

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
NUCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS

Dissertação de Mestrado

**Influência do  $\text{SiO}_2$  nas propriedades mecânicas da  
DGEBA**

Zurel Siqueira Costa

São Cristóvão – SE

2009

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

Zurel Siqueira Costa

# **Influência do SiO<sub>2</sub> nas propriedades mecânicas da DGEBA**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do grau de Mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais pela Universidade  
Federal de Sergipe, sob a orientação do Prof. Dr.  
Marcelo Andrade Macedo.

Universidade Federal de Sergipe  
Campus Universitário “Prof. José Aloísio de Campos”

Novembro de 2009

*“Difícilmente será necessário salientar como será muito mais gratificante uma transição quântica como uma troca de energia de um modo de vibração para outro, do que encará-la como um salto de elétrons” “Schroedinger”.*

*A minha mãe, esposa e filhos,  
dedico este trabalho.*

## ***AGRADECIMENTOS***

A Deus por capacitar o homem com raciocínio para obter todas as conquistas que ele desejar.

A minha família pelo carinho, incentivo e apoio.

Ao professor Marcelo pela orientação e apoio que tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos professores do departamento de física e química, principalmente a Fred, Divanizia e Ledjane. A Jackson Guedes da UFPB pela atenção e pelas medidas de MEV. A Paulo Araújo da UNIT por ter facilitado para as medidas de microdureza.

Aos funcionários Gigi, Marcio e Claudinha pela atenção.

A colega Paula pelas medidas de AFM.

Aos colegas, Marcelio, Marcus, Cássio e todos que participaram destes anos de convivência.

Aos colegas das Petrobras que facilitaram com os horários em que estava estudando.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE TABELAS .....	viii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES SiO <sub>2</sub> /DGEBA .....	2
2.1 Estrutura e Propriedades do SiO <sub>2</sub> .....	2
2.2 Estrutura e Propriedades do DGEBA.....	7
3 CARGA EM POLÍMEROS .....	10
4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	20
4.1 Processo de Obtenção da Amostras .....	20
4.2 Técnicas Experimentais .....	21
4.2.1 Microscopia Óptica .....	21
4.2.2 Difractometria de Raios X .....	22
4.2.3 Microscopia de Força Atômica .....	23
4.2.4 Microscopia Eletônica de Varredura .....	24
4.2.5 Análise de Microdureza .....	25
5 RESULTADOS E DISCURSÕES .....	26
5.1 Processo de Obtenção da Amostras .....	26
5.2 Tratamento Térmico.....	26
5.3 Microscopia Óptica .....	29
5.4 Difractometria de Raios X .....	35
5.5 Microscopia de Força Atômica .....	36
5.6 Microscopia Eletônica de Varredura .....	37
5.7 Análise de Microdureza .....	38
6 CONCLUSÃO .....	57
Apêndice A .....	58
A.1 Polímeros.....	58
A.1.1 Força Intermoleculares nos Polímeros .....	58
A.1.2 As Propriedades Físico-Químicas dos Polímeros .....	59
A.1.3 Classificação dos Polímeros .....	59
A.1.3.1 Polímeros Sintético ( Polietileno).....	59
A.1.3.2 Policloreto de vinila (PVC).....	60

A.1.4	Peso Molecular de um Polímero.....	61
A.1.5	Cristalinidade dos polímeros.....	61
A.1.6	Comportamento Térmico do Polímero.....	62
A.1.7	Comportamento Mecânico .....	63
A.2	Técnicas Experimentais .....	64
A.2.1	Microscopia Óptica .....	64
A.2.2	Difratometria de Raios X .....	65
A.2.3	Microscopia de Força Atômica .....	67
A.2.4	Microscopia Eletônica de Varredura .....	68
A.2.5	Análise de Microdureza .....	69
A.2.5.1	Comportamento Tensão-Deformação .....	69
A.2.5.2	Microdureza .....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	75



## **RESUMO**

Neste trabalho foi utilizado uma rota diferente, simples e econômica: a dissolução do pó de SiO<sub>2</sub> na DGEBA com um endurecedor a base de polimercapitana. Foi feita análise de microdureza nos diferentes percentuais da concentração de SiO<sub>2</sub>. A dureza em sólidos multicomponentes é aproximadamente igual à média aritmética das durezas dos materiais constituintes e está ainda relacionada com a fração da fase cristalina presentes nestes materiais. Sendo a dureza do material um fator decisivo para a aplicação do mesmo, torna-se interessante verificar como esta propriedade varia em função da composição em sólidos multicomponentes.

