

**ESTUDO DO IMPACTO DA ESTRUTURA DO AGENTE DE
ENTRECruzAMENTO NA RESINA DGEBA NA PRODUÇÃO DE
COMPÓSITOS PARTICULADOS**

CAMILA RODRIGUES AMARAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO DE 2009**

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**ESTUDO DO IMPACTO DA ESTRUTURA DO AGENTE DE
ENTRECRUZAMENTO NA RESINA DGEBA NA PRODUÇÃO DE
COMPÓSITOS PARTICULADOS**

CAMILA RODRIGUES AMARAL

Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia, da Universidade
Estadual do Norte Fluminense, como parte
dos requisitos para a obtenção de título de
Mestre em Engenharia e Ciência dos
Materiais.

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO DE 2009

ESTUDO DO IMPACTO DA ESTRUTURA DO AGENTE DE ENTRECruzAMENTO NA RESINA DGEBA NA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS PARTICULADOS

CAMILA RODRIGUES AMARAL

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte dos requisitos para a obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em 10 de Julho de 2009

Comissão Examinadora:

Dsc. Gustavo Wagner de Menezes (Engenharia e Ciências dos Materiais) – IFF-RJ

PhD. Sérgio Neves Monteiro (Ciências e Engenharia dos Materiais) – UENF/CCT-LAMAV

Dsc. Ana Lúcia Diegues Skury (Engenharia e Ciência dos Materiais) – UENF/CCT-LAMAV

PhD. Rubén J. Sánchez Rodriguez (Ciências Químicas) – UENF/CCT-LAMAV

*A Deus, que tudo que sou e tudo que tenho é graças a Ele. Sem Ele não posso nada.
Aos meus pais, Marco Antônio e Marilene por toda confiança e carinho, e ao meu noivo pelo
apoio constante.*

Agradecimentos

A Deus por sempre se fazer presente na minha vida, e por permitir alcançar a conclusão deste trabalho.

Este trabalho não poderia se concretizar sem a contribuição e participação de diversas pessoas que me auxiliaram durante sua execução, portanto quero expressar meus agradecimentos a todos que de alguma forma me apoiaram.

Aos meus pais, pelo apoio constante, preocupação e por acreditarem em mim. Pai, mãe, está vitória é para vocês. Agradeço ao meu noivo por estar sempre ao meu lado. Obrigada por fazer parte desta conquista.

As minhas irmãs que tanto amo.

Ao professor Rubén J. Sánchez Rodríguez, pela sua dedicação, paciência e principalmente pelos ensinamentos e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família que direta ou indiretamente contribuiu para este sucesso. Aqui incluo também meu sogro e minha sogra pela preocupação no andamento do meu trabalho.

Agradeço as minhas amigas Myrian, Elaine Pereira e Luciana pela força e apoio constantes nas horas mais difíceis. Obrigada meninas.

Aos meus amigos e companheiros do SEPOL Elaine Carvalho, Djalma, Leila, Érica, Paulla, Álvaro e Karina pela ajuda constante na realização desta dissertação. Ao meu companheiro de trabalho, Lucivan pela ajuda constante.

Aos amigos do LAMAV, Helen, Lussandra, Regina, Kátia e todos que contribuíram de alguma forma.

Agradeço ao professor Filiberto González Garcia pela titulação da resina epóxi, à professora Ana Lúcia Diegues Skury pela doação dos diamantes e ao Professor Atem pela ajuda nos cálculos do ensaio de flexão.

Aos professores do LAMAV.

Agradeço ao Carlan, Renan e Perissé pela ajuda incansável na preparação de moldes para a fabricação dos meus corpos de prova.

À CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Índice de tabelas	XI
Resumo	XII
Abstract	XIII
Capítulo 1-Introdução	1
1.1-Justificativas.....	2
1.2-Objetivos.....	3
1.3-Objetivos específicos.....	3
Capítulo 2- Revisão Bibliográfica	4
2.1-Resina epóxi: considerações gerais.....	4
2.2-Características estruturais e propriedades da resina epóxi.....	6
2.3-Resina epóxi do tipo Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).....	7
2.4-Agentes de cura empregados no entrecruzamento da resina epóxi.....	8
2.5-Efeito das aminas nas propriedades mecânicas e térmicas da resina.....	10
2.6-Compósitos particulados em matriz epoxídica.....	13
2.6.1-Considerações Gerais.....	13
2.6.2-Propriedades mecânicas dos compósitos particulados.....	15
2.6.3-Compósitos diamantados como materiais abrasivos.....	21
Capítulo 3-Materiais e Métodos	24
3.1-Materiais e métodos.....	24
3.1.1-Tamanho de partículas de diamante e distribuição.....	24
3.2-Determinação do equivalente epoxídico da resina DGEBA por titulação potenciométrica.....	25
3.3-Determinação do peso equivalente de hidrogênio amina por titulação potenciométrica.....	26
3.4-Formulação e cura do sistema epoxídico DGEBA/amina.....	27
3.5-Estudo das propriedades mecânicas do sistema DGEBA/amina.....	27
3.5.1-Análises Dinâmico-mecânica (DMA).....	27
3.5.2-Ensaio de flexão.....	28
3.6-Análises fractográfica.....	28
3.7-Análise Termogravimétrica.....	29
3.8-Formulação dos compósitos particulados.....	29

3.9- Caracterização dos compósitos particulados.....	29
3.9- Análise morfológica dos compósitos particulados.....	29
3.9.1- Análise morfológica dos compósitos particulados.....	29
3.9.2- Ensaio de desgaste por abrasão.....	30
Capítulo 4- Resultados e Discussões.....	32
4.1- Peso equivalente de hidrogênio amina das aminas TEPA e Jefamina D230.....	32
4.2- Análise da cura e pós cura das formulações DGEBA/aminas alifáticas TEPA e D230.....	33
4.3- Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos: Impacto da estrutura.....	37
4.4- Compósitos epoxídicos com partículas de diamante.....	42
4.4.1- Distribuição macroscópica das partículas de diamante na matriz.....	42
4.4.2- Efeito da metodologia de preparação dos compósitos nas propriedades mecânicas.....	43
4.4.2.1- Propriedades mecânicas dos compósitos diamantados: Metodologia 1.....	43
4.4.2.2- Análise Dinâmico-mecânica dos compósitos diamantados.....	47
4.4.2.3- Análise fractográfica: distribuição da carga nos compósitos DGEBA.....	52
4.4.2.3.1- Distribuição da carga nos compósitos com matriz DGEBA/D230.....	52
4.4.2.3.2- Distribuição da carga nos compósitos com matriz DGEBA/TEPA.....	56
4.4.2.4- Estabilidade térmica das formulações DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA com diamantes.....	58
4.4.2.5- Características abrasivas dos compósitos diamantados com a resina DGEBA.....	60
4.4.2.5.1- Ensaio de desgaste DGEBA/aminas e DGEBA/amina/diamantes.....	60
4.4.2.5.2- Morfologia da superfície abrasiva dos compósitos.....	61
4.4.3- Efeito da metodologia de preparação dos compósitos nas propriedades mecânicas e na morfologia dos compósitos.....	66
4.4.3.1- Propriedades mecânicas dos compósitos diamantados: Metodologia 2.....	66
4.4.3.2- Análise Dinâmico-Mecânica dos compósitos diamantados.....	66
4.4.3.3- Análise fractográfica dos compósitos diamantados.....	68
4.4.3.4- Ensaio de resistência ao desgaste dos abrasivos DGEBA/aminas/diamantes.....	70
4.4.4- Formulações abrasivas com matriz epoxídica.....	71
Capítulo 5- Conclusões.....	74
Referências Bibliográficas	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Anel Epóxi (grupo epoxídico) (May e Tanaka, 1987).....	4
Figura 2-Representação da reação da resina epóxi com diferentes aminas: (a) DGEBA/HMDA, (b) DGEBA/HA, (c) DGEBA/DMHMDA (Heux et al.,1996).	7
Figura 3 - Cadeia estrutural do DGEBA (Gall e Greenspan, 1995).....	8
Figura 4 - Cadeia estrutural da TEPA (Pittman et al., 1996).	9
Figura 5 - Cadeia estrutural da Jefamina D230 (Nograro et al., 1996).....	10
Figura 6 -Módulo de flexão versus porcentagem de mPDA. □ misturas contendo D230 e ■ misturas contendo T403 (Nograro et al., 1996).....	11
Figura 7- Tensão de flexão versus deformação obtida para diferentes redes de epóxi (González et al., 2007).	12
Figura 8 - Classificação dos materiais compósitos com subdivisões para cada uma delas (Callister, 1997).	14
Figura 9 - Variação do módulo de armazenamento e tangente de delta, para o sistema epoxídico modificado com sepiolita (linha contínua) e sem modificação (linha tracejada) curada com 3DCM (figura a) e D230 (figura b) (Nohales et al., 2006).	16
Figura 10- Gráficos tensão de flexão versus deformação para o sistema epoxídico modificado com sepiolita (linha contínua) e sem modificação (linha tracejada), estes curados com 3DCM (figura a) e D230 (figura b) (Nohales et al., 2006).	17
Figura 11 - Módulo de flexão versus diferentes concentrações phr de alumina (Omrani e Rostami, 2009).	19
Figura 12-Módulo de armazenamento versus temperatura para diferentes concentrações phr nanopartículas de alumina (Omrani e Rostami, 2009).	20
Figura 13- Superfície desgastada do corpo de prova do compósito com 30% de diamante incorporado á resina epóxi estequiométrica: (a) aumento de 40x e (b) aumento de 500x (Menezes et al., 2007).	22
Figura 14 -MEV das micro partículas de diamante com um aumento de 100x.	25
Figura 15- Abrasímetro utilizado nos ensaios de desgaste.	31
Figura 16-Titulação potenciométrica da (a) Jefamina D230 (b) TEPA. Valores de pH versus volume de ácido clorídrico.	32
Figura 17- Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/TEPA para 1ªaquecimento e 2ª aquecimento.....	34
Figura 18- Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/D230 para 1ªaquecimento e 2ª aquecimento.	35
Figura 19- Curvas tensão de flexão versus deformação para os sistemas epoxídicos DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA	36

Figura 20- Curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e tangente de delta versus temperatura para o 2ª aquecimento dos sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA e DGEBA/D230.	37
Figura 21- Rede entrecruzada do sistema epoxídico DGEBA/D230. O segmento da cadeia circulado são os pontos de entrecruzamento do sistema.	40
Figura 22- Rede entrecruzada do sistema epoxídico DGEBA/TEPA. O segmento da cadeia circulado são os pontos de entrecruzamento do sistema.	41
Figura 23-Corpos de prova obtidos: (a) DGEBA/D230, (b) DGEBA/TEPA, (c) DGEBA/D230/20% diamante, (d) DGEBA/230/40% diamante, (e) DGEBA/TEPA/20% diamante, (f) DGEBA/TEPA/40% diamante.....	42
Figura 25- Curvas tensão de flexão versus deformação para as formulações DGEBA/TEPA, DGEBA/TEPA/20% D, DGEBA/TEPA/30% D e DGEBA/TEPA/40% D.	44
Figura 24- Curvas tensão de flexão versus deformação para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/D230/20% D, DGEBA/D230/30% D e DGEBA/D230/40% D.	44
Figura 26-Curvas do módulo de flexão versus a composição de diamante para as formulações DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA no 1ª e 2ª ciclo de aquecimento.....	45
Figura 27- Curvas da tensão de ruptura versus a porcentagem de diamante para as formulações DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA no 1ª e 2ª ciclo de aquecimento.....	46
Figura 28- Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/TEPA, DGEBA/TEPA/20%D, DGEBA/TEPA/30%D, DGEBA/TEPA/40%D.	48
Figura 29-Curvas do módulo de perda versus temperatura para as formulações DGEBA/TEPA, DGEBA/TEPA/20%D, DGEBA/TEPA/30%D, DGEBA/TEPA/40%D.....	49
Figura 30-Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/D230/20%D, DGEBA/D230/30%D, DGEBA/D230/40%D.....	50
Figura 31-Curvas do módulo de perda versus temperatura para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/D230/20%D, DGEBA/D230/30%D, DGEBA/D230/40%D.....	52
Figura 32-MEV da fratura DGEBA/D230: (a) com um aumento de 100x e (b) 500x.	53
Figura 33-MEV da fratura DGEBA/D230/20%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.	53
Figura 34 - MEV da fratura DGEBA/D230/30%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.	54
Figura 35 - MEV da fratura DGEBA/D230/40%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.	54
Figura 36-MEV da fratura DGEBA/D230 com um aumento de 60x: (a) com 20% de diamante, (b) com 30% de diamante e (c) com 40% de diamante.....	55
Figura 37 - MEV da fratura DGEBA/TEPA: (a) aumento de 100x e (b) 500x.	56
Figura 38 – MEV da fratura DGEBA/TEPA/20%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.....	56
Figura 39 - MEV da fratura DGEBA/TEPA/30%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.	57
Figura 40 - MEV da fratura DGEBA/TEPA/40%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.	57
Figura 41-Curvas TGA e DTG versus temperatura para as formulações DGEBA/D230 e DGEBA/D230/40%D.	58

Figura 42-Curvas TGA e DTG versus temperatura para as formulações DGEBA/TEPA e DGEBA/TEPA/40%D.....	59
Figura 43-Gráfico da resistência ao desgaste durante a abrasão versus a fração em peso (0-40%) de partículas de diamante presentes nas formulações DGEBA/TEPA e DGEBA/D230.	60
Figura 44 - MEV DGEBA/D230 após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.	61
Figura 47 - MEV DGEBA/D230/40%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x	62
Figura 46 - MEV DGEBA/D230/30%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x	62
Figura 45 - MEV DGEBA/D230/20%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.	62
Figura 48 - MEV DGEBA/TEPA após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.....	63
Figura 49 - MEV DGEBA/TEPA/20%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.	64
Figura 50 - MEV DGEBA/TEPA/30%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.	64
Figura 51 - MEV DGEBA/TEPA/40%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.	65
Figura 52 - Curvas tensão de flexão versus deformação para as formulações DGEBA/D230/20%D, DGEBA/D230 /40%, DGEBA/TEPA /20%D, DGEBA/TEPA /40%D.	66
Figura 53-Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/TEPA/20%D, DGEBA/TEPA/40%D, DGEBA/D230/20%D, DGEBA/D230/40%D.....	67
Figura 54-MEV da região da fratura DGEBA/D230/20%D: (a) 100x e (b) 800x.	68
Figura 55 - MEV da região da fratura DGEBA/D230/40%D: (a) 100x e (b) 800x.	68
Figura 56-MEV da região da fratura DGEBA/TEPA/20%D: (a) 100x e (b) 800x.	69
Figura 57 - MEV da região da fratura DGEBA/TEPA/40%D: (a) 100x e (b) 800x.	69
Figura 58-Gráfico dos parâmetros de resistência á abrasão versus a fração em peso de partículas de diamante para as formulações DGEBA/TEPA (●), DGEBA/D230 (■) e DGEBA/TETA (▲).....	70
Figura 59-Curvas do módulo de armazenamento e tangente de delta versus a temperatura para as os compósitos DGEBA entrecruzadas com as aminas TETA, TETA (comercial), TEPA e D230 contendo 30% de carga (diamante).	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Módulo de Elasticidade, Tensão de flexão e deformação para diferentes redes epoxídicas (González et al., 2007)	12
Tabela 2 – Módulo de elasticidade, Tensão de flexão e deformação para os sistemas 3DCM e D230 com sepiolita (MER) e sem sepiolita (UER) (Nohales et al., 2006).....	18
Tabela 3- Resultados da Titulação da Resina epóxi	26
Tabela 4- Equivalente de Hidrogênio amina (g eq^{-1}) das aminas TEPA e Jefamina D230	33
Tabela 5-Módulo de Elasticidade, Tensão de ruptura e deformação para os sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA e DGEBA/D230	36
Tabela 6-Valores de deformação (%) para os sistemas formulados	45
Tabela 7-Valores de deformação para os sistemas formulados.....	45
Tabela 8-Valores T_g e módulo de armazenamento das formulações	48
Tabela 9-Valores T_g e módulo de armazenamento das formulações	51
Tabela 10-Valores TGA para a matriz e compósitos	59

RESUMO

As resinas epoxídicas são materiais termorrígidos muito utilizados em diferentes áreas como resultado de suas excelentes propriedades adesiva, mecânica, térmica e elétrica. No presente trabalho se estuda a resina epoxídica, Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA), analisando o impacto da estrutura de amins alifáticas nas propriedades mecânicas e térmicas da resina curada, com vista na sua utilização na formulação de compósitos particulados para serem utilizados como materiais abrasivos.

O sistema epóxi foi formulado a partir da mistura da resina DGEBA com as amins TEPA e Jefamina D230. Estes sistemas foram submetidos a diferentes metodologias de preparação e processos de cura e pós cura. Para a preparação dos compósitos particulados, foram utilizados os sistemas epoxídicos como matrizes constituintes do DGEBA juntamente com as amins TEPA e D230. A estas composições foram adicionadas 20, 30, 40% em peso de partículas de diamante na faixa de 45 a 115 μm . Foi realizada a caracterização mecânica das matrizes e dos compósitos utilizando a análise dinâmico-mecânica e ensaios de flexão. Os resultados indicam que o sistema epoxídico DGEBA/D230 apresenta um maior módulo de armazenamento e um maior módulo de flexão. Para os compósitos o melhor desempenho mecânico foi atingido pelo compósito DGEBA/40% de diamantes para as duas amins. A análise fractográfica, realizada com auxílio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu justificar o comportamento mecânico encontrado para os compósitos. A estabilidade térmica das matrizes e dos compósitos formulada foi analisada por termogravimetria. Uma diminuição na temperatura onset foi encontrada para os compósitos, efeito mais acentuado para o sistema D230. A caracterização preliminar das propriedades abrasivas dos compósitos permitiu concluir que a incorporação de partículas de diamante aumenta a resistência ao desgaste. O comportamento diferenciado apresentado para os compósitos utilizando as formulações DGEBA/TEPA e DGEBA/D230 foi interpretado a partir das diferenças encontradas nos módulos das diferentes matrizes, a distribuição das partículas na matriz e a aderência dos microdiamantes na resina.

ABSTRACT

Epoxy resins are thermosetting materials widely used in different areas as a result of their excellent adhesive, mechanical, thermal and electrical properties. In this paper we study the epoxy resin, diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), analyzing the impact of the structure of aliphatic amines on the mechanical and thermal properties of cured resin, with a view to its use in the formulation of composite particles to be used as materials abrasives. The epoxy system was formulated by the mixture of resin DGEBA with the amines and TEPA Jefamina D230. These systems were subjected to different methods of preparation, curing and post cure. For the preparation of composite particles, there were used epoxy systems containing DGEBA with the amines TEPA and D230 as matrices constituents. To these compositions were added 20, 30, 40 weight% of diamond particles in the range of 45 to 115 micrometers. We performed the mechanical characterization of the matrices and composites using dynamic mechanical analysis and bending tests. The results indicate that the epoxy system DGEBA/D230 has a higher storage modulus and a higher modulus. For the composites, the best performance was achieved by the composite DGEBA/40wt % of diamonds for the two amines. The image analysis, performed with the aid of scanning electron microscopy (SEM), provided justification for the mechanical behavior found for the composites. The thermal stability of the matrices and composites was analyzed by thermogravimetry. A decrease in onset temperature was found for the composites, and the most pronounced effect was observed for the D230 system. A preliminary characterization of the composites abrasive properties showed that the incorporation of diamond particles increases the wear resistance. The different behavior for the composites made using the formulations DGEBA/TEPA and DGEBA/D230 was interpreted from the differences found in the: modules of different matrices, particle distribution in the matrix and adherence of the resin microdiamonds.

CAPÍTULO 1-INTRODUÇÃO

As resinas epoxídicas são materiais termorrígidos muito utilizados como adesivos, revestimentos, matrizes para compósito, dentre outros. Isto é resultado de suas excelentes propriedades adesiva, mecânica, térmica e elétrica (González et al., 2007).

Quando estes materiais são destinados para aplicações especiais que solicitam alta resistência, é comum a revisão dos parâmetros da formulação para atingir propriedades otimizadas. Os principais parâmetros incluem a seleção do agente de cura, a utilização da proporção de resina/agente de cura e um programa adequado de cura (Garcia et al., 2005).

Os agentes de cura mais comumente utilizados são as aminas, em parte, devido ao excelente desempenho e facilidade no tratamento antes da cura. Dependendo da estrutura química destes agentes, é possível variar as propriedades mecânicas, de extrema flexibilidade à alta resistência e dureza (Nohales et al., 2006).

Aminas alifáticas lineares do tipo Tetraetilenopentamina (TEPA) são altamente reativas e uma vez curadas possuem redes tridimensionais com excelentes propriedades termomecânicas, já as aminas alifáticas do tipo Jefamina (D230) são flexíveis e reativas (May e Tanaka, 1987).

A resina epóxi é amplamente utilizada na confecção de compósitos devido às suas características como resistência química e térmica além da sua característica adesiva. Por ser um polímero termorrígido, a resina epóxi também confere estabilidade dimensional ao material (Othmen, 1993).

As formulações de compósitos, com matriz epoxídica, são largamente empregadas na engenharia devido às suas propriedades mecânica, física e química, justificando sua versatilidade de uso e manuseio, bem como sua boa aderência a diversos materiais, como por exemplo, fibras (bagaço de cana, sisal, etc) e partículas cerâmicas (Monteiro et al., 2006).

Compósitos resistentes à abrasão com matriz polimérica podem ser utilizados em operações de polimento. Ferramentas diamantadas empregadas em larga escala

industrial para operações abrasivas são hoje fabricadas em compósitos com matriz mais tenaz, mais dúctil e mais barata (Menezes et al., 2006).

Em particular os compósitos com matriz epoxídica resistentes à abrasão têm despertado o interesse para operações de polimento. Em recentes publicações (Monteiro et al., 2005) investigaram-se as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos diamantados com matriz de epóxi utilizando como agente de cura a trietilenotetramina (TETA).

A necessidade de desenvolver compósitos com matriz epoxídica, largamente empregada na engenharia, motivou-nos a realizar um trabalho de pesquisa com estes compósitos como possível material abrasivo para polimento de pedras ornamentais como mármore e granito.

1.1-Justificativas

- A Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), localizada numa região em crescimento, tem a responsabilidade de contribuir ao avanço tecnológico através do desenvolvimento de novos materiais.
- Compósitos com propriedades abrasivas têm particular interesse para o Programa de Apoio a Tecnologia em Rochas Ornamentais (Santo Antônio de Pádua).
- A utilização, em larga escala industrial, de ferramentas diamantadas para operações abrasivas, hoje fabricadas em compósitos com matriz cada vez mais tenaz, mais dúctil e mais barata.
- Compósitos com matriz epoxídica são largamente empregados na engenharia devido às suas propriedades mecânica, física e química, justificando sua versatilidade de uso e manuseio, bem como sua boa aderência a diversos materiais, como por exemplo, fibras (bagaço de cana, sisal, etc) e partículas cerâmicas.

1.2-Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é o estudo da resina epoxídica, Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA), analisando o impacto da estrutura das aminas alifáticas em suas propriedades mecânicas e térmicas, com vista na sua utilização em compósitos particulados para serem utilizados como materiais abrasivos para polimento de pedras ornamentais, como mármore e granito.

1.2.1-Objetivos específicos

- Obtenção de estruturas diferenciadas para o sistema epoxídico com a resina DGEBA utilizando diferentes aminas alifáticas (TEPA e Jefamina D230) e seu impacto nas propriedades mecânicas da matriz.
- Formulação e caracterização estrutural dos compósitos particulados a base de DGEBA e aminas alifáticas.
- Estudo da relação entre a estrutura da rede da resina a base de DGEBA e diferentes aminas e seu impacto nas propriedades mecânicas, de adesão e estabilidade térmica da matriz e dos compósitos particulados formulados.

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1-Resina epóxi: Considerações Gerais

A pesquisa para obtenção de novos materiais poliméricos tem apresentado um contínuo desenvolvimento nos últimos anos. As resinas poliméricas do tipo epóxi constituem um bom exemplo deste desenvolvimento. Estas resinas são uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos amplamente utilizados nos materiais estruturais e em aplicações de compósitos porque oferecem uma combinação única de propriedades que são inatingíveis com outras resinas termorrígidas (Roşu et al., 2002).

A palavra epóxi vem do grego EP (sobre ou entre) e do inglês OXI (oxigênio), o termo significa oxigênio entre carbonos, em geral refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono como mostra na Figura 1 (May e Tanaka, 1987).

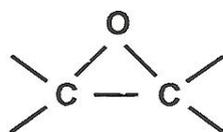


Figura 1- Anel Epóxi (grupo epoxídico) (May e Tanaka, 1987).

Embora a presença deste grupo funcional defina a molécula como epoxídica a base molecular vinculada a este anel pode variar muito, resultando em várias classes de resinas epóxi. O êxito comercial de epóxi deve-se a diversidade de estruturas moleculares que pode ser produzido usando processos químicos semelhantes. Em combinação com uma seleção de agentes de cura e adequados modificadores, a resina epóxi pode ser utilizada para várias aplicações como, por exemplo, nos setores industriais, como a indústria eletroeletrônica (Lee e Neville, 1967).

A reação do grupo epóxi, devida à sua reatividade com compostos químicos, resulta na abertura do anel formando assim ligações cruzadas o que acarreta

endurecimento e eventualmente leva à solidificação do produto polimerizado. A solidificação por reação química e a formação de ligações cruzadas caracterizam as resinas epóxi como termofixas, porém quando líquidas, antes da reação, elas se caracterizam como termoplásticas.

A primeira resina epóxi com características similar as das atuais foi sintetizada na Alemanha em 1933 por Schlack a partir da reação de epícloridrina com bisfenol A. Logo após a segunda Guerra a Devoe e Reynolds, nos Estados Unidos, e a Ciba na Suíça, começaram importantes trabalhos com a finalidade de identificar usos de importância econômica para tais resinas, destacando-se então o uso em laminados, adesivos e revestimentos. No final da década de 40 outras companhias químicas iniciaram a pesquisa em resinas epóxi entre as quais se destacaram a Shell, a Union Carbide, e a Dow Chemical. Agora são materiais que fornecem a base para a maioria das formulações epóxi (Goodman, 1986).

As resinas epóxi são utilizadas freqüentemente como colas e tintas. Algumas de suas aplicações mais interessantes são encontradas nas indústrias aeroespaciais e militar onde são desenvolvidos projetos de compósitos, incluindo estrutura tubular e estabilizador. Esta mesma indústria tem desenvolvido bicicleta, tacos de golfe, carros de corrida e instrumentos musicais mais leves (Goodman, 1986).

Ainda são aplicados como compósito polimérico, devido à baixa retração durante a cura, moldes elétricos, ralos, revestimentos protetores, usados com laminados de fibra de vidro (Callister, 1997).

Uma nova série de resinas epóxi foi desenvolvida para utilização como envasamento de materiais supercondutores magnéticos (Brennan et al., 1995). Durante este estudo verificou-se que sistemas epóxi, curados com amina, de baixa viscosidade, ou seja, menos que 200 cP, com resistência ao choque e isolante térmico, não são simples de serem projetados, por serem inaceitável envasamento nestas condições nas operações. Embora sejam de difícil manuseio nesta situação descrita representam um avanço significativo com relação a aplicações envolvendo supercondutividade magnética.

Resinas epóxi são de interesse para os engenheiros porque fornecem um equilíbrio de propriedades mecânicas combinados com extrema versatilidade. Em todos

os casos, a resina poderá de alguma forma satisfazer as exigências particulares de formulação (Goodman, 1986).

