}$$

na qual $\sigma(t)$ é a tensão aplicada em um dado tempo, ω é a freqüência angular da tensão que a amostra é submetida, ε(t) é a deformação sofrida em certo tempo, δ é o ângulo de defasagem entre a tensão e deformação máximas σ_0 e ε_0, respectivamente.

Reescrevendo a equação (13):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \; sen(\omega t)\cos\delta + \varepsilon_0 \; cos(\omega t)\,\text{sen}\,\delta \tag{8}$$

Para materiais viscoelásticos a deformação pode ser considerada composta por duas componentes:

- A componente elástica em fase com a tensão, sendo zero o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a deformação sofrida: $\varepsilon' = \varepsilon_0 sen(\omega t)$;
- A componente viscosa com ângulo de fase igual a 90^o: $\varepsilon'' = \varepsilon_0 \; cos(\omega t)$.

O módulo de armazenamento e o módulo de elasticidade podem ser calculados a partir das equações acima:

$$E = \frac{amplitude\,da\,tensão}{amplitude\,da\,deformação} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{9}$$

O módulo de armazenamento é dado por:

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} cos(\delta) = \left(\frac{f_0}{bk}\right) cos\,\delta \tag{10}$$

O módulo de perda é dado por:

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} sen\,\delta = \left(\frac{f_0}{bk}\right) sen\,\delta \tag{11}$$

na qual *b* é a geometria da amostra, f_0 é a força aplicada no pico da curva senoidal e *k* é o deslocamento da amostra no pico.

A soma vetorial dessas duas componentes resulta no módulo complexo *E** ou *G**, expressos na forma de notação complexa:

$$E^* = E' + jE'' \tag{12}$$

Na forma escalar, tem-se:

$$E = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \tag{13}$$

A tangente de perda, $\tan\delta$ é a razão adimensional entre a energia perdida por ciclo, pela energia máxima estocada por ciclo. Utiliza-se as seguintes formas de cálculo da $tan\,\delta$:

$tan\,\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\eta'}{\eta''}$ para ensaios de tração ou flexão,

ou

$tan\,\delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''}$ para ensaios de cisalhamento.

A constante η' é a medida da energia perdida para a viscosidade e η'' é a medida da energia armazenada.

Em ensaios normais de tração não há forças cisalhantes atuando no sistema. A tangente de perda, $tan\,\delta$ é independente da geometria da amostra, podendo ser usada para checar a possibilidade de erros durante as medições.

Tabela 1. Cálculo das propriedades dos materiais obtidas pelo DMA

Propriedade	Equação
tan δ	$tan\,\delta = \frac{E''}{E'}$
Módulo complexo	$E^* = E' + jE''$
Módulo de cisalhamento complexo	$G^* = E^*/2(1+\nu)$
Viscosidade complexa	$\eta^* = 3G^*/\omega = \eta' - i\eta''$
Compliância complexa	$J^* = 1/G^*$

A viscosidade complexa, a qual apresenta a dependência da freqüência, pode ser definida pela expressão:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \tag{14}$$

na qual G* é o modulo de cisalhamento complexo. Da mesma maneira que as demais propriedades complexas, esta pode ser divida em duas componentes, uma em fase e outra fora de fase:

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \tag{15}$$

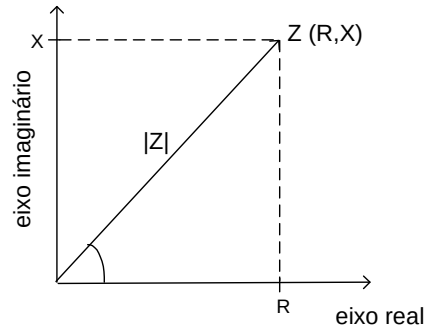
Ao contrário dos módulos complexos E* e G*, para o módulo de viscosidade complexo as componentes η' e η'' representam a medida de perda e armazenagem de energia, respectivamente.

3.6 Análise Dielétrica (DEA)

A técnica de análise dielétrica permite o estudo das mudanças na mobilidade iônica e dipolar de materiais epoxídicos quando este é submetido a um campo elétrico alternado. Na análise dielétrica, a capacitância e condutância de um material podem ser medidas em função do tempo, permitindo determinar a condutividade do material.

A impedância é um importante parâmetro usado para caracterizar circuitos elétricos, componentes e materiais. A impedância Z é geralmente definida como a oposição total oferecida a um dispositivo ou circuito pelo fluxo de corrente alternada a uma dada freqüência, e é representada como uma quantidade complexa no diagrama de Argand-Gauss. Este número

complexo consiste em uma componente real (componente resistiva) e uma componente imaginária (componente reativa). Pode-se expressar a impedância usando coordenadas retangulares, na forma R + jX, na qual $j \equiv i \equiv \sqrt{-1}$, ou na forma polar como amplitude $|Z|$ e ângulo de fase ϕ: $|Z| \exp(j\phi) = |Z| (\cos \phi + j \operatorname{sen} \phi)$.



$$Z = R + jX = |Z|\, e^{j\phi}$$

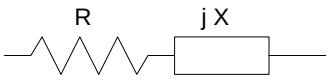
$$\begin{cases} R = |Z| \cos\phi \\ X = |Z| \operatorname{sen}\phi \end{cases}$$

$$\begin{cases} |Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \\ \phi = arctg\left(\dfrac{X}{R}\right) \end{cases}$$

Figura 16. Relações matemáticas entre R, X, $|Z|$ e ϕ.

A impedância é um parâmetro comumente usado para representar resistências e reatâncias em série, porque a impedância equivalente pode ser expressa simplesmente como uma soma de resistências e reatâncias. Para conexões em paralelo, é mais conveniente usar a admitância, pois nesse caso, a admitância equivalente é a soma das condutâncias e susceptâncias, como mostrado a seguir.

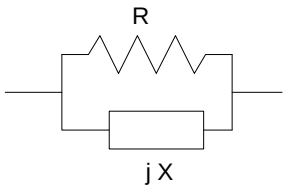
Componentes em série



$$Z = R + jX$$

(Impedância é melhor para expressá-la)

Componentes em paralelo



$$Z = \frac{jRX}{R + jX} = \frac{RX^2}{R^2 + X^2} + \frac{jR^2X}{R^2 + X^2}$$

$$Y = G + jB,\ G = 1/R \text{ e } B = 1/X$$

(Admitância é melhor para expressá-la)

Há dois tipos de reatância: indutiva, X_L e capacitiva, X_C. Por definição $X_L = 2\pi fL$ e $X_C = 1/(2\pi fC)$, nas quais f é a freqüência, L a indutância e C a capacitância. $2\pi f$ pode ser expressa como a freqüência angular ω, de modo $X_L = \omega L$ e $X_C = 1/\omega C$.

O fator de qualidade Q serve como uma medida da pureza da reatância (isto é, quão próximo um componente é de uma reatância pura, sem resistência), sendo definida como a proporção da energia armazenada em um componente pela energia dissipada pelo outro componente. O fator de qualidade Q é adimensional e é expressa como:

$$Q = \frac{X_L}{R} = \frac{-X_C}{R} = \frac{-B_L}{G} = \frac{B_C}{G} \tag{16}$$

Na Figura 17 pode-se ver que Q é a tangente do ângulo ϕ. Q é comumente para indutores, para capacitores o termo mais usado para expressar pureza é o fator de dissipação D. Essa quantidade é simplesmente a recíproca de Q, que é a tangente complementar do ângulo ϕ, o ângulo δ.

$$Q = \frac{1}{D} = \frac{1}{tg\delta} \tag{17}$$

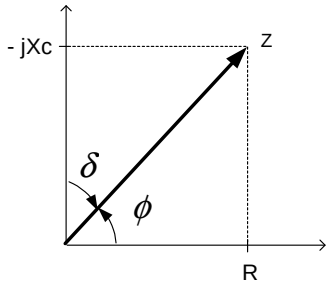


Figura 17. Diagrama fasorial capacitivo representando uma impedância.

3.6.1 Método de medição de impedância por ponte RLC

Neste trabalho adotou-se o método de medição da impedância através da ponte de Wien para medição da capacitância. Um capacitor real pode ser modelado matematicamente como sendo uma capacitância C_X em paralelo com uma resistência R_X. A ponte de Wien é utilizada para determinar os valores de C_X e R_X de um capacitor e, através desses valores, o fator de perda D, que mede a qualidade de um dispositivo capacitivo através da relação entre a

capacitância C_X e a resistência devido à condutividade iônica representada por R_X. O equilíbrio da ponte é atingido variando-se a resistência R_1 e a capacitância C_1 de ajuste da ponte. O esquema elétrico da ponte de Wien está representado na Figura 18.

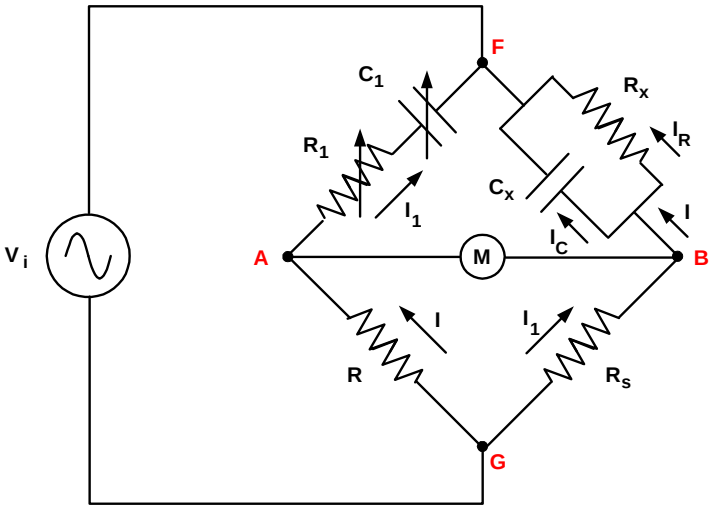


Figura 18. Circuito para medição de impedância pelo método Ponte de Wien.

No equilíbrio:

$$R_S.\left(R_1+\frac{1}{j\omega C_1}\right)=R\frac{1}{\dfrac{1}{R_X+j\omega C_X}} \tag{18}$$

Resolvendo a equação acima, obtém-se:

$$\begin{cases} C_X=\dfrac{R}{R_S}\cdot\dfrac{C_1}{1+(\omega R_1 C_1)^2} \\ R_X=\dfrac{R_S}{R}\cdot\dfrac{1+(\omega R_1 C_1)^2}{\omega^2 C_1^2 R_1} \end{cases} \tag{19}$$

Quando não há corrente fluindo através do detector M, o valor da impedância desconhecida Z_x pode ser obtida pela relação matemática entre as impedâncias dos outros elementos da ponte. Existem vários tipos de circuito ponte empregando combinações de indutância *L*, capacitância *C* e resistência *R* como elementos da ponte. Os equipamentos mais utilizados para se fazer medições de impedância, tanto de componentes capacitivos quanto indutivos, são as pontes RLC, onde é possível determinar um componente de impedância pelo balanceamento automatizado da ponte. Nesse caso, o detector M não mede nem um sinal de

tensão e nem a defasagem com o sinal de excitação da ponte, de modo que a impedância Z_x pode ser determinada a partir da relação:

$$Zx = \frac{Z_1}{Z_2} \cdot Z_3 \tag{20}$$

3.6.2 Mecanismos microscópicos responsáveis pela resposta dielétrica

Segundo Senturia e Sheppard (1986), existem dois efeitos volumétricos a serem considerados: a condutividade iônica e a orientação de dipolo molecular.

Em resinas epóxi, a condutividade iônica está ligada à presença de íons cloreto e sódio. A origem desses íons é devido às reações usadas para a produção do material inicial. A reação do epicloridrina com o bisfenol A para a formação do DGEBA produz HCl como subproduto, o qual é neutralizado com uma base. Mesmo após a remoção do NaCl, ainda há um resíduo do íon cloreto presente em resinas DGEBA comerciais da ordem de dezenas de ppm. A condutividade iônica tem uma importante implicação. O sistema de resina atua como um eletrólito, então todos os efeitos de polarização do eletrodo que podem ser observados em eletrodos comuns também podem ser observados nas resinas.

A Figura 19 ilustra um esquema de orientação de dipolos com a aplicação de um campo elétrico. Os dipolos durante a cura da resina epoxídica estão embebidos em um meio viscoso e são impedidos de se unirem para o crescimento da cadeia. O processo de orientação requer um tempo característico, chamado de tempo de relaxação de dipolo t_d. Durante uma reação de cura típica, t_d é curto no início da cura, e começa a aumentar quando a resina sofre vitrificação.

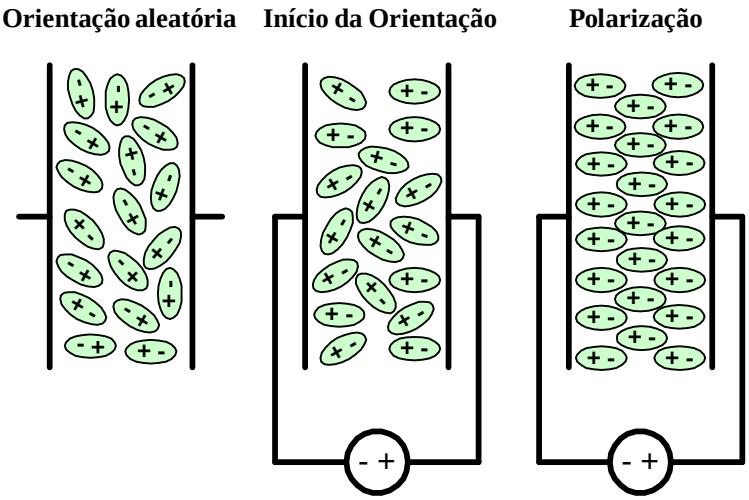


Figura 19. Esquema do processo de orientação de dipolo ao se aplicar um campo elétrico.

Dessa forma, o monitoramento da condutividade iônica pode fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os estágios de cura de resinas epoxídicas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Resina epoxídica

Neste trabalho foi utilizado um sistema epóxi comercial Royapox, com a sigla E-502H comercializada pela empresa RVD Dielétricos (Valinhos, SP).

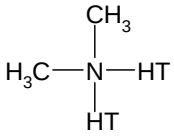
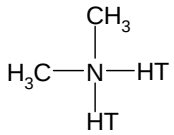
O sistema Royapox E-502H é constituído pela resina epóxi DGEBA, endurecedor anidrido hexahidroftálico e agente acelerador benzildimetilamina (BDMA). Este sistema foi formulado na proporção resina/endurecedor/acelerador de 100:80:1 em massa. O ciclo de cura para impregnação a vácuo e pressão recomendado pelo fabricante é de 2 horas a 85^{o}C seguido por tratamento de pós cura de 3 horas a 150^{o}C.