Foi utilizado a DGEBA Araldite GY 279 e o endurecedor Aradur 90 fornecido pela Huntsman. Foram preparadas diversas amostras com concentrações diferentes de SiO<sub>2</sub> (3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 %) em relação a massa total de Araldite-Aradur. As misturas passaram 24 h à temperatura ambiente e depois fez-se uma cura a 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C e 180 °C, durante 4 h em uma estufa em pressão ambiente. Para a determinação da microdureza, utilizou-se um microdurômetro da Shimadzu equipado com um indentador Vickers.

Diversas análises foram realizadas e foi observado que a microdureza teve um crescimento acentuado em função do aumento da temperatura e da concentração de SiO<sub>2</sub>. Este comportamento está associado, principalmente, à oxidação da superfície e também devido à maior concentração de SiO<sub>2</sub>, formando uma espécie de compósito com características de um termofixo de alta rigidez. Encontrou-se um crescimento tipo significativo chegando a um aumento de 500% na dureza Vickers entre a amostra com 50% de SiO<sub>2</sub> e a pura a uma cura de 180 °C. Foram realizadas também medidas do módulo elástico e para amostra pura obteve-se um resultado de  $1,65 \times 10^7$  Pa e para a amostra com 50% apresentou um valor de  $8 \times 10^7$  Pa. O crescimento do módulo de elasticidade acompanhou o crescimento da dureza, em torno de 480%.

A presença do SiO<sub>2</sub> na resina epóxi causa alteração nas propriedades mecânicas da DGEBA e que numa concentração de 50 % a 180 °C, durante uma cura de 4 h, houve um aumento significativo das mesmas. Foi observado também a alta homogeneidade do pó de óxido de silício com o Araldite e o Aradur. Estes resultados indicam que o compósito DGEBA/SiO<sub>2</sub> pode ser um bom candidato para ser utilizado em revestimento de metais, por exemplo, dutos que exijam uma boa dureza.

## ***ABSTRACT***

In this study we used a different route, simple and economical: the dissolution of the SiO<sub>2</sub> powder DGEBA with a hardener to base polymercaptan ( aradur 90 ). Analysis was performed micro hardness in different percentages of the concentration of SiO<sub>2</sub>. The hardness of multicomponent solid is approximately equal to the average hardness of the material composition and is also related to the fraction of crystalline phase present in these materials. Since the hardness of the material a decisive factor for its implementation, it is interesting to see how this property varies depending on the composition of multicomponent solid.

Was used to DGEBA Araldite GY 279 and hardener aradur 90 provided by Huntsman. We prepared several samples with different concentrations of SiO<sub>2</sub> (3%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% and 50%) compared to the total mass of Araldite-Aradur Mixtures spent 24 hours at ambient temperature and then became a cure at 100 ° C, 120 ° C, 140 ° C, 160 ° C and 180 ° C for 4 h in an oven at ambient pressure. For the determination of hardness, we used a Shimadzu micro hardness tester equipped with an indenter Vickers.

Several tests were performed and it was observed that the micro hardness was a sharp increase with increasing temperature and the concentration of SiO<sub>2</sub>. This behavior is associated mainly to the oxidation of the surface and also due to the higher concentration of SiO<sub>2</sub>, forming a kind of composite with a thermosetting characteristics of high rigidity. There was a significant growth type reaching a 500 % increase in Vickers hardness between the sample with 50 % SiO<sub>2</sub> and pure to a cure of 180 °C. Were also carried out measurements of elastic modulus and pure sample was obtained a score of  $1.65 \times 10^7$  Pa for the sample with 50 % had a value of  $8 \times 10^7$  Pa. The growth of the elastic modulus accompanied the growth of the hardness, around 480 %.