2.2- Características estruturais e propriedades da resina epóxi

As resinas epóxi antes da cura têm características termoplásticas (Callister, 1997), as propriedades desejáveis destas resinas normalmente aparecem após a cura, que são convertidos em um sistema termorrígido. Tais reações químicas provocam uma mudança no estado físico do material, partindo de um líquido viscoso para um gel e se transformando em um material vitrificado onde apresentam excelentes propriedades adesivas, mecânicas, térmicas e elétricas (González et al., 2007).

Quando estes materiais são destinados para aplicações especiais que solicitam alta resistência, é comum a revisão dos parâmetros da formulação para atingir propriedades otimizadas. Os principais parâmetros incluem a seleção do agente de cura, a utilização da proporção de resina/agente de cura e um programa adequado de cura (Garcia et al., 2005).

Existem várias famílias de agentes de cura, as mais conhecidas e estudadas são as do tipo amina. Dependendo da estrutura química destes agentes, é possível variar as propriedades mecânicas, de extrema flexibilidade a alta resistência e dureza (Nohales et al., 2006).

Combinações podem ser formadas entre a estrutura epóxi contendo um, dois, três, ou mais locais reativos e a amina com múltiplos grupos nitrogênio-hidrogênio. Ambos os números e a distância entre os grupos reativos afetam o desempenho do material. A distância entre os grupos reativos pode variar. Locais amplamente espaçados rendem produtos macios e muito flexíveis enquanto freqüentes separações curtas rendem produtos duros e frágeis (Lee e Neville, 1967).

A fim de obter bom desempenho, proporções estequiométricas de ambos componentes, resina e endurecedor, devem ser utilizadas. Uma característica fundamental que determina a capacidade para a utilização da resina epóxi é o peso equivalente que pode ser definido como o peso da resina epoxídica por grupo. O peso equivalente de um polímero é utilizado para calcular a relação estequiométrica entre o

epóxi e o agente de cura, a fim de aperfeiçoar as propriedades do material depois de curado (Garcia et al., 2007).

As resinas epoxídicas podem ser formuladas em um infinito número, de modo que manipule características tais como estabilidade do sistema, cinética da cura, forma física, desempenho mecânico, resistência química e a alta adesão concedida pela cura de aminas. Esta cura é conseqüência da polaridade dos éteres e hidroxilas alifáticas que freqüentemente constituem a cadeia da resina inicial e a rede do sistema curado (Pires et al., 2005).

Na Figura 2 (Heux et al., 1996) são apresentadas a reação da resina com aminas, algumas redes entrecruzadas da resina epóxi, diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) com diferentes agentes de cura, hexametildiamina (HMDA), hexilamina (HA) e dimetilhexametildiamina (DMHMDA).

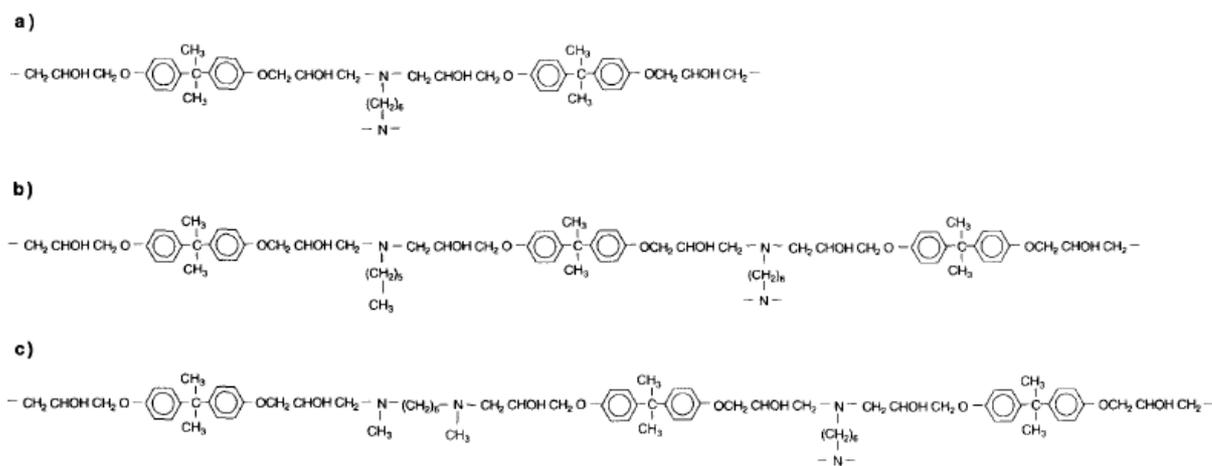


Figura 2 - Representação da reação da resina epóxi com diferentes aminas: (a) DGEBA/HMDA, (b) DGEBA/HA, (c) DGEBA/DMHMDA (Heux et al., 1996).

2.3-Resina epóxi do tipo Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA)

A primeira resina epóxi sintetizada foi o diglicidil éter de bisfenol A. A síntese da resina resulta da reação da epícloridrina e bisfenol A. Na Figura 3 (Gall e Greenspan, 1995) a representação da cadeia estrutural do DGEBA.

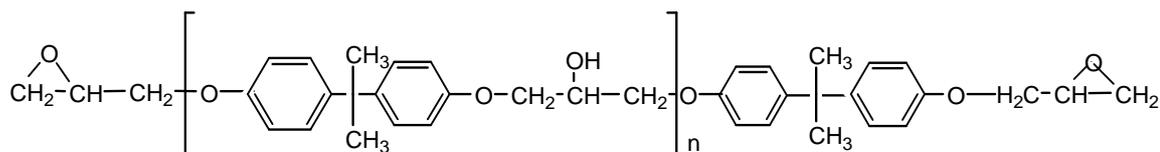


Figura 3 - Cadeia estrutural do DGEBA (Gall e Greenspan, 1995).

Também conhecida como resina 4,4 isopropilideno-difenolepicloridrina ou bisfenol A epícloridrina condensada o DGEBA é um líquido incolor e insolúvel em água (0,5 mg/l a 20°C) (Dow, 2006).

O Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA) é uma resina epóxi difuncional mais comumente utilizada por apresentar muitas propriedades atrativas como fluidez, baixo encolhimento durante a cura e facilidade de transformação. Os produtos curados possuem boa resistência química e física.

Segundo Jain et al., (2003) o problema principal está relacionado a resistência a chama e a estabilidade térmica considerada baixa para aplicações em áreas mais exigentes como indústria aeroespacial e eletrônica.

As características da resina epóxi são derivadas do bisfenol A (resistência e rigidez), de suas ligações (resistência química) e dos grupos hidroxil e epoxídico (propriedade adesiva e reatividade com uma variedade de agentes de cura) (Ozturk et al., 2001).

2.4 - Agentes de cura empregados no entrecruzamento de resinas epóxi

O mais comum é a cura das resinas epóxi com aminas alifáticas lineares, por serem altamente reativas. Estas são agentes de rápida reação de cura à temperatura ambiente, transmitindo elevada resistência química e melhores propriedades físicas com o aumento de ligações cruzadas. Uma vez curados totalmente possuem redes tridimensional com forte adesividade e excelentes propriedades termomecânicas (Gersifi et al., 2003).

Quando curados sob condições ambiente sistemas epóxi/aminas alifáticas consegue máxima propriedade física, como propriedades viscoelásticas, em função do aumento do grau de reticulação (Dow Chemical, 2006).

A Tetraetilenopentamina (TEPA) apresentada na Figura 4 possui três aminas primárias e duas aminas secundárias na sua cadeia estrutural (Pittman et al., 1997). É uma substância altamente reativa. Esta amina é usada para produzir agente de cura epóxi para melhoramento do desempenho.

González e seus colaboradores (2007) avaliaram os efeitos da estrutura química dos agentes de cura, aminas alifáticas lineares, nas propriedades mecânicas e térmicas de sistemas epoxídicos como o sistema DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA. As propriedades mecânicas foram investigadas por DMA e ensaio de flexão. Obtiveram em seus resultados uma melhora no desempenho mecânico, devida a um aumento da rigidez (González et al., 2007).



Figura 4 - Cadeia estrutural da TEPA (Pittman et al., 1996).

Entre os diferentes agentes de cura para resina epóxi, a Jefamina é uma das mais usadas em engenharia para aplicações de reforço da matriz polimérica de compósito. Em parte devido a sua flexibilidade e excelente desempenho no tratamento antes da cura (Nohales et al., 2006).

A Jefamina contém grupos de amina primária presos ao final de uma cadeia de poliéster como apresentado na Figura 5 (Nograro et al., 1996). Esta é normalmente baseada em óxido de propileno (PO), de óxido de etileno (EO), ou misturada PO/EO. Historicamente as Jefaminas são sintetizadas de monoaminas, diaminas e triaminas. Baseadas nesta estrutura, estas aminas sofrem reações muitas vezes para dar maior flexibilidade, tenacidade e baixa viscosidade (Burton et al., 2005).

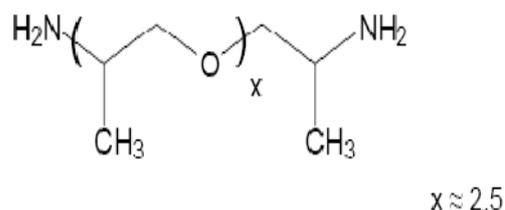


Figura 5 - Cadeia estrutural da Jefamina D230 (Nograro et al., 1996).

Foi relatado que Jefaminas de diferentes pesos moleculares, encerrado nas extremidades grupos de aminas, contribuem para melhora da tenacidade da resina epóxi (Cai et al., 2008). Nograro e seus colaboradores (1996) comprovaram esta melhora da tenacidade da resina epóxi curada com uma mistura de dois agentes de cura. Um dos componentes era uma amina aromática, m-fenil diamina (mPDA) e o outro, dois tipos de jefaminas (D230 ou T403) que foram analisadas por DMA comprovando um aumento na resistência e tenacidade da mistura (Nograro et al., 1996).

2.5-Efeito das aminas nas propriedades mecânicas e térmicas da resina

Nograro e seus colaboradores (1996) realizaram um estudo das propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos diglicidil éter bisfenol A e dois tipos de Jefamina D230 e T403. Estes foram analisados por ensaio de flexão. Para este estudo utilizaram também porcentagens diferentes de mPDA, m-fenil diamina, nestes sistemas. Na Figura 6 (Nograro et al., 1996) é apresentado o gráfico do módulo de flexão versus porcentagem de mPDA para os sistemas DGEBA/D230 e DGEBA/T403.

Observa-se que à medida que se tem maior quantidade de amina D230, o módulo de elasticidade aumenta. A explicação pode estar na modificação dos segmentos de cadeia que conforma a rede tridimensional da estrutura da resina curada. A densidade de entrecruzamento diminui e conseqüentemente aumenta a mobilidade dos segmentos entre os nós da rede originando um maior módulo elástico.

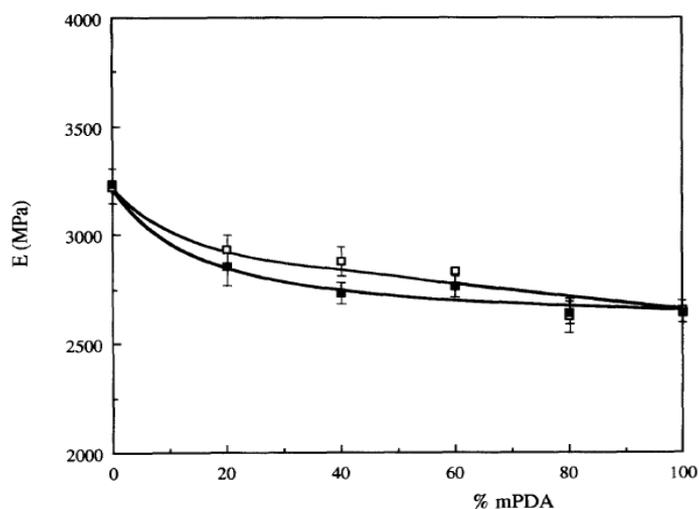


Figura 6 - Módulo de flexão versus porcentagem de mPDA. □ misturas contendo D230 e ■ misturas contendo T403 (Nograro et al., 1996).

Yong-gu e seus colaboradores (1990) concluíram a partir de estudo mecânico de várias redes de epóxi que uma modificação estrutural influencia num decréscimo de ligações cruzadas e um aumento no módulo elástico (Yong-gu et al., 1990).

Resultados diferentes foram encontrados por Yang e seus colaboradores (2007). Eles avaliaram as propriedades mecânicas do sistema DGEBA/DET D modificado com diferentes porcentagens da Jefamina D230. Observaram que os valores do módulo de elasticidade diminuíram com o acréscimo de jefamina D230. Concluíram que esta adição favoreceu a melhoria no desempenho mecânico (Yang et al., 2007).

González e seus colaboradores (2007) fizeram um estudo com várias redes epoxídicas baseadas em DGEBA e diversas aminas alifáticas lineares. Analisaram as propriedades mecânicas destas redes relacionando a estrutura e funcionalidade do agente de cura. Na Figura 7 (González et al., 2007) é apresentado o gráfico da tensão de flexão versus a deformação para diferentes sistemas.

Pode-se fazer uma correlação com os dois sistemas DGEBA/TETA e DGEBA/TEPA, que é o de maior interesse para estudo. Observa-se um módulo maior para o sistema TEPA. Conclui-se uma maior rigidez para este sistema em relação ao sistema epoxídico DGEBA/TETA (González et al., 2007).

Na Tabela 1 são apresentados os valores do módulo de elasticidade, tensão de flexão e deformação para as diferentes redes mostradas na Figura 7 (González et al., 2007)

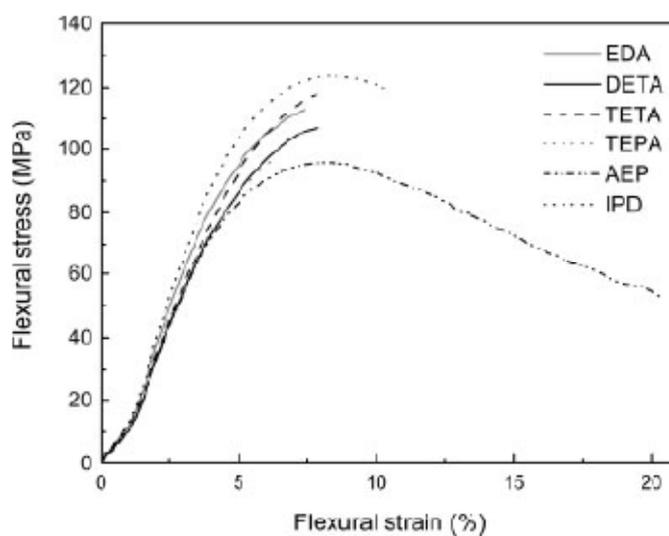


Figura 7 - Tensão de flexão versus deformação obtida para diferentes redes de epóxi (González et al., 2007).

Tabela 1- Módulo de Elasticidade, Tensão de flexão e deformação para diferentes redes epoxídicas (González et al., 2007)

Redes Epóxi	E (GPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
DGEBA/EDA	2,64±0,09	110±4,0	6,9±1,1
DGEBA/DETA	2,61±0,22	108±7,5	6,6±1,5
DGEBA/TETA	2,41±0,04	111±3,6	7,0±1,8
DGEBA/TEPA	2,48±0,11	100±2,7	6,7±1,1
DGEBA/AEP	2,44±0,02	95±0,5	7,3±0,2
DGEBA/IPD	2,85±0,03	123±0,6	7,8±0,2

2.6-Compósitos particulados em matriz epoxídica

2.6.1- Considerações Gerais

Um material compósito é uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, tendo uma reconhecível interface entre eles. Compósitos são utilizados não só para as suas propriedades estruturais, mas também para aplicações ambientais, elétricas e térmicas (Zweben, 1998).

O objetivo principal em se produzir compósito, é de combinar diferentes materiais para produzir um único, com propriedades superiores as dos componentes unitários. Estes foram criados para melhorar combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientes e a altas temperaturas (Callister, 1997).

Compósito, tipicamente, possui reforços como uma fibra ou uma partícula que é uma fase mais forte e mais dura do que a fase matriz contínua. Muitos tipos de reforços têm uma boa condutividade elétrica e térmica, um coeficiente de expansão térmica menor que a matriz e /ou de boa resistência ao desgaste (Ashby e Jones, 2007).

São classificados em dois níveis distintos. O primeiro nível de classificação normalmente é feito com relação aos constituintes da matriz. As classes compostas principais incluem combinações de orgânico-matriz (OMCs), combinações de metal-matriz (MMCs) e combinações de cerâmico-matriz (CMCs). O termo compostos orgânico-matriz incluem duas classes de compósitos: compósito polímero-matriz (PMCs) e compósito carbono-matriz conhecido com carbono-carbono (Zweben, 1998).

O segundo nível de classificação refere-se aos materiais de reforço: compósitos fibrosos (contínuo e descontínuo), compósitos lamelar e compósitos particulados (partículas grandes e reforçados por dispersão) (Ashby e Jones, 2007). A Figura 8 (Callister, 1997) mostra um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos com subdivisões para cada uma delas.

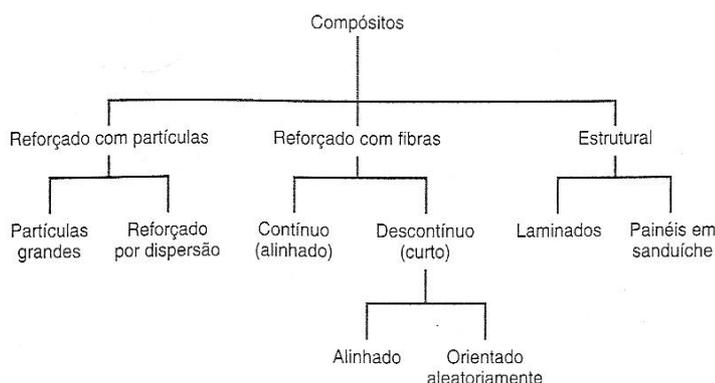


Figura 8 - Classificação dos materiais compósitos com subdivisões para cada uma delas (Callister, 1997).

Geralmente para proporcionar um aumento útil em propriedades, deve haver uma fração de volume significativa (aproximadamente 10% ou mais) do reforço. É considerado que um reforço é uma “partícula” se todas suas dimensões são iguais. Compósitos reforçados com fibras contínuas contêm reforços com comprimento muito maior do que suas dimensões transversais (Zweben, 1998).

Engenharia de materiais compósitos foi concebida para proporcionar significativamente maior rigidez específica e força específica, ou seja, maior eficiência estrutural em relação aos materiais estruturais disponíveis anteriormente (Ashby, 1992).

Nos materiais compósitos, força e rigidez são fornecidas pela alta resistência do módulo de reforço. A magnitude real destas pode ser controlada ao longo de um intervalo significativo, controlando volume e fração de reforços com níveis desejados de resistência e firmeza. Em compósitos reforçados com fibra a força e a rigidez podem ainda ser controladas pela orientação da fibra (Ashby, 1992).

Para ser útil para as estruturas, materiais devem oferecer mais do que apenas força e rigidez. Fadiga e outras propriedades secundárias também são necessárias a fim de que o compósito principal possa desempenhar sua principal função estrutural. Propriedades funcionais adicionais para as quais uma combinação pode ser desenvolvida incluem condutividade térmica ou elétrica e boa resistência ao desgaste (Ashby, 1992).

Se o principal objetivo do reforço é proporcionar níveis superiores de resistência e firmeza para o compósito, o objetivo da matriz é de vincular os reforços em virtude das características como adesivo e proteger os reforços contra o ambiente e movimentação. Como uma fase contínua, a matriz controla as propriedades, a força e elevação de temperatura do compósito (Saito e Cost, 1995).

No entanto a matriz permite a resistência dos reforços a ser utilizado para o seu pleno potencial, fornecendo transferência de carga efetiva de forças externas para o reforço. Além disso, a matriz oferece uma resposta inelástica de forma que as concentrações de tensões são reduzidas dramaticamente no interior e redistribuídos a partir de reforços quebrados (Ray, 2001).

2.6.2 – Propriedades mecânicas dos compósitos particulados

As propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos/partículas dependem do tamanho da partícula, da aderência partícula/matriz e da carga da partícula. Granulometria tem evidente efeito sobre estas propriedades mecânicas. Sumita e seus colaboradores (1983) sublinharam o interesse de substituição de sílica na escala de micro para nanoescala e obtiveram propriedades mecânicas superiores. Menores tamanhos de partícula têm elevado valor de tenacidade à fratura (Sumita et al., 1983).

Aderência matriz/partículas e carga das partículas são dois fatores que também afetam as propriedades mecânicas. Por exemplo, a resistência à ruptura de pérola de vidro na matriz de poliestireno depende da aderência das partículas na matriz. Um aumento desta aderência leva a uma maior resistência (Spanoudakis e Young, 1984).

A resistência do compósito poliimida/sílica aumenta com 10% em peso de carga de partículas de sílica e diminui com um aumento maior destas partículas (Zhu et al., 1999). Além disso, a tenacidade à fratura da matriz epoxídica/pérolas de vidro aumenta inicialmente como aumento de carga até um patamar alcançado onde um volume de fração maior será crítico (Kinloch et al., 1985).

O módulo viscoelástico são principalmente regidas pelo volume de fração de partículas (Kwon et al., 2006) e a aderência matriz/partículas tem efeito sobre a taxa de deformação e outras propriedades mecânicas (Van et al., 1991).

Yasmim e Daniel (2004) relataram que uma fração de volume, condições de cura e dispersão das partículas no sistema afeta uma mudança na T_g .

Existem várias aplicações que utilizam resina epóxi, como visto anteriormente. É possível destacar o uso como matriz polimérica para a preparação de compósitos devida às suas propriedades mecânicas, térmicas e adesivas. Estas resinas curadas com aminas apresentam um material reticulado (Riegel et al., 1999), resistente (Nograro et al., 1996) e tenaz (Nograro et al., 1995), permitindo a formulação de compósitos com propriedades diferenciadas.

Nohales e seus colaboradores (2006) avaliaram o efeito da adição de sepiolita (5% em peso) na matriz epoxídica, DGEBA com dois tipos diferentes de agentes de cura, Jefamina D230 e uma amina aromática, 3DCM. As propriedades mecânicas foram analisadas por DMA (Análise Dinâmico-mecânica) e ensaio de flexão. Na Figura 9 (Nohales et al., 2006) estão representados os gráficos de DMA, variação do módulo de armazenamento e tangente de delta, para o sistema epoxídico modificado com sepiolita e sem modificação, estes curados com 3DCM (Figura a) e D230 (Figura b).

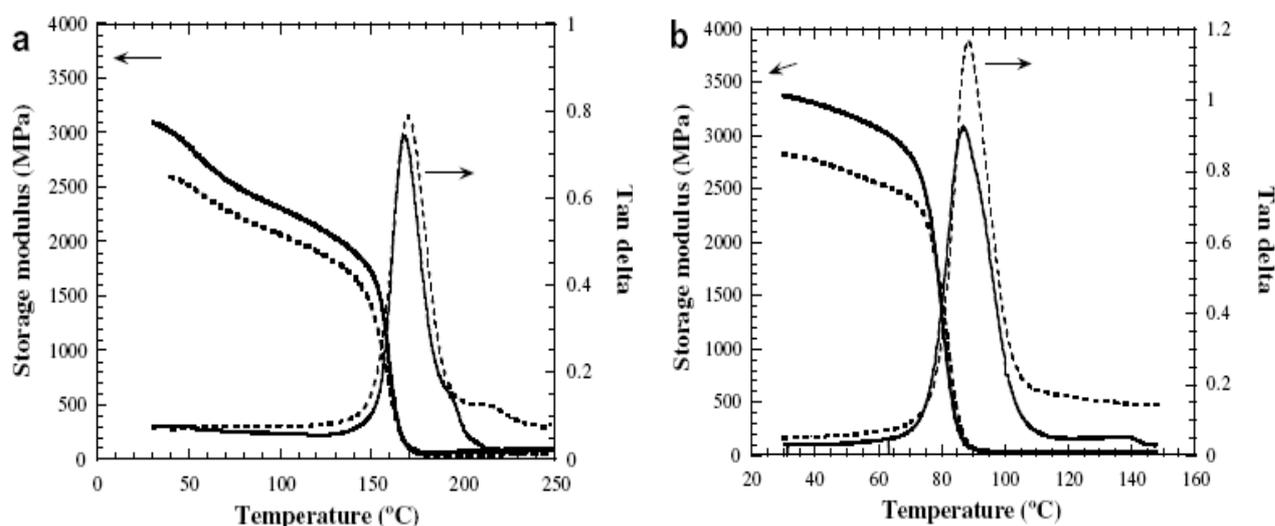


Figura 9 - Variação do módulo de armazenamento e tangente de delta, para o sistema epoxídico modificado com sepiolita (linha contínua) e sem modificação (linha tracejada) curada com 3DCM (figura a) e D230 (figura b) (Nohales et al., 2006).

Pode-se observar uma influência sobre a temperatura de transição vítrea e uma modificação no módulo de armazenamento com acréscimo de sepiolita. Esta diferença ocorre para os dois tipos de aminas, D230 e a 3DCM, usadas no sistema epoxídico. A diferença no valor do módulo de armazenamento é marcada para o sistema DGEBA/D230/sepiolita.

Na Figura 10 (Nohales et al., 2006) são apresentados os gráficos do teste de flexão, tensão versus deformação para o sistema epoxídico modificado com sepiolita e sem modificação, estes curados com D230 (Figura a) e 3DCM (Figura b) e na Tabela 2 (Nohales et al., 2006) são apresentados os valores do módulo de elasticidade, tensão e deformação para estes sistemas. O módulo de flexão do sistema epoxídico aumenta ligeiramente com a incorporação da sepiolita. Este aumento foi maior para o sistema curado com amina D230.

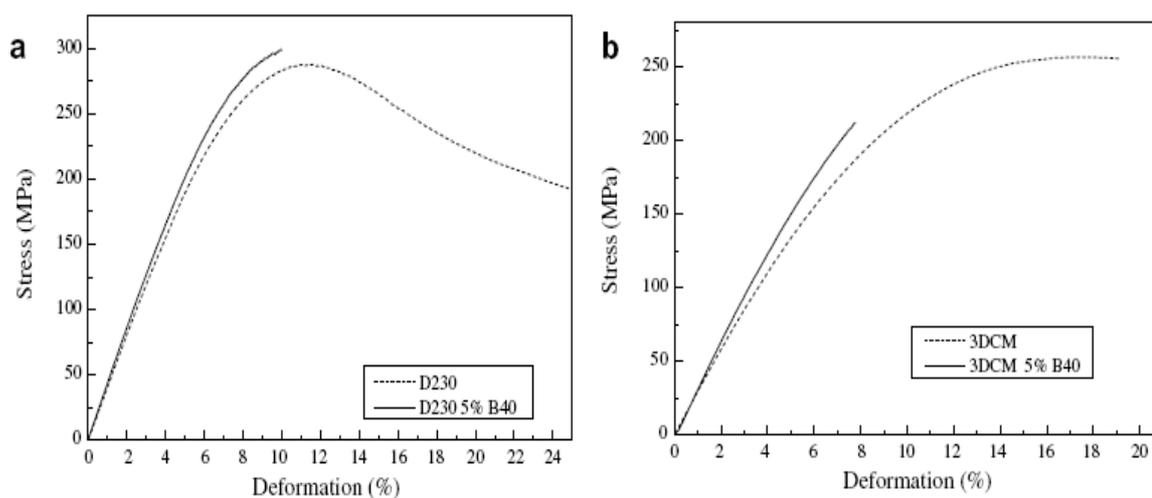


Figura 10 - Gráficos tensão de flexão versus deformação para o sistema epoxídico modificado com sepiolita (linha contínua) e sem modificação (linha tracejada), estes curados com 3DCM (figura a) e D230 (figura b) (Nohales et al., 2006).