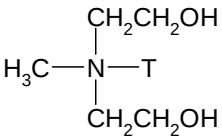
Argila

A argila utilizada neste trabalho é montmorilonita natural modificada com sal quartenário de amônio denominada Cloisite® 15A, 20A e 30B, fabricadas pela *Southern Clay Products Inc*. (EUA).

De acordo com o fabricante, essa argila é recomendada para uso como aditivo para plástico, melhorando várias propriedades físicas, tais como a resistência mecânica, a temperatura de distorção ao calor (HDT), o coeficiente de expansão térmica e propriedades de barreira a gases.

Tabela 2: Propriedades da argila Cloisite®.

Argila	Modificador orgânico	Concentração do modificador	% Umidade
Cloisite® 15A	2m2HT (1) 	125 meq/100g argila	< 2 %
Cloisite® 20A	2m2HT (2) 	95 meq/100g argila	< 2 %

	MT2EtOH (3)		
Cloisite® 30B		90 meq/100g argila	< 2 %

Observações:

HT são oligômeros hidrogenados com tamanho de cadeia aproximado: 65% C18, 30% C16 e 5% C14

Ânion: Cloreto

(1) 2m2HT: dimetil, dois radicais HT, sal quartenário de amônia.

(2) 2m2HT: dimetil, dois HT, sal quartenário de amônia.

(3) MT2EtOH: metil, HT, bis-2-hidrometil, quartenário de amônia.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Foram realizados ensaios de difração de raios X das argilas Cloisite® 20A e 30B e de seus compósitos com concentrações de argila de 5 e 4% após passarem por tratamento térmico a 85ºC.

Esses ensaios foram realizados um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação de CuKα com monocromador de grafite e comprimento de onda de 1,5418 Å.

4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Neste trabalho foi utilizado o calorímetro exploratório diferencial (DSC) modelo Q10, fabricado pela TA Instruments, as amostras foram encapsuladas em panelas herméticas de alumínio e as análises realizadas em atmosfera de Nitrogênio com uma vazão de 50 mL/min.

As amostras foram preparadas pela mistura da resina epoxídica na proporção recomendada pelo fornecedor com as argilas nas composições 3, 5 e 7% em massa, logo após a preparação das amostras, elas foram encapsuladas em panelas herméticas de alumínio.

Essas amostras foram primeiramente tratadas e analisadas pelo método isotérmico, temperatura de 85ºC por 300 min e 150ºC durante 150 min. Após o tratamento isotérmico, as

amostras foram submetidas a um ensaio dinâmico com uma taxa de aquecimento de 10ºC/min de 35ºC a 180ºC, determinando dessa forma os valores de temperatura de transição vítrea.

4.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

O equipamento utilizado para análise dinâmico-mecânica (DMA) dos compósitos epoxídicos é o Analisador Dinâmico-Mecânico modelo 2980 da empresa *TA Instruments*, instalado no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena.

As amostras foram preparadas pela mistura da resina epoxídica na proporção recomendada pelo fornecedor com as argilas nas composições 3, 5 e 7% em massa. Após a preparação foram depositadas na forma líquida em um substrato de compósito de fibra de vidro impregnado com resina epóxi curada a quente, com dimensões de 35 x 10 x 0,3 mm (comprimento x largura x espessura).

O conjunto foi submetido ao ensaio dinâmico-mecânico de flexão em três pontos no modo viga cantilever engastada nas duas extremidades, utilizando um jogo de braçadeiras apropriado (*Dual cantilever clamps*), sob temperatura isotérmica de 85^{o}C, freqüência de 1 Hz, sob deformação controlada com amplitude igual a 15 μm e coeficiente de Poisson 0,44. Para evitar que a resina curasse nas braçadeiras, o conjunto foi coberto com papel alumínio (Figura 20).

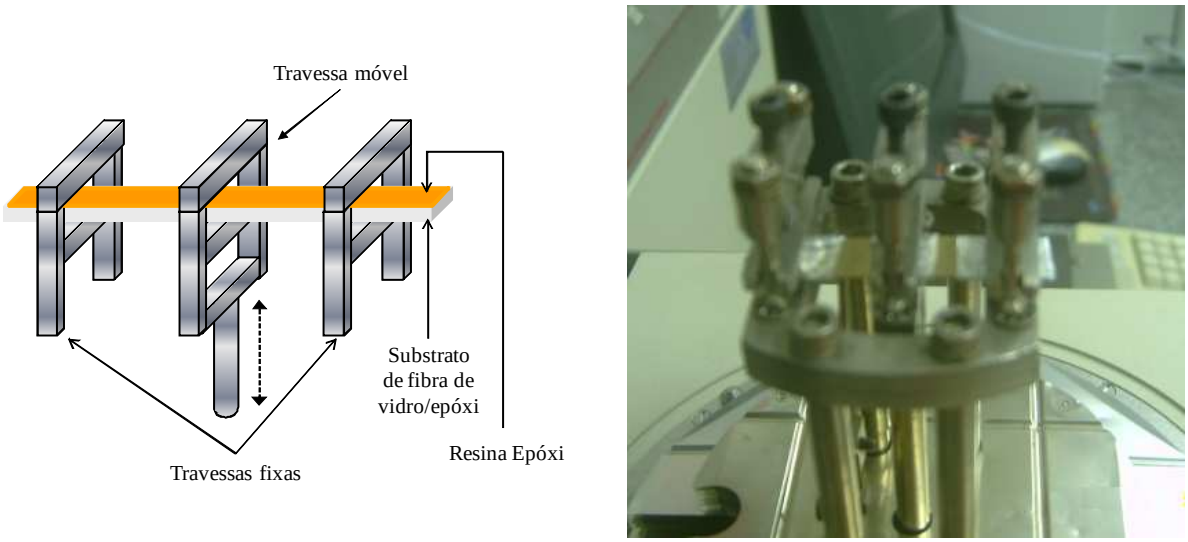
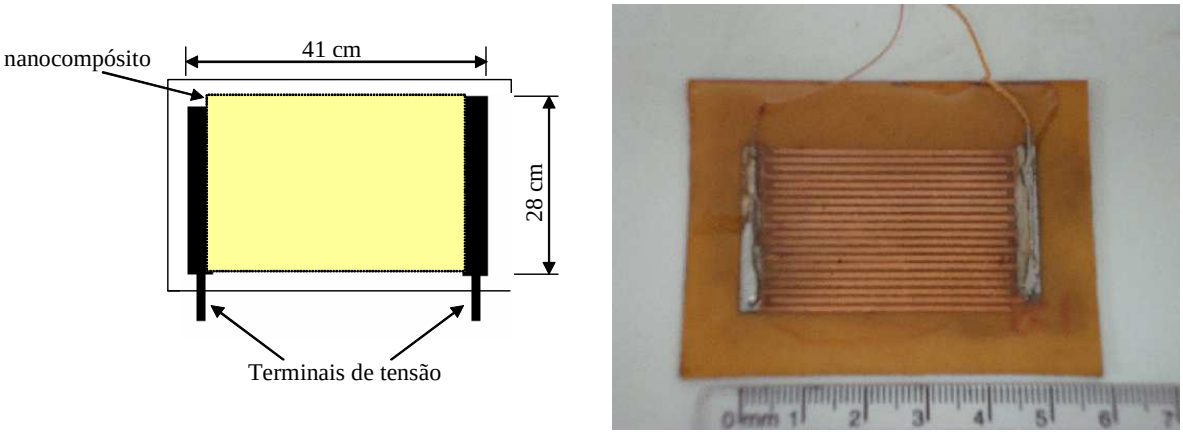


Figura 20. Suporte de amostra para ensaio de flexão DMA em dois pontos no modo viga cantilever engastada nas duas extremidades.

4.4 ANÁLISE DIELÉTRICA (DEA)

Preparação da amostra:

O suporte de amostra utilizado neste trabalho foi o eletrodo interdigitado, confeccionado com uma chapa de circuito impresso de fenolite com 1,5 mm de espessura, sendo que a face cobreada foi utilizada como eletrodo de polarização do polímero, conforme esquema mostrado na Figura 20.



(a) (b)

Figura 21. (a) Esquema do suporte de amostra para medição das características dielétricas do compósito. (b) Foto do suporte com amostra do nanocompósito epóxi-argila para medição das características dielétricas.

O conjunto foi então colocado em uma estufa com circulação de ar para o processo de cura, sendo a temperatura de 85^{o}C controlada por um controlador PID.

A medição das características dielétricas dos compósitos durante a cura foi realizada pela Ponte RLC HP modelo 4262A, a uma frequência f = 10 kHz. O monitoramento do processo de cura foi feito através da leitura dos valores da capacitância C e do fator de perda $D = tan\ \delta$.

Para o cálculo das componentes real Z' e imaginária Z'' da impedância são usadas as seguintes fórmulas de conversão:

$$Z' = \frac{D}{\omega C(D^2+1)} \qquad Z'' = \frac{1}{\omega C(D^2+1)} \tag{21}$$

nas quais $\omega = 2\pi f$ é a freqüência angular.

Para um material dielétrico define-se a permissividade complexa como:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{22}$$

na qual ε' é a permissividade real e ε" a permissividade imaginária.

As permissividades real e imaginária estão relacionadas com as impedâncias Z' e Z" pelas relações:

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 Z^2} \tag{23}$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 Z^2} \tag{24}$$

nas quais C_0 é a capacitância de referência e Z o módulo da impedância complexa.

Considerando-se a freqüência de medição de 10 kHz, pode-se calcular a condutividade elétrica do dielétrico σ pela expressão:

$$\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 \tag{25}$$

na qual ε_0 = 8,85 pF/m é a permissividade no vácuo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de raios X

As Figuras 22 e 23 apresentam os difratogramas de raios X das argilas Cloisite® 20A e 30B e dos respectivos compósitos com composições de 5 e 7%. Nos dois casos observa-se que os difratogramas das duas argilas apresentam os mesmos picos característicos da argila montmorilonita natural, indicando que a modificação com sal quaternário de alquilamônio não alterou a sua estrutura cristalina. Por outro lado, efeito da adição da carga mostra para concentração 5% no difratograma de raios X nos insertos apresenta supressão do pico correspondente à direção (001) característico da argila montmorilonítica, possivelmente pelo desordenamento da carga na matriz epoxídica. O aumento da concentração de argila para 7% mostra aumento do pico característico (001) deslocado para ângulo $2\theta = 5^{o}$, característico do aumento do espaçamento basal da argila devido ao intumescimento causado pela polimerização da resina epoxídica.

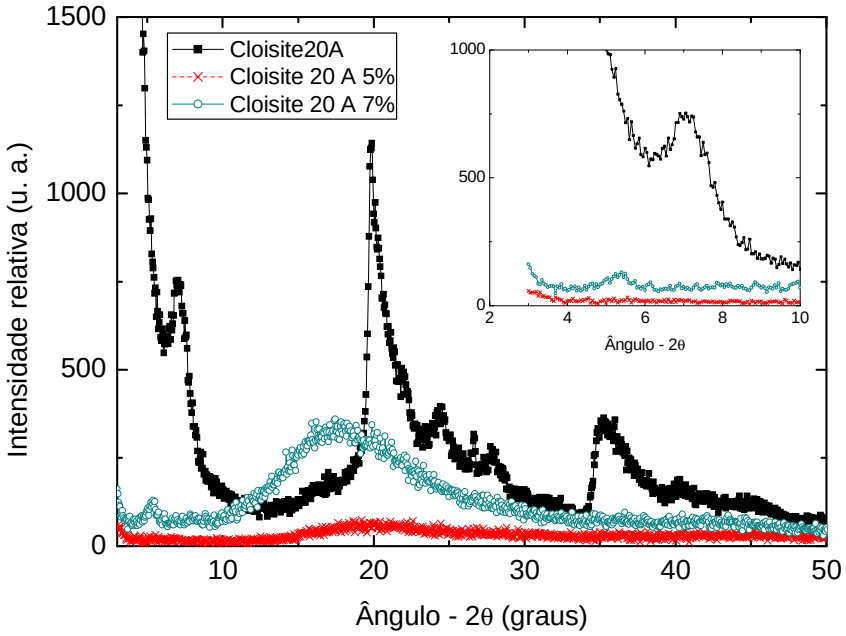


Figura 22. Difratogramas de raios X – resina Royapox E502H e argila Cloisite® 20A.

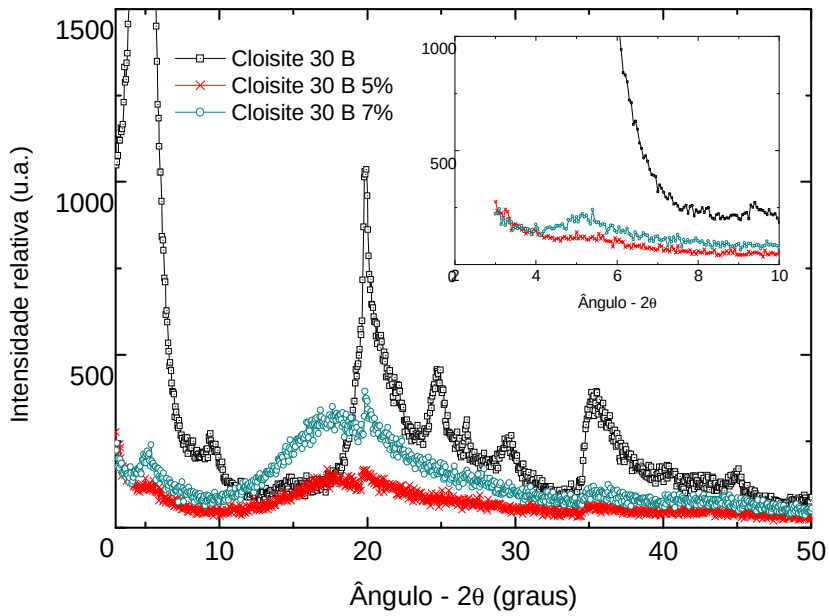


Figura 23. Difratogramas de raios X – resina Royapox E502H e argila Cloisite® 30B.

5.2 Análise cinética

Estágio de cura (T = 85°C)

A Figura 24 apresenta o gráfico com as curvas da taxa e grau de conversão, experimental e ajustada para a resina epoxídica E502H sem adição de carga. As curvas foram calculadas a partir dos resultados de fluxo de calor da análise calorimétrica em temperatura isotémica de 85ºC. As curvas ajustadas foram calculadas utilizando o modelo cinético de Kamal-Sourour, através dos ajustes dos parâmetros k_1, k_2, m e n.

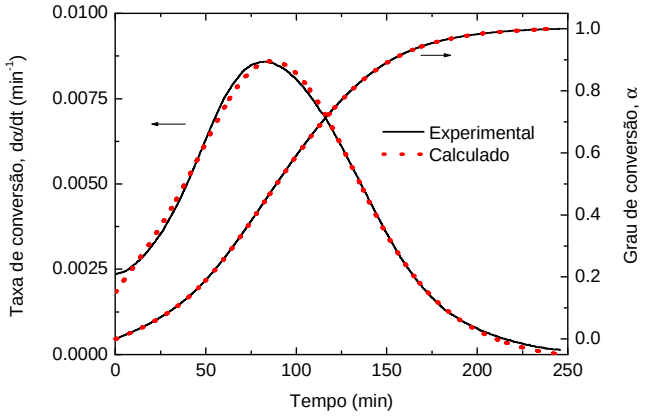


Figura 24. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para a resina epoxídica E502H pura.