The presence of SiO<sub>2</sub> in the epoxy resin causes a change in the mechanical properties of DGEBA and a concentration of 50% at 180 ° C for a cure for 4 h, a significant increase of the same. It was also observed at high homogeneity powder of silicon oxide to Araldite and Aradur These results indicate that the composite DGEBA/SiO<sub>2</sub> can be a good candidate to be used in covering of metals, for example, duct that demand a good hardness.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Dunas de areia, a forma mais abundante de sílica. ....	2
Figura 2.2: Esquema bidimensionais da estrutura do (a) dióxido de silício cristalino e (b) do dióxido de silício não cristalino. ....	3
Figura 2.3: O arranjo dos átomos de silício e oxigênio em uma célula unitária de cristobalita, um polimorfo do SiO <sub>2</sub> . ....	5
Figura 2.4: Estrutura química da bisfenol A e Epicloridrina. ....	7
Figura 2.5: Composição do grupo epóxi. ....	7
Figura 2.6: Estrutura química dos reagentes da DGEBA. ....	7
Figura 3.1: Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles <sup>®</sup> tipo K-37); micrografia eletrônica de varredura (aumento de 100 vezes). ....	12
Figura 3.2: Compósito de PP puro/HGM obtido no reômetro; micrografia eletrônica de varredura(aumento de 150 vezes).....	12
Figura 3.3: Comportamento do Calor específico versos temperatura. ....	14
Figura 3.4: (a) difração de raios X padrão de monitmorillonita (MMT)crua, (b) MMT orgânica, (c) compósito de MMT/ epóxi com 1% de massa e (d) com 3% de massa .....	15
Figura 3.5: Imagem de MET (microscopia de eletrônica de transmissão) (a) monitmorillonita (MMT) crua, (b) MMT orgânica,(c) compósito MMT/ epóxi com 1% de massa (d) com 3% de massa .....	16
Figura 3.6: O comportamento da força de tensão versos a variação da massa da monitmorillonita (MMT)/Epóxi na temperatura de referência (RT) e 77 K. ....	17
Figura 3.7: Esquema das ligações química da micro estrutura epóxi/ SiO <sub>2</sub> .....	18
Figura 3.8: AFM (microscopia de força atômica ) PI(poliimida)/ 15% de ID(dopo-icteos): (a) topografia, (b) Imagem de fase e (c) Análise da superfície. ....	19
Figura 4.1: Microscópio Óptico – Olympus- BX51. ....	21
Figura 4.2: Microscópio de Força Atômica. ....	23
Figura 4.3: A) Conjunto microcomputador e microdurômetro. B) Vista aproximada do microdurômetro. ....	25
Figura 5.1: Tratamento térmico à 25 °C das amostras de SiO <sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ). ....	26

Figura 5.2: Tratamento térmico à 100 °C das amostras de SiO <sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).	27
Figura 5.3: Tratamento térmico à 120 °C das amostras de SiO <sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).	27
Figura 5.4: Tratamento térmico à 140 °C das amostras de SiO <sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).	27
Figura 5.5: Tratamento térmico à 160 °C das amostras de SiO <sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).	28
Figura 5.6: Tratamento térmico à 180 °C das amostras de SiO <sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).	28
Figura 5.7: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 0 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	29
Figura 5.8: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 0% de SiO <sub>2</sub> [ 25°C(A), 100°C(B), 120°C(C), 140°C(D), 160°C(E), 180°C(F) ].	29
Figura 5.9: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 3 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	30
Figura 5.10: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 3 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	30
Figura 5.11: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 10 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	30
Figura 5.12: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 10 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	31
Figura 5.13: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 20 % de [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	31
Figura 5.14: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 20 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	31
Figura 5.15: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 30 % de SiO <sub>2</sub> ( 25 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C ).	32
Figura 5.16: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 30 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	32
Figura 5.17: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 40 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	32

Figura 5.18: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 40 % de [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	33
Figura 5.19: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 50 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	33
Figura 5.20: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 50 % de SiO <sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].	33
Figura 5.21: Imagem de microscopia ótica campo claro a uma temperatura de 100 °C [ 3 % (A), 10 % (B), 20 % (C), 30 % (D), 40 % (E), 50 % (F) ].	34
Figura 5.22: Análise de Raio X no sistema DGEBA/SiO <sub>2</sub> .	35
Figura 5.23: Análise dos picos ( pó e concentração de 3 % e 50 % de SiO <sub>2</sub> à 180 °C).	35
Figura 5.24: Amostra a 3% de SiO <sub>2</sub> , polida, AFM(microscopia de força atômica), topografia.	36
Figura 5.25: Amostra a 3% de SiO <sub>2</sub> , polida, AFM(microscopia de força atômica), perfil (altura).	36
Figura 5.26: Amostra do pó SiO <sub>2</sub> , MEV(microscopia eletrônica de varredura ), feixe de elétrons.	37
Figura 5.27. Amostra a 3% de SiO <sub>2</sub> a 180°C, polida, MEV(microscopia eletrônica de varredura ), feixe de elétrons.	37
Figura 5.28: Força versus profundidade para amostra de 3 % de SiO <sub>2</sub> à 25 °C	41
Figura 5.29: Força versus profundidade para amostra de 3 % de SiO <sub>2</sub> à 100 °C	41
Figura 5.30: Força versus profundidade para amostra de 3 % de SiO <sub>2</sub> à 140 °C	41
Figura 5.31: Força versus profundidade para amostra de 3 % de SiO <sub>2</sub> à 180 °C	42
Figura 5.32: Força versus profundidade para amostra de 50 % de SiO <sub>2</sub> à 25 °C	42
Figura 5.33: Força versus profundidade para amostra de 50 % de SiO <sub>2</sub> à 100 °C	42
Figura 5.34: Força versus profundidade para amostra de 50% de SiO <sub>2</sub> à 140 °C	43
Figura 5.35: Força versus profundidade para amostra de 50 % de SiO <sub>2</sub> à 180 °C	43
Figura 5.36: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 0 % de SiO <sub>2</sub>	44
Figura 5.37: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 3 % de SiO <sub>2</sub>	44
Figura 5.38: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 10 % de SiO <sub>2</sub>	45
Figura 5.39: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 20 % de SiO <sub>2</sub>	45
Figura 5.40: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 30 % de SiO <sub>2</sub>	46
Figura 5.41: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 40 % de SiO <sub>2</sub>	46