Tabela 2 – Módulo de elasticidade, Tensão de flexão e deformação para os sistemas 3DCM e D230 com sepiolita (MER) e sem sepiolita (UER) (Nohales et al., 2006)

Agentes de Cura	Sistema	σ (MPa)	ϵ (%)	E (GPa)
3DCM	UER	133,99(11,6)	7,39(1,32)	2,56(0,02)
3DCM	MER	105,07(16,6)	4,67(0,96)	2,65(0,06)
D230	UER	112,67(5,4)	12,3(1,6)	3,08(0,04)
D230	MER	121,82(2,6)	7,77(1,10)	3,31(0,02)

Trabalho reportado nesta direção foi estudado por Kornmann e seus colaboradores (2001). Analisaram as propriedades mecânicas dos compósitos, sistemas epóxi/Jefamina D230 e epóxi/3DCM (amina cicloalifática) com adição de nanocompósitos de argila. Os resultados esperados foram satisfatórios com a adição destes nanocompósitos (Kornmann et al., 2001).

Segundo Yasmim e Daniel (2004) a adição de partículas de grafite na matriz epoxídica melhora as propriedades mecânicas dos compósitos. Em análise feita por ensaio de flexão e DMA observaram um aumento considerável no módulo de elasticidade e no módulo de armazenamento. Este aumento foi extenso com maior porcentagem de grafite (Yasmim e Daniel, 2004).

Becker e seus colaboradores (2002) analisaram as propriedades mecânicas dos compósitos com matriz epóxi do tipo DGEBA curada com uma amina, dietiltolueno diamina, DETDA e dispersas nesta matriz um tipo de silicato. Através de ensaios mecânicos pode-se comprovar um efeito significativo com adição de silicatos nesta matriz, tendo uma melhora tanto na resistência como na rigidez dos materiais (Becker et al., 2002).

Alguns sistemas epoxídicos necessitam de uma pós cura a uma determinada temperatura e tempo para melhorar sua resistência. Estes sistemas epoxídicos devem alcançar está temperatura para completar a reação química e para aperfeiçoar suas propriedades. Abenojar e seus colaboradores (2009) realizaram um trabalho para verificar a influência da pós cura nas propriedades mecânicas de um resina epóxi reforçada com carbetto de silício, SiC, em diferentes proporções e tamanho de partículas. Utilizaram duas temperaturas pós cura 80° e 100°C.

A pós-cura nos materiais e nas propriedades mecânicas estudadas teve diferenças significativas, esta diferença foi observada também na resistência com adição de carbetos de silício (Abenojar et al., 2009).

Outro estudo reportado sobre as propriedades mecânicas de sistemas epoxídicos/particulados foi realizado por Omrani e Rostami (2009). Estas propriedades do sistema DGEBA curado com 4,4-diaminodifenilmetano (DDM) e diferentes concentrações phr (partes de endurecedor por cem de resina) de nanopartículas de alumina foram analisados através de ensaio de flexão e DMA. Na Figura 11 e 12 (Omrani e Rostami, 2009) é apresentado o gráfico do módulo de elasticidade para diferentes concentrações de phr de nanopartículas e do módulo de armazenamento versus temperatura para diferentes concentrações de alumina.

Pode-se observar na Figura 11 que o módulo do compósito aumentou notavelmente até 2 phr e acima deste valor o módulo diminuiu. Para os resultados de DMA (Figura 12) houve uma diminuição no módulo de armazenamento com o aumento de nanopartículas. Os autores concluíram que a diminuição nas propriedades mecânicas foi devida á fraca interface entre matriz e partículas ou uma irregularidade na matriz com espaços vazios na rede entrecruzada.

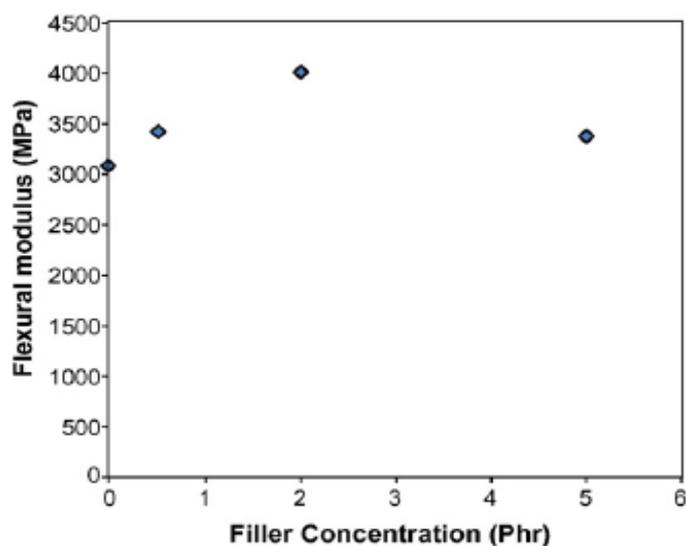


Figura 11 - Módulo de flexão versus diferentes concentrações phr de alumina (Omrani e Rostami, 2009).

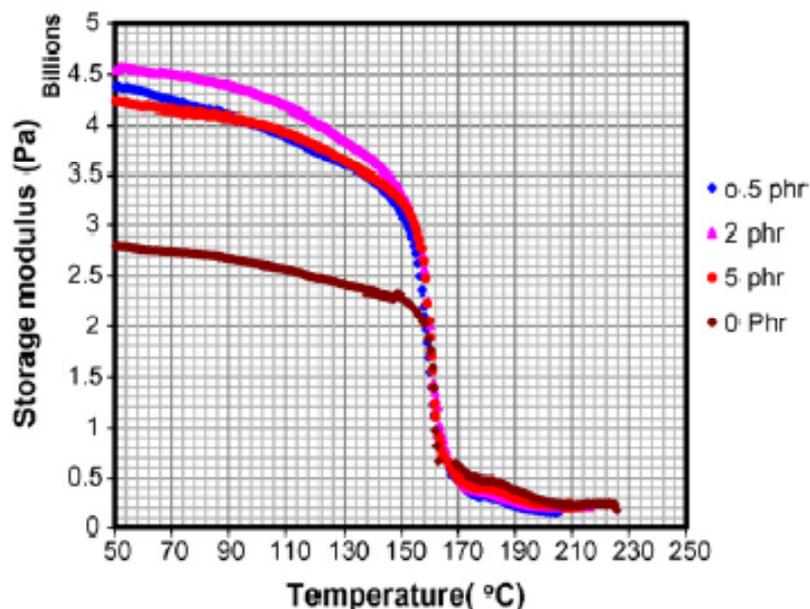


Figura 12 - Módulo de armazenamento versus temperatura para diferentes concentrações phr nanopartículas de alumina (Omrani e Rostami, 2009).

Liu e seus colaboradores (2001) observaram que nanocompósitos não foi uniformemente distribuído na resina epoxídica (DGEBA/TGDDM/DDS). Encontraram melhoras na resistência à fratura e um decréscimo no módulo elástico com a introdução destas partículas (Liu e Wu, 2001).

Deficiência de dispersão partícula/matriz, vazios formados devido ao aumento de viscosidade e baixa interface matriz/partículas são conclusões entendidas por Qi e seus colaboradores (2006) quando fizeram um estudo para investigar as propriedades mecânicas do compósito DGEBA/DETDA (dietiltolueno diamina) com diferentes quantidades de nanoargilas. Os resultados foram valores com baixa tensão de ruptura e baixa deformação com acréscimo de nanopartículas de argila na matriz epoxídica (Qi et al., 2006).

2.6.3 – Compósitos diamantados como materiais abrasivos

Tal como a engenharia avançada de materiais os compósitos são usados em muitas aplicações onde a alta resistência ao desgaste é exigida incluindo helicóptero, pás, pincéis elétricos dentre outros. Resistência ao desgaste pode geralmente ser reforçada através de uma introdução de uma fase secundária na matriz do material. Deste modo as propriedades ao desgaste podem ser variadas substancialmente através de mudança na microestrutura, a morfologia, as propriedades mecânicas, o volume de fração da fase de reforço, bem como a natureza da interface entre a matriz e o reforço (Lee et al., 2002).

Compósitos poliméricos epoxídicos diamantados vêm sendo recentemente investigados como possíveis materiais abrasivos. Sua resistência é um requisito fundamental para materiais utilizados em condições severas de atrito como aqueles existentes nas operações de corte, perfuração ou polimento. Na realidade, a resistência a abrasão é função de outras características fundamentais como a dureza e a estabilidade. Ou seja, para resistir ao desgaste, um material deve ser duro e, ao mesmo tempo, manter sua integridade (Menezes et al., 2006).

Coroas abrasivas são ferramentas empregadas para o beneficiamento de chapas de rochas ornamentais, que envolve o desgaste, polimento e lustre. Estas ferramentas são feitas normalmente de partículas abrasivas de tamanhos variados, imersas em matriz cerâmicas (argamassa de cimento), ou em matriz polimérica (poliéster ou epóxi). As partículas abrasivas são responsáveis pela ação de polimento e normalmente são de pó de diamante sintéticos (quando a matriz é polimérica). As matrizes, tanto cerâmica quanto polimérica, atuam como ligante, retendo as partículas abrasivas na ferramenta de polimento (De Oliveira et al., 2008).

O polimento de pedras é uma aplicação em que são exigidos compósitos resistentes ao desgaste. As ferramentas diamantadas empregadas em larga escala industrial para operações abrasivas são hoje fabricadas em compósitos com matriz mais tenaz, mais dúctil e mais barata. Compósitos resistentes á abrasão com matriz polimérica podem ser utilizadas em operações de polimento (Menezes et al., 2006).

Recentes trabalhos nesta direção são reportados utilizando a matriz epóxi embutida com partículas de diamante. Menezes e seus colaboradores (2007) avaliaram

a matriz epóxi com diferentes razões estequiométricas de resina/endurecedor reforçados com diferentes porcentagens de partículas de diamante. Comprovaram que quanto maior a porcentagem de diamantes maior é a resistência ao desgaste.

Na Figura 13 (Menezes et al., 2007) são apresentadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, a superfície desgastada dos corpos de prova após o ensaio de abrasão do compósito com 30% de diamante incorporado a resina epóxi estequiométrica. Com um aumento de 40x (a) e um aumento de 500x (b).

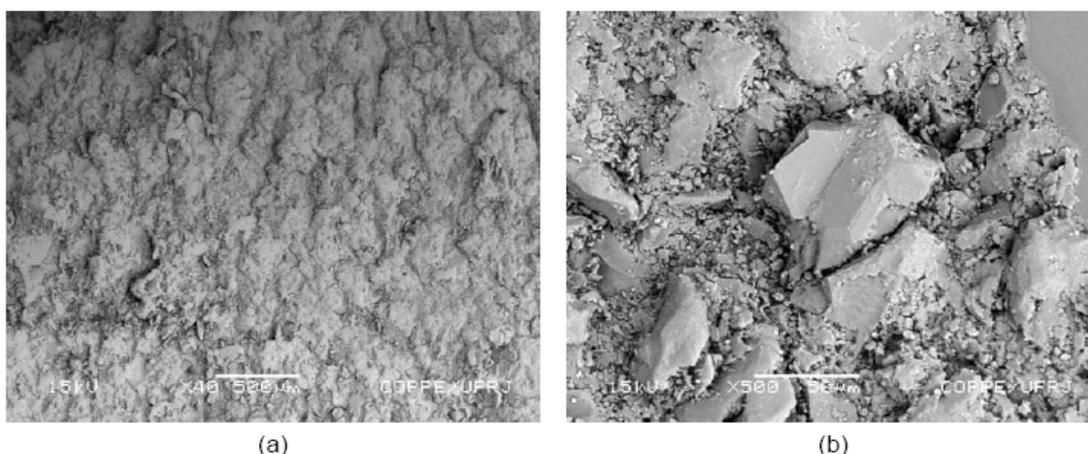


Figura 13 - Superfície desgastada do corpo de prova do compósito com 30% de diamante incorporado á resina epóxi estequiométrica: (a) aumento de 40x e (b) aumento de 500x (Menezes et al., 2007).

Os autores concluíram que as partículas de diamante, muito mais duras que a matriz é a principal responsável pelo mecanismo de desgaste ocorrido em contato com o disco de granito, este disco foi utilizado para o ensaio de desgaste do material.

De Oliveira e seus colaboradores (2008) analisaram compósitos a base do sistema epóxi-sílica a partir de ensaios abrasivos como possibilidade de sua aplicação tecnológica nas coroas de polimento de rochas ornamentais. Os compósitos foram submetidos a testes de desgaste, simulando uma situação de polimento. Obtiveram um resultado satisfatório viabilizando o uso deste compósito na indústria de rochas ornamentais (De Oliveira et al., 2008).

Outros trabalhos ainda utilizaram para o processamento de abrasivos, compósitos á base de um tipo de resina (poliéster) com carbetto de silício. Estes compósitos foram submetidos a testes de desgaste, simulando uma situação de

polimento de rochas ornamentais que foi alcançada com sucesso. Concluíram também que no mecanismo de desgaste o comportamento dúctil da matriz poliéster proporcionou uma aderência satisfatória com o carbetto de silício (Aigueira, 2006).

CAPÍTULO 3-MATERIAIS E MÉTODOS

3.1-Materiais utilizados

- a) Resina epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)
Fornecido pela Dow Química S/A; nome comercial: DER 331.
Densidade: 1,16 g/ml, massa molar: 340,41g/mol.
- b) Tetraetilenopentamina (TEPA)
Fornecida pelo Fluka.
Densidade: 0,99 g/ml, massa molar: 189,31.
- c) 0,0'-Bis (2-aminopropil) polipropileno glicol (Jefamina D230)
Fornecida pelo Fluka.
Densidade: 0,95g/ml, massa molar: 230 g/mol.
- d) Partículas de diamantes na faixa de 45 á 115 µm.
Produzidas no setor de Materiais Superduros do Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense, LAMAV/UENF. Sintetizadas pela transformação catalítica de pó de grafite com pó de liga NiMn a 1250⁰C e pressão de 4,7 GPa em um dispositivo de alta pressão do tipo Bigorna.

3.1.1-Tamanho de partículas de diamante e distribuição

As partículas de diamantes (Figura 14) apresentam um tamanho na faixa de 45 á 115 µm e são geometricamente irregulares.

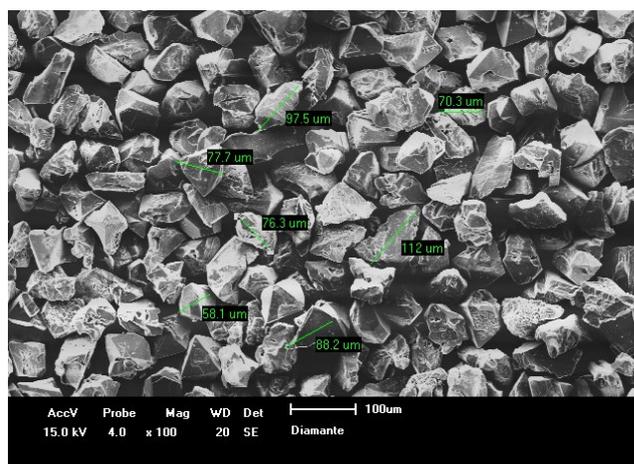


Figura 14 - MEV das micro partículas de diamante com um aumento de 100x.

3.2-Determinação do equivalente epoxídico da resina DGEBA por titulação potenciométrica

O peso equivalente da resina foi determinado na Universidade Federal de Itajubá (Garcia, F.G) pelo método volumétrico usando ácido bromídrico gerado “in situ”, segundo a norma ASTM 1652. A resina epóxi foi dissolvida num solvente adequado e a solução resultante titulada por ácido bromídrico.

Em um béquer de 150 ml uma quantidade (Tabela 3) de resina pré-fixada foi pesada com precisão de $\pm 10^{-4}$ g. Posteriormente, neste mesmo béquer com a resina foram colocados, aproximadamente 20 ml de cloreto de metileno e 10 ml de brometo de tetraetilamônio e 6 gotas de cristal violeta como indicador. A solução depois de homogeneizada foi titulada com uma solução padronizada de ácido perclórico (0,1610 M). Imediatamente após a solução passar do azul para verde, foi anotado o volume adicionado (bureta de 25 mL, $\pm 0,1$ mL) do ácido.

Para o cálculo do peso equivalente de epóxi foram utilizadas as Equações (1) e (2):

$$E=4,3 V.N/W$$

$$W_{EEW}=43.100/E$$

(Equação 1)

(Equação 2)

Onde V é o volume de ácido perclórico utilizado (ml), N é a concentração de ácido perclórico (0,1610 M), W é o peso de resina utilizada (g), E é o percentual de grupos epoxídicos na resina (%) e W é o equivalente epoxídico da resina.

Na Tabela 3 são apresentados os valores da titulação potenciométrica da resina epóxi DGEBA, assim como o percentual de epóxi e o equivalente epoxídico calculado a partir da equação 1 e 2 respectivamente. Os resultados são a média de seis determinações.

O equivalente epoxídico utilizado nas formulações foi 187,3 gramas de resina que contém um equivalente de grupos epoxídicos (EEW em g eq⁻¹). Estes resultados encontrados são comparáveis com os reportados na literatura, 182-192 geq⁻¹ (Shell Chemical, 1995).

Tabela 3 - Resultados da Titulação da Resina epóxi

Resina DER 331	Massa de Resina Epoxídica (g)	Volume de ácido perclórico (mL)	Percentual de epóxi (%)	Equivalente epoxídico (geq ⁻¹)
1	0,4300	14,2	22,8	188,6
2	0,4099	13,7	23,1	186,1
3	0,4051	13,5	23,0	187,0
4	0,4047	13,5	23,1	186,1
5	0,4081	13,6	23,1	186,1
6	0,4099	13,7	23,1	186,1
Média			22,9 ± 0,1	187,3 ± 1,0

3.3–Determinação do peso equivalente de Hidrogênio amina por titulação potenciométrica

Os pesos equivalentes das aminas, TEPA e Jefamina D230, foram determinados por titulação utilizando a técnica potenciométrica. As aminas foram dissolvidas em água destilada e titulada por ácido clorídrico padronizado. O aparelho utilizado para medir o PH da solução das aminas foi um PH metro Micronal B374 do SEPOL/LAMAV/CCT com o eletrodo combinado vidro/ prata.

Foi preparada uma solução das aminas (Jefamina D230 e TEPA) de concentração 0,01M e uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 M para Jefamina D230 e 0,2 M para amina TEPA. Esta solução de HCl foi titulada previamente com uma

solução padrão de tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 0,4009 g/50 ml utilizando como indicador o alaranjado de metila 0,1% m/v.

O procedimento de titulação das aminas foram realizados partindo de um volume de 50 ml de solução de amina 0,01 M submetido à agitação contínua, gotejando aproximadamente de 0,3 ml em 0,3 ml de HCl 0,1 M (para D230) e 0,2 M (para TEPA). As medidas foram realizadas até ultrapassar a mudança brusca no valor de pH (Baccan et al., 2004).

Os cálculos foram feitos a partir das inflexões na curva. Pela tangente destas inflexões (pH versus HCl consumido) foi obtido o valor do ponto de equivalência e o cálculo do equivalente grama de amina : $E_{g=m} = m(g) \times P_{eq}$. Os resultados do método de titulação são a média de três determinações.

3.4-Formulação e cura do sistema epoxídico DGEBA/amina

O sistema epóxi foi formulado a partir da mistura da resina DGEBA, juntamente com as aminas alifáticas, Tetraetilenopentamina (TEPA) e Jefamina D230. Estes sistemas foram submetidos a diferentes processos de cura e pós cura com o propósito de obter uma rede que apresente melhores propriedades mecânicas. O detalhamento não é apresentado por estar em processo de análise para patente.

3.5-Estudo das propriedades mecânicas do sistema DGEBA/amina

3.5.1-Análises Dinâmico- mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi realizada na unidade de caracterização térmica do SEPOL/LAMAV com o objetivo de estudar o comportamento mecânico das diferentes redes originadas pelas aminas TEPA e D230. Estes ensaios foram realizados utilizando corpos de prova retangulares, com dimensões aproximadamente de 60x 12,5 x 2,5 mm³ em um DMA 2980 multi-frequência da TA Instruments com módulo de resfriamento (GCA). A garra utilizada foi de flexão em três pontos. As condições de análise utilizadas foram frequência de 1 Hz, amplitude de 20µm e força estática de 0,1

N. As amostras foram resfriadas até 25 °C, mantida isotermicamente a esta temperatura durante 5 minutos e posteriormente aquecida à 3 °C/min até 190 °C.

3.5.2-Ensaio de flexão

Avaliou-se o desempenho mecânico das redes de epóxi. Estas foram testadas sob condições de flexão em um sistema de três pontos. Os ensaios mecânicos foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 5582, disponível no SMMA/LAMAV. Os valores de tensão de flexão (σ), módulo de flexão (E) e deformação (ε) foram determinados. As medições foram realizadas utilizando uma velocidade de 1,7 mm/min, com suporte de comprimento igual a 50 mm e as amostras com dimensões iguais a 3,3 x 12 mm de secção transversal e 65 mm de comprimento de acordo com a norma ASTM D 790-03. Os resultados foram calculados pelas seguintes Equações:

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \quad \text{(Equação 3)}$$

$$\varepsilon = 6Dd/L^2 \quad \text{(Equação 4)}$$

$$E = L^3m/4bd^3 \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde: P é a carga, b e d são a largura e a espessura da amostra respectivamente, L é o comprimento entre apoios, D é a deformação máxima do centro do feixe e m é o declive da parcela inicial em linha reta da curva de carga de deformação.

3.6- Análises fractográfica

A análise fractográfica foi feita com o objetivo principal de mostrar a fratura superficial do sistema epoxídico após o ensaio de flexão para cada formulação. Estas amostras foram metalizadas com ouro durante 5 minutos. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu, modelo SSX- 550 SMF/LAMAV/CCT, com uma voltagem de 15kV.

3.7-Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica da matriz epoxídica foi investigada utilizando um sistema de análise termogravimétrico SDT 2960 da TA Instruments, com sensibilidade na termobalança de 0,1µm e termopares de platina de 0,001°C, disponível na Unidade de Caracterização Térmica (SEPOL/LAMAV).

Foram utilizadas amostras de aproximadamente 8 mg em placas de platina de 90µL, uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e com fluxo de 100 ml.min⁻¹ de nitrogênio até a uma temperatura de 1150°C. Pelo termograma obtido foi encontrada a temperatura onset e a temperatura de pico de cada formulação.

3.8-Formulação dos compósitos particulados

Para a preparação dos compósitos particulados, foram utilizados os sistemas epoxídicos como matrizes constituintes do DGEBA juntamente com as aminas TEPA e D230. A estas composições foram adicionadas 20, 30, 40% em peso de partículas de diamante na faixa de 45 á 115 µm. O procedimento de preparação dos compósitos esta em processo de análise para patente.

3.9-Caracterização dos compósitos particulados

A caracterização dos compósitos foi realizada como discutido nos itens 3.5, 3.6 e 3.7 citados anteriormente.

3.9.1- Análise morfológica dos compósitos particulados

A análise morfológica foi feita a partir dos corpos de prova após a fratura para estudo da distribuição das micro partículas de diamantes e análise da interface diamante/matriz. Este estudo foi realizado com o auxílio de um microscópio eletrônico

(MEV) Shimadzu, modelo SSX- 550 (SMF/LAMAV/CCT). Estas amostras foram metalizadas com ouro durante 5 minutos.

3.9.2 – Ensaio de desgaste por abrasão

Para o ensaio de desgaste, simulando a operação de polimento de rochas ornamentais foram produzidos 2 corpos de prova cilíndricos para cada composição com dimensões médias 15 mm de altura X 12,7 mm de diâmetro. Estes ensaios foram conduzidos em um simulador físico denominado abrasímetro Aropol E – arotec, Figura 15, o qual permite controlar as condições de desgaste do abrasivo e as amostras utilizadas no ensaio.

As amostras foram acopladas num mandril fixador verticalmente ao disco de mármore com um peso sobre a amostra de 447,2 g. Uma vez posicionada sobre o disco de mármore, a amostra se mantém fixa em uma linha perimetral. Todas as amostras (matriz e compósitos) foram pesadas antes e após cada ensaio em uma balança digital Scaltec de precisão 10^{-4} g, para medir a variação de massa e a resistência à abrasão (Equação 6 e 7). Foi utilizada uma rotação de 50 RPM no disco de mármore durante 4 minutos.

Após o ensaio de desgaste por abrasão, foi realizada a análise da superfície desgastada dos compósitos por MEV, microscópico eletrônico Shimadzu, modelo SSX-550, disponível no LAMAV/CCT. As amostras foram metalizadas com ouro durante 5 minutos e a análise foi realizada com uma voltagem de 15kV.

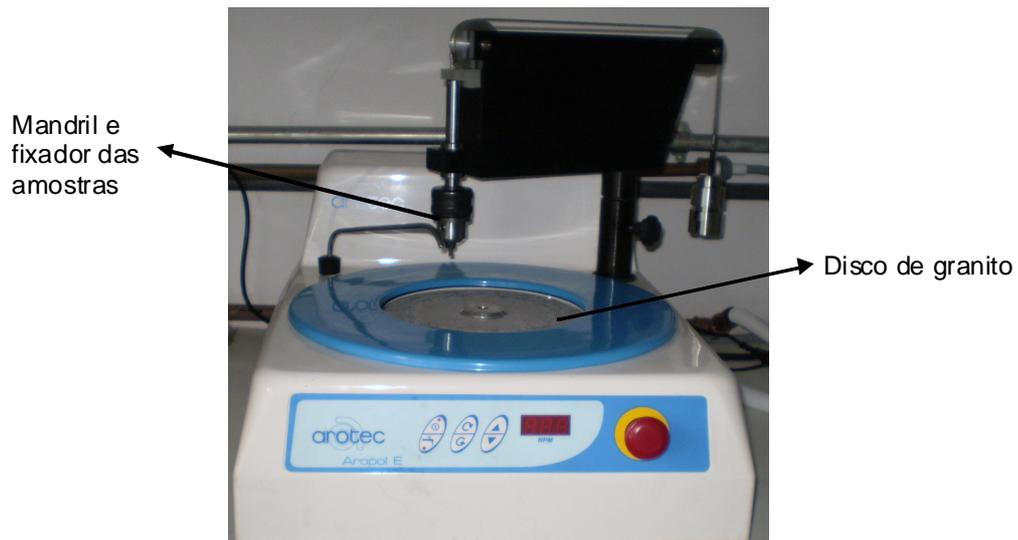


Figura 15 - Abrasímetro utilizado nos ensaios de desgaste.

$$\Delta M = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

$$RA = \frac{1}{\Delta M} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: ΔM = perda de massa (%), m_i = massa inicial e m_f = massa final.

RA é a resistência à abrasão (%).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1-Peso equivalente de hidrogênio amina das aminas TEPA e Jefamina D230

Na Figura 16 (a) e (b) são apresentados os gráficos da titulação potenciométrica das aminas TEPA e Jefamina D230 em meio aquoso pelas adições sucessivas de ácido clorídrico (0,2 M para amina TEPA e 0,1 M para D230). Para o gráfico da Jefamina D230, Figura 16 (a), foi observado apenas uma inflexão na curva devido à presença de amina primária na sua cadeia estrutural e na amina TEPA (Figura 16, b) duas inflexões, correspondentes a presença de amina primária e secundária na sua cadeia estrutural (Figura 4 e 5).