Compósitos com argila Cloisite® 15A

As Figuras 25 a 27 apresentam os gráficos com as curvas da taxa e grau de conversão, experimental e ajustada para os compósitos de resina epoxídica E502H com a argila Cloisite® 15A nas composições 3, 5 e 7%, respectivamente. Observa-se uma boa correlação entre os valores experimental e calculado, os valores do coeficiente de correlação confirmam essa observação e estão indicados na Tabela 3.

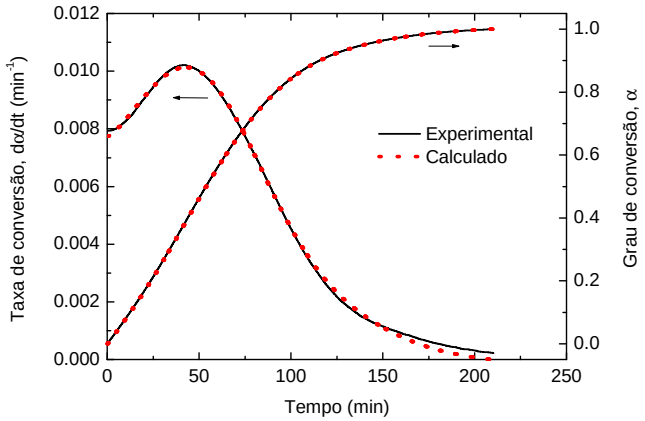


Figura 25. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 3%.

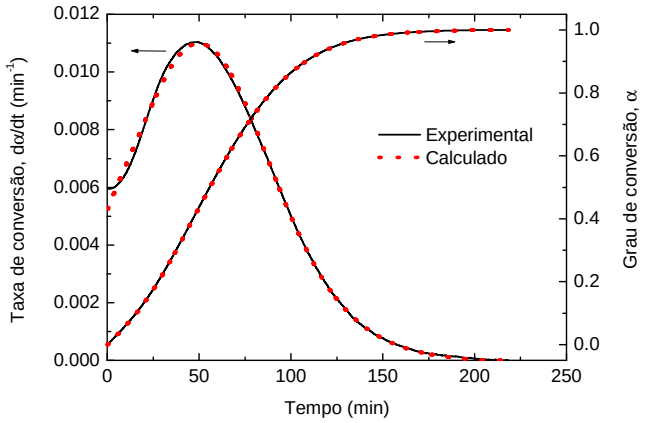


Figura 26. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 5%.

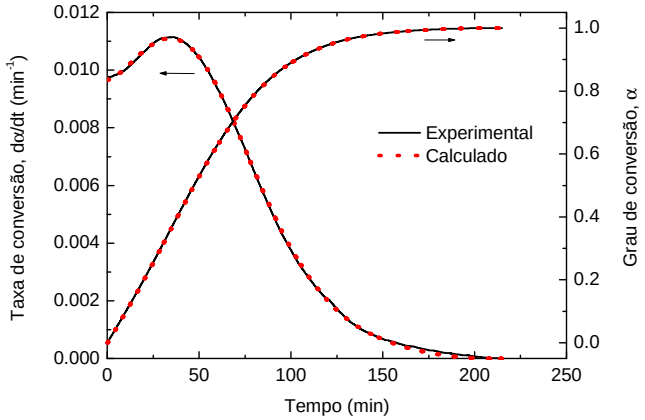


Figura 27. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 7%.

As Figuras 28 e 29 apresentam, respectivamente, os resultados da comparação entre as curvas do grau e taxa de conversão para a resina pura e com adição da argila Cloisite® 15A nas concentrações 3, 5 e 7%.

Nas amostras em que foram adicionadas cargas, observa-se um deslocamento da curva de conversão para tempos menores, e nas curvas da taxa de reação há um aumento na amplitude da curva nos tempos iniciais de cura, seguido por uma diminuição mais acentuada, quando comparadas com a amostra de resina pura, demonstrando a ocorrência da aceleração da cura. Este efeito indica que as adições dessas cargas afetam a cinética de cura do material,

apresentando um comportamento semelhante ao aumento da temperatura de tratamento térmico (CHEN; HE, 2003).

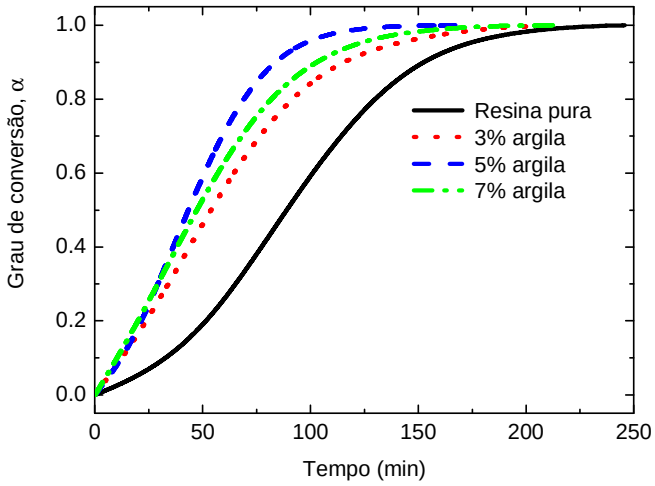


Figura 28. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila.

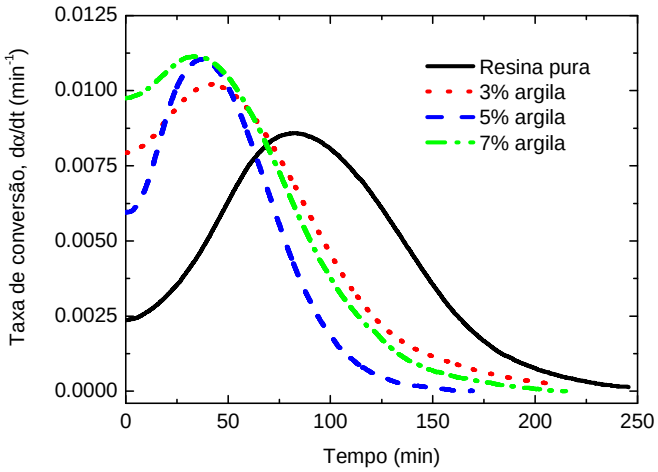


Figura 29. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila.

A Tabela 3 apresenta os valores das constantes e parâmetros de ajuste para o modelo cinético de Sourour-Kamal, este modelo é a sobreposição dos modelos cinéticos de ordem *n* e autocatalítico.

Para as amostras de compósitos ocorre um aumento do coeficiente k_1 quando comparado com a resina pura, este coeficiente está relacionado com a cinética de ordem *n*. Não há variação significativa dos coeficientes k_2 relacionados com a cinética autocatalítica.

Tabela 3.Coeficientes de ajuste para modelo cinético Sourour-Kamal

	Resina E502H	Compósito 3%	Compósito 5%	Compósito 7%
k_1 (min^{-1})	0,0018	0,0077	0,0052	0,0096
k_2 (min^{-1})	0,0278	0,0290	0,0305	0,0268
m	0,9533	1,2193	0,9874	1,2495
n	0,9120	1,0420	0,9255	0,9763
r^2	0,998	0,9992	0,9992	0,9999

Compósitos com argila Cloisite® 20A

As curvas da taxa e grau de conversão, experimental e ajustada para os compósitos de resina epoxídica E502H com a argila Cloisite® 20A nas composições 3, 5 e 7%, respectivamente, estão representadas nas Figuras 30 a 32. Observa-se uma boa correlação entre os valores experimental e calculado, os valores do coeficiente de correlação confirmam essa observação e estão indicados na Tabela 4.

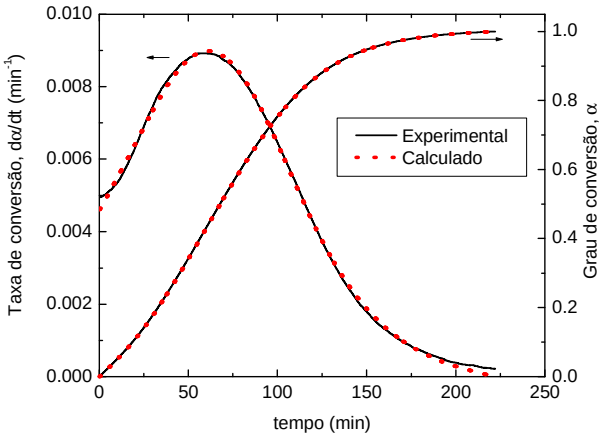


Figura 30. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 3%.

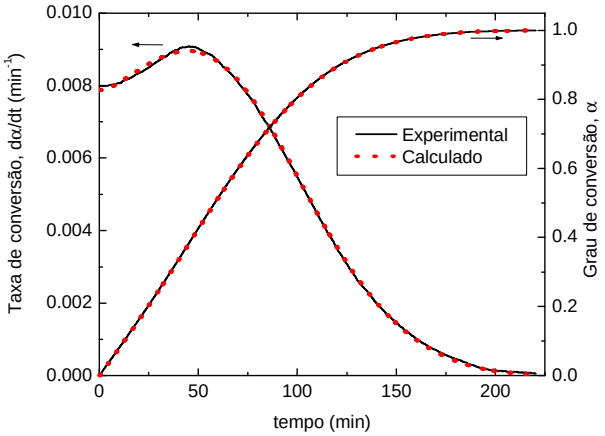


Figura 31. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 5%.

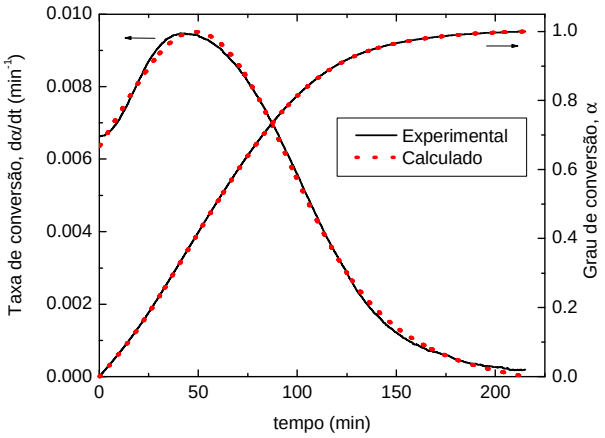


Figura 32. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 7%.

As Figuras 33 e 34 apresentam, respectivamente, os resultados da comparação entre as curvas do grau e taxa de conversão para a resina pura e com adição da argila Cloisite® 20A nas concentrações 3, 5 e 7%.

As amostras com adição de carga apresentaram um comportamento semelhante ao descrito para as amostras das argilas 15A, ou seja, um deslocamento da curva de conversão para tempos menores, e para as curvas da taxa de reação um aumento na amplitude da curva nos tempos iniciais de cura, seguido por uma diminuição mais acentuada, quando comparadas com a amostra de resina pura.

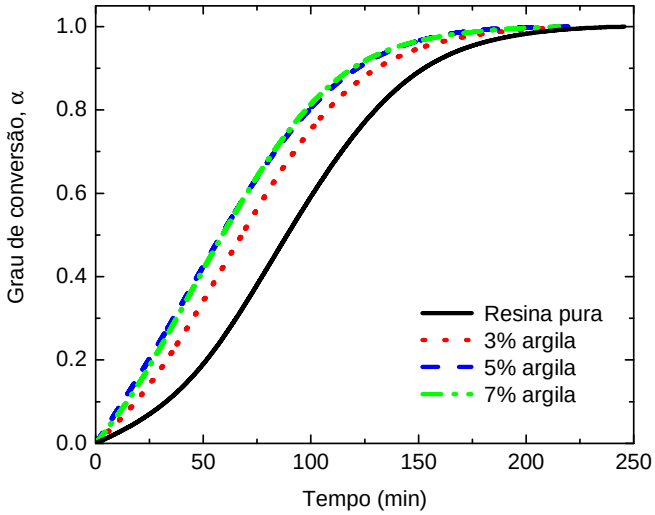


Figura 33. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila.

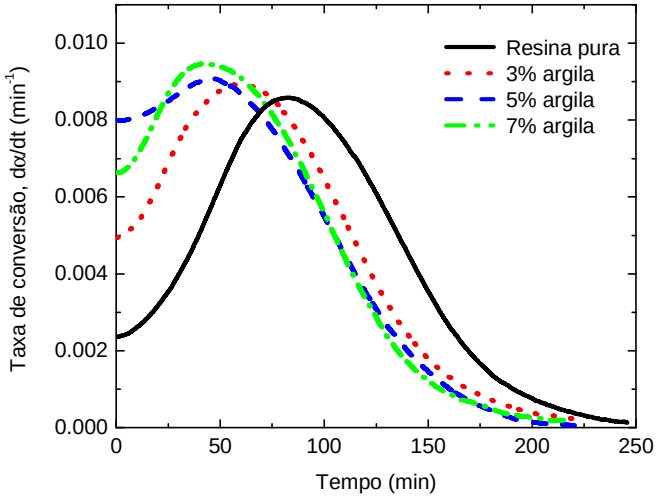


Figura 34. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila.

A Tabela 4 apresenta os valores das constantes e parâmetros de ajuste para o modelo cinético de Sourour-Kamal, um aumento no coeficiente k_1 das amostras dos compósitos quando comparadas com a resina pura.

Tabela 4. Coeficientes de ajuste para modelo cinético Sourour-Kamal

	Resina E502H	Compósito 3%	Compósito 5%	Compósito 7%
k_1 (min^{-1})	0,0018	0,0046	0,0078	0,0063
k_2 (min^{-1})	0,0278	0,0250	0,0187	0,0225
m	0,9533	1,0346	1,2502	1,0402
n	0,9180	0,9226	0,8542	0,8972
r^2	0,998	0,9996	0,99991	0,9995

Compósitos com argila Cloisite® 30B

As Figuras 35 a 37 apresentam os gráficos com as curvas da taxa e grau de conversão, experimental e ajustada para os compósitos de resina epoxídica E502H com a argila Cloisite® 30B nas composições 3, 5 e 7%, respectivamente. Da mesma forma que observado para os sistemas com as argilas 15A e 20A, há uma boa correlação entre os valores experimental e calculado, os valores do coeficiente de correlação confirmam essa observação e estão indicados na Tabela 5.