Figura 5.42: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 50 % de SiO <sub>2</sub> .....	47
Figura 5.43: Módulo elástico versus concentração à temperatura de 25 °C .....	47
Figura 5.44: Módulo elástico versus concentração à temperatura de 100 °C .....	48
Figura 5.45: Módulo elástico versus concentração à temperatura de 140 °C.....	48
Figura 5.46: Módulo elástico versus concentração à temperatura de 160 °C.....	49
Figura 5.47: Módulo elástico versus concentração à temperatura de 180 °C.....	49
Figura 5.48: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 0 % de SiO <sub>2</sub> ..	50
Figura 5.49: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 3 % de SiO <sub>2</sub> ..	51
Figura 5.50: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 10 % de SiO <sub>2</sub> .	51
Figura 5.51: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 20 % de SiO <sub>2</sub> .	52
Figura 5.52: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 30 % de SiO <sub>2</sub> .	52
Figura 5.53: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 40 % de SiO <sub>2</sub> .	53
Figura 5.54: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 50 % de SiO <sub>2</sub> .	53
Figura 5.55: Microdureza vickers versus concentração à temperatura de 25 °C.....	54
Figura 5.56: Microdureza vickers versus concentração à temperatura de 100 °C.....	54
Figura 5.57: Microdureza vickers versus concentração à temperatura de 140 °C.....	55
Figura 5.58: Microdureza vickers versus concentração à temperatura de 160 °C.....	55
Figura 5.59: Microdureza vickers versus concentração à temperatura de 180 °C.....	56
Figura A.1: Formação do polietileno.....	59
Figura A.2: formação do Policloreto de vinila. ....	60
Figura A.3: Variação do volume específico com a temperatura mostrando as transições: de transição vítrea (T <sub>g</sub> ), de fusão cristalina (T <sub>m</sub> ).....	62
Figura A.4: Os principais constituintes do microscópio óptico. ....	64
Figura A.5: Planos cristalográficos paralelos descritos por índices de Miller <i>hkl</i> .....	65
Figura A.6: Sistema de detecção com luz laser.....	67
Figura A.7: Comportamento Tensão-Deformação.....	69
Figura A.8: Gráfico de carga-descarga em função do deslocamento do penetrador.....	71
Figura A.9: Perfil da ação do penetrador vickers do microdurômetro na amostra. ....	72
Figura A.10: Desenho da impressão deixada pelo indentador vickers. ....	73
Figura A.11: Desenho da impressão deixada pelo indentador padrão pirâmide triangular com ângulo de 115°. ....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Percentual de caráter iônico das ligações interatômicas para vários materiais cerâmicos. .....	3
Tabela 2.2: Números de coordenação e geometrias para varias razões entre raio cátion e do anion ( $r_C/r_A$ ). .....	4
Tabela 2.3. Tabela de modulo de elasticidade para dez materiais cerâmicos. ....	5
Tabela 2.4. Dureza Knoop aproximadas (carga de 100g) para sete materiais cerâmicos. ....	6
Tabela 2.5: Propriedades típicas da resina epóxi DGEBA. ....	8
Tabela 2.6: Maximo de luminescência da resina epóxi cm função da temperatura de cura ( $T_b$ ) através da espectrofluorímetro. ....	9
Tabela 3.1: Tabela 3.1: Propriedades de compósitos de polibutileno tereftalato (PBT) com fibra de vidro .....	18
Tabela 3.2: Densidade de alguns materiais obtidos.....	20
Tabela 5.1: Dados do teste de microdureza para amostra de 3 % de $SiO_2$ à 25 °C. ....	54
Tabela 5.2: Dados do teste de microdureza para amostra de 3 % de $SiO_2$ à 100 °C. ....	54
Tabela 5.3: Dados do teste de microdureza para amostra de 3 % de $SiO_2$ à 140 °C. ....	55
Tabela 5.4: Dados do teste de microdureza para amostra de 3 % de $SiO_2$ à 180 °C. ....	55
Tabela 5.5: Dados do teste de microdureza para amostra de 50 % de $SiO_2$ à 25 °C. ....	55
Tabela 5.6: Dados do teste de microdureza para amostra de 50 % de $SiO_2$ à 100 °C. ....	56
Tabela 5.7: Dados do teste de microdureza para amostra de 50 % de $SiO_2$ à 140 °C. ....	56
Tabela 5.8: Dados do teste de microdureza para amostra de 50 % de $SiO_2$ à 180 °C. ....	56
Tabela A.1: Dureza HV0,320 (HVtrad) encontrada no microdurômetro tradicional versus a dureza HV (HVauto) encontrada no aparato experimental. ....	41