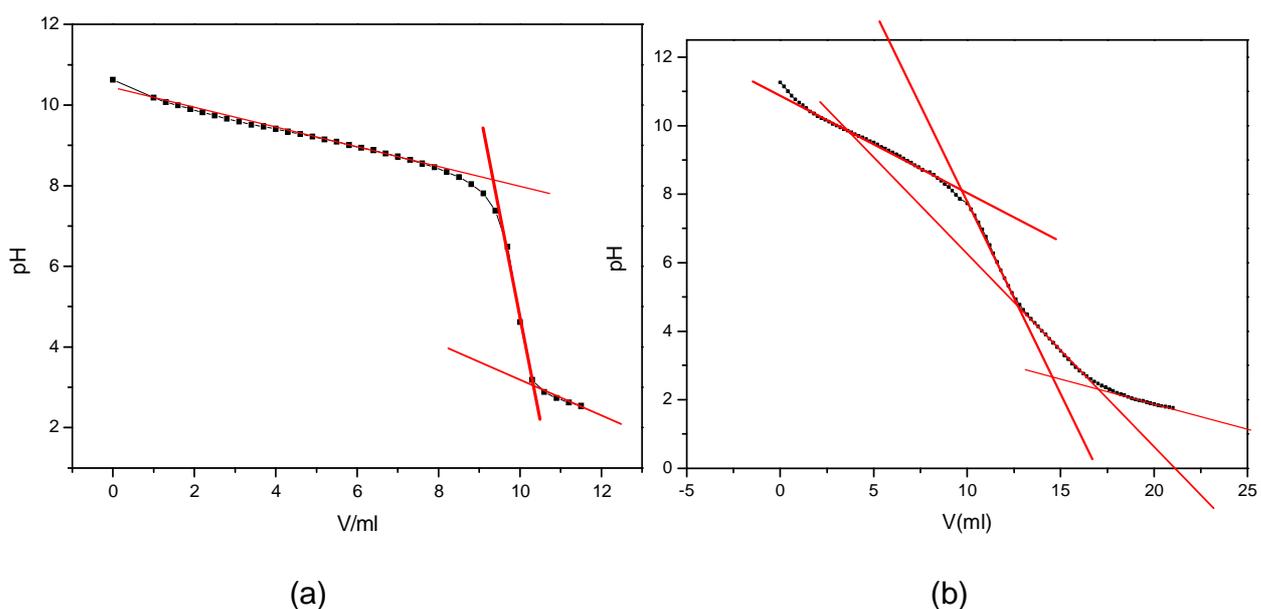


Figura 16 - Titulação potenciométrica da (a) Jefamina D230 (b) TEPA. Valores de pH versus volume de ácido clorídrico.

Os resultados apresentados na Tabela 4 permitem comparar a massa equivalente H amina teórica e a reportada na literatura mostrando uma boa correlação para estas aminas com os resultados determinados no presente trabalho.

Tabela 4 - Equivalente de Hidrogênio amina (g eq^{-1}) das aminas TEPA e Jefamina D230

Amina	g eq^{-1} com HCl (exp.)	Massa equivalente de hidrogênio amina (teórico)	Massa equivalente de hidrogênio amina (exp.)	Massa equivalente de hidrogênio amina (literatura*)
TEPA	45,3	27,05	32,2	31,5
D230	119,7	57,5	59,9	60

*Garcia et al., 2008.

Estes valores encontrados da massa equivalente de hidrogênio amina para as aminas TEPA e D230 (32,2 e 59,9 respectivamente) foram utilizados como referência para a formulação do sistema DGEBA/amina.

4.2- Análise da cura e pós cura das formulações DGEBA/aminas alifáticas TEPA e D230

Com o objetivo de avaliar a eficiência do tratamento térmico utilizado foram realizados os ensaios de flexão e DMA. Foram analisados os espectros dinâmico-mecânico das matrizes e dos compósitos preparados com diferentes metodologias de mistura e cura. A análise inclui a realização dos ensaios em dois ciclos (1ª e 2ª aquecimento) destacando a existência ou não de uma total cura nas condições de preparação e assim poder propor uma metodologia adequada.

Os módulos de armazenamento e tangente delta versus temperatura (Figura 17) na formulação DGEBA/TEPA para o 1ª e 2ª aquecimento apresentam diferença na $\tan \delta$ e no módulo de armazenamento a 30 °C (7488 e 7666 MPa).

A temperatura de transição vítrea (T_g) determinada a partir do máximo da curva do amortecimento mecânico ($\tan \delta$) em função da temperatura apresenta um valor ligeiramente deslocado para uma temperatura maior para o segundo aquecimento quando comparado com o primeiro aquecimento.

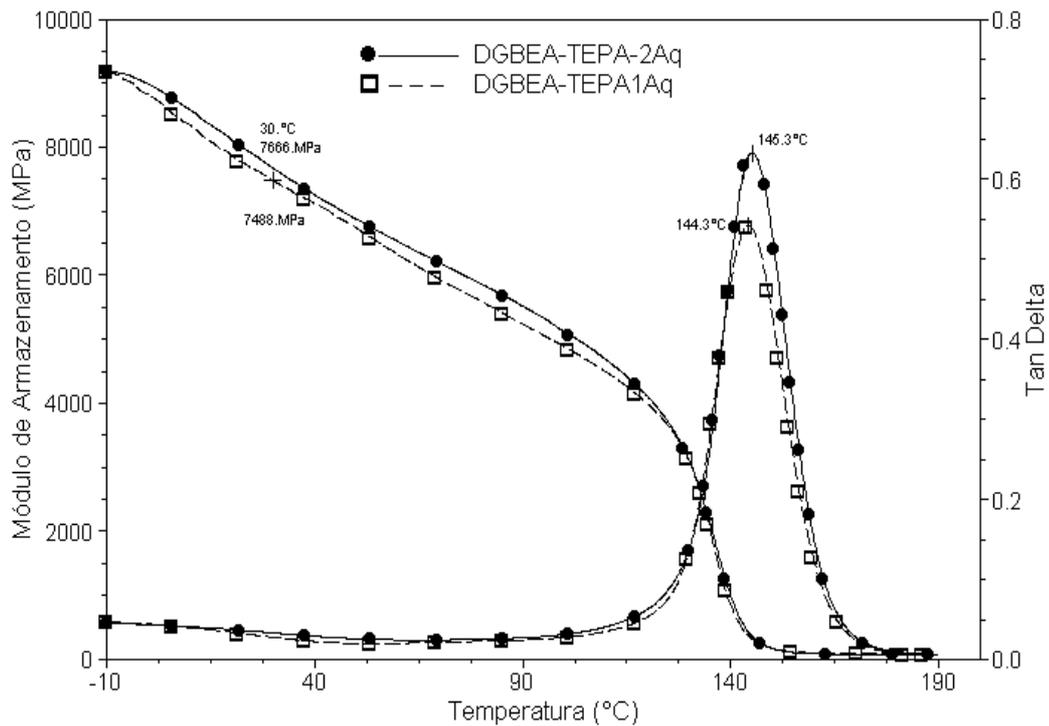


Figura 17 - Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/TEPA para 1^aaquecimento e 2^a aquecimento

Para a formulação DGEBA/D230 (figura 18) o efeito é mais pronunciado como pode ser observado no valor do módulo para o 2^a aquecimento (8186 MPa) quando comparada com o primeiro aquecimento (7473 MPa). A curva $\tan \delta$ também apresenta um deslocamento ligeiramente maior quando comparada com o sistema DGEBA/TEPA.

Estas diferenças entre os módulos de armazenamento e nas $\tan \delta$ após os diferentes ciclos térmicos das formulações DGEBA/TEPA e DGEBA/D230 (Figura 17 e 18) indicam a necessidade de otimizar o processo de cura, para atingir a total cura, principalmente no sistema DGEBA/D230.

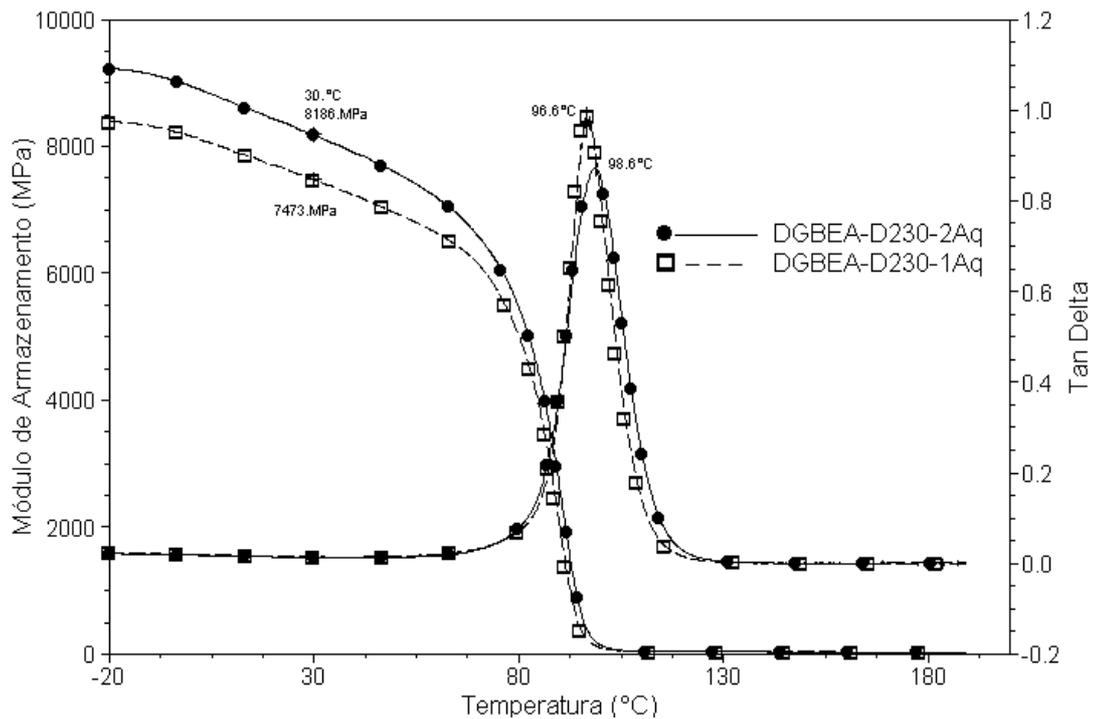


Figura 18 - Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/D230 para 1ª aquecimento e 2ª aquecimento.

Para aprofundar no estudo do efeito do tratamento térmico dos sistemas epoxídicos e seu possível impacto nas propriedades foram realizados ensaios de flexão na máquina universal (Instron) com réplicas de cada composição após o tratamento térmico e após as amostras terem passados por aquecimento (-20 até 180 °C) no ensaio de DMA.

Uma menor deformação e tensão de ruptura (Figura 19) são encontradas para as duas redes epoxídicas após as amostras terem passados por aquecimento no DMA. Resultado característico de uma rede com maior densidade de entrecruzamento. O comportamento observado nas curvas de flexão para o tratamento térmico inicial indica que ainda existem grupos com capacidade de entrecruzamento de modo que a rede esteja mais flexível.

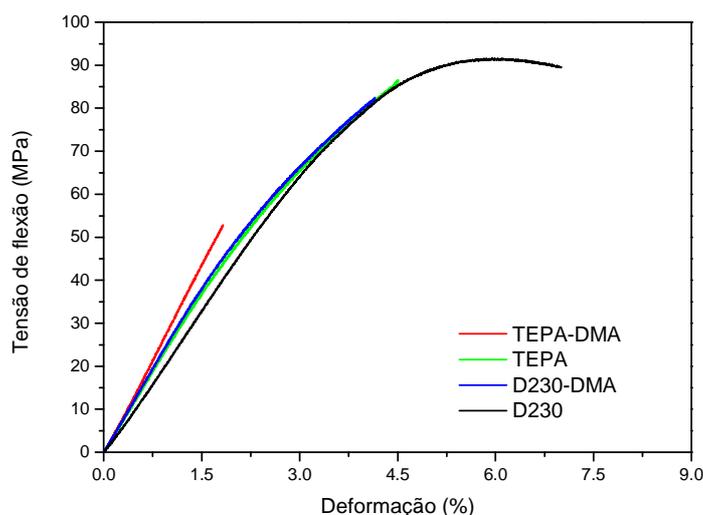


Figura 19 - Curvas tensão de flexão versus deformação para os sistemas epoxídicos DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA

Tabela 5 - Módulo de Elasticidade, Tensão de ruptura e deformação para os sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA e DGEBA/D230

Sistemas epoxídicos	E (GPa)	σ_r (MPa)	ϵ (%)
DGEBA/TEPA	2,5	86,13	4,5
DGEBA/TEPA-DMA	2,6	51,6	1,8
DGEBA/D230	2,2	89,21	6,9
DGEBA/D230-DMA	3,3	82,6	4,2

Nota-se que o valor do módulo (Tabela 5) do sistema DGEBA/D230-DMA apresenta um valor maior que o sistema DGEBA/TEPA-DMA após as amostras terem passados por aquecimento no DMA. Estes resultados permitem observar diferenças nas propriedades mecânicas para os dois sistemas epoxídicos em função das diferenças no tratamento térmico.

Resultados semelhantes têm sido também encontrados por Abenojar e seus colaboradores (2009). Estes analisaram o efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas do sistema epoxídico estudado e em relação a pós cura do sistema encontraram um aumento significativo (10 MPa) na resistência à flexão.

4.3-Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos: Impacto da estrutura

Depois de estabelecida as condições de cura das matrizes epoxídicas, objeto de estudo, foram analisadas o efeito da estrutura dos agentes de cura nas propriedades mecânicas. As curvas comparativas dos módulos de armazenamento, módulos de perda e tangente de delta com a temperatura após o segundo aquecimento dos sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA e DGEBA/D230 são apresentados na Figura 20.

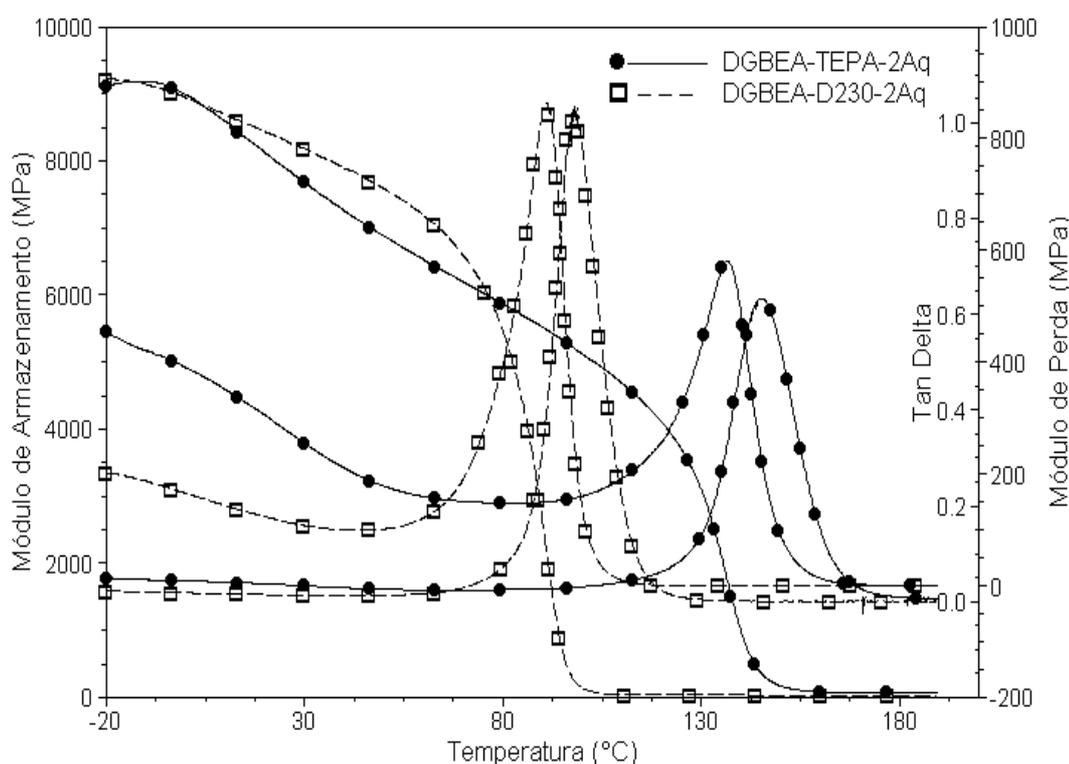


Figura 20 - Curvas do módulo de armazenamento, módulo de perda e tangente de delta versus temperatura para o 2^a aquecimento dos sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA e DGEBA/D230.

Observa-se uma maior temperatura de transição vítrea (T_g) para o sistema DGEBA/TEPA (145,3°C) em relação ao sistema DGEBA/D230 (96,4°C). Esta diferença pode ser correlacionada às diferenças estruturais da TEPA e da Jefamina D230 (Figura 21 e 22). Os segmentos de cadeia entre os pontos de ancoragem na TEPA são menores que na D230 o que origina uma maior restrição dos movimentos segmentares.

Complementando, a D230 além de possuir segmentos de cadeia maiores entre os pontos de ancoragem, apresenta nestes segmentos um oxigênio formando uma ligação tipo éter que flexibiliza este segmento.

Outro resultado relevante é a altura dos picos ($\tan \delta$) observada para os sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA e DGEBA/D230. O espaçamento maior entre os pontos de entrecruzamento observado na rede pela Jefamina D230 origina picos alongados, entretanto a TEPA de maior funcionalidade introduz espaçamentos menores entre estes pontos de entrecruzamento ocasionando na curva de amortecimento picos de menor altura.

Os módulos de armazenamento dos sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA e DGEBA/D230 não apresentaram diferenças marcantes entre -20 e 25° C, já que nesta região do estado vítreo existe restrição dos movimentos segmentares que se encontram “congelados”, o que não permite evidenciar as diferenças que possam existir entre as redes poliméricas que formam as matrizes, as quais seriam notadas justamente pela mobilidade diferenciada dos segmentos existentes entre os pontos de entrecruzamento. Os sistemas epoxídicos DGEBA/D230 (8306 MPa) e DGEBA/TEPA (7899 MPa) à 30°C apresentam valores comparáveis.

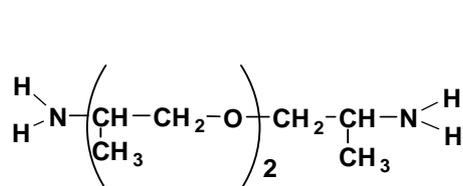
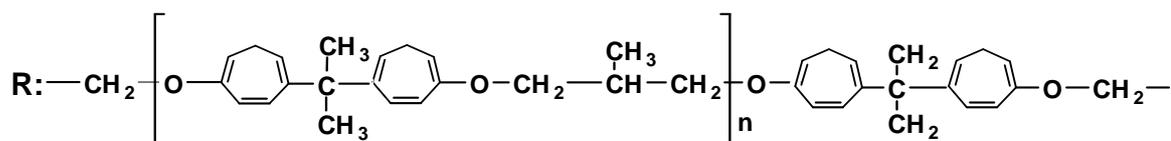
Comparando os resultados dos ensaios de DMA com os dos ensaios de flexão (Tabela 5) observa-se também um maior módulo para a rede epoxídica D230-DMA. Este comportamento experimental evidencia o impacto das diferenças estruturais anteriormente discutidos (Figura 21 e 22). Estas diferenças existentes nos segmentos de cadeia são consequência das diferenças na funcionalidade e a presença do grupo flexibilizante na amina D230. Para a amina com maior funcionalidade (TEPA) os módulos de armazenamento e de elasticidade decrescem. Em geral os sistemas com maior funcionalidade têm um aumento na densidade de entrecruzamento e conseqüentemente o módulo diminui. A amina (TEPA) de maior funcionalidade apresentou nos estudos feitos por Garcia e seus colaboradores (2007) um valor no módulo igual a 2,48 GPa, já para a amina de menor funcionalidade (DETA) encontram um valor de 2,61 GPa (Garcia et al., 2007).

À presença do grupo flexibilizante na cadeia principal da amina D230, objeto de estudo, originou um aumento nos módulos de armazenamento e elasticidade. Nohales e seus colaboradores (2006) ao estudar as propriedades mecânicas e termomecânicas

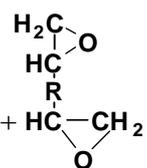
das redes epóxi DGEBA/D230 e DGEBA/3DCM (Figuras 9 e 10) notaram um valor maior no módulo de armazenamento para o sistema DGEBA/D230 (3400 MPa) quando comparado com o sistema epoxídico DGEBA/3DCM (3100 MPa). Os autores também encontraram no módulo de elasticidade um valor superior para a rede epoxídica DGEBA/D230 (Tabela 2) (Nohales et al., 2006).

Entretanto para o sistema epoxídico DGEBA/D230 utilizado por Nohales e seus colaboradores nota-se uma diferença marcante nos valores do módulo de armazenamento (3400 MPa) quando confrontado com os valores do sistema D230 (8306 MPa) obtidos neste trabalho. A justificativa para esta diferença provavelmente pode ser atribuída às condições de preparação e de cura dos sistemas epoxídicos. Os autores utilizaram uma temperatura de cura de 75⁰C e não utilizaram uma pós cura, diferentemente dos métodos adotados neste trabalho.

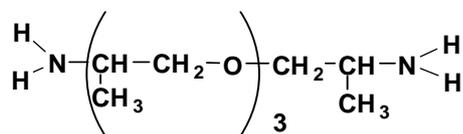
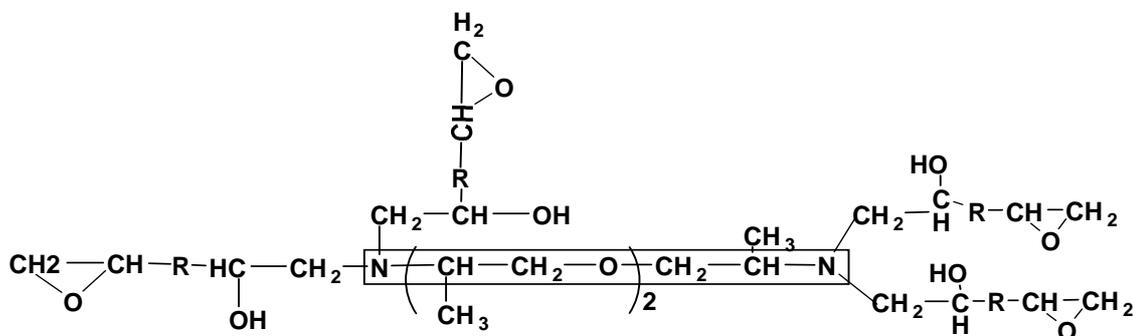
Conclui-se a partir destes resultados a importância de se estudar a influência dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos, assim como analisar as diferenças estruturais destes sistemas e seu impacto nas propriedades.



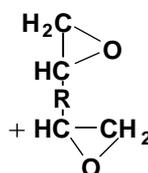
Jefamina D230



Anel epóxi



Jefamina D230



Anel epóxi

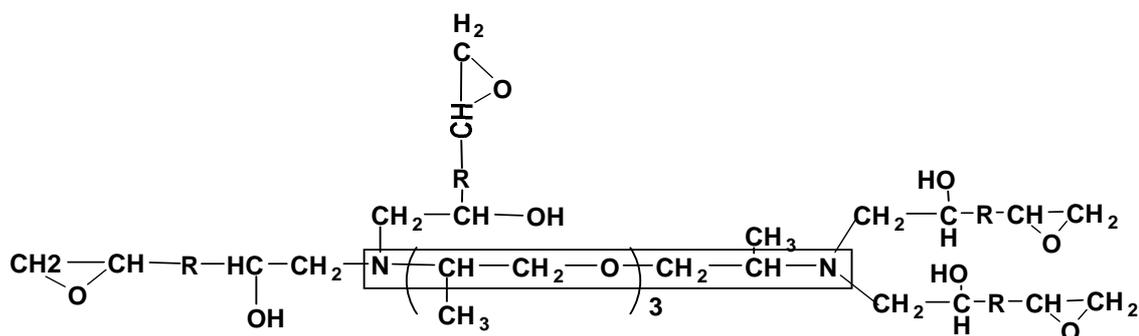


Figura 21- Rede entrecruzada do sistema epoxídico DGEBA/D230. O segmento da cadeia circulado são os pontos de entrecruzamento do sistema.

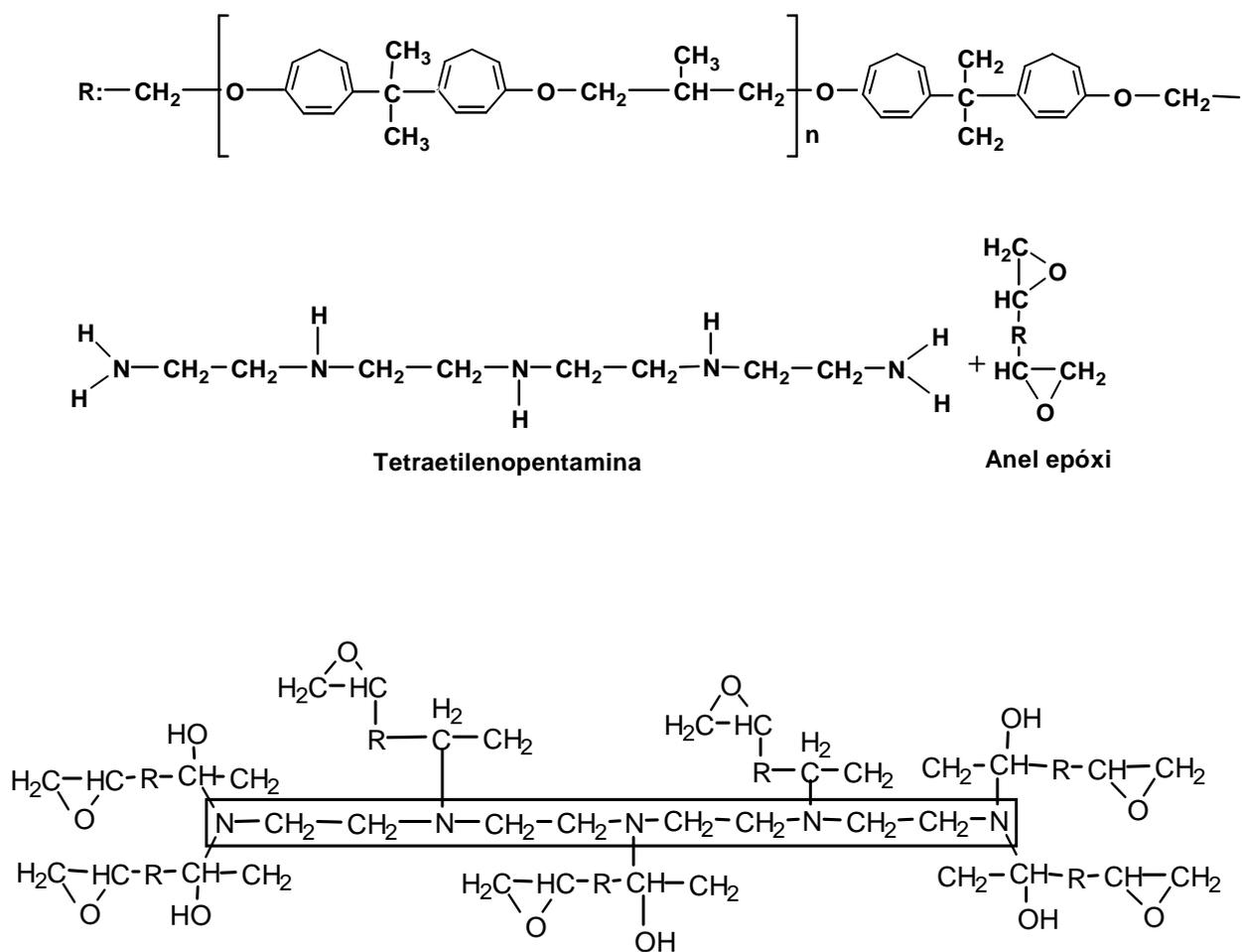


Figura 22 - Rede entrecruzada do sistema epoxídico DGEBA/TEPA. O segmento da cadeia circulado são os pontos de entrecruzamento do sistema.

4.4-Compósitos epoxídicos com partículas de diamante

4.4.1-Distribuição macroscópica das partículas de diamante na matriz epoxídica

As diferenças na distribuição das partículas de diamante podem ser observadas nos corpos de prova cilíndricos preparados para os testes de desgaste (Figura 23) com as diferentes formulações: DGEBA/D230/X%diamante e DGEBA/TEPA/X%diamante.