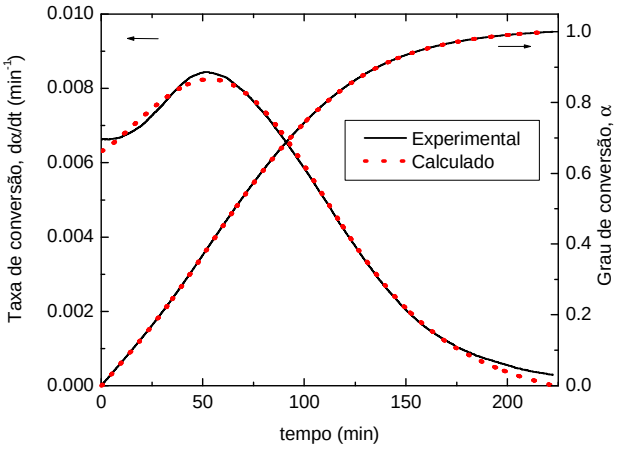


Figura 35. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 3%.

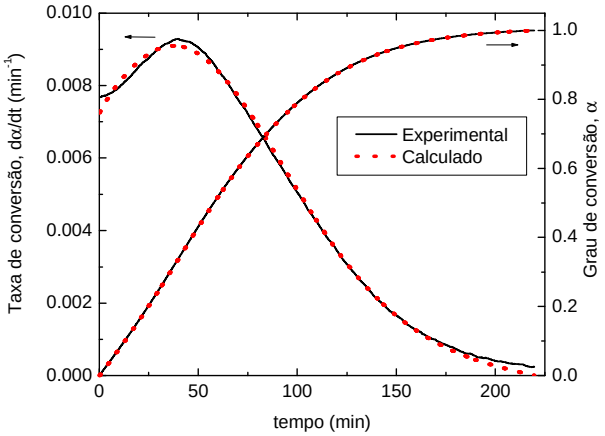


Figura 36. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 5%.

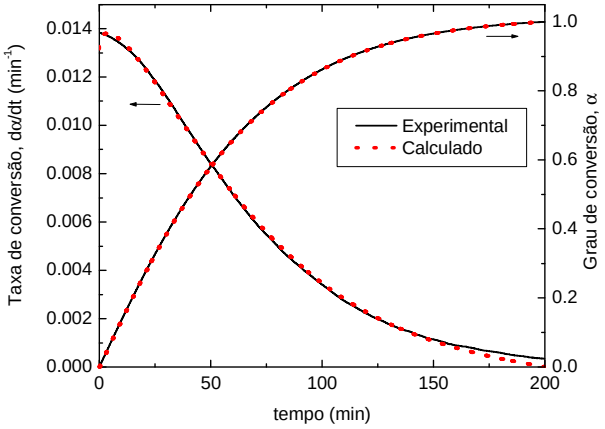


Figura 37. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 7%.

As Figuras 38 apresenta o resultado da comparação entre as curvas do grau de conversão para a resina pura e com adição da argila Cloisite® 30B nas concentrações 3, 5 e 7%. Para essas amostras com adição da argila 30B há aceleração da cura, e a ocorrência do deslocamento da curva de conversão para tempos menores, com o aumento da concentração da argila.

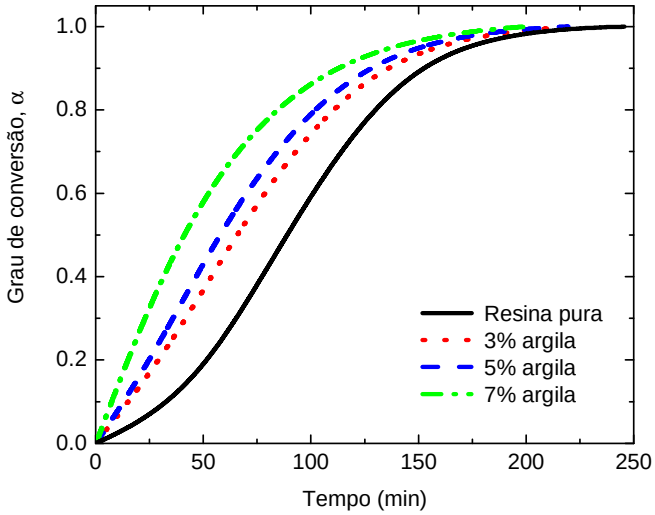


Figura 38. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila.

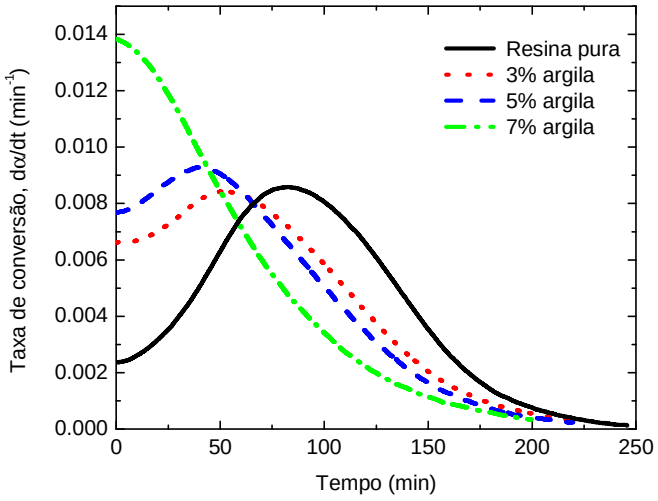


Figura 39. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila.

A Figura 39 mostra a comparação das curvas da taxa de conversão para a resina pura e com adição da argila Cloisite® 30B nas concentrações 3, 5 e 7%, ocorrendo um aumento na amplitude da curva nos tempos iniciais de cura, seguido por uma diminuição mais acentuada, quando comparadas com a amostra de resina pura. Observa-se que a curva da taxa de reação para o compósito com 7% apresenta um comportamento diferente das demais concentrações.

Para todas as concentrações de argila há um aumento do coeficiente k_1 (relacionado a cinética de ordem n), resultado similar às amostras das argilas 15A e 20A, enquanto que o coeficiente k_2 relacionado a cinética autocatalítica, apresenta um valor muito menor para a amostra da argila 30B 7%, explicando o comportamento diferenciado para essa concentração de argila.

Tabela 5. Coeficientes de ajuste para modelo cinético Sourour-Kamal

	Resina E502H	Compósito 3%	Compósito 5%	Compósito 7%
k_1 (min^{-1})	0,0018	0,0063	0,0072	0,0131
k_2 (min^{-1})	0,0278	0,0196	0,0164	0,0057
m	0,9533	1,1600	0,9512	0,5058
n	0,9180	0,9061	0,8872	0,8465
r^2	0,998	0,9993	0,9995	0,9996

Estágio de pós cura (T = 150°C)

Compósitos com argila Cloisite® 15A

As Figuras 40 a 42 apresentam os gráficos das curvas da taxa e grau de conversão isotérmica experimentais e ajustadas para os compósitos de resina epoxídica E502H com a argila Cloisite® 15A nas composições 3, 5 e 7%, respectivamente. As curvas foram calculadas a partir dos resultados de fluxo de calor da análise calorimétrica em temperatura isotémica de 150ºC. As curvas ajustadas foram calculadas utilizando o modelo cinético de ordem *n*, através dos ajustes dos parâmetros *k* e *n*. Observa-se uma boa correlação entre os valores experimental e calculado, os valores do coeficiente de correlação confirmam essa observação e estão mostrados na Tabela 6.

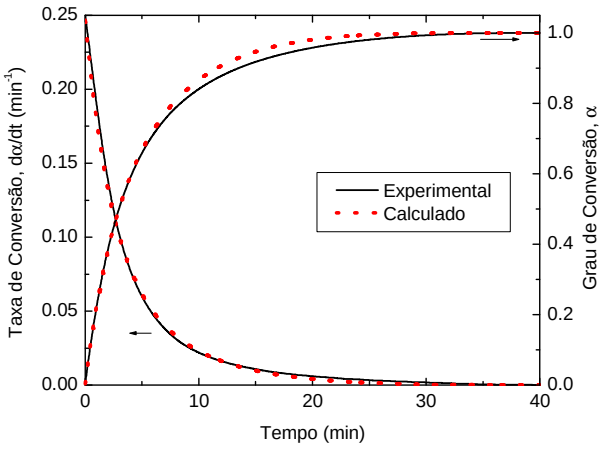


Figura 40. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 3%.

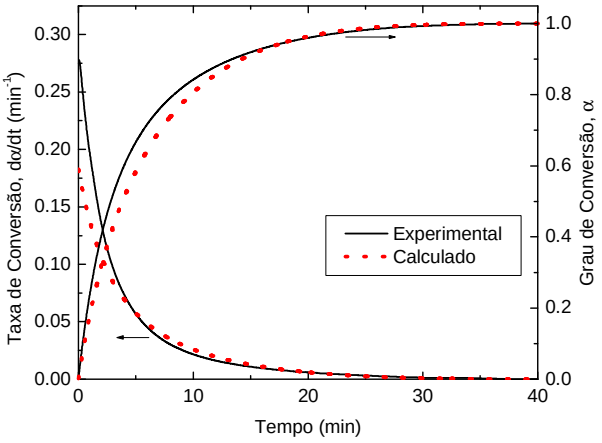


Figura 41. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 5%.

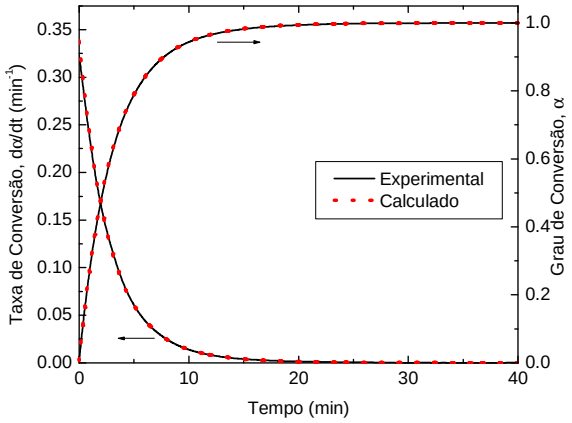


Figura 42. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 15A 7%.

As Figuras 43 e 44 apresentam, respectivamente, os resultados da comparação entre as curvas do grau e taxa de conversão para a resina pura e com adição da argila Cloisite® 15A nas concentrações 3, 5 e 7%.

Ao contrário do ocorrido com as amostras tratadas a 85ºC, não há uma variação nas curvas da conversão e taxa com a adição da argila, indicando que nesta etapa a incorporação da carga não afeta o comportamento cinético do material, sendo encontrado valores semelhantes para os valores do expoente *n*, mostrado na Tabela 6.

As amostras dos compósitos com as argilas 20A e 30B apresentaram o mesmo comportamento, conforme pode ser observado nas Figuras 45 a 54 e nas Tabelas 7 e 8.

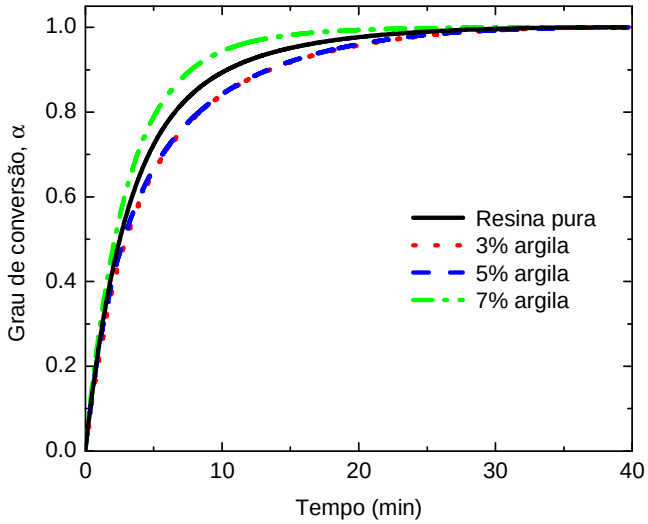


Figura 43. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila.

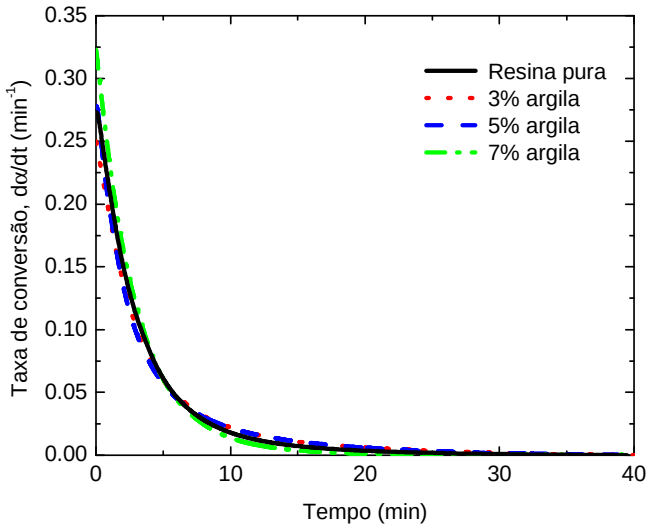


Figura 44. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila.

Tabela 6. Coeficientes de ajuste para modelo cinético de ordem n

	Resina E502H	Compósito 3%	Compósito 5%	Compósito 7%
k_1 (min^{-1})	0,0636	0,0403	0,0201	0,0835
n	1,2496	1,2968	1,0597	1,1128
r^2	0,9995	0,9992	0,98	0,9998

Compósitos com argila Cloisite® 20A

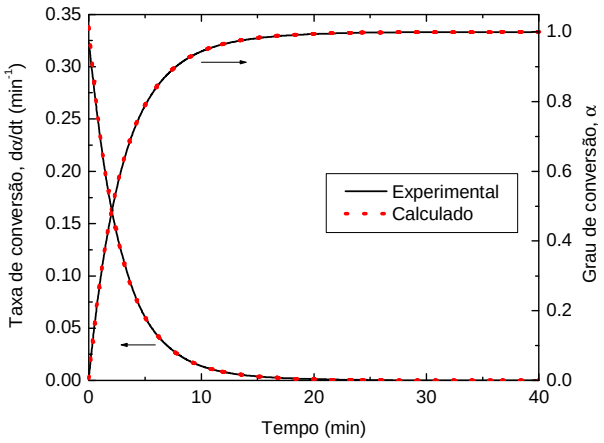


Figura 45. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 3%.

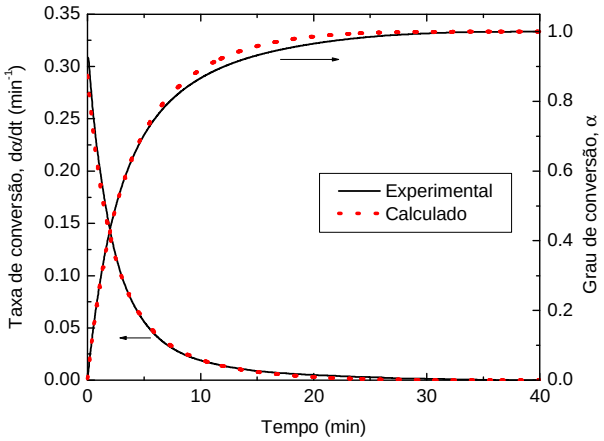


Figura 46. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 5%.