# 1. INTRODUÇÃO

O estudo de materiais poliméricos vem chamando a atenção da comunidade científica, principalmente o uso de aditivo dentro dos mesmos com o objetivo de viabilização econômica. A resina epóxi DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A), devido ao seu baixo preço, boa estabilidade química e alta adesão, tem uma vasta aplicação em diversos setores da indústria, tais como eletrônica, aeroespacial, alimentos, petróleo e gás, etc. A busca de novos compósitos que tenham como base a resina epóxi, que apresentem propriedades físicas e químicas melhores do que a resina epóxi pura, tem ganhado a atenção de diversos pesquisadores nos últimos anos. A introdução de metais em forma de óxido eleva em muitas ordens de grandeza as propriedades da resina, oferecendo-lhe um maior tempo de vida, principalmente em ambientes de alta abrasividade e ataque químico. Alguns trabalhos têm sido feito com a DGEBA/Óxidos, tais como: monitmorillonita (MMT) /epoxi, onde o objetivo foi analisar o comportamento mecânico dos nanocompósitos a temperaturas muito baixas ou criogênicas com resina de epóxi [Yang et al., 2007]; DGEBA/ $\text{AlO}_2$ / $\text{SiO}_2$  visando as investigações térmicas de modelo selecionados de nanocompósitos [Alnot et al.,2006] e maior parte que usava o óxido de silício, utilizava como fonte do óxido de silício o alcóxido metálico tetraetoxisilano (TEOS) [Lin C. H. et al., 2007]. Neste trabalho foi utilizada uma rota diferente, simples e econômica: a dissolução do pó de  $\text{SiO}_2$  na DGEBA com um endurecedor a base de polimercapitana.

Foi feita análise de microdureza nos diferentes percentual da concentração de  $\text{SiO}_2$ . A dureza em sólidos multicomponentes é aproximadamente igual à média aritmética das durezas dos materiais constituintes e esta ainda relacionada em muitos casos com a fração da fase cristalina presentes nestes materiais. Sendo a dureza do material um fator decisivo para a aplicação do mesmo, torna-se interessante verificar como esta propriedade varia em função da composição em sólidos multicomponentes.

No capítulo dois, serão abordadas as estruturas e propriedades do  $\text{SiO}_2$  e DGEBA. O capítulo três é baseado em uma pequena revisão sobre polímeros e cargas sobre eles, citando artigos que serviram de incentivo para o tema deste trabalho. Os métodos e técnicas experimentais são abordados no capítulo quatro; no capítulo cinco são mostradas as discussões e resultados obtidos. O último capítulo consta da conclusão deste trabalho.



## 2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO $\text{SiO}_2$ / DGEBA

### 2.1. Estrutura e Propriedades do $\text{SiO}_2$

Dióxido de silício é um composto químico também conhecido como sílica (óxido de silício) cuja fórmula química é  $\text{SiO}_2$ . Em seu estado natural pode ser encontrado em diversas formas. Possui 17 formas cristalinas distintas, entre elas o quartzo, o topázio e a ametista. Podemos observar na figura 2.1 as belezas naturais de uma duna de areia, cujo principal componente é a sílica ou o dióxido de silício. É um dos óxidos mais abundantes na crosta terrestre. Ocorre na forma de rochas, areia, quartzo, etc.