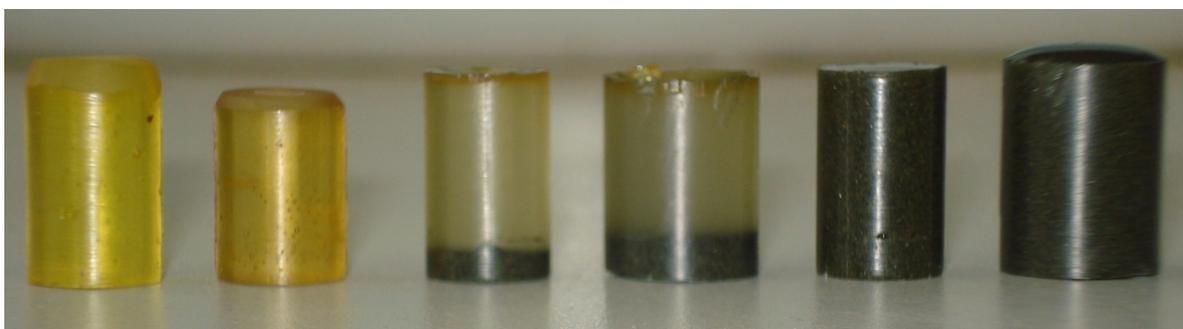


Figura 23 - Corpos de prova obtidos: (a) DGEBA/D230, (b) DGEBA/TEPA, (c) DGEBA/D230/20% diamante, (d) DGEBA/230/40% diamante, (e) DGEBA/TEPA/20% diamante, (f) DGEBA/TEPA/40% diamante

Com a amina D230 (letra c e d) a maioria das partículas concentrou na região inferior do corpo de prova. Para as formulações com amina TEPA (letra e e f) a distribuição das partículas de diamante foi mais uniforme em todo volume, não observando esta concentração. Quando se tem acréscimo de diamante pode-se notar uma distribuição de partículas diferenciada para estas duas aminas (D230 e TEPA). Este comportamento foi conseqüência das diferenças nas densidades das formulações DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA, sendo a TEPA mais viscosa, e a maior densidade do diamante $3,52 \text{ g/cm}^3$ em relação às aminas TEPA ($0,99 \text{ g/cm}^3$) e a D230 ($0,95 \text{ g/cm}^3$).

4.4.2-Efeito da metodologia de preparação dos compósitos nas propriedades mecânicas

Neste trabalho foram utilizadas diferentes metodologias de formulação e tratamento térmico dos compósitos com o objetivo de aprimorar as propriedades mecânicas para sua utilização como abrasivo. Na parte experimental e discussão dos resultados são apresentadas duas metodologias para estudo do impacto nas propriedades, entretanto não se discutem detalhes da preparação destes compósitos (sujeito a patente).

4.4.2.1-Propriedades mecânicas dos compósitos diamantados: Metodologia 1

As curvas de tensão-deformação (Figuras 24 e 25) evidenciam a existência de uma baixa deformação nos compósitos em relação à matriz. A tensão de flexão diminui gradualmente com a porcentagem de partículas de diamante. Ocorre uma diminuição marcadamente na plasticidade dos compósitos comparados com a matriz epoxídica (Tabelas 6 e 7). A redução na plasticidade dos compósitos é atribuída à concentração de tensões originadas pelas partículas de diamante que pode vir a reduzir a aderência na interface matriz/partícula. Esta redução é mais evidente para o compósito D230 justamente onde a distribuição de partículas aparentemente (Figura 23) é limitada na região superficial.

O comportamento mecânico encontrado nos ensaios de flexão para os compósitos utilizando como agentes de cura as aminas TEPA e D230 é influenciada não apenas pelas diferenças nas estruturas das matrizes, como também pela carga (porcentagem) e distribuição dos diamantes na matriz.

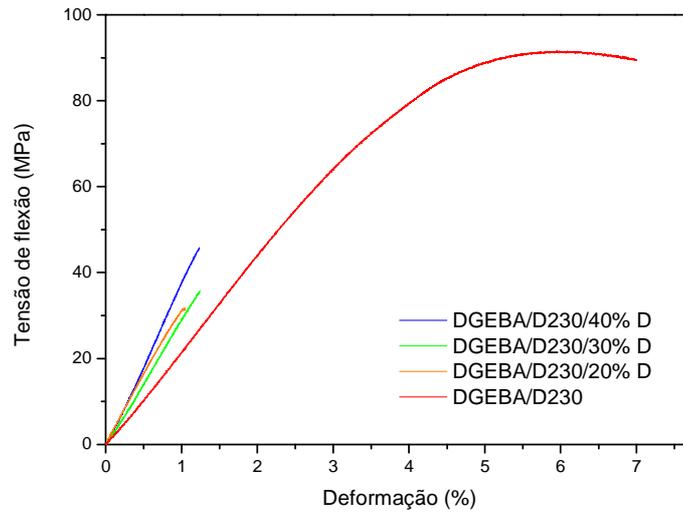


Figura 24 - Curvas tensão de flexão versus deformação para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/D230/20% D, DGEBA/D230/30% D e DGEBA/D230/40% D.

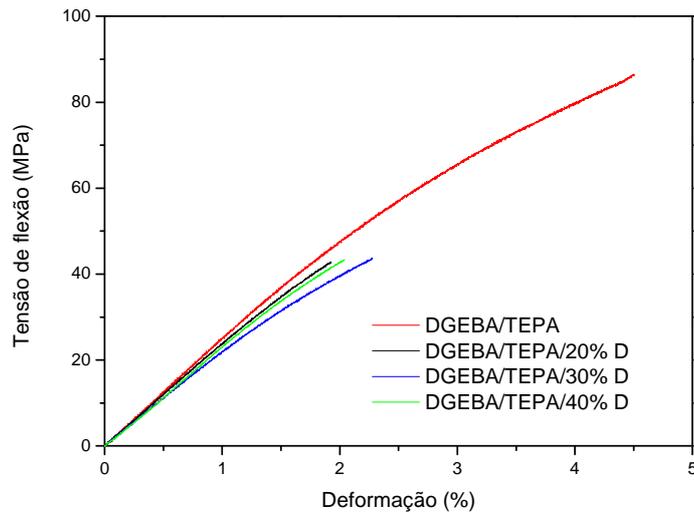


Figura 25 - Curvas tensão de flexão versus deformação para as formulações DGEBA/TEPA, DGEBA/TEPA/20% D, DGEBA/TEPA/30% D e DGEBA/TEPA/40% D.

Tabela 6 - Valores de deformação (%) para os sistemas formulados

Formulações epoxídicas	ϵ (%)
DGEBA/D230	6,5
DGEBA/D230/20%D	1,1
DGEBA/D230/30%D	1,3
DGEBA/D230/40%D	1,4

Tabela 7 - Valores de deformação para os sistemas formulados

Formulações epoxídicas	ϵ (%)
DGEBA/TEPA	5,0
DGEBA/TEPA/20%D	1,8
DGEBA/TEPA/30%D	2,2
DGEBA/TEPA/40%D	1,9

As variações no módulo de flexão com a porcentagem de diamante (Figura 26) indicam que a composição com 20% de diamante apresentou, no sistema após o segundo aquecimento (DMA) um módulo ligeiramente maior nos dois sistemas estudados, DGEBA/TEPA e DGEBA/D230.

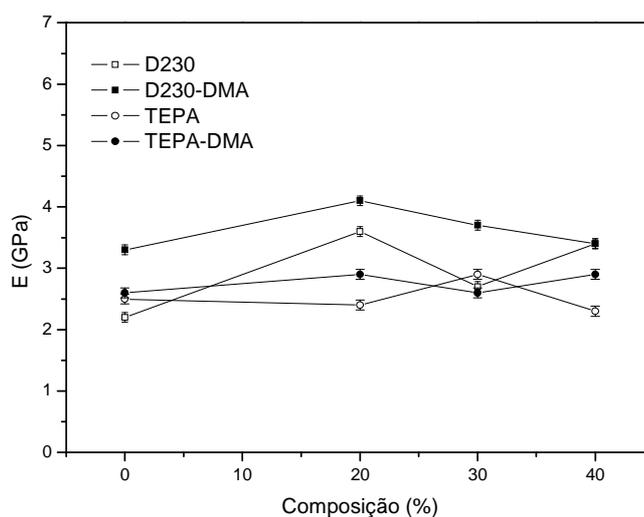


Figura 26 - Curvas do módulo de flexão versus a composição de diamante para as formulações DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA no 1ª e 2ª ciclo de aquecimento

Existe uma diferença nos módulos de flexão dos sistemas epoxídicos no 1ª e 2ª aquecimento com a adesão das partículas de diamante. Esta diferença pode estar associada a diversos fatores, tais como uma cura incompleta e ainda no sistema D230 estar associado ao efeito da aglomeração das partículas de diamante na superfície.

À aglomeração de partículas de diamante no compósito D230 deve produzir uma concentração de tensões e causar falhas prematuras e, por conseguinte diminuir o módulo (Nohales et al., 2006). Para o sistema TEPA a diminuição no módulo parece estar associada principalmente a defeitos introduzidos ao incorporar a carga na matriz. A análise poderá ser mais bem discutida com as imagens de microscopia eletrônica de varredura na região de fratura (item 4.4.2.3).

As variações observadas na tensão de ruptura versus a porcentagem de diamante para as formulações DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA (Figura 27) evidenciam uma queda dos compósitos em relação à matriz. Está significativa redução na resistência à ruptura com a adição dos diamantes esta relaciona com a microestrutura que será analisada com mais detalhes por microscopia eletrônica de varredura.

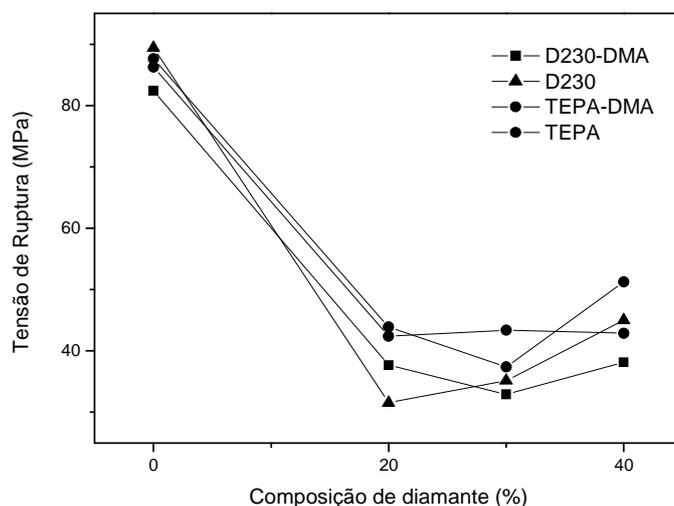


Figura 27 - Curvas da tensão de ruptura versus a porcentagem de diamante para as formulações DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA no 1ª e 2ª ciclo de aquecimento.

Qi e colaboradores (2006) analisaram as propriedades mecânicas dos compósitos DGEBA/DETDA (dietiltolueno diamina) com diferentes porcentagens de argila e concluíram que a menor resistência à ruptura com a adição de argila poderia

ser causada por: 1) vazios formados por aprisionamento de ar durante a mistura devido ao aumento da viscosidade da mistura, particularmente por ter elevado teor de partículas. 2) Aglomeração da carga devida á deficiente dispersão. 3) alta concentração de tensão na interface matriz/partículas. Sob carregamento de tensão, fissuras podem dar início a pontos fracos e causar na amostra um enfraquecimento tornando relativamente baixa o valor da tensão de ruptura (Qi et al., 2006).

Estes resultados evidenciam que o comportamento mecânico dos compósitos formulados não pode ser explicado apenas pelas diferenças estruturais da resina epóxi entrecruzada sendo necessário considerar o impacto da morfologia dos compósitos.

4.4.2.2-Análise Dinâmico-mecânica dos compósitos diamantados

O espectro dinâmico-mecânico das formulações DGEBA/TEPA e compósitos apresentaram nos módulos de armazenamento valores entre 7899 e 8557 MPa. Pode-se observar o aumento no módulo de armazenamento (Figura 28) com a maior porcentagem de partículas de diamante em relação à matriz. Entretanto observa-se um comportamento diferenciado para o compósito DGEBA/TEPA/20%D.

No compósito particulado a porcentagem de carga e o grau de dispersão podem originar um incremento no valor da Tg devido ao efeito de ancoragem das partículas em relação aos movimentos segmentares da estrutura. As temperaturas de transição vítrea observadas nas curvas da $\tan \delta$ não apresentam mudanças significativas (Tabela 8). Isto poderia ser explicado pela presença de partículas de diamante na estrutura suficientemente já reticulada onde não introduz restrições adicionais nos movimentos segmentares.

Um comportamento diferente foi observado por Becker e colaboradores (2002), para um compósito epoxídico particulado, notaram que um aumento da concentração de carga de silicatos no sistema epoxídico TGDDM/DETDA (tetrafuncional tetraglicidildiamino difenilmetano/ dietiltolueno diamina) originou um decréscimo na temperatura de transição vítrea (Becker et al., 2002). Este comportamento provavelmente seja consequência de uma cura incompleta da matriz.

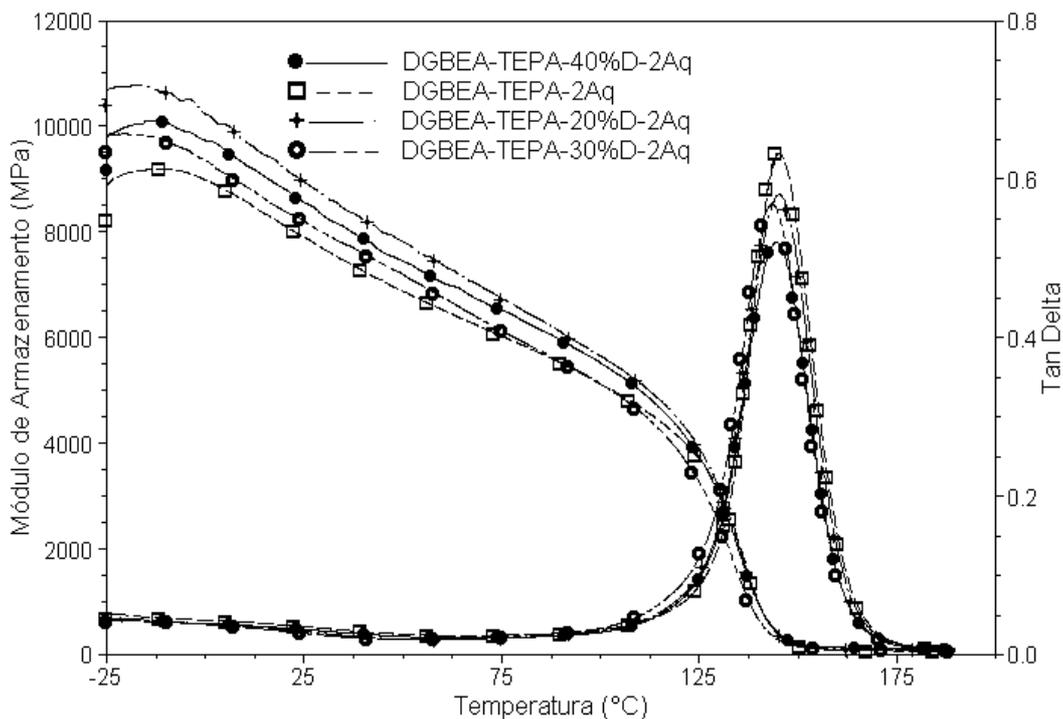


Figura 28 - Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/TEPA, DGEBA/TEPA/20%D, DGEBA/TEPA/30%D, DGEBA/TEPA/40%D.

Tabela 8 - Valores T_g e módulo de armazenamento das formulações

Formulações	$T_g/^\circ\text{C}$	E' (MPa)
DGEBA/TEPA	145,3	7899
DGEBA/TEPA/20%D	145,2	8946
DGEBA/TEPA/30%D	143,4	8204
DGEBA/TEPA/40%D	144,5	8557

Os módulos de perda (Figura 29) versus temperatura dos compósitos não apresentam mudanças significativas com o aumento da porcentagem de diamante na matriz. Isto significa que os domínios existentes no compósito são relativamente semelhantes. Entretanto é de destacar que o módulo de perda do compósito com 30% apresenta uma menor intensidade e um deslocamento a temperatura mais baixa em relação aos outros compósitos (Tabela 8). Pequenas mudanças nestes compósitos

podem ser consequência de pequenas frações de grupos funcionais não entrecruzados, ou principalmente diferenças morfológicas originadas na preparação.

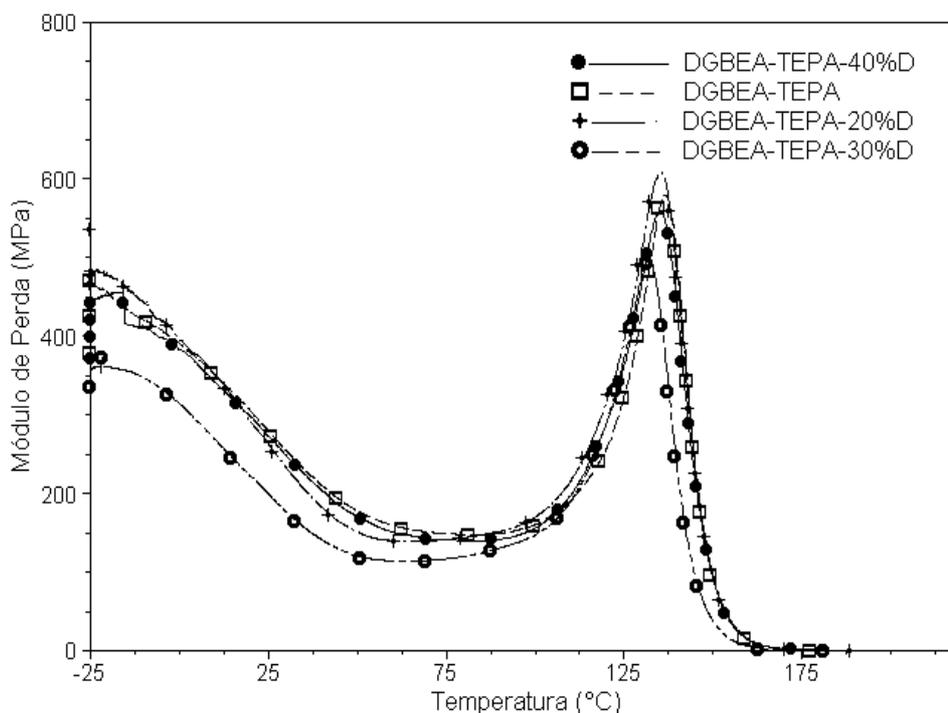


Figura 29 - Curvas do módulo de perda versus temperatura para as formulações DGEBA/TEPA, DGEBA/TEPA/20%D, DGEBA/TEPA/30%D, DGEBA/TEPA/40%D.

O comportamento dos módulos de armazenamento e tangente de delta a diferentes temperaturas do sistema DGEBA/D230 e seus compósitos são apresentados na Figura 30.

Pode-se notar um comportamento diferente ao observado para o sistema DGEBA com a amina TEPA. Os módulos tanto para matriz epoxídica como para os compósitos particulados encontram-se entre 8306 e 12750 MPa, valores superiores quando comparado com o sistema DGEBA/TEPA. No sistema DGEBA/D230 observa-se um salto nos valores dos módulos de armazenamento em relação à matriz. O efeito da carga restringe os movimentos segmentares devido à ancoragem que se faz na matriz. Diferente para o sistema TEPA onde não se faz tanto efeito no sistema reticulado. Para 20, 30 e 40% houve uma sensível mudança associada a um impacto igual na estrutura devido à camada superficial e aglomeração dos diamantes.

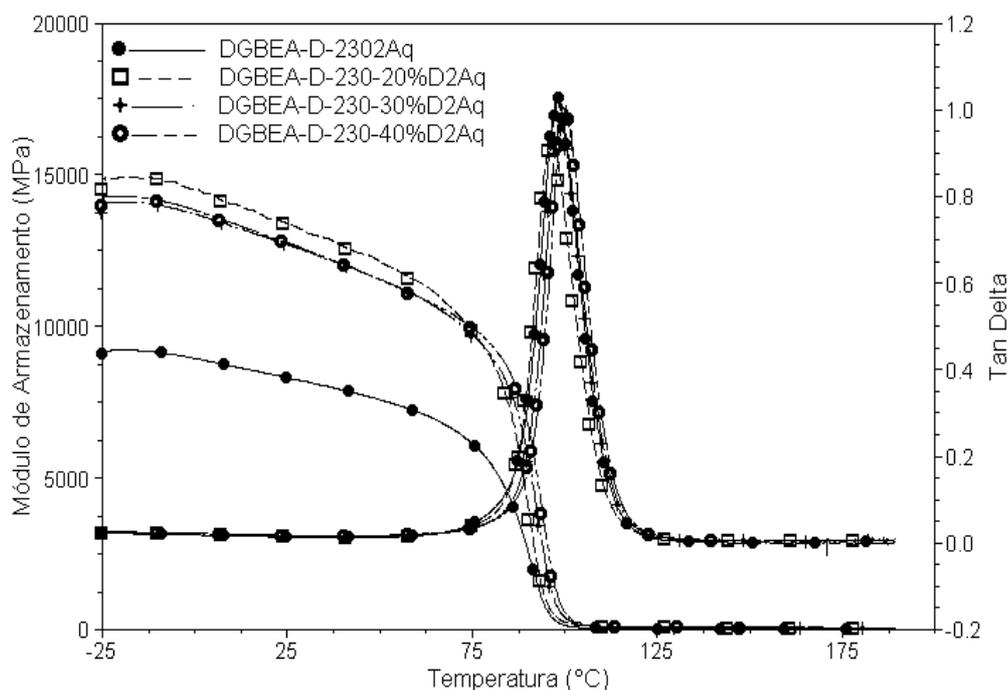


Figura 30 - Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/D230/20%D, DGEBA/D230/30%D, DGEBA/D230/40%D.

O comportamento mecânico parece estar relacionado com as diferenças de distribuição da carga de diamantes observadas macroscopicamente (Figura 23). A interpretação será confrontada com a análise morfológica da região de fratura.

As curvas de $\tan \delta$ (Figura 30) apresentam um ligeiro deslocamento à temperatura mais alta à medida que a porcentagem de diamante aumenta (Tabela 9). Este resultado pode ser atribuído a uma redução da mobilidade dos segmentos das cadeias na matriz DGEBA/D230 com a presença do diamante.

A matriz apresenta uma rede mais flexível que a matriz DGEBA/TEPA e assim a adição dos diamantes origina restrições nos movimentos segmentares. Por outro lado a morfologia dos compósitos caracterizados pela existência de uma camada superficial de diamantes (Figura 23) mais saturada e de maior espessura com o aumento da porcentagem de cargas adicionadas justificaria a pequena diferença nos módulos de armazenamento dos compósitos com estas diferentes porcentagens de diamante.

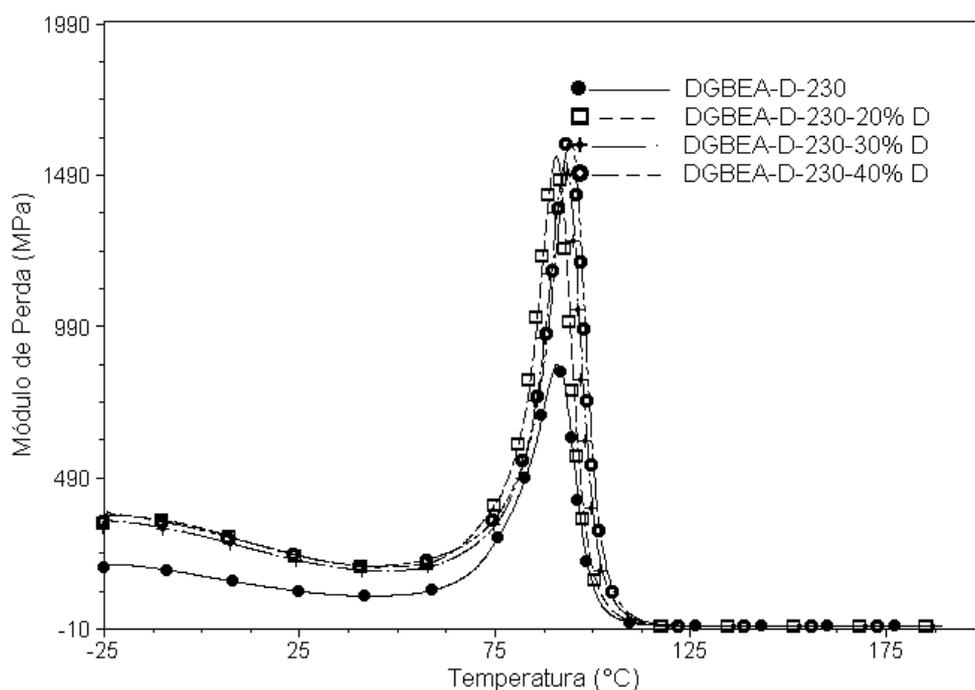
Tabela 9 - Valores T_g e módulo de armazenamento das formulações

Formulações	T_g	E' (MPa)
DGEBA/D230	96,4°C	8306
DGEBA/D230/20%D	98,1°C	13393
DGEBA/D230/30%D	99,1°C	12750
DGEBA/D230/40%D	100,3°C	12750

Comportamento similar foi observado por Goyanes e colaboradores (2000) ao estudarem as propriedades dinâmico-mecânica da matriz epoxídica DGEBA/MTHPA com diferentes quantidades de pó de quartzo. Eles observaram que um aumento da quantidade de quartzo na matriz epoxídica resultou no aumento da T_g (Goyanes et al., 2000).

Observa-se uma diferença acentuada nos valores dos módulos de perda (Figura 31) dos compósitos em relação à matriz DGEBA/D230. O aumento do atrito interno promove uma maior dissipação de energia. Entretanto os módulos dos compósitos com 20, 30 e 40% de diamantes diferem pouco entre si. Como já discutido no módulo de armazenamento e $\tan \delta$, este comportamento está associado à aglomeração de partículas de diamante na camada superficial.

McGrath e colaboradores (2008) ao estudar o sistema epoxídico DGEBA/D230 com diferentes porcentagens de micro partículas de alumina também observaram mudança na intensidade do pico do módulo de perda com aglomeração de partículas (McGrath et al., 2008).



ormulações DGEBA/D230,
230/40%D.

4.4.2.3-Análise fractográfica: distribuição da carga nos compósitos DGEBA

4.4.2.3.1-Distribuição da carga nos compósitos com matriz DGEBA/D230

A análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 32-35) da região da fratura do sistema epoxídico utilizando a amina D230 como agente de entrecruzamento permite complementar o estudo realizado a partir das propriedades mecânicas. A matriz (Figura 32) tem aspecto denso regularmente formada por camadas planas. Observa-se (Figura 32, b) que a superfície lateral dos degraus formados tem um aspecto deformado. Este aspecto é uma característica de um material com capacidade de deformação plástica.

A região de fratura dos compósitos DGEBA/D230 com 20, 30 e 40% de diamantes (Figura 33-35) permite observar nas imagens com menor aumento (a) a distribuição heterogênea dos diamantes no volume do corpo de prova. Existe um acúmulo dos diamantes na região superficial formando uma camada.

A espessura das camadas formadas por aglomeração das micro partículas de diamantes (Figura 36) aumenta proporcionalmente com a porcentagem de cargas adicionados nos compósitos. Coincidentemente com o aumento da porcentagem de diamantes, observa-se um aumento da quantidade de bolhas de ar nesta região. Com o menor aumento (Figura 33-35) observou-se mais definidamente o aumento do número de cavidades originadas pelas bolhas de ar introduzidas no processo de mistura com a matriz pelas partículas de diamante durante a preparação dos compósitos. A matriz preservou seu aspecto denso sem a presença de bolhas de ar na região (distante da superfície). Nas Figuras 32-35, b nota-se em maiores detalhes a região de fratura dos compósitos particulados.