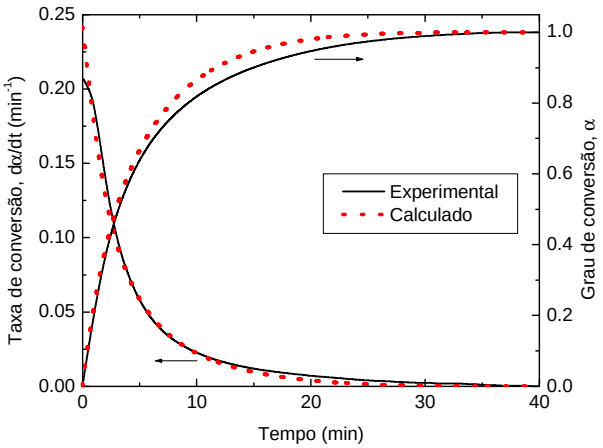


Figura 47. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 20A 7%.

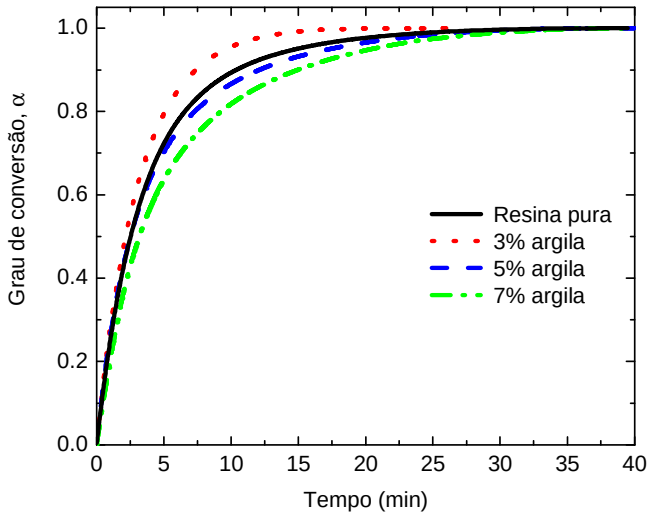


Figura 48. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila.

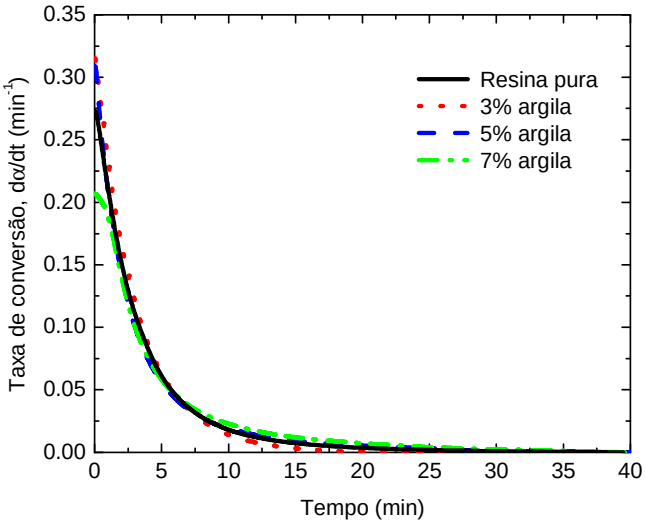


Figura 49. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila.

Tabela 7. Coeficientes de ajuste para modelo cinético de ordem n

	Resina E502H	Compósito 3%	Compósito 5%	Compósito 7%
k_1 (min^{-1})	0,0636	0,2975	0,2935	0,2422
n	1,2496	0,9627	1,3460	1,4001
r^2	0,9995	0,9997	0,9991	0,996

Compósitos com argila Cloisite® 30B

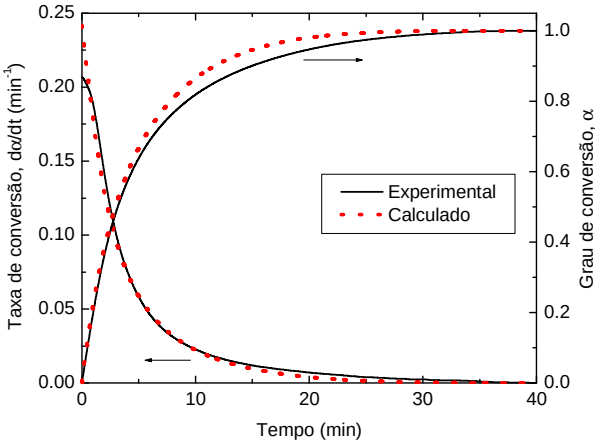


Figura 50. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 3%.

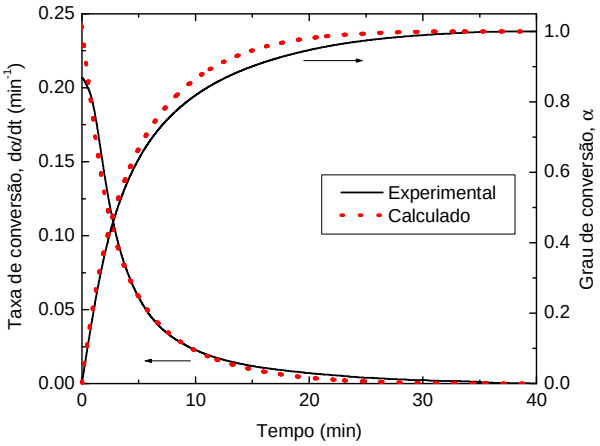


Figura 51. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 5%.

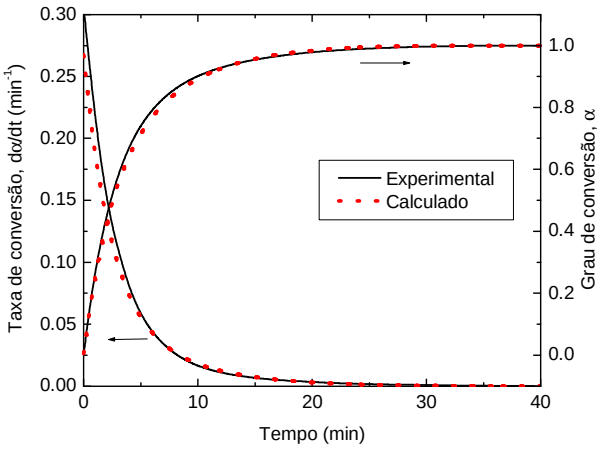


Figura 52. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ e grau de conversão isotérmico α para o compósito Cloisite® 30B 7%.

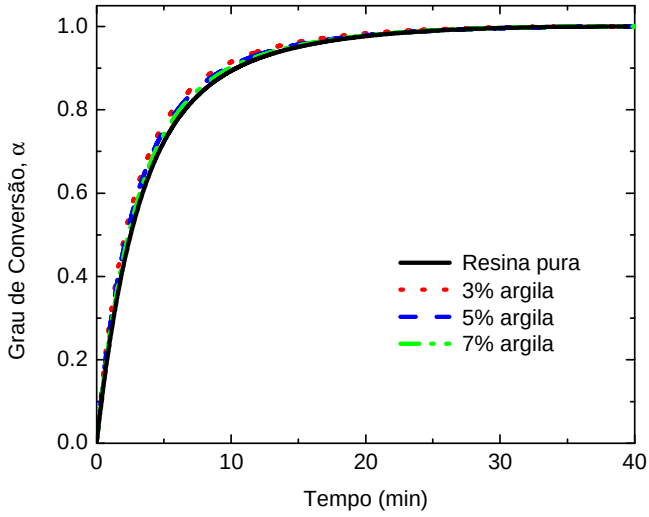


Figura 53. Curvas de grau de conversão isotérmico α para os compósitos Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila.

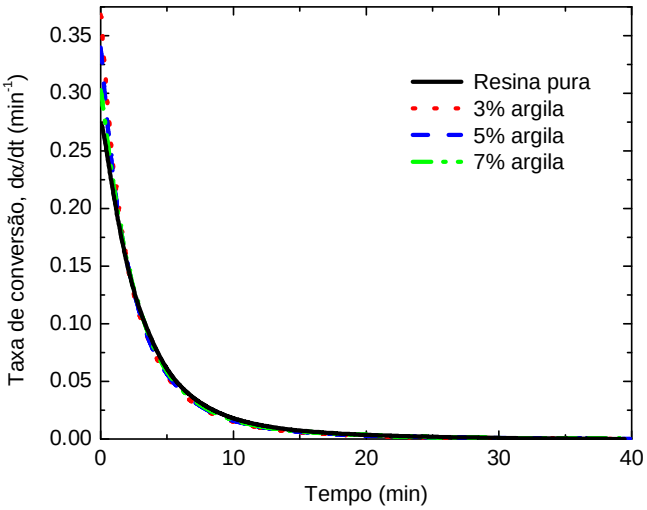


Figura 54. Curvas de taxa de conversão $d\alpha/dt$ para os compósitos Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila.

Tabela 8. Coeficientes de ajuste para modelo cinético de ordem n.

	Resina E502H	Compósito 3%	Compósito 5%	Compósito 7%
k_1 (min^{-1})	0,0636	0,0688	0,3073	0,2691
n	1,2495	1,1963	1,2251	1,1704
r^2	0,9995	0,9954	0,9994	0,9993

Determinação da Temperatura de transição vítrea

Após passarem pelas duas etapas de tratamento térmico recomendadas pelo fabricante, os compósitos de resina epoxídica Royapox E502H e argilas Cloisite® 15A, 20A e 30 B nas composições 3, 5 e 7% foram submetidos a uma rampa de aquecimento para determinação da temperatura de transição vítrea, T_g.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9. Pode-se observar que não há uma relação entre as temperaturas de transições vítreas com o tipo e composição das argilas, indicando que a adição da carga não resultou em uma melhora nesta propriedade final do material.

Tabela 9. Temperatura de transição vítrea da amostras após tratamento térmico.

Amostra	Temperatura de transição vítrea T_g (ºC)
Resina Pura	121,86
Argila 15A 3%	114,70
Argila 15A 5%	109,71
Argila 15A 7%	103,62
Argila 20A 3%	116,76
Argila 20A 5%	113,34
Argila 20A 7%	122,58
Argila 30B 3%	114,38
Argila 30B 5%	111,02
Argila 30B 7%	102,65

5.3 Análises dinâmico-mecânicas

As Figuras 55 a 64 apresentam as curvas do módulo de armazenamento *E'*, módulo de perda *E"* e *tan* δ para os compósitos preparados com as argilas Cloisite® 15A, 20Ae 30B, obtidas a partir da análise dinâmico-mecânica durante a cura com temperatura isotérmica de 85ºC.

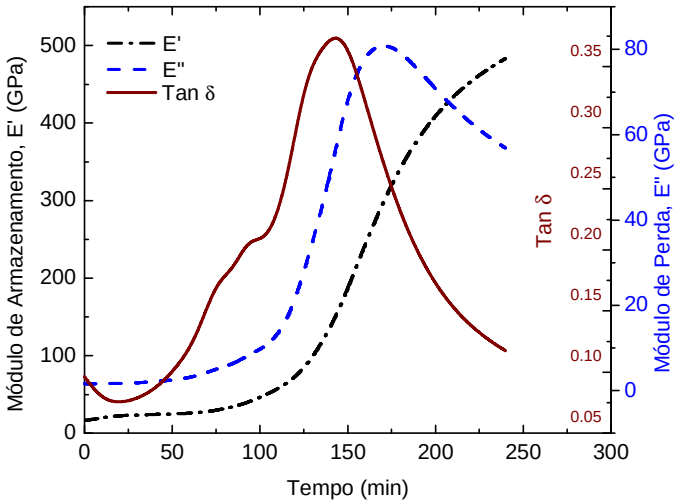


Figura 55. Curvas DMA da resina epóxi pura.

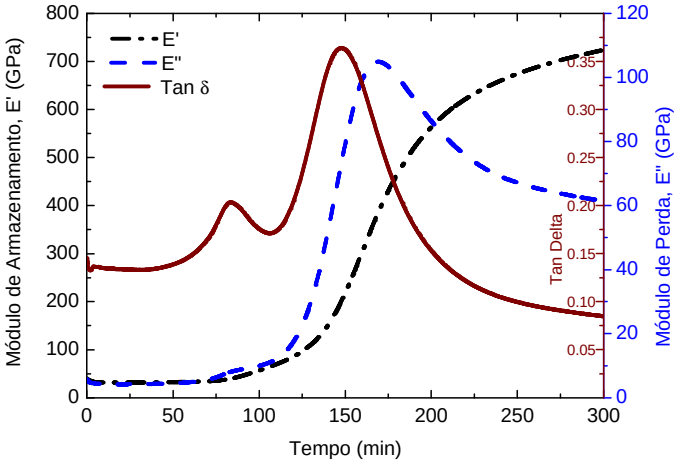


Figura 56. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 15A 3%.

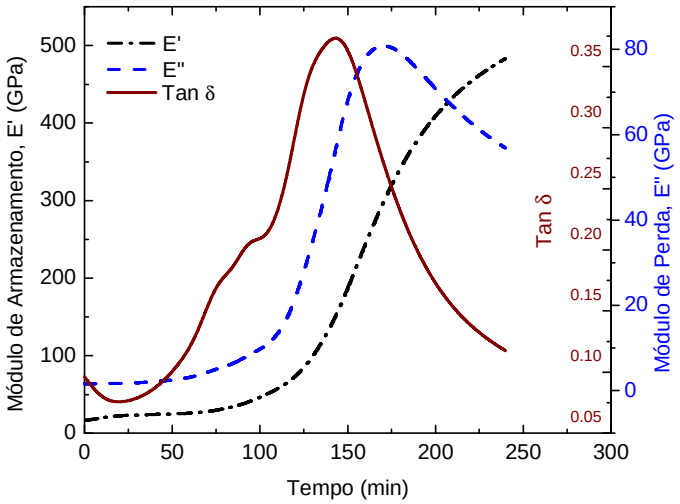


Figura 57. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 15A 5%.

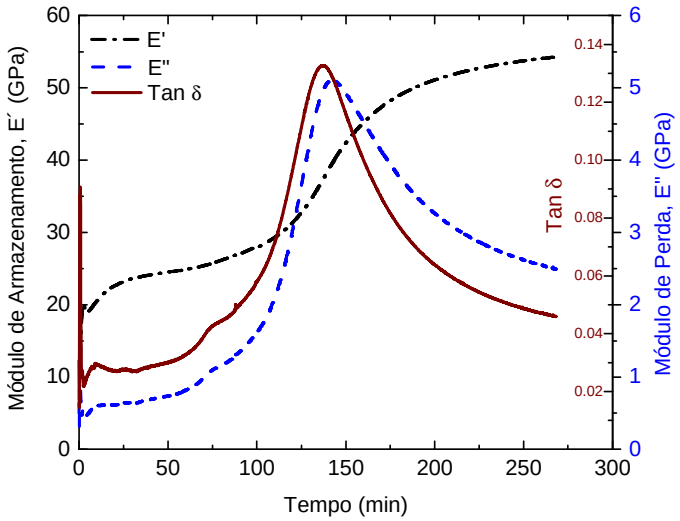


Figura 58. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 15A 7%.