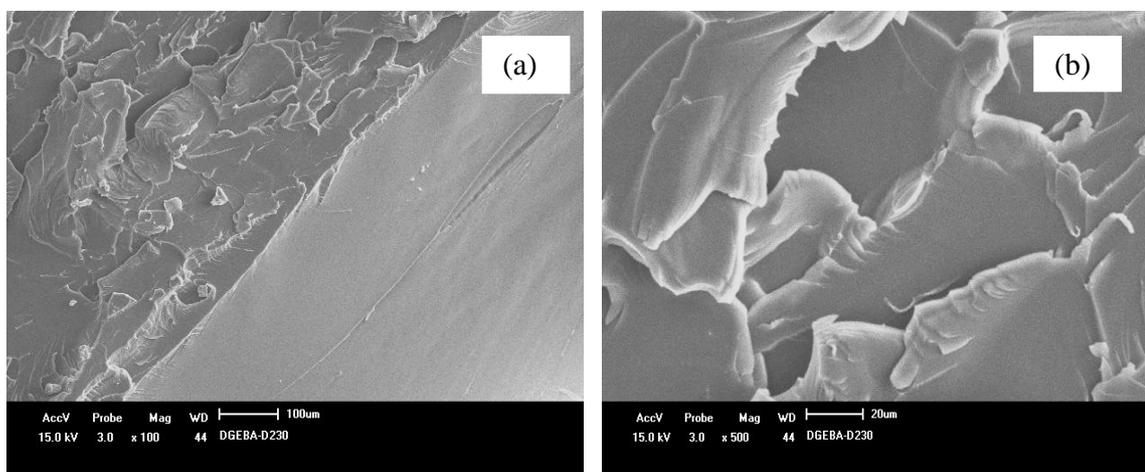


Figura 32 - MEV da fratura DGEBA/D230: (a) com um aumento de 100x e (b) 500x.

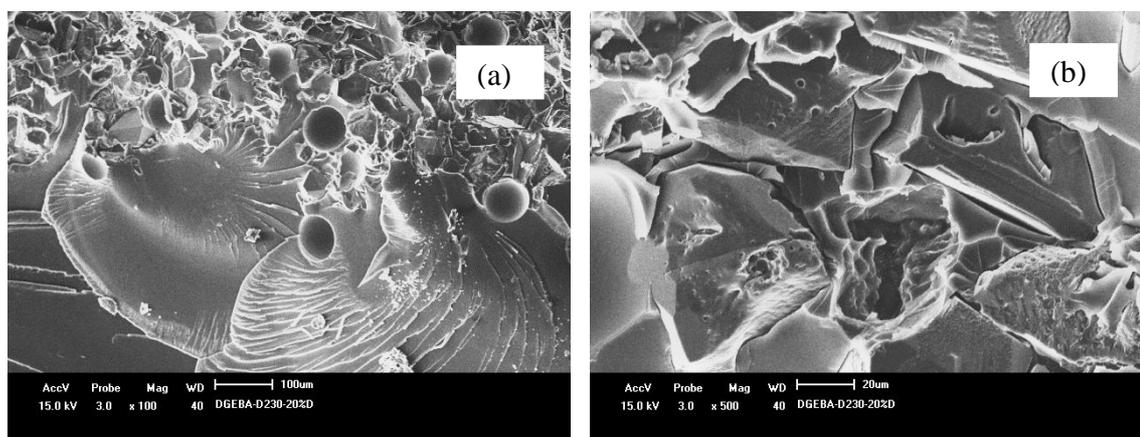


Figura 33 - MEV da fratura DGEBA/D230/20%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.

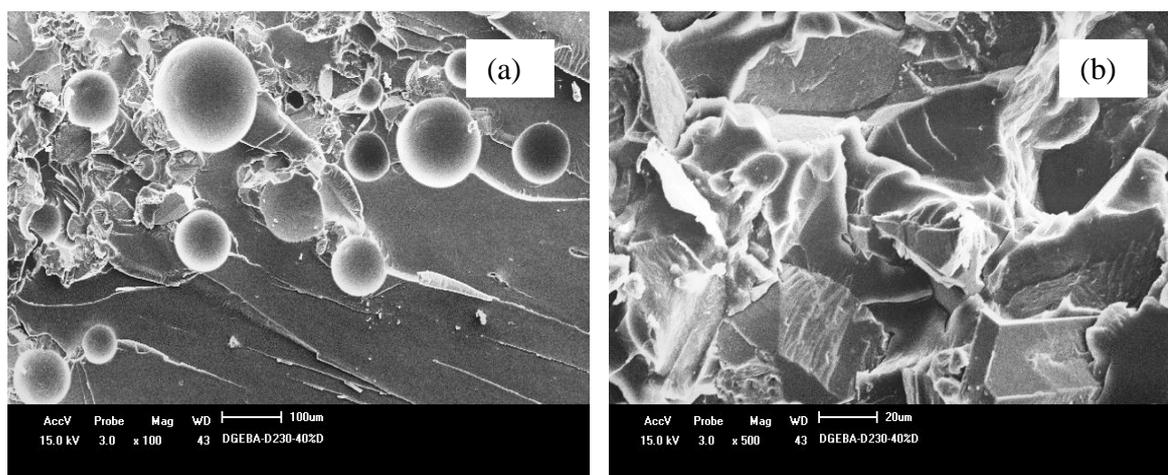


Figura 34 - MEV da fratura DGEBA/D230/30%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.

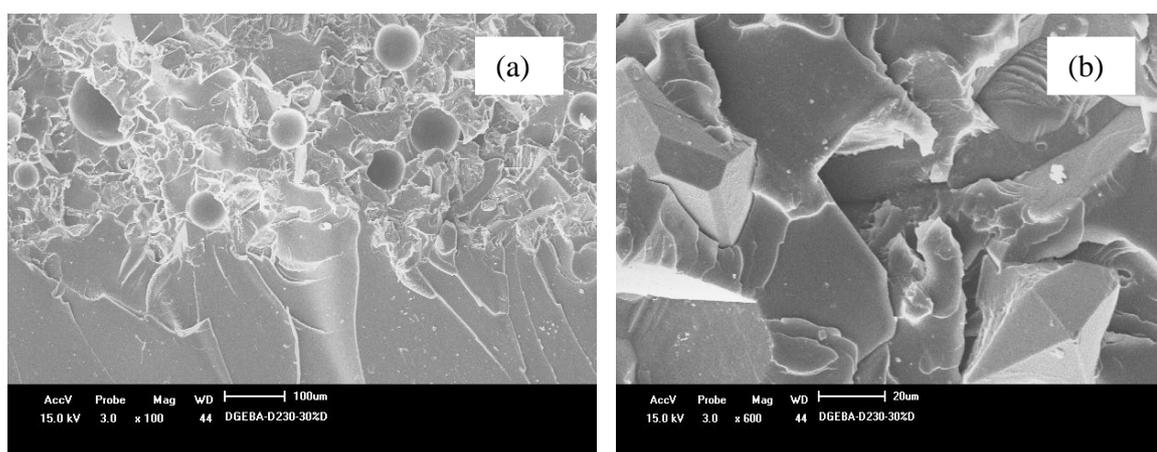


Figura 35 - MEV da fratura DGEBA/D230/40%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.

A análise da microestrutura das formulações DGEBA/D230 com as diferentes porcentagens de diamante permite justificar os resultados apresentados anteriormente relativos às propriedades mecânicas dos compósitos. O valor observado na tensão de ruptura decresce devido à presença de bolhas de ar observadas na camada de diamante.

Pode-se notar a partir das micrografias do sistema D230 a existência de uma relação entre a porcentagem de diamantes e a espessura da camada. A aglomeração das partículas de diamante compromete a interface matriz/diamante. Assim é de

esperar que se produza uma concentração de tensões e falhas prematuras e conseqüentemente uma queda no módulo (Nohales et al., 2006).

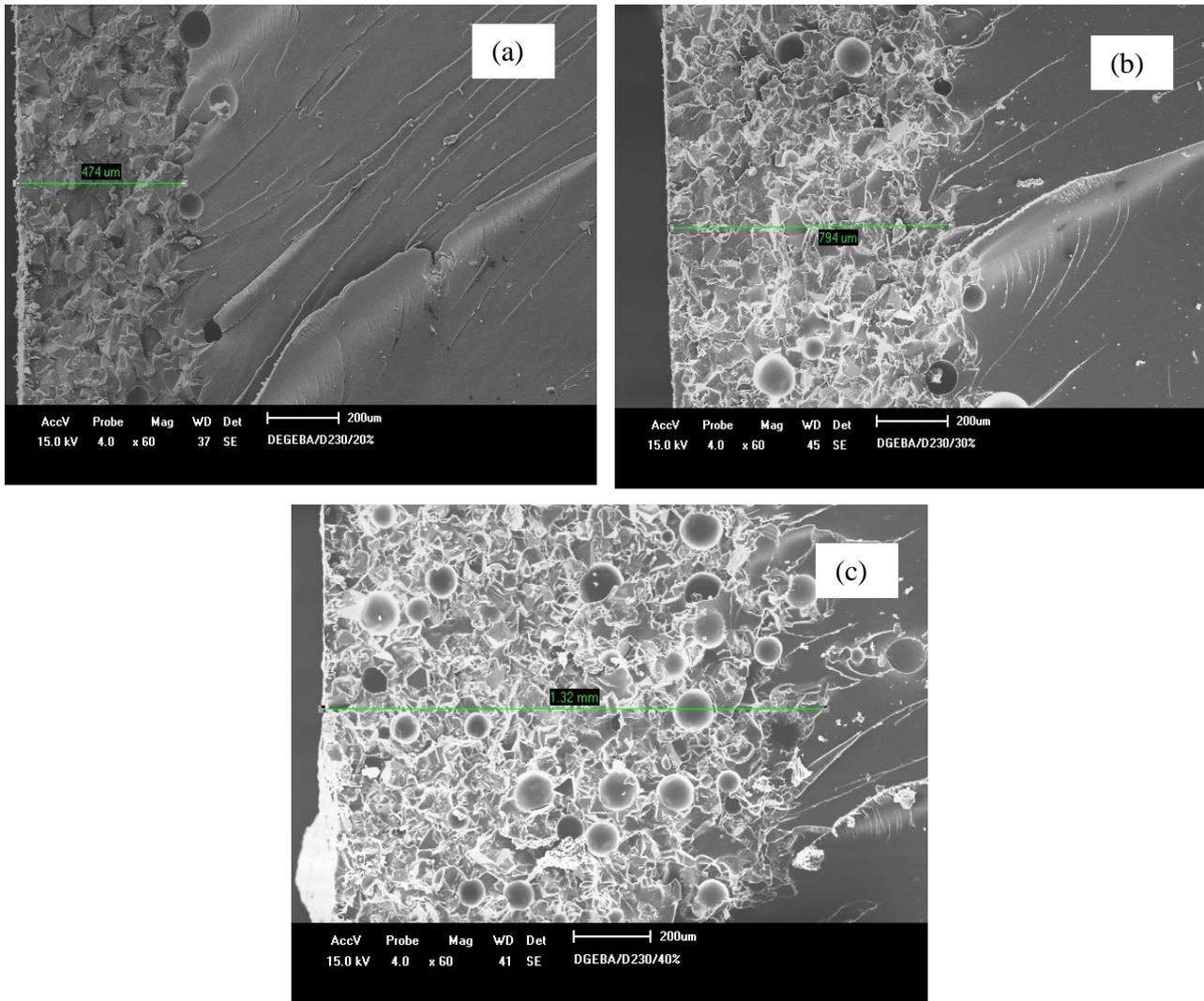


Figura 36 - MEV da fratura DGEBA/D230 com um aumento de 60x: (a) com 20% de diamante, (b) com 30% de diamante e (c) com 40% de diamante

4.2.3.2- Distribuição da carga nos compósitos com matriz DGEBA/TEPA

A análise fractográfica do sistema DGEBA/TEPA confirma as diferenças na distribuição das partículas de diamante em relação ao sistema DGEBA/D230 observados a nível macroscópico para os compósitos (Figura 23).

Na Figura 37-40 é apresentada a região de fratura dos compósitos DGEBA/TEPA. A matriz (Figura 37) apresentou uma morfologia densa e formação de camadas planas e arredondadas. Observam-se na região final de propagação, planos geométricos maiores (Figura 37, b). Isto indica o rompimento brusco do corpo de prova (menor deformação). Esta característica pode ser correlacionada com a estrutura mais frágil da matriz DGEBA/TEPA que a matriz DGEBA/D230.

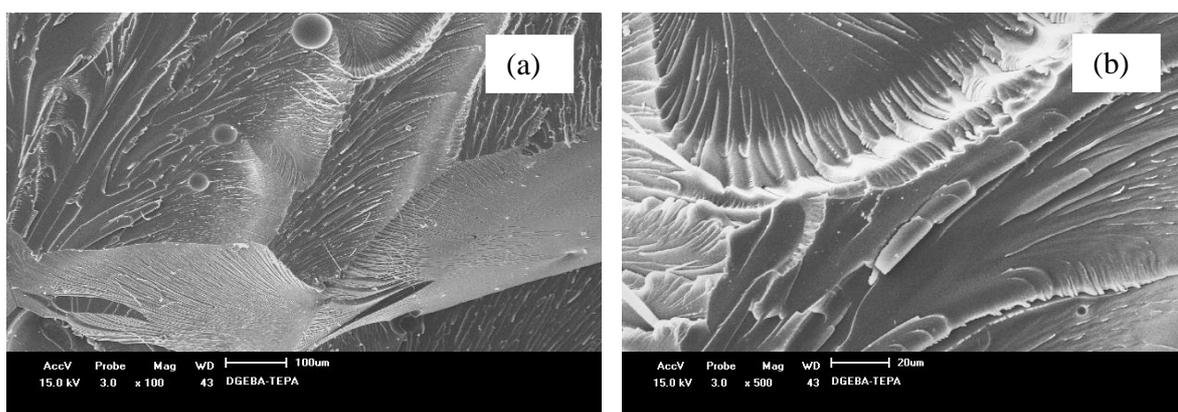


Figura 37 - MEV da fratura DGEBA/TEPA: (a) aumento de 100x e (b) 500x.

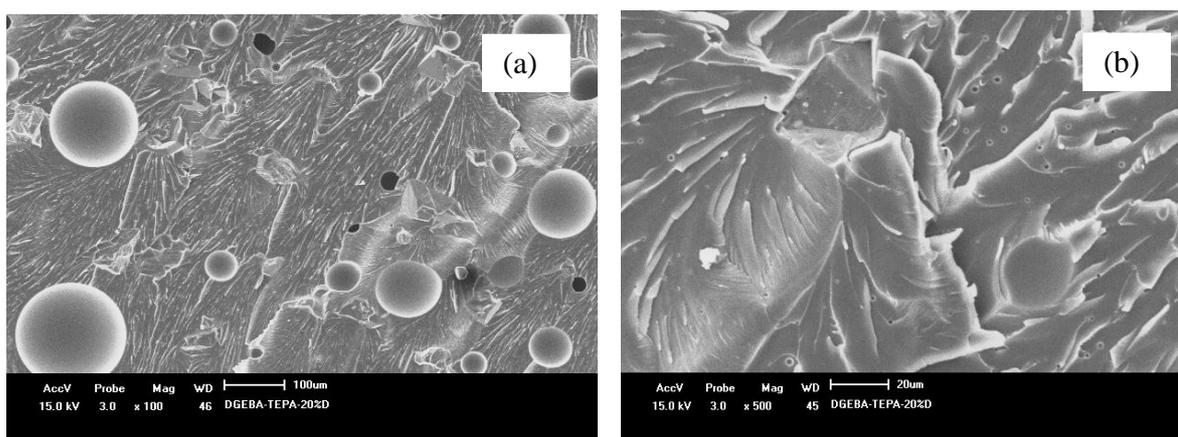


Figura 38 – MEV da fratura DGEBA/TEPA/20%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.

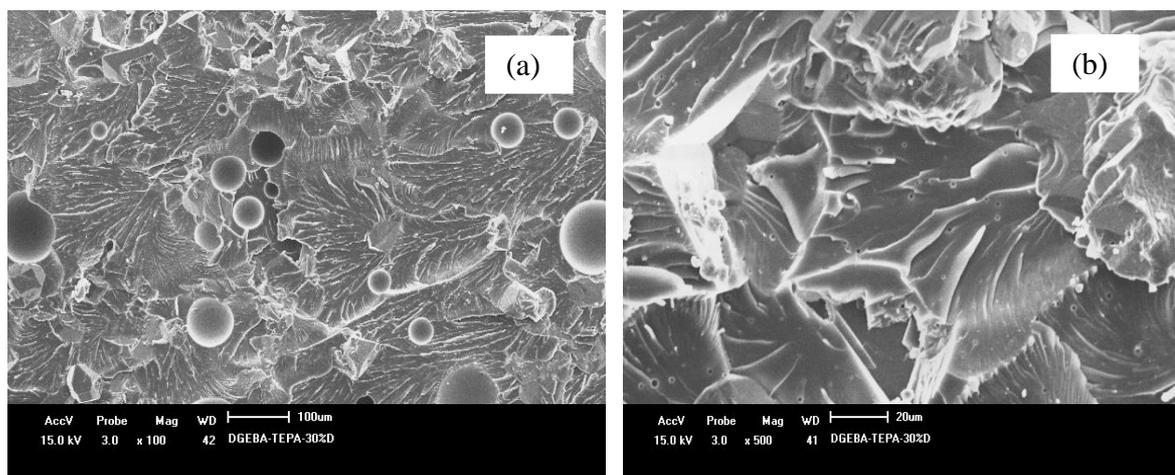


Figura 39 - MEV da fratura DGEBA/TEPA/30%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.

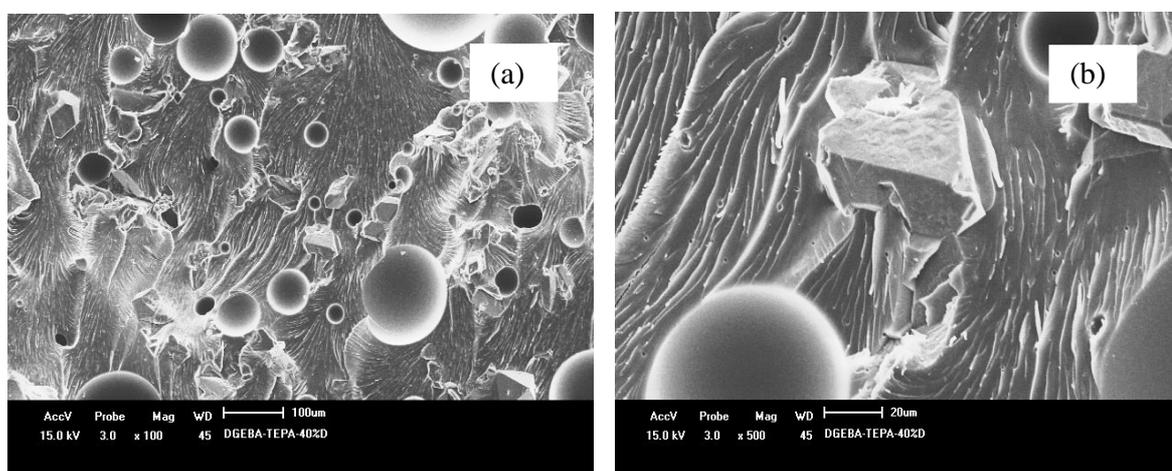


Figura 40 - MEV da fratura DGEBA/TEPA/40%D: (a) aumento de 100x e (b) 500x.

A principal característica da morfologia destes compósitos é a distribuição em todo o volume das micropartículas de diamante, o que é uma significativa diferença morfológica em relação aos compósitos DGEBA/D230. Para estes compósitos observam-se vazios deixados pelas bolhas de ar, distribuídas em todo o volume acompanhando a distribuição das partículas de diamante. Isto contribui para promover a fratura e assim uma menor resistência dos compósitos, justificando uma menor tensão de ruptura apresentada.

4.4.2.4-Estabilidade Térmica das formulações DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA com diamantes

Para realizar uma avaliação preliminar das características abrasivas dos compósitos e sua relação com a estrutura e metodologia de preparação foi estudada inicialmente a estabilidade térmica das matrizes e seus compósitos.

Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas as curvas das formulações com a matriz DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA respectivamente.

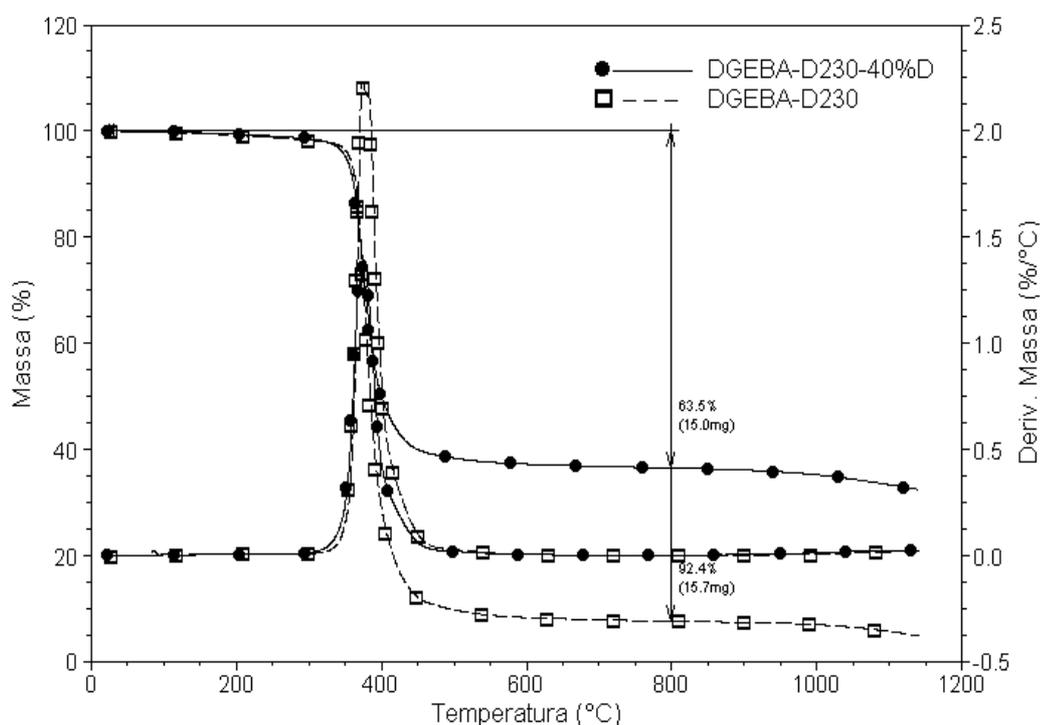


Figura 41- Curvas TGA e DTG versus temperatura para as formulações DGEBA/D230 e DGEBA/D230/40%D.

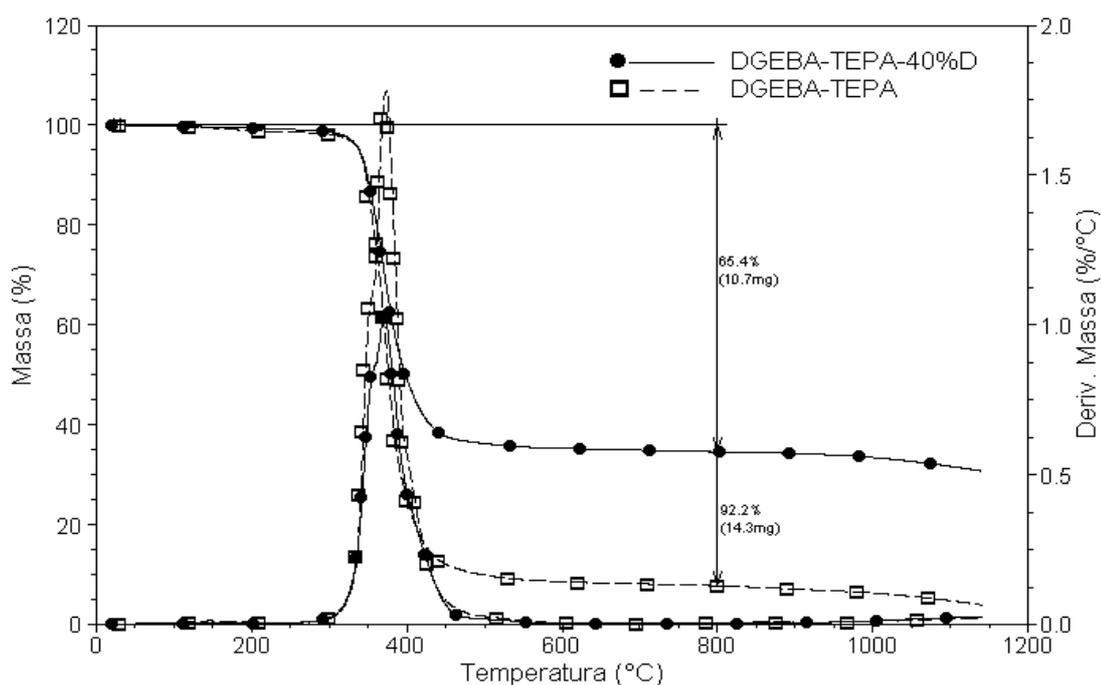


Figura 42 - Curvas TGA e DTG versus temperatura para as formulações DGEBA/TEPA e DGEBA/TEPA/40%D.

Tabela 10 - Valores TGA para a matriz e compósitos

Formulações	Onset (°C)	T _{pico} (°C)
DGEBA/D230	364,0	378
DGEBA/D230/40%D	357,1	-----
DGEBA/TEPA	348,8	373
DGEBA/TEPA/40%D	342,8	-----

A temperatura onset (T_{onset}) da matriz formulada com a amina D230 (Tabela 10) é superior (24°C) a T_{onset} da matriz formulada utilizando a amina TEPA. Por sua vez a temperatura de máxima taxa de degradação (T_p) (Tabela 10) também tem um valor maior em relação ao sistema DGEBA/TEPA. Este comportamento diferenciado na estabilidade das matrizes é consequência das diferenças estruturais introduzidas pelas aminas (Figura 21 e 22).

A temperatura onset nos compósitos resulta em um valor menor quando comparada com a T_{onset} da matriz. Comportamento mais pronunciado na matriz D230 onde existe uma camada superficial originada pela aglomeração das partículas de

diamante. A maior condutividade térmica do diamante (3140 w/m-k) em relação à matriz epóxi (na faixa de 0,19 w/m-k) fornece a propagação do calor e conseqüentemente á indução do processo da termodegradação a temperaturas inferiores.

4.4.2.5- Características abrasivas dos compósitos diamantados com a resina DGEBA

Atendendo a um dos objetivos do presente trabalho foi avaliado de forma preliminar o potencial dos compósitos epoxídicos DGEBA/TEPA e DGEBA/D230 como materiais abrasivos para rochas ornamentais.

4.4.2.5.1- Ensaio de desgaste DGEBA/aminas e DGEBA/aminas/diamantes

Os compósitos estudados utilizando as matrizes epoxídicas entrecruzadas com as aminas D230 e TEPA apresentaram propriedades mecânicas adequadas e uma boa estabilidade térmica para serem avaliados como possíveis abrasivos. As curvas da resistência ao desgaste durante á abrasão em função da quantidade de diamante para as formulações entre 0-40% nas matrizes DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA são apresentadas na Figura 43.

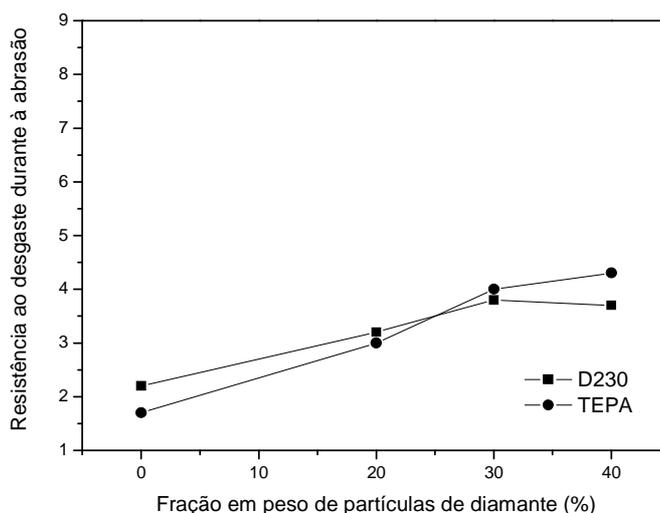


Figura 43 - Gráfico da resistência ao desgaste durante a abrasão versus a fração em peso (0-40%) de partículas de diamante presentes nas formulações DGEBA/TEPA e DGEBA/D230.

A diferença na resistência ao desgaste para as matrizes TEPA e D230 (1,7 e 2,2) é de se esperar, já que o sistema epoxídico DGEBA/D230 é caracterizado por maior dureza em relação ao sistema DGEBA/TEPA mostrados nos resultados de ensaios mecânicos anteriormente.

A incorporação de partículas de diamante aumenta a resistência ao desgaste para os dois sistemas epoxídicos estudados. Para o sistema D230 a resistência ao desgaste é praticamente constante para 20,30 e 40% de partículas, pois a superfície de abrasão praticamente tem a mesma densidade de diamantes. Nos compósitos DGEBA/TEPA a resistência ao desgaste aumenta com a carga de diamante.

4.4.2.5.2-Morfologia da superfície abrasiva dos compósitos

A superfície dos compósitos epoxídicos (Figuras 44-47) DGEBA/D230 após o ensaio de desgaste produziu uma superfície com a formação de faixas alongadas na direção do desgaste (Figura 45-47 letra a). A maioria das partículas de diamante está localizada na linha do desgaste com realces de que a partícula também sofreu a abrasão. Pode-se observar uma significativa participação das partículas de diamante no processo de abrasão (Figura 45-47 letra b).

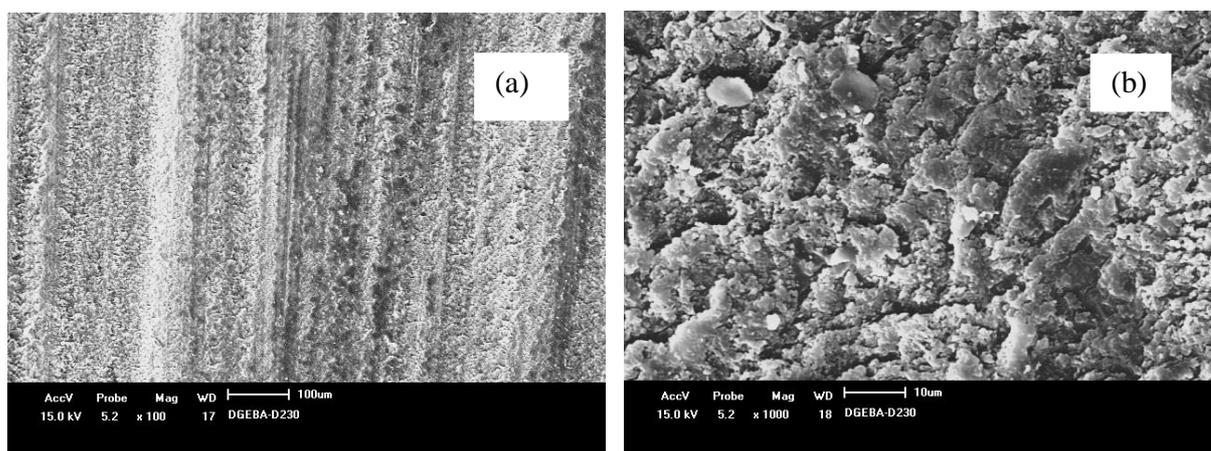


Figura 44 - MEV DGEBA/D230 após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.

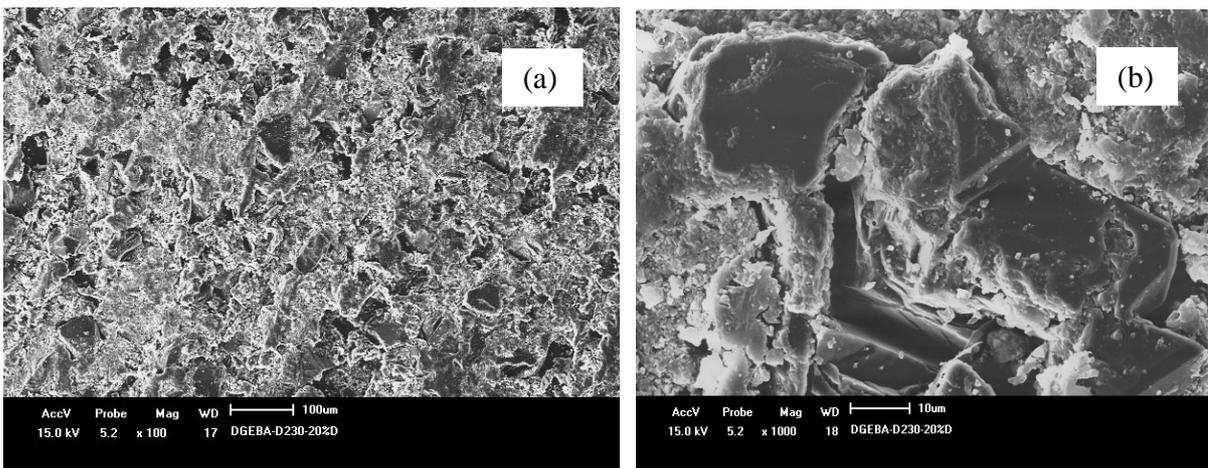


Figura 47 - MEV DGEBA/D230/20%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.

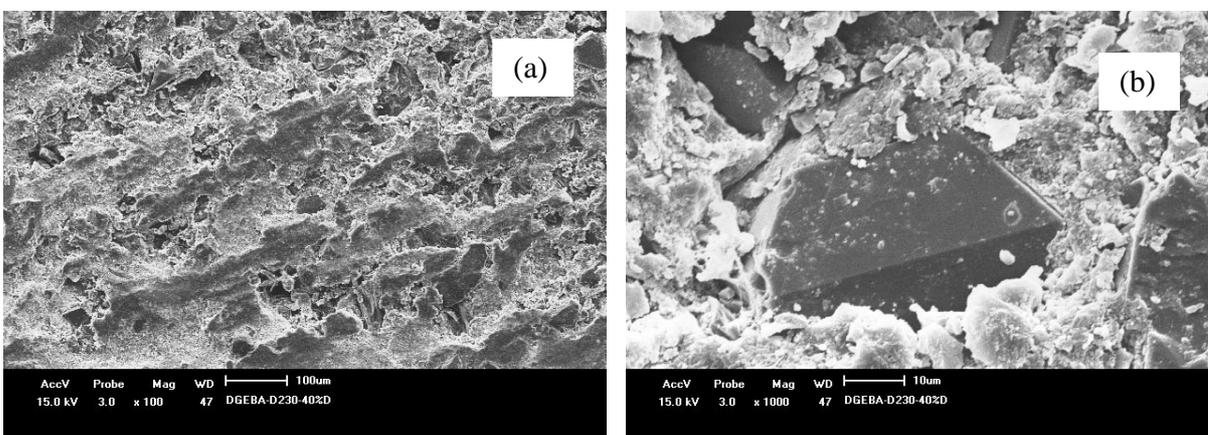


Figura 46 - MEV DGEBA/D230/30%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x

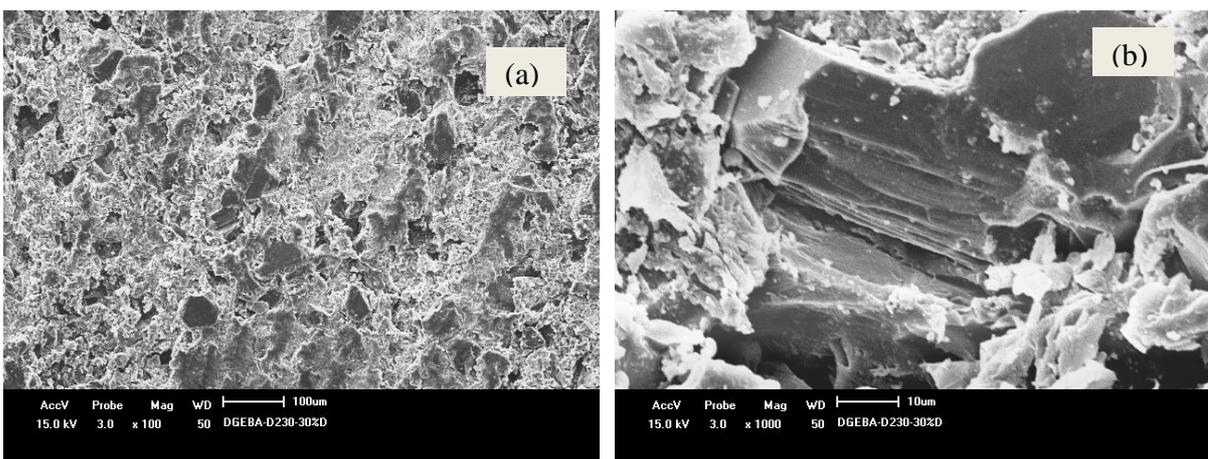


Figura 45 - MEV DGEBA/D230/40%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x

As imagens com um maior aumento mostram a existência de aglomerados e contato entre as partículas de diamante. A ausência de matriz entre estas partículas compromete a aderência dos diamantes na matriz e conseqüentemente a eficiência dos compósitos abrasivos.

As imagens da matriz e os compósitos DGEBA/TEPA após o ensaio de desgaste (Figuras 48-51) apresentam linhas de desgaste mais expressivas e superficiais quando comparadas com as formulações DGEBA/D230. Nas Figuras 49-51 evidenciam-se no processo de abrasão algumas partículas de diamante soltas originando vazios na superfície em maior proporção para os compósitos com 20 e 30% de diamantes o que corresponde com os valores de desgaste encontrados nos teste de abrasão (Figura 43).

Com um maior aumento destas imagens pode-se ressaltar a existência de partículas pouco aderidas à matriz.

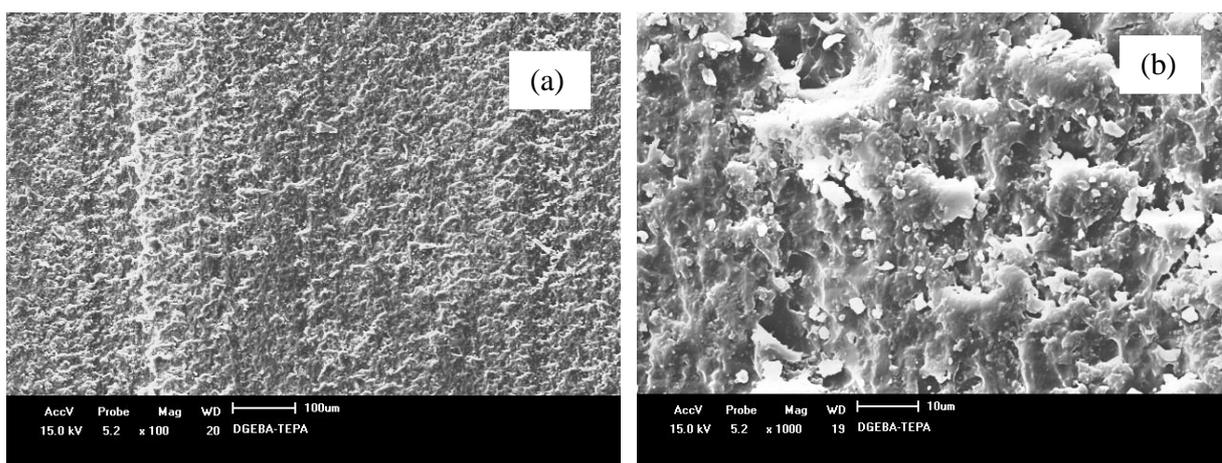


Figura 48 - MEV DGEBA/TEPA após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.

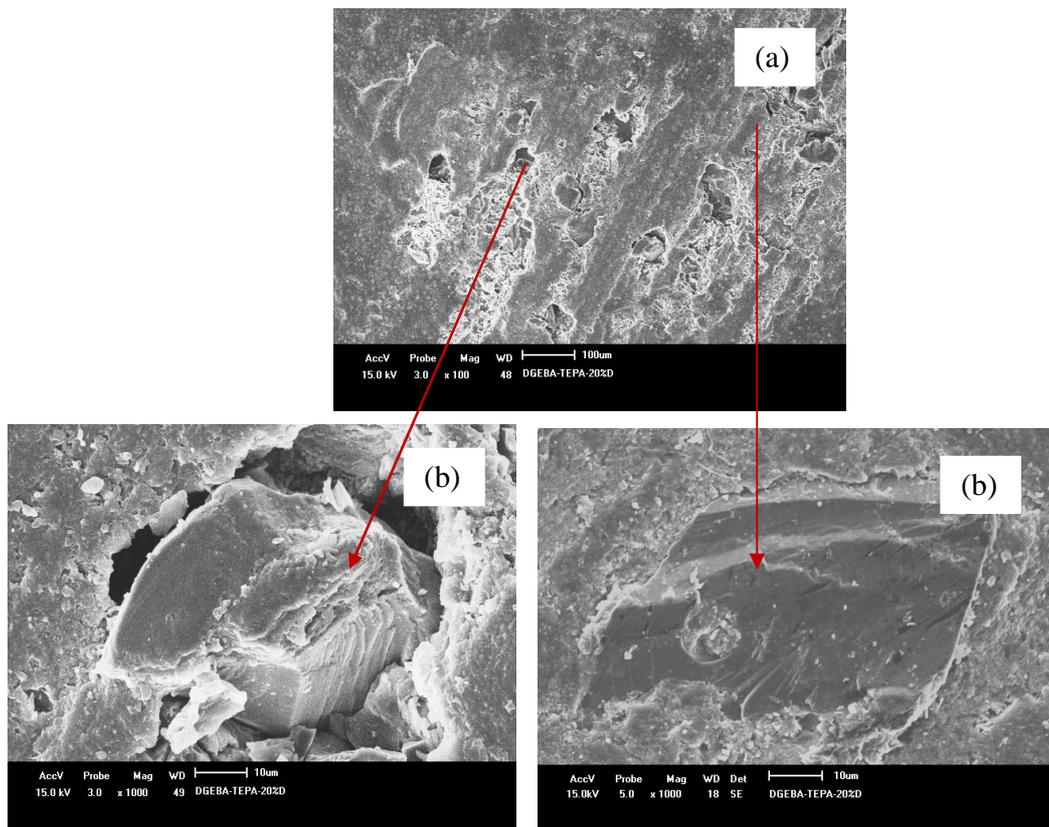


Figura 49 - MEV DGEBA/TEPA/20%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.

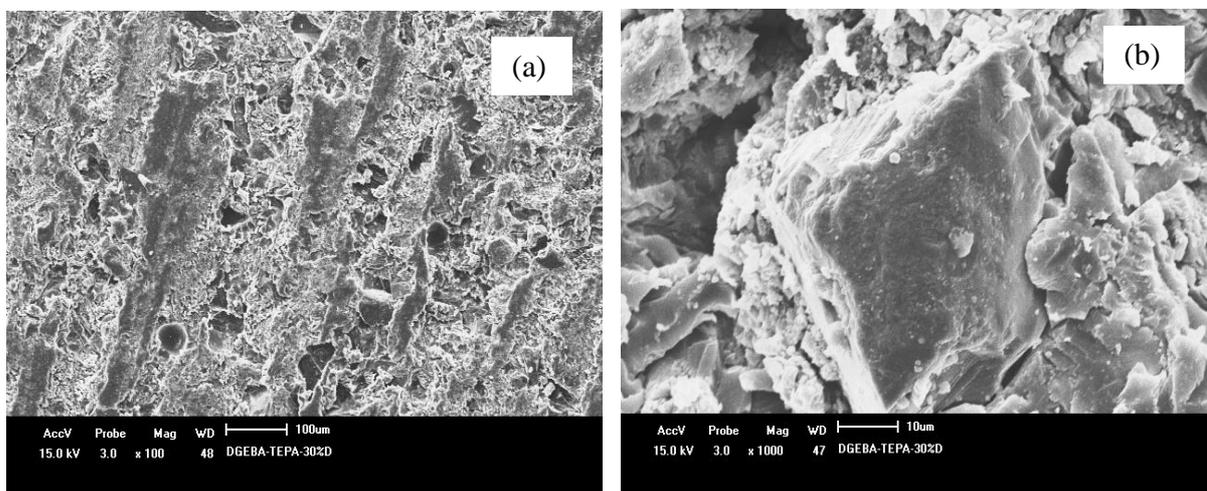


Figura 50 - MEV DGEBA/TEPA/30%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.

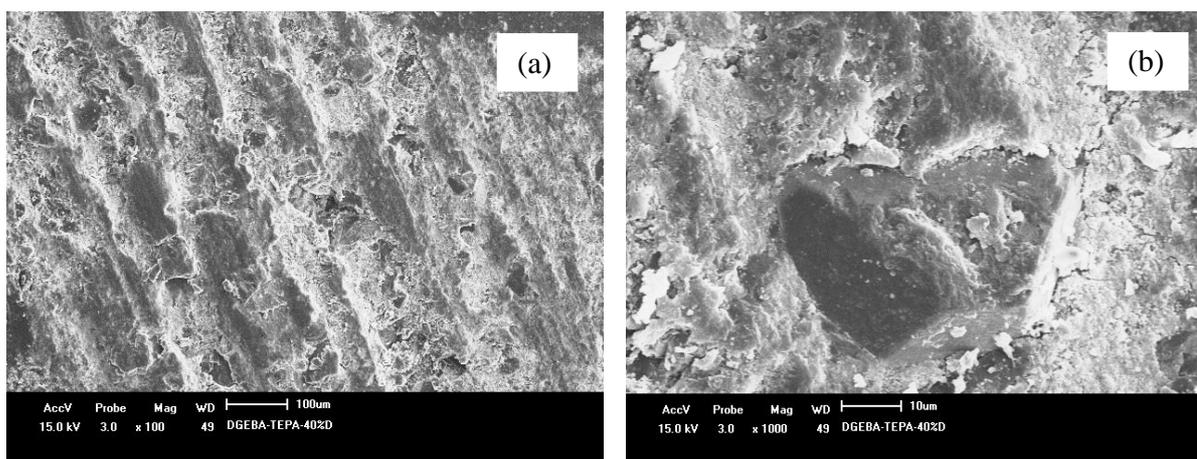


Figura 51 - MEV DGEBA/TEPA/40%D após o ensaio de desgaste: (a) 100x e (b) 1000x.

Em geral a análise das superfícies de desgaste durante a abrasão e da região de fratura permitem afirmar que a distribuição das partículas e a presença de vazios deixados pelas bolhas de ar comprometem a aderência das partículas de diamante e modulam os resultados tanto mecânicos como dos testes de abrasão, o que justifica a necessidade de outra metodologia de preparação que elimine estes vazios.

4.4.3-Efeito da metodologia de preparação dos compósitos nas propriedades mecânicas e na morfologia dos compósitos

4.4.3.1-Propriedades mecânicas dos compósitos diamantados: Metodologia 2

Após o estudo do processo de formulação dos compósitos e seu impacto nas propriedades foi estabelecida uma metodologia (2) de preparação e cura para os sistemas estudados que permitem obter melhores propriedades mecânicas e abrasivas.

Nas curvas de tensão-deformação (Figura 52) observa-se uma baixa deformação nos compósitos e a tensão de flexão diminui gradualmente com a porcentagem de partículas de diamante adicionadas à matriz. O comportamento mecânico apresentado por estes compósitos destaca as mudanças que a nova

metodologia origina nas propriedades, em particular para os compósitos com 20% e 40% de diamantes (Figura 52).

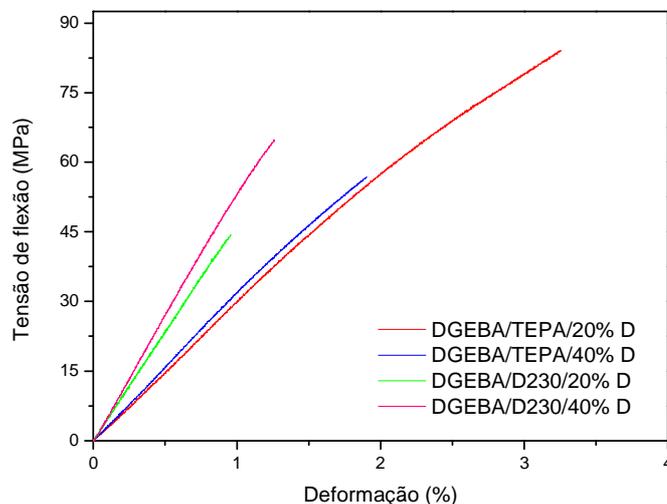


Figura 52 - Curvas tensão de flexão versus deformação para as formulações DGEBA/D230/20%D, DGEBA/D230 /40%, DGEBA/TEPA /20%D, DGEBA/TEPA /40%D.

As variações no módulo de flexão (Tabela 11) indicam que com o aumento da porcentagem de diamante houve um aumento no módulo elástico nos dois sistemas estudados, DGEBA/TEPA e DGEBA/D230. E estes valores são superiores aos determinados nos compósitos preparados na metodologia 1.

Tabela 11 - Valores do módulo de elasticidade para os sistemas formulados

Formulações epoxídicas	E (GPa)
DGEBA/TEPA/20%D	2,9
DGEBA/TEPA/40%D	3,2
DGEBA/D230/20%D	4,7
DGEBA/D230/40%D	5,3

4.4.3.2-Análise Dinâmico-mecânica dos compósitos diamantados

As curvas do módulo de armazenamento e tangente de delta com a temperatura para os compósitos DGEBA/TEPA/X%D e DGEBA/D230/X%D são apresentados na Figura 53.

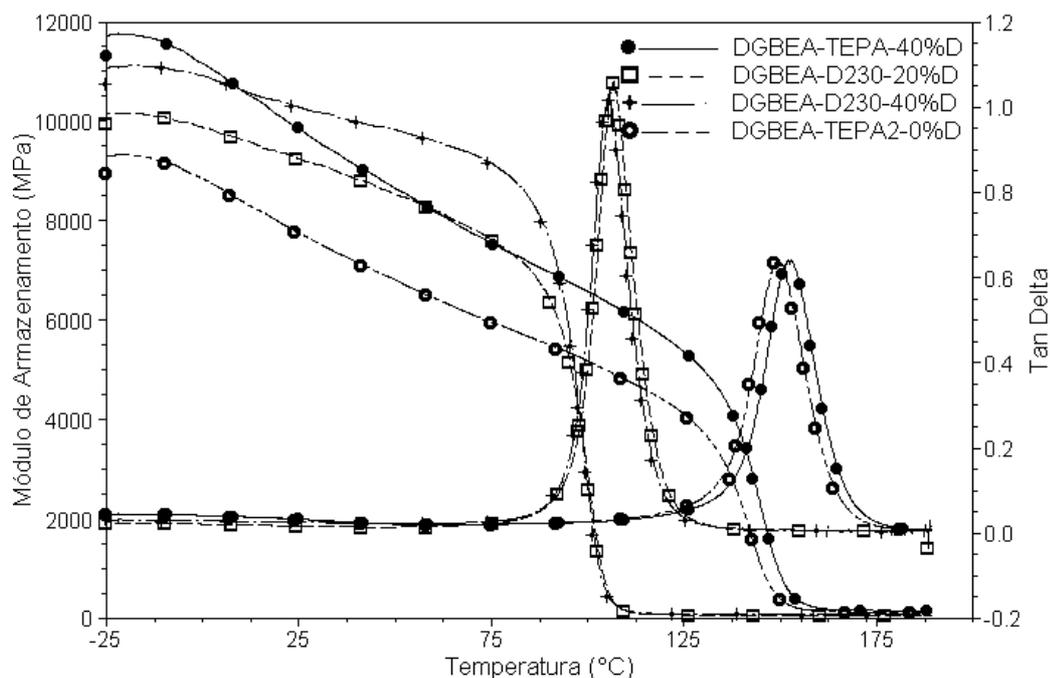


Figura 53 - Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/TEPA/20%D, DGEBA/TEPA/40%D, DGEBA/D230/20%D, DGEBA/D230/40%D

Os módulos tanto para o sistema DGEBA/D230 como para o DGEBA/TEPA a 25 °C encontram-se entre 7900 e 11000 MPa. Pode-se observar um aumento nos módulos de armazenamento com a porcentagem de partículas de diamante adicionadas no compósito, sendo este efeito mais marcado que o observado na metodologia 1.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) não apresentam mudanças significativas com a introdução de partículas de diamante para as matrizes formuladas utilizando a amina D230 (Figura 53).

4.4.3.3-Análise fractográfica dos compósitos diamantados

As figuras 54-55 mostram o aspecto geral da região de fratura dos compósitos DGEBA/D230/20%D e DGEBA/D230/40%D formulados com a metodologia 2. Nesta metodologia não se observa vazios formados pelas bolhas de ar.

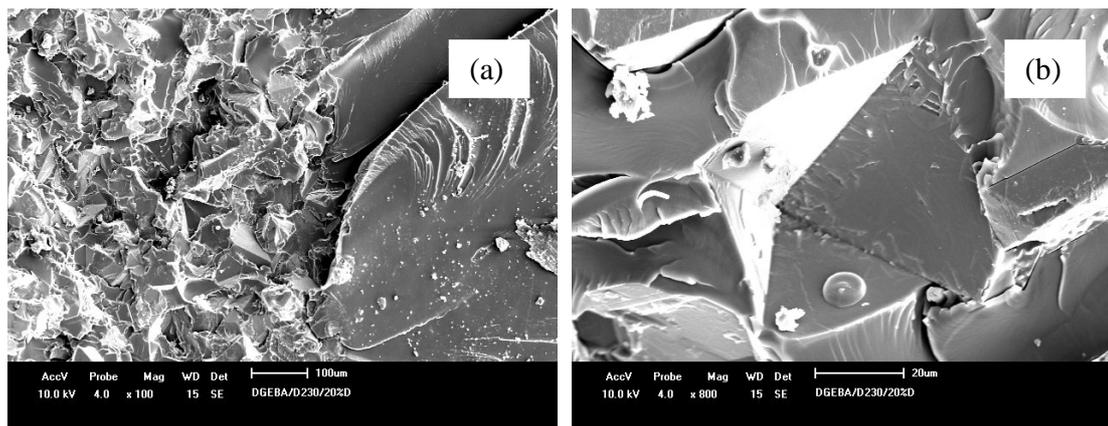


Figura 54 - MEV da região da fratura DGEBA/D230/20%D: (a) 100x e (b) 800x.