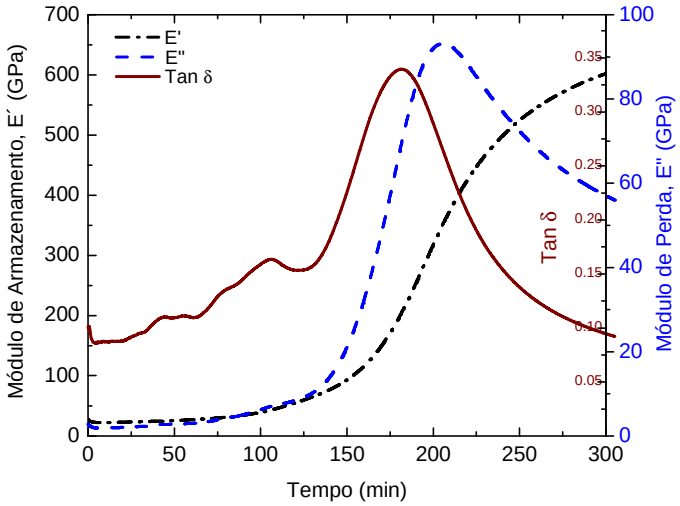


Figura 59. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 20A 3%.

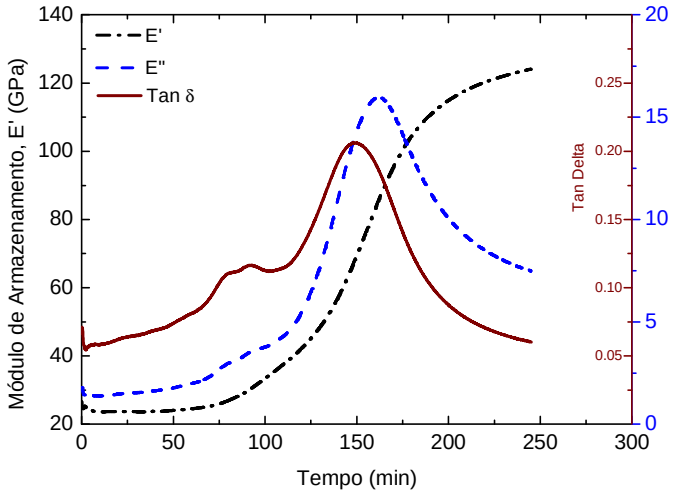


Figura 60. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 20A 5%.

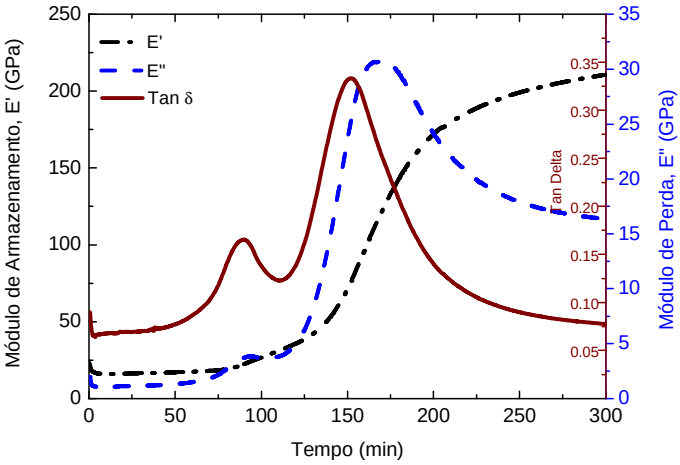


Figura 61. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 20 A 7%.

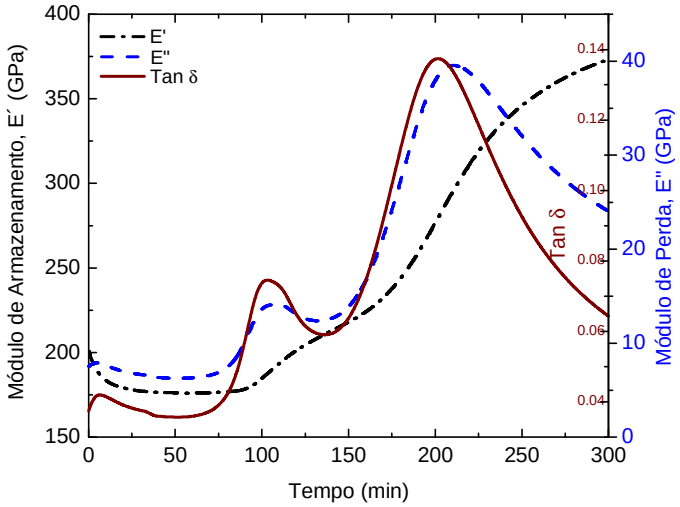


Figura 62. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 30 B 3%.

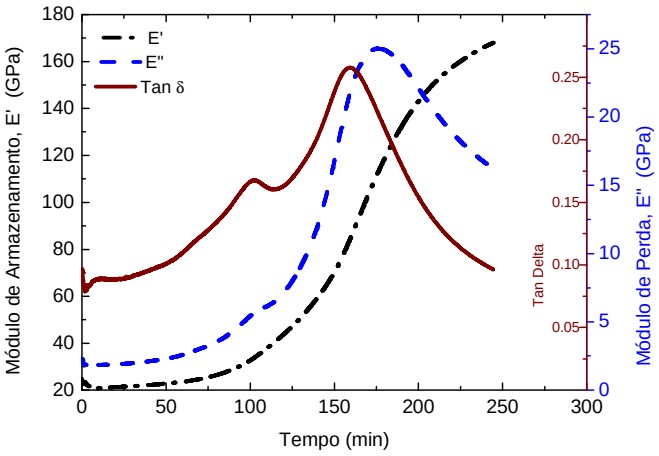


Figura 63. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 30 B 5%.

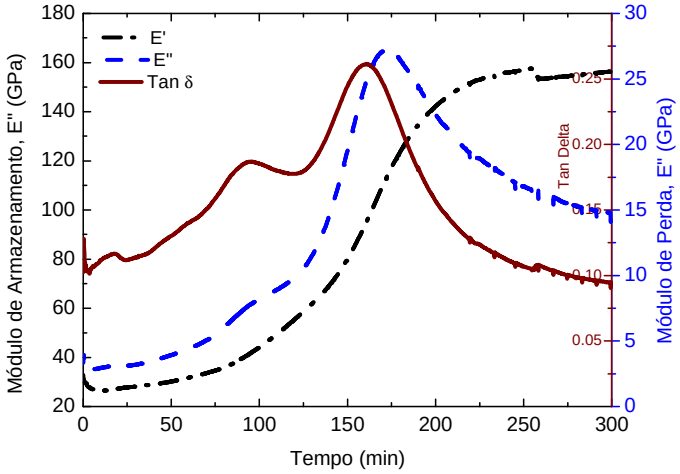


Figura 64. Curvas DMA do compósito com argila Cloisite® 30 B 7%.

Para analisar comparativamente o efeito do tipo de argila na cura dos compósitos, as Figuras 65 a 67 apresentam as curvas de *tan* δ para os compósitos com argilas Cloisite® 15A, 20A e 30B.

As curvas de *tan* δ exibem dois picos distintos para todas as argilas e composições, que estão relacionados com os estágios de cura representados pelas reações químicas do sistema epóxi-anidrido, mostrados na Figura 13. Somente o compósito com argila Cloisite 15A 7% apresenta um único pico na *tan* δ para tempo característico do segundo pico das curvas de *tan* δ dos compósitos com as argilas 20A e 30B.

Para os compósitos com argila Cloisite 15A, o tempo do primeiro pico da *tan* δ apresenta um crescimento entre 3 e 5%, diminuindo para 7%. O segundo pico da *tan* δ tem um decréscimo no tempo com o aumento da concentração da argila, devido à aceleração da cura observada no primeiro pico. Comparando-se com a curva de *tan* δ da resina epoxídica pura não se observa diferença significativa nos tempos de cura.

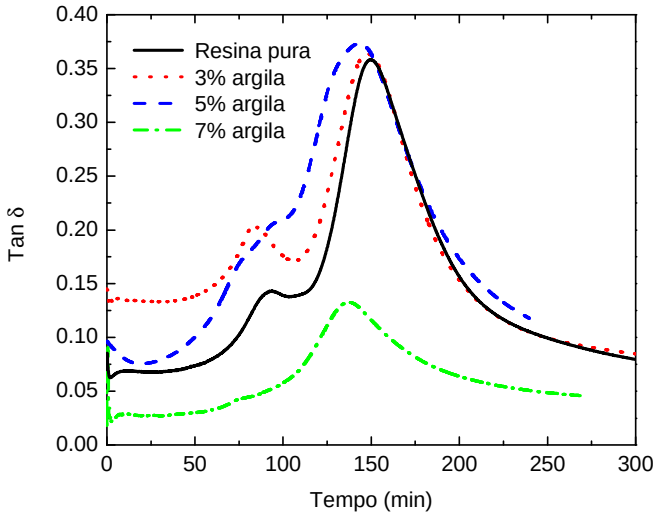


Figura 65. Curvas de *tan* δ para compósitos de Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila.

O compósito com argila 20A (Fig. 66) apresenta variação no tempo do pico da *tan* δ somente para a composição de 3%, assim como no compósito com argila 30B (Fig. 67).

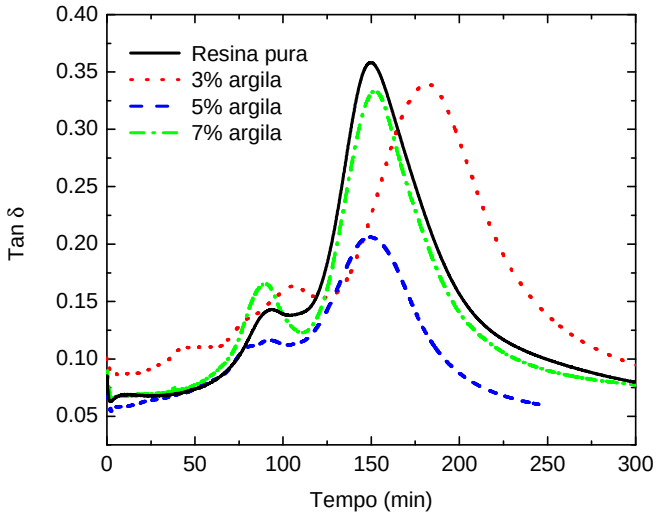


Figura 66. Curvas de *tan* δ para compósitos de Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila.

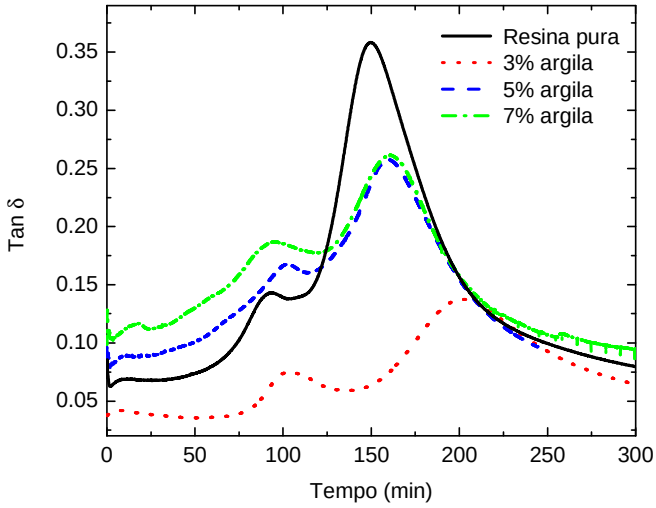


Figura 67. Curvas de *tan δ* para compósitos de Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila.

5.4 Análises dielétricas

As figuras 68 a 70 mostram as curvas das componentes reais dos compósitos com argilas Cloisite® 15A, 20A e 30B nas composições de 3, 5 e 7% medidas a $T = 85^{o}C$.

O pico característico na componente real (componente dissipativa), referente à etapa de gelificação (ABREU, 2008) desloca-se para tempos menores com a adição de argila, indicando a aceleração da cura com a adição de carga. Esses resultados são semelhantes aos encontrados nas curvas de análise calorimétrica.

Diferentemente das curvas de *tan* δ das análises dinâmico-mecânicas, que apresentaram dois picos relacionados ao início das etapas de gelificação e vitrificação, as curvas de *Z'* apresentaram apenas um único pico, causado possivelmente pela escolha da frequência de medição de 10 kHz. Análises dielétricas realizadas em diferentes freqüências para resinas epoxídicas curadas com amina (SANTOS, 2004) mostraram que em freqüência de 100 Hz as curvas de impedância real apresentam dois picos relativos às etapas de gelificação e vitrificação.

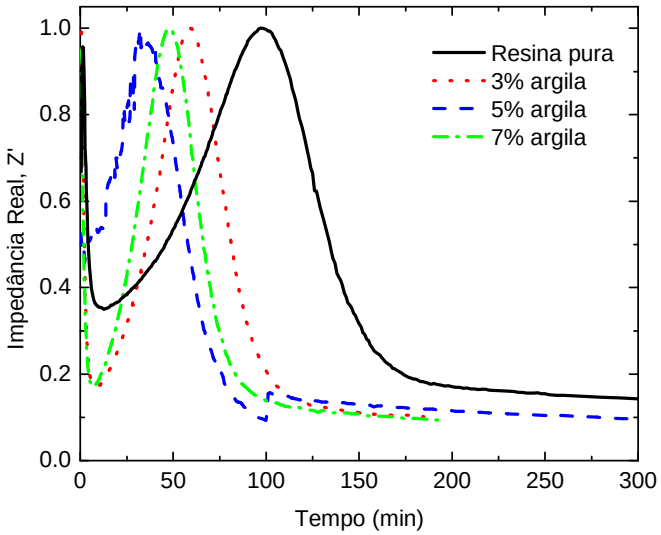


Figura 68. Curvas de impedância real Z' em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila.

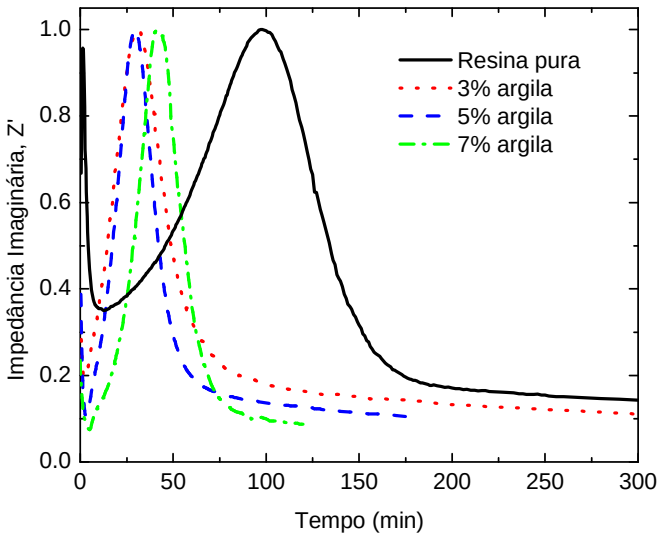


Figura 69. Curvas de impedância real Z' em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila.

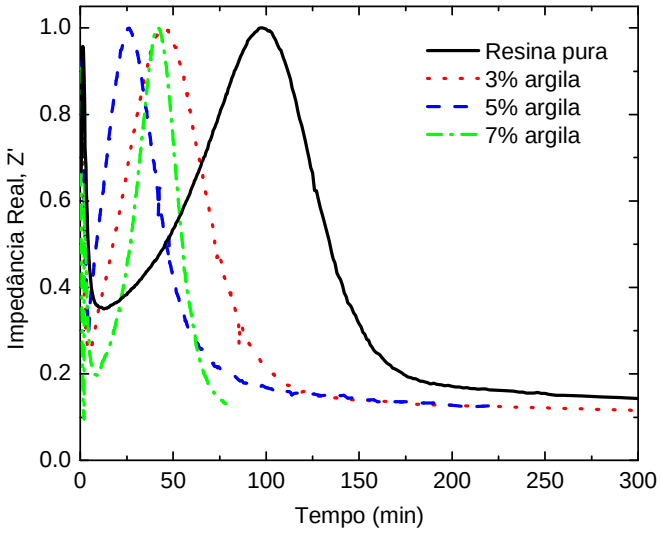


Figura 70. Curvas de impedância real Z' em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila.

As Figuras 71 a 73 mostram as curvas das componentes imaginária dos compósitos com argilas Cloisite® 15A, 20A e 30B nas composições de 3, 5 e 7%. Para todas as composições e tipos de argilas o efeito de aceleração da cura está evidenciado.

A resposta dielétrica permite que sejam observados os três estágios de cura para sistemas poliméricos: ocorre a redução da viscosidade inicial com a temperatura, o aumento da viscosidade com a extensão da cura do sistema, onde o regime é governado pela cinética de Arrhenius e por fim a etapa de vitrificação, governada pelo regime difusional (NIXDORF.; BUSSE, 2001).

Observa-se nas Figuras 71 a 73 que a componente imaginária Z" (componente de armazenamento) apresenta uma pequena tendência de crescimento linear, característico da etapa de vitrificação (ABREU, 2008).

Assim como na análise das curvas de impedância real, as curvas de impedância imaginária não permitem analisar a influência de cada tipo e composição de argila sobre as características reacionais do sistema polímero-argila.

Em comparação com as análises dinâmico-mecânicas, as análises dielétricas evidenciam melhor o efeito da adição das argilas Cloisite® sobre as características de cura observadas pelas curvas de impedância real e imaginária.

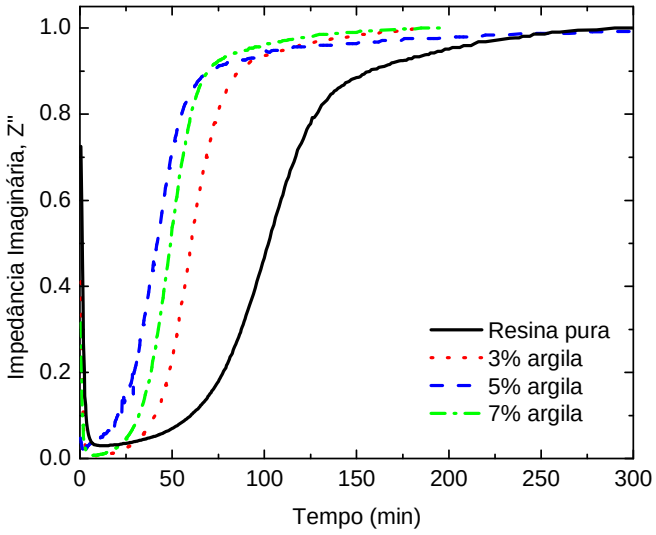


Figura 71. Curvas de impedância imaginária Z” em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila (T = 85°C).

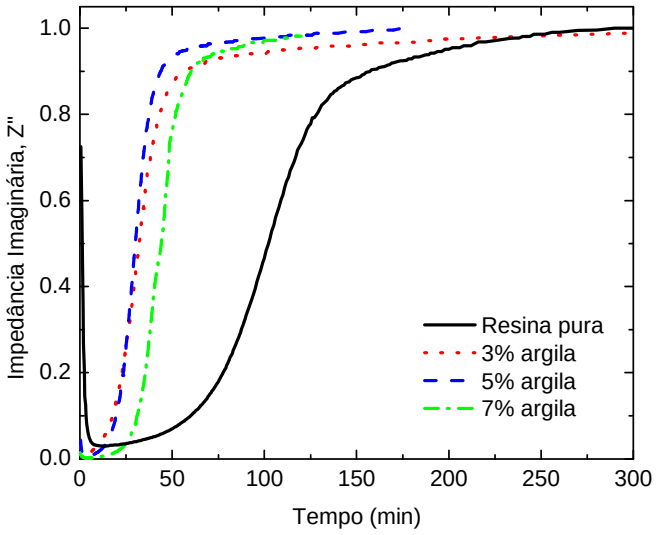


Figura 72. Curvas de impedância imaginária Z” em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila (T = 85°C).

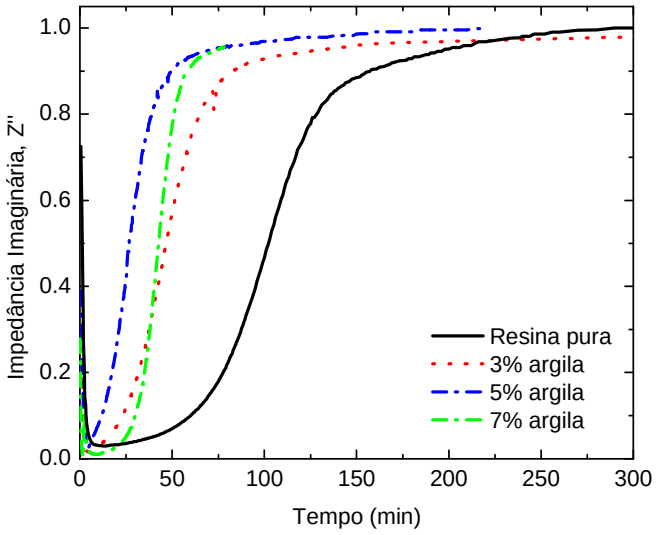


Figura 73. Curvas de impedância imaginária Z” em função do tempo para o compósito de argila Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila (T = 85°C).

Tangente de perda dielétrica

As Figuras 74 a 76 apresentam as curvas da tangente de perda dielétrica, *tan δ*, para os compósitos com as argilas Cloisite® 15A, 20A e 30B. As curvas para os compósitos apresentaram valores idênticos entre si para os diferentes tipos de argila e inferiores para a curva da resina epoxídica pura.

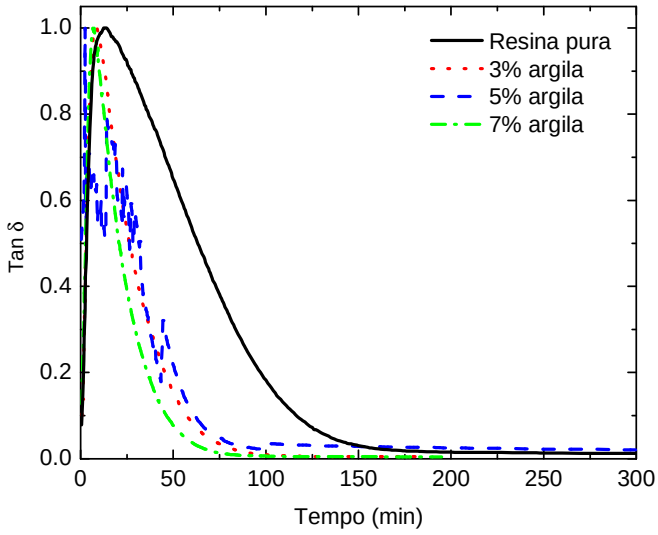


Figura 74. Curvas de *tan* δ em função do tempo para compósitos de Cloisite® 15A com diferentes concentrações de argila.

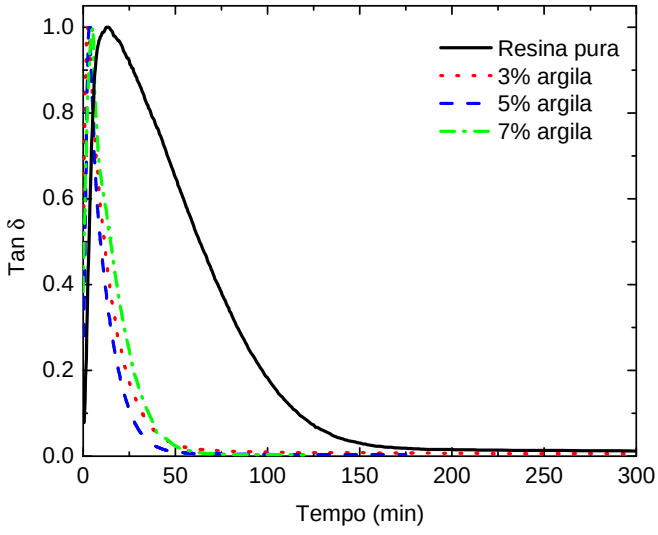


Figura 75. Curvas de *tan* δ em função do tempo para compósitos de Cloisite® 20A com diferentes concentrações de argila.

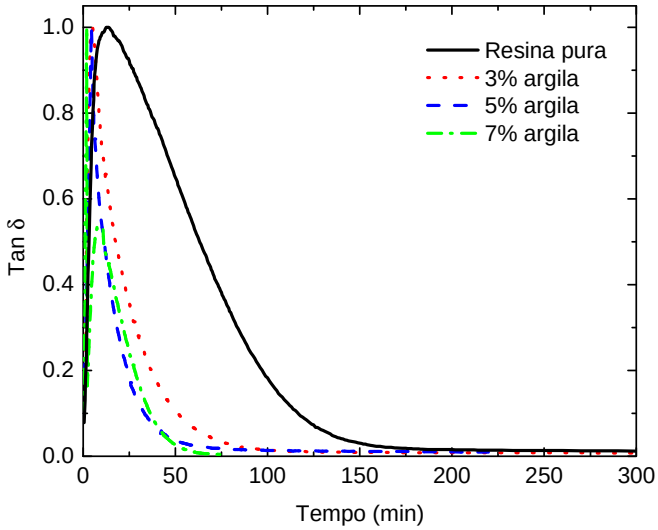


Figura 76. Curvas de *tan* δ em função do tempo para compósitos de Cloisite® 30B com diferentes concentrações de argila.

Conversão isotérmica calculada pela análise dielétrica

As Figuras 77 a 79 apresentam as curvas de conversões isotérmicas calculadas a partir dos dados dielétricos para os compósitos com as argilas Cloisite® 15A, 20A e 30B. Novamente as curvas para os compósitos apresentaram valores idênticos entre si para os diferentes tipos de argila e acelerados com relação à conversão da resina epoxídica pura. O comportamento anômalo apresentado para a conversão do compósito com 5% de argila Cloisite® 15A na Figura 77 foi devido possivelmente a problema apresentado na escala da ponte RLC nesse experimento específico.

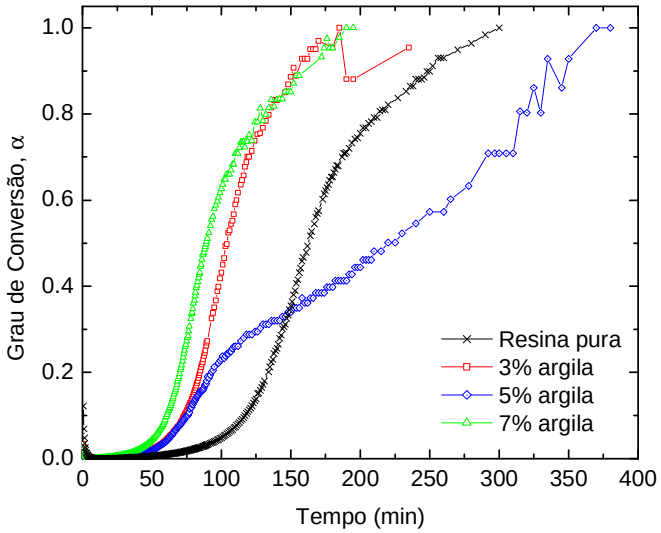


Figura 77. Curvas do grau de conversão α para compósito com argila Cloisite® 15A com diferentes concentrações (T = 85°C).

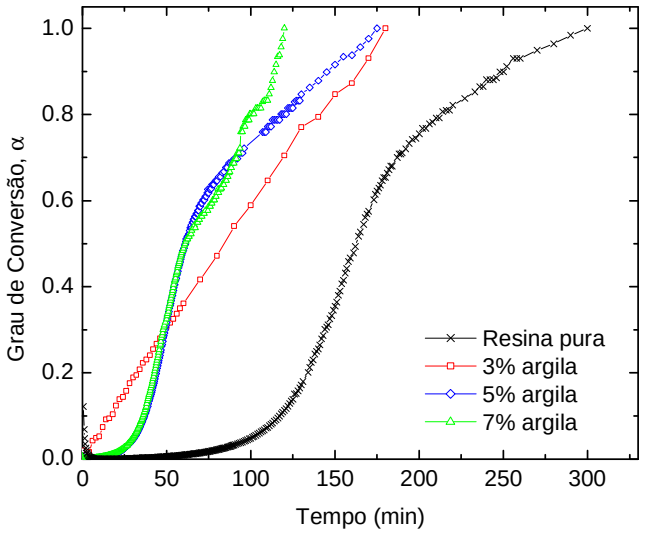


Figura 78. Curvas do grau de conversão α para compósito com argila Cloisite® 20A com diferentes concentrações (T = 85°C).