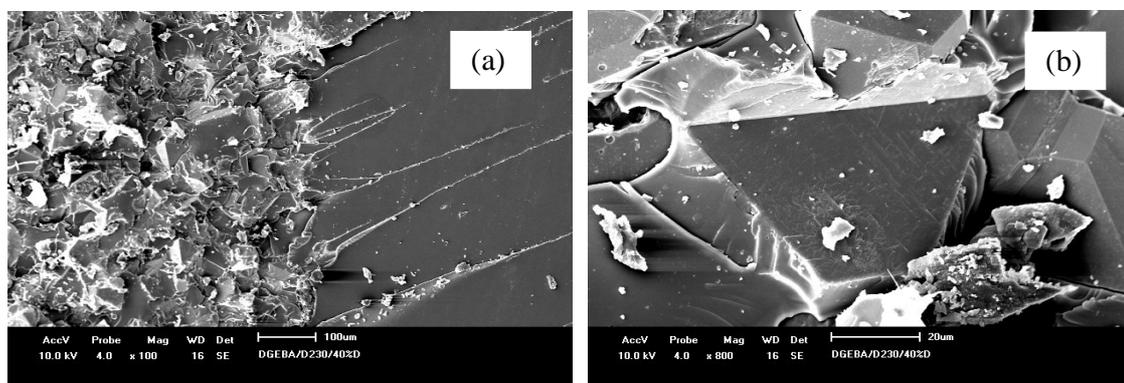


Figura 55 - MEV da região da fratura DGEBA/D230/40%D: (a) 100x e (b) 800x.

As Figura 56-57 mostram o aspecto geral da região de fratura dos compósitos DGEBA/TEPA/20%D e DGEBA/TEPA/40%D. Observa-se a distribuição das micropartículas de diamante em todo o volume sem a presença de bolhas de ar e a existência de uma aderência matriz/diamante mais eficiente da observada na metodologia 1(Figuras 38-40).

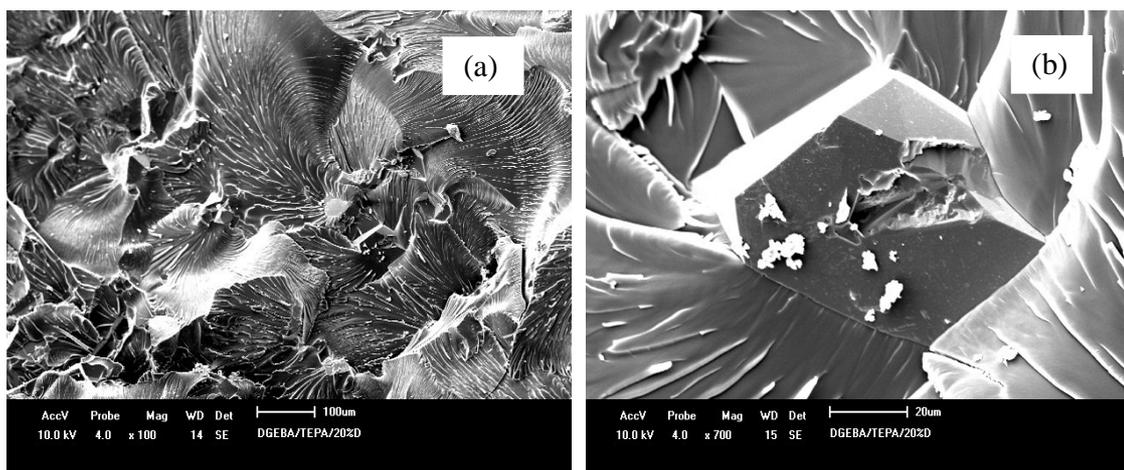


Figura 56 - MEV da região da fratura DGEBA/TEPA/20%D: (a) 100x e (b) 800x.

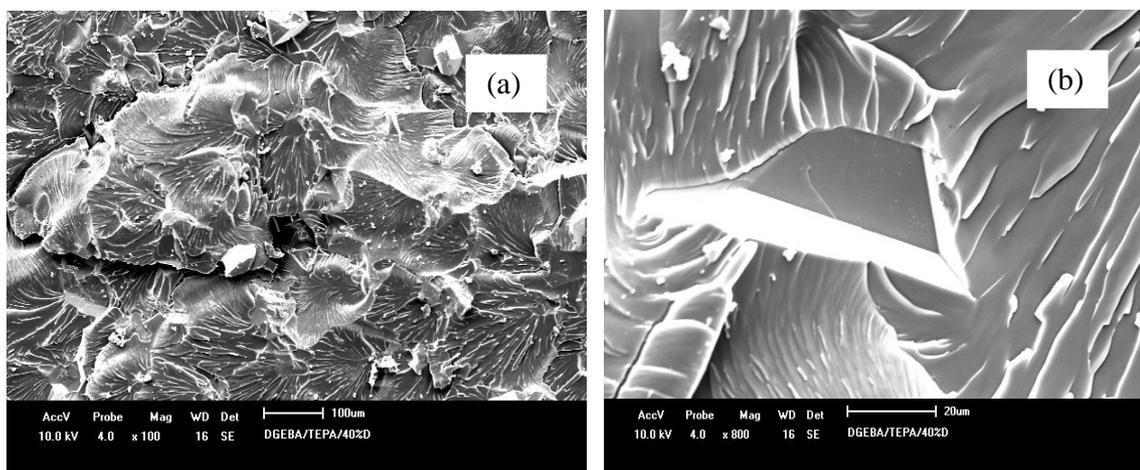


Figura 57 - MEV da região da fratura DGEBA/TEPA/40%D: (a) 100x e (b) 800x.

A análise morfológica e a aderência partícula/matriz dos compostos DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA se correlacionam com os excelentes resultados encontrados quando comparados com a metodologia 1.

4.4.3.4-Ensaio de resistência ao desgaste dos abrasivos DGEBA/aminas/diamantes

As curvas da resistência ao desgaste durante a abrasão em função da quantidade de diamante para as formulações entre 0-40% nas matrizes DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA são apresentadas na Figura 58.

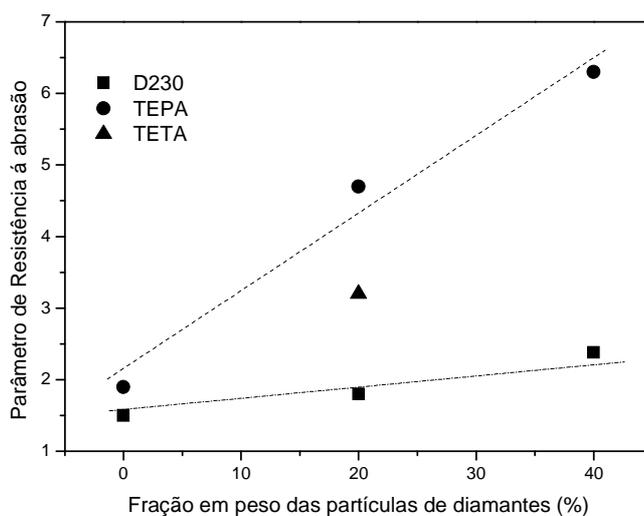


Figura 58 - Gráfico dos parâmetros de resistência à abrasão versus a fração em peso de partículas de diamante para as formulações DGEBA/TEPA (●), DGEBA/D230 (■) e DGEBA/TETA (▲).

A incorporação de partículas de diamante aumenta a resistência ao desgaste para os dois sistemas epoxídicos estudados. Valores marcadamente superiores para o sistema DGEBA/TEPA. Observa-se que para o sistema D230 a resistência ao desgaste praticamente permaneceu constante, provavelmente como consequência da distribuição das partículas de diamante na superfície.

Menezes e seus colaboradores (2007) ao estudar o comportamento de desgaste de um compósito formulado com a matriz DGEBA/TETA com diferentes porcentagens de diamantes encontrou valores na faixa de 3,2 de resistência à abrasão para 0 a 20% de diamante, inferiores ao valor encontrado (4,8) para a matriz TEPA com a metodologia 2 utilizada.

O ensaio de desgaste apresentou um incremento do poder abrasivo com o aumento da carga de diamante para todos os compósitos preparados com a metodologia 2.

4.4.4-Formulações abrasivas com matriz epoxídica

Estudos realizados, no próprio Laboratório (LAMAV/CCT/UENF) referente a compósitos com micro diamantes utilizando como matriz a resina DGEBA e diferentes aminas permitem destacar os resultados encontrados para os dois sistemas estudados.

Os módulos de armazenamento e tangente de delta com a temperatura para os compósitos contendo 30% de micro partículas de diamante utilizando as aminas TETA, TEPA e D230 em condições estequiométricas são comparados na Figura 59.

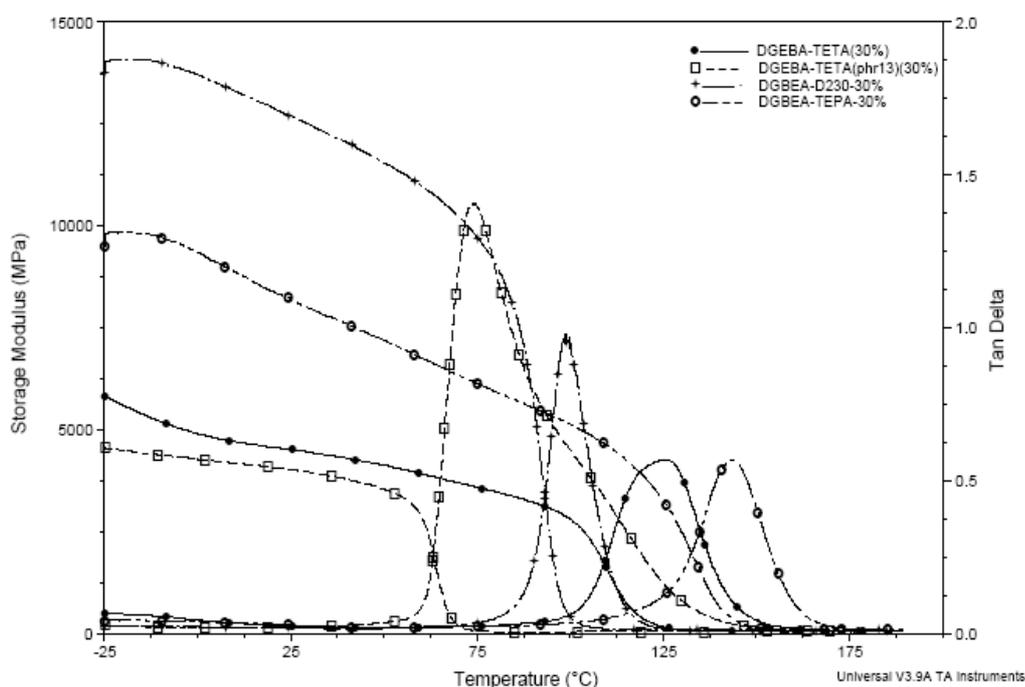


Figura 59 - Curvas do módulo de armazenamento e tangente de delta versus a temperatura para os compósitos DGEBA entrecruzadas com as aminas TETA, TETA (comercial), TEPA e D230 contendo 30% de carga (diamante).

Observa-se uma diferença significativa nos módulos de armazenamento para estes compósitos com DGEBA.

Em relação à natureza do iniciador empregado pode-se notar que existe diferença na largura dos picos dos compósitos para os sistemas formulados com a amina TETA e o endurecedor comercial (constituído pela mistura de diferentes aminas

sendo o constituinte principal a amina TETA). Esta diferença na definição da largura do pico da amina comercial (TETA/phr 13) em relação à amina pura TETA está associada à heterogeneidade de mistura de aminas como endurecedor (comercial) na formulação deste compósito.

Por titulação potenciométrica foi comprovada a diferença entre o endurecedor comercial e a amina TETA pura. O valor do peso equivalente amina TETA é aproximadamente 24,37 g. eq⁻¹ (Dow chemical) e os resultados encontrados por titulação para o endurecedor comercial TETA foi de 37,85 g.eq⁻¹, equivalente a 17 phr. Isto explica que, utilizando phr13, a matriz entrecruzada atinge uma menor quantidade que o correspondente ao ponto de equivalência, o que justifica a menor Tg encontrada (Figura 59).

Por outro lado, considerando a análise realizada para amina TETA (Figura 59), o impacto da estrutura da amina nas propriedades mecânicas apresenta uma Tg entre a apresentada pela TEPA e a amina D230. Sua funcionalidade e estrutura dos segmentos de cadeia entre os pontos de entrecruzamentos são observados e comprovados no espectro dinâmico-mecânico.

5 – CONCLUSÕES

- Os pesos equivalentes de hidrogênio amina das aminas TEPA e D230, determinados por titulação potenciométrica apresentaram valores (32,2 g/eq e 59,9 g/eq respectivamente) comparáveis com os reportados na literatura.
- Os módulos de armazenamento determinados a 25 °C para as matrizes epoxídicas DGEBA/D230 e DGEBA/TEPA foram 8306 MPa e 7899 MPa respectivamente superiores aos reportados para amina TETA (5900 MPa), sendo estes sistemas preparados nas mesmas condições estequiométrica e de formulação.
- O módulo de elasticidade da matriz epoxídica DGEBA/D230 apresentou um valor (3,3 Gpa) superior ao da matriz DGEBA/TEPA (2,6 Gpa) e acompanha o mesmo comportamento observado nos módulos de armazenamento destas matrizes. Ambas as matrizes epoxídicas apresentaram em seus módulos valores superiores a outras matrizes formuladas utilizando a resina DGEBA e aminas alifáticas.
- As propriedades mecânicas (módulo de armazenamento e elasticidade) das matrizes destacam o impacto das diferenças estruturais introduzidas na rede pela estrutura e funcionalidade das aminas utilizadas como agentes de entrecruzamento.
- Os compósitos formulados com a amina D230 não apresentam diferenças marcadas em suas propriedades mecânicas em relação à porcentagem de diamante como consequência da morfologia apresentada, onde os diamantes formam uma casca na superfície dos compósitos.
- Os compósitos formulados com a amina TEPA apresentam diferenças discretas nos módulos (propriedades mecânicas) em relação à porcentagem de diamante, sendo, mas marcado nas variações registradas para a resistência ao desgaste.
- O estudo da metodologia de preparação dos compósitos mostrou o impacto do procedimento seguido para incorporação dos diamantes na morfologia dos compósitos, principalmente pela presença de vazios deixados por bolhas de ar originadas na formulação as quais comprometem a interface matriz/partícula e em geral as propriedades mecânicas dos compósitos.

- O tratamento térmico referente à cura, assim como a pós cura dos compósitos apresentaram uma marcada influência nas propriedades mecânicas e abrasivas dos compósitos formulados. Assim foi estabelecida a temperatura e o tempo necessários para as propriedades adequadas dos compósitos como formulação abrasiva.
- Os compósitos formulados tanto utilizando tanto a matriz DGEBA/D230 como DGEBA/TEPA apresentam suficiente estabilidade térmica (T_{0ns} et ~ 350 °C) para serem utilizados como materiais abrasivos.
- O aumento na porcentagem de partículas de diamante (45 á 115 μm) aumenta marcadamente a resistência ao desgaste quando utilizada como matriz o sistema epoxídico DGEBA/TEPA.
- Os compósitos formulados com a matriz DGEBA/D230 não mostraram variações significativas na resistência ao desgaste com o aumento da porcentagem de partículas de diamante incorporadas na formulação como conseqüência da acumulação das partículas na superfície.
- Para os sistemas epoxídicos estudados, o sistema DGEBA/TEPA apresenta a morfologia mais apropriada e melhores propriedades abrasivas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aigueira, R.B., Filgueira, M. *Mecanismo e resistência á abrasão de compósitos á base de poliéster-Sic para uso em coroas de polimento de rochas ornamentais*. Matéria, 2006, vol.16.

Abenojar, J., Veslasco, F., Martínez, M.A. *Influencia del post-curado en las propiedades mecánicas de una resina epóxi reforzada com SiC: Estudio Estadístico*. Iberoamericana de polímeros, 2009, vol.10, 167-179p.

American Society for Testing and Materials. 2003. Flexural Properties of Unreinforced and Plastics and Electrical Insulating Materials: ASTM D 790-03.

American Society for Testing and Materials. 2003. Standard Test Methods for Epoxy Content of Epoxy Resins : ASTM D 1652-97.

Ashby, M.F. *Materials Selection in Mechanical Design*, Pergamon Press. Oxford, U.K., 1992.

Ashby, M.F., Jones, D.R.H. *Engenharia de materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.371 p.

Basavarajappa, S., Ellangovan, S., Arun, K.V. *Studies on dry sliding wear behaviour of graphite filled glass-epoxy composites*. Materials and desing, 2009, vol.30, 2670-2675.

Bacon, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S., Barone, J.S. *Química analítica quantitativa elementar*, 2004, Editora Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 3 ed, 308 p.

Becker, O., Varley, R., Simon, G. *Morphology, thermal relaxations and mechanical properties od layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins*. Polymer, 2002, vol.43, 4365-4373p.

Brennan, A.B., Miller, T.M., Arnold, J.J., Huang, K.V., Gephart, N.L., Markewicz, W.D. *Thermomechanical Properties of a Toughened Epoxy for Impregnating Superconducting Magnets*. Cryogenics, 1995, vol.35, n.11, 783-785.

Burton, B., Alexander, D., Klein, H., Vasquez, A.G, Pekarik, A., Henkee, C. *Huntsman. Epoxy formulations using Jeffamine® polyetheramines*, 2005.

C. May, *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, Marcel Dekker Inc., 1973.

Cai, H., Li, P., Sui, G., Yu, Y., LI, G., Yang, X., Ryu, S. *Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC*. *Thermochimica Acta*, 2008, vol.473, 101–105 p.

Callister, W.D. *Materials Science and Engineering- an introduction*. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, 1997. 852 p.

Cassu, S.N., Felisberti, M.I. *Comportamento Dinâmico-mecânico e Relaxações em polímeros e Blendas poliméricas*. *Química nova*, 2005, vol.28, n.2, 255-263 p.

Chemical Resistance Guide for Protective Coatings, Technical Bulletin SC:2298-95, Shell Chemical Company, 1995.

Chen, C.H., Jian, J.Y., Yen, F.S. *Preparation and characterization of epoxy/aluminum oxide nanocomposites*. *Composites: Part A*, 2009, vol.40, 463-468p.

d'Almeida, J.R.M., Monteiro, S.N. *Correlação Entre a Tenacidade à Fratura e a Estrutura Macromolecular de um Sistema Epóxi*. *2º Seminário de Mecânica da Fratura*, São José dos Campos-SP, 1996, 271-279 p.

De Oliveira, O.C., Matos, M.R., De Oliveira, L.J., Bobrovitchii, G.S., Aigueira, R.B., Filgueira, M. *Processamento e desgaste abrasivo de Compósitos á base de epóxi-sílica para uso em coroas de polimento de rochas ornamentais*. *Matéria*, 2008, vol.13.

Dow Chemical. U.S. Pat.4,594,291,1986.

Dow Tetraethylenepentamine (TEPA) Technical Data Sheet, The Dow Chemical Company, 108-01354-1104 AMS, 2006.

Gall, R.J., Greenspan, F.P. *Ind.Eng.Chem.*, vol 47,1995, 147 p.

Garcia, F.G., Matusalém, F., Leyva, M.E., Queiroz, A.A.A. Determinação da massa equivalente de hidrogênio amina em endurecedores do tipo amina alifática por titulação potenciométrica. *18º CBECIMAT-Congresso Brasileiro de Engenharia e ciências dos Materiais*.Porto de Galinhas, PE, Brasil,2008.

Garcia, F.G., Miguez, E., Soares, B.G. *Caracterização do sistema Éter Diglicídico do Bisfenol A/Poliaminas Alifáticas*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2005, vol.15, nº 4, 261-267.

Garcia, F.G., Silva,P.M., Soares, B.G., Briones, J.R. *Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners*. *Polymer Testing*, 2007, vol.26, 95-101 p.

Gersifi, K.El., Orvoen, N.D., Durand, G., Tersac, G. *Glycolysis of epoxide-amine hardened networks. Diglycidylether/aliphatic amines model networks*. *Polymer*, 2003, vol.44, 3795-3801.

González, F.G., Soares, B.G., Pita, V.J.R.R., Sánchez, R., Rieumont, J. *Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines*. *Applied Polymer Science*, 2007, vol.106,2047-2055.

Goodman, S.H. *Handbook of Thermoset Plastics*, Noyes, 1986, p 133–182.

Goyanes, S.N., Marconi, J.D., Konig, P.G., Martin, M.D., Mondragon, I. *Dynamical properties of epoxy composites filled with quartz powder*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, Vol.310, 374–377p.

Hameed, N., Sreekumar, P.A., Francis, B., Yang, W., Thomas, S. *Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites*. Composites: Part A, 2007, Vol.38, 2422–2432p.

Harper, C. *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, McGraw-Hill, New York, 1996.

Heux, L., Halary, J. L., Lauprêtre, F., Monnerie, L. Dynamic mechanical and C^{13} investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. *Polymer*, 1996, Vol. 38, 1767-1778P.

Jain, P., Choudhary, V., Varma, I.K. *Effect of structure on thermal behaviour of epoxy resins*. European Polymer, 2003, vol.39, 181-187.

Kinloch, A.J., Maxwell, D.L., Young, R.J. *The fracture of hybrid-particulate composites*. J.Mater Sci, 1985, vol.20, 4169-84.

Kornmann, X., Lindberg, H., Berglund, L.A. *Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure*. *Polymer*, 2001, vol.42, 4493-4499p.

Kwon, S.C., Adachi, T., Araki, W., Yamaji, A. *Thermo-viscoelastic properties of silica particulate-reinforced epoxy composites: considered in terms of the particle packing model*. Acta Mater, 2006, vol.54, 3369-3374p.

Lee, G.Y., Dharan, C.K.H., Ritchie, R.O. *A physically-based abrasive wear model for composite materials*. Wear, 2002, vol.252, 322–331p.

Lee, H., Neville, K. *Handbook of Epoxy Resins*. McGraw-Hill. New York, 1967.

Liu, X., Wu, Q. *PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation*. *Polymer*, 2001, vol.42, 10013-10019p.

May, C.A., Tanaka, Y. *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*. Marcel Dekker, 1987.

McGrath, L.M., Parnas, R.S., King, S.H., Schroeder, J.L., Fischer, D.A., Lenhart, J.L. *Investigation of the thermal, mechanical, and fracture properties of alumina epoxy composites*. Polymer, 2008, Vol. 49, 999-1014p.

Menezes, G.W., Duarte, F.P.L., Monteiro, S.N., Bobrovnitchii, G.S., Skury, A.L.D. *Resistência á abrasão de compósitos diamantados com matrix epoxídica modificada*. 62º Congresso Anual da ABM. Vitória, ES, Brasil, 2007.

Menezes, G.W., Monteiro, S.N., Rodríguez, R.J.S., Bobrovinichii, G.S., Lopes, F.P.D., d'Almeida, J.R.M. *Análise térmica de Compósitos Diamantados com matriz epóxi DGEBA/TETA Modificada*. 61º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2006.

Monteiro, S.N., Menezes, G.W., Rodriguez, R.J.S., Bobrovnitchii, G.S., Skury, L.D. *Technical Characteristics of Diamond Reinforced Epoxy Composites*. Matéria, 2005, vol.10, n.4, 564-570 p.

Monteiro, S.N., Menezes, G.W., Skury, A.L.D., Lopes, F.P.D., Rodríguez, J.S., Bobrovnitchii. *Propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos com partículas de diamante dispersas em matriz epoxídica modificada na razão resina/endurecedor*. Matéria, 2006, vol.11, n.4, 385-394 p.

Neto, F.L., Pardini, L.C. *Compósitos Estruturais*. 1. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.313 p.

Nograro, F.F.D., Ponte, R.L., Monragon, I. *Dynamic and mechanical properties of dgeba/poly(propylene oxide) amine based epoxy resins as a function of stoichiometry*. Eur. Polymer. Journal, 1995, Vol. 32, 251-266p.

Nograro, F.F.D., Ponte, R.L., Monragon, I. *Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/mPDA mixed curing agents*. Polymer, 1996, vol.37, nº9, 1589-1600 p.

Nohales, A., Solar, L., Porcar, I., Vallo, C.I., Gómez, C.M. *Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents*. European Polymer Journal, 2006, vol. 42, 3093–3101p.

Omrani, A., Rostami, A.A. *Understanding the effect of nano- Al_2O_3 addition upon the properties of epoxy-based hybrid composites*. Materials Science and Engineering A, 2009. Article in press.

Othmen, K. *Composite material to detergency*. Encyclopedia of Chemical Technology, 4 ed, 1993. New York: Wiley.

Ozturk, A.; Kaynak, C.; Tincer, T. *Effect of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin*. European Polymer Journal, 2001, v. 37, 2353-2363.

Pires, G., Pereira, D.C., Dias Filho, N.L., Vecchia, G.D. *Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/ Resina Epóxi Dgeba/ Dietilenotriamina*. Revista Matéria, 2005, v. 10. 317 – 330.

Pittman, C.U., He, G.R., Wu, B., Gardner, S.D. *Titration of Tetraethylenepentamine (TEPA) and Its Phenyl Isocyanate Reaction Products: A Model Correction Factor for Determination of Tepa Grafted To Carbon Surfaces*. Carbon, 1997, vol.35, nº 3, 333-340.

Qi, B., Zhang, Q.X., Bannister, M., Mai, Y.W. *Investigation of mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives*. Composite Structures, 2006, vol.75, 514-519p.

Ray Publishing High Performance Composites Source, 2001, www.hpcomposites.com em 28/05/08.

Riegel, I.Z., Freitas, L.L., Samios, D. *Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA)*. Polímeros: Ciência e tecnologia, 1999.

Roşu, D., Caşcavel, C.N., Mustaţa, F., Ciobanu, C. *Cure Kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data*. *Thermochimica Acta*, 2002, vol.383. 119-127.

Saito, T., Cost, A. *Effective P/M Titanium Matrix Composite for Automobile Use*, *Adv. Mater*, 1995, vol.2, 121-144 p.

Santos, A.F. *Avaliação do comportamento mecânico de um adesivo estrutural epóxi utilizado na indústria automobilística*. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais) –São Paulo- SP, Universidade de São Paulo- USP, 2005. 146p.

Serafim, C.L., Capudi, E., Gondak, M.O., Araújo, M.S. *Desenvolvimento de compósito de epóxi e pó de alumínio para usinagem*. *17º CBECIMAT-Congresso Brasileiro de Engenharia e ciências dos Materiais*. Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

Spanoudakis, J., Young, R.J. *Crack propagation in a glass particle-filled epoxy-resin.1. Effect of particle-volume fraction and size*. *Journal Materials Science*, 1984, vol.19, 473-486.

Sumita, M., Shizuma, T., Miyasaka, K., Ishikawa, K. *Effect of reducible properties of temperature, rate of strain, and filler content on the tensile yield stress of nylon 6 composites filled with ultrafine particles*. *Journal Macromolecules*, 1983, vol.22, 601-618.

UNIFEI- Titulação Potenciométrica realizada na Universidade Federal de Itajubá pelo professor Filiberto González Garcia, 2008.

Van Hartingsveldt, E.A.A., Van Aartsen, J.J. *Strain-rate dependence of interfacial adhesion in particle-reinforced polymers*. *Polymer*, 1991, vol.32, 1482-7.

Yang, G., Fu, S.Y., Yang, J.P. *Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines*. *Polymer*, 2007, vol.48, 302-310p.

Yasmin, A., Daniel, I.M. *Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites*. Polymer, 2004, vol.45, 8211-8219 p.

Yong-gu, W., Galy, J., Gérard, J.F., Pascault, J.P. *Internal antiplasticization in copolymer and terpolymer networks based on diepoxides, diamines and monoamines*. Polymer, 1990, vol. 31, 1787–1792p.

Yun, S.F., Feng, X.Q., Lauke, B., Maid, Y.W. *Effects of particles size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites*. Composites:Parte B, 2008, vol.39, 933-961p.

Zahir, S.A. Epoxy Resins. In: MAY, C.A, Engineered Materials Handbook. Composites. Technical Chairman. 1980, p.66-76.

Zhu, Z.K., Yang, Y., Yin, J., Qi, Z.N. *Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol-gel process*. Journal Applied Science, 1999, vol.73, 2977-84.

Zweben, C. Composite Materials and Mechanical Design, Mechanical Engineer's Handbook, 2 ed. New York, 1998.

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](#)