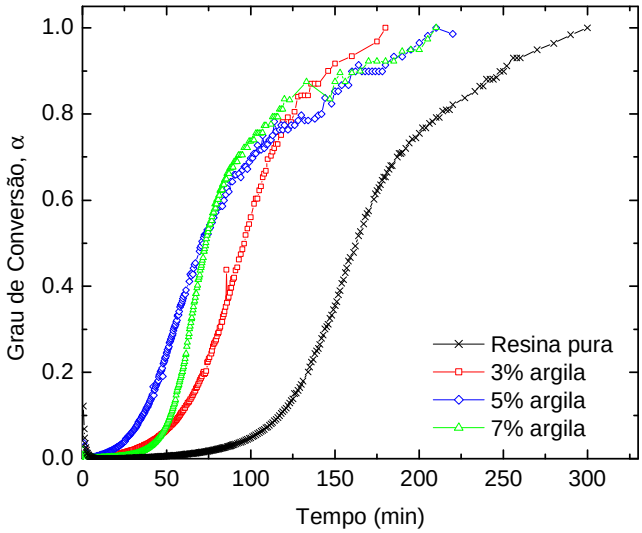


Figura 79. Curvas do grau de conversão α para compósito com argila Cloisite® 30B com diferentes concentrações (T = 85°C).

5.4.1 Condutividade elétrica

As curvas de condutividade elétrica em função do tempo de cura a 85°C para os compósitos com diferentes concentrações de argila estão mostradas nas Figuras 80 a 82. As condutividades elétricas foram calculadas a partir dos dados de análise dielétrica. Observa-se que para o aumento da concentração de argila a curva de condutividade exibe comportamento análogo ao observado para aumento da temperatura (NUÑEZ-REGUEIRA; GRACIA-FERNANDEZ; GÓMEZ-BARREIRO, 2005) devido à aceleração da cinética de cura dos compósitos, conforme observado pelas análises de DSC e DMA.

Os compósitos com argilas Cloisite® 15A e 20A apresentaram condutividades elétricas menores para as três concentrações de argila em comparação com a da resina epoxídica, causado pela cinética de cura acelerada. Comparando os resultados entre os dois tipos de argilas observa-se que as condutividades elétricas não sofreram influência delas, pois o sal de alquilamônio é o mesmo para esses dois tipos de argila.

A condutividade elétrica do compósito com 7% de argila Cloisite® 30B apresentou o maior valor dentre as composições de 0 (resina pura), 3 e 5%. Comparando-se as condutividades destes dois compósitos (3 e 5%) com a da resina epoxídica pura, observa-se que aqueles apresentam menores condutividades elétricas por causa da aceleração da cinética de cura.

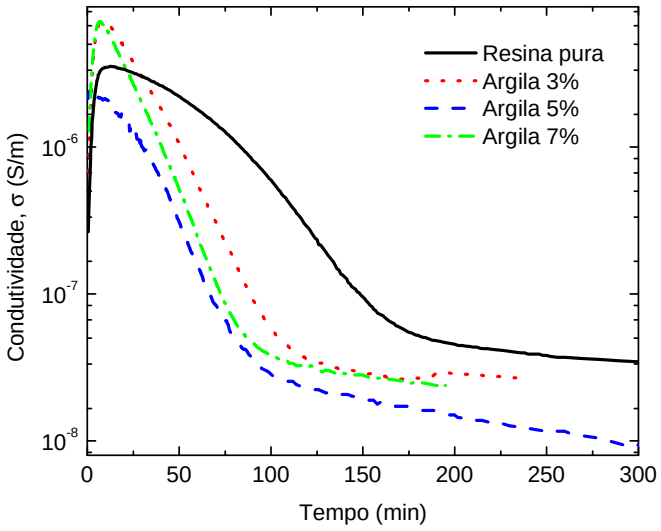


Figura 80. Curvas de condutividade dielétrica para compósito com argila Cloisite® 15A com diferentes concentrações (T = 85°C).

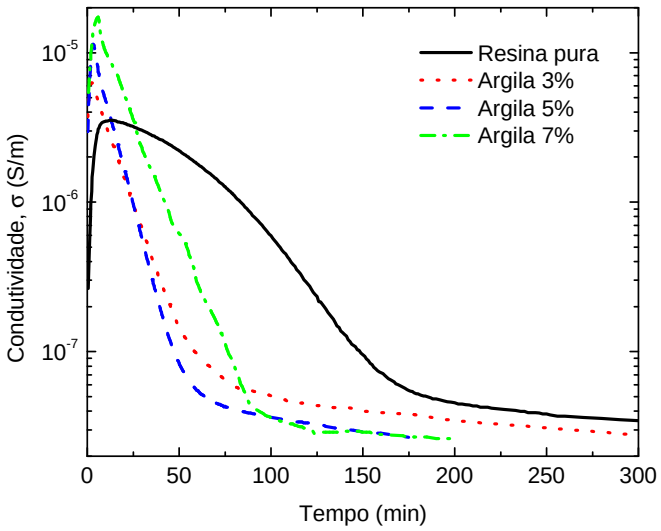


Figura 81. Curvas de condutividade dielétrica para compósito com argila Cloisite® 20A com diferentes concentrações (T = 150°C).

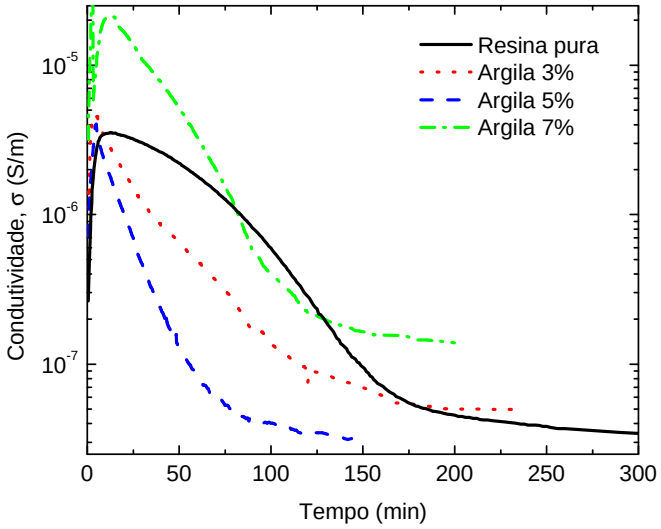


Figura 82. Curvas de condutividade dielétrica para compósito com argila Cloisite® 30B com diferentes concentrações (T = 150°C).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado o resultado das análises térmicas calorimétricas, dinâmico-mecânica e dielétrica da cura de um sistema epóxi-anidrido, utilizando como carga argilas montmorilonitas naturais modificadas com sal quartenário de amônio comerciais denominadas Cloisite® 15A, 20A e 30B. Enquanto as argilas Cloisite 15A e 20A foram modificadas com o mesmo tipo de sal de alquilamônio diferindo na CTC, a argila Cloisite 30B apresenta diferente sal de alquilamônio e praticamente mesma CTC da argila Cloisite 20A.

Os difratogramas de raios X das argilas Cloisite® 20A e 30B e dos respectivos compósitos nas composições de 5 e 7% apresentam os mesmos picos característicos da argila montmorilonita natural, indicando que a modificação com os diferentes sais quaternários de alquilamônio não alterou a sua estrutura cristalina. O efeito da adição da carga mostrou que, para a concentração de 5% nos dois compósitos, o difratograma de raios X apresenta supressão do pico correspondente à direção (001) característica da argila montmorilonita. O aumento da concentração de argila para 7% mostrou aumento do pico característico (001) a $2\theta = 5^{o}$ devido ao aumento do espaçamento basal da argila causado pela polimerização da resina epoxídica na galeria.

A partir dos resultados das análises cinéticas do estágio de cura a 85^{o}C, pode-se concluir:

- Todos os compósitos apresentaram aceleração da cinética de cura em relação à resina epoxídica pura, comprovando a influência do sal de alquilamônio na redução do tempo de polimerização.
- Os compósitos com argilas Cloisite® 20A e 30B apresentaram resultados semelhantes por apresentarem CTC semelhantes. Neste estágio de cura, a CTC da argila é o parâmetro mais importante para a cinética de cura.
- As taxas de reações dos compósitos obedecem ao modelo de Sourour-Kamal, apresentando diferentes cinéticas entre as etapas autocatalítica e de ordem *n*.

Os resultados das análises cinéticas do estágio de cura a 150ºC foram ajustadas utilizando a modelo de ordem *n* e demonstraram que nesta etapa a incorporação da carga não afeta o comportamento cinético do material.

Não houve alteração significativa nos valores da temperatura de transição vítrea (T_g) com a adição de carga, indicando que não ocorreu uma melhora nesta propriedade final do material.

Na análise dinâmico-mecânica identificaram-se dois picos distintos para todas as argilas e composições relacionados com os estágios de cura representados pelas reações químicas do sistema epóxi-anidrido.

Através da análise dielétrica constatou-se que a adição da argila acelera a cinética de cura do compósito em relação à resina pura. Esta técnica apresenta grande sensibilidade às transformações reocinéticas no monitoramento da cura dos materiais compósitos.

Em comparação com a análise dinâmico-mecânica, a análise dielétrica evidencia melhor o efeito da adição das argilas Cloisite® sobre as características de cura observadas pelas curvas de impedância real e imaginária.

Ao comparar os resultados obtidos entre as técnicas de análise térmica calorimétrica e de análise dielétrica, observa-se uma correspondência entre os resultados obtidos por essas duas técnicas, podendo ser utilizada a análise dielétrica para a avaliação da cinética de cura, com a vantagem de poder realizar uma avaliação das amostras *in situ* nas condições reais de processo.

Através das técnicas empregadas conclui-se a que com a adição de carga há uma aceleração da cinética de cura, as técnicas empregadas não permitiram analisar a influência de cada tipo e composição de argila sobre as características reacionais do sistema polímero-argila.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. M. S. P. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise**. 2008. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials. **Materials Science and Engineering B,** v. 28, p. 1-63, 2000.

ALLEN, S. A. B. Dielectric techniques. In: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry:** principles and practice. New York: Elsevier Science B.V., 1998. V. 1. p. 401-422.

BASARA, C.; YILMAZER, U.; BAYRAM, G. Synthesis and characterization of epoxy nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci**., v. 98, p. 1081-1086, 2005.

BUTZLOFF, P.; D'SOUZA, N. A.; GOLDEN, T. D.; GARRETT, D. Epoxy + montmorillonite nanocomposite: effect of composition on reaction kinetics. **Polym. Eng. Sci**., v. 41, p. 1794-1802, 2001.

CARRADO, K. A. Polymer clay nanocomposites. In: _____. **Advanced polymeric materials**. G. O. Shonaike; S. G. Advani. Boca Raton: CRC Press, 2003. Cap. 10.

CHEN, D.; HE, P. S. Cure behavior of epoxy resin-montmorillonite-2-ethyl-4-methylimidazole nanocomposite. **Journal of Composite Material** v. 37, p.1275-1287, 2003.

CHIN, I.-J.; THURN-ALBRECHT, T.; KIM, H.-C.; RUSSELL, T. P.; WANG, J. On exfoliation of montmorillonite in epoxy. **Polymer,** v. 42, p. 5947-5952, 2001.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.

FLANDIN, L.; GAUTHIER, C. Polymer based nanocomposites: effect of filler-filler and filler-matrix interactions. **Adv. Eng. Mater.**, v. 3, p. 571-577, 2001.

FLANDIN, L.; VOUYOVITCH, L.; BEROUAL, A.; BESSEDE, J.-L.; ALBEROLA, N. D. Influences of degree of curing and presence of inorganic fillers on the ultimate electrical properties of epoxy-based composites: experiment and simulation. **J. Phys. D: Appl. Phys.**,

v. 38, p. 144–155, 2005.

HADAD, D. K. Physical and chemical characterization of epoxy resins. In: _____. **Epoxy resins chemistry and technology**, C. A. May (ed), New York: Marcel Dekker, 1988, p.1089-1172.

HAINES P. J. **Thermal methods of analysis**. London: Chapman and Hall, 1995, p. 63-112.

KAWASUMI, M. The discovery of polymer-clay hybrids. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, V. 42, p. 819–824, 2004.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L.A. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. **Polymer**, v. 42, p. 1303–1310, 2001.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L.A. Synthesis of epoxy–clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. **Polymer**, v. 42, p. 4493-4499, 2001.

LAN, T., PINNAVAIA, T. J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites. **Chem. Mater**., v. 6, p. 2216-2219, 1994.

LAN, T.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, T. J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites. **Chem. Mater.**, v. 7, p. 2144-2150, 1995.

LEE, S. M. Electrical and electronic applications. In: _____. **Epoxy resins chemistry and technology**, C. A. May (ed), New York: Marcel Dekker, 1988, p. 783-884.

MARTINS, A. B., FERREIRA. H. S., FERREIRA H. C., NEVES, G. A., **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 21-24 Out. 2007, Campinas. **Anais…**Natal-RN: Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás, 2007.

MAY, C. A. **Epoxy resins chemistry and technology**. New York: Marcel Dekker, 1988.

MENARD, K. **Dynamic mechanical analysis** a practical introduction. Boca Raton: CRC Press, 1999.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Chem. Mater.**, v. 6, 1719-1725, 1994.

NIXDORF, K.; BUSSE, G. The dielectric properties of glass-fibre reinforced epoxy resin during polymerization. **Comp. Sci. Technol.**, v. 61, p. 889-894, 2001.

NUÑEZ-REGUEIRA, L.; GRACIA-FERNANDEZ, C. A.; GÓMEZ-BARREIRO, S. Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset. **Polymer**, v. 46, p. 5979–598, 2005.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. New York: John Wiley, 1991, p. 134.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. **Avaliação de argilas bentonitas nacionais e argentinas quanto ao potencial de obtenção de argilas organofílicas visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, 3-6 Jun. 2007.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.2, 2007.

PRIME, B. Thermosets. In: _____. **Thermal characterization of polymer materials**. E. Turi (ed). San Diego: Academic Press, 1997. p. 1380.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Prog. Polym. Sci**. v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

SANTOS; P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1989, 430 p. v.1. Fundamentos.

SANTOS, R. G. S. **Estudo da cinética de cura de epóxi através de técnica de análise dielétrica.** 2004. 38 f. Relatório (Iniciação Científica em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

SENTURIA, S. D., SHEPPARD, N. F. Dielectric analysis of thermoset cure. **Adv. Pol. Sci**. v. 80, p. 1-47, 1986.

SOUROUR, S.; KAMAL, M. R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 14, p. 41-59, 1976.

TANAKA, Y., SAUER, R. Curing reactions. In: _____. **Epoxy resins chemistry and technology**. C. A. May (ed). New York: Marcel Dekker, 1988, p.285-463.

UGLEA, C. V. Epoxy resins. In: _____. **Oligomer technology and applications**. New York: Marcel Dekker, 1998. p. 393-456.

WUNDERLICH, B. The basis of thermal analysis. In:_____. **Thermal characterization of polymeric materials**. E. Turi (ed). San Diego: Academic Press, 1997, p. 205.

ZHANG, K. *et al*. Preparation and characterization of modified-clay-reinforced and toughened epoxy-resin nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci**., v. 91, p. 2649–2652, 2004.

ZILG, C.; MÜLHAUPT, R.; FINTER, J. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. **Macromol. Chem. Phys.**, v.200, p.661-670, 1999.

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