Figura 2.1: Dunas de areia, a forma mais abundante de sílica [Wikipedia, 2009]

Vimos que óxido de silício se trata de um sólido e antes de falar sobre suas propriedades devemos compreender o comportamento da suas estruturas sólidas. Os materiais em estado sólido podem ser classificados como cristalinos e não cristalinos. Os sólidos cristalinos são marcados pela existência de arranjos atômicos ordenados e periódicos e os sólidos não cristalinos são desordenados. Podemos analisar o comportamento da estrutura dióxido de silício na figura 2.2a e 2.2b, visto que dióxido de silício pode se apresentar em ambos os estados. Na figura 2.2a, os íons de silício estão ligados aos íons oxigênio de forma organizada e regular e na figura 2.2b, apesar da quantidade de íons silício que se ligam aos íons oxigênio serem iguais, a estrutura é muito mais desordenadas e irregulares, caracterizando-se como uma estrutura não cristalina. [Callister, 2000]. Os sólidos não cristalinos são conhecidos muitas vezes de amorfos, pois sua estrutura cristalina parece com a do líquido.

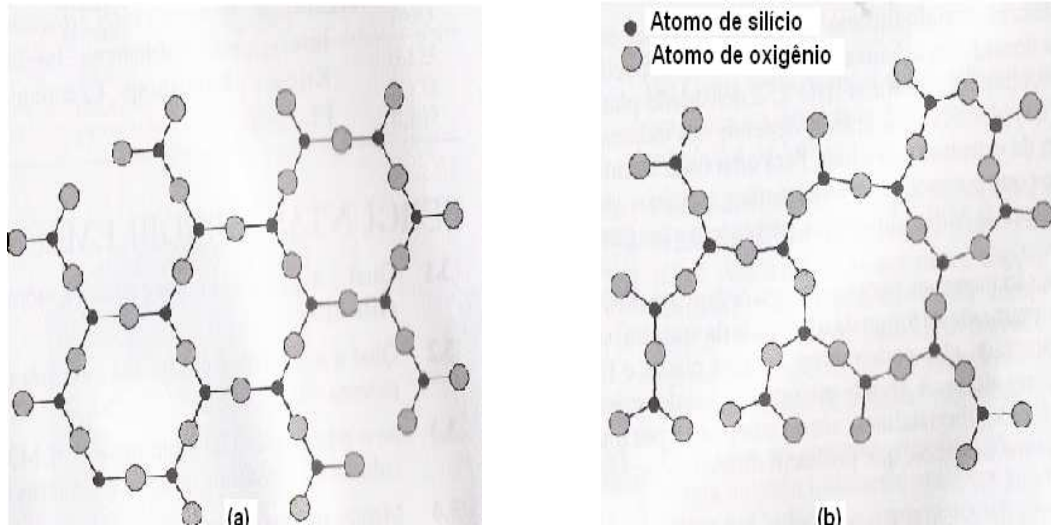


Figura 2.2: Esquema bidimensional da estrutura do (a) dióxido de silício cristalino e (b) do dióxido de silício não cristalino [Callister, 2000].


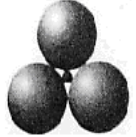

O dióxido de silício não cristalino tem estrutura muito complexa devido a sua natureza desorganizada e irregular, então falaremos do dióxido de silício cristalino como o quartzo. Analisando os elementos químicos que formam o dióxido de silício, cuja configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$  e oxigênio com configuração eletrônica de  $1s^2 2s^2 2p^4$ , teremos uma ligação predominante covalente [Mahan, 1992], mas para entendimento da química do estado sólido devemos abordar temas como percentual de caráter iônico das ligações interatômicas, números de coordenação e geometrias para várias razões entre raios cátion e do anion ( $r_C/r_A$ ). Sendo o dióxido de silício um dos mais simples materiais a base de silicato, pelo percentual de caráter iônico da tabela 2.1 demonstram que as ligações interatômicas Si – O são realmente de caráter covalentes, o que torna essas ligações direcionais, relativamente fortes (250 – 400 kJ/mol) e com ligações de 5 eV ou  $8 \times 10^{-19}$  J.

Tabela 2.1: Percentual de caráter iônico das ligações interatômicas para vários materiais cerâmicos.

Material	Percentual de Caráter Iônico
CaF <sub>2</sub>	89
MgO	73
NaCl	67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63
SiO <sub>2</sub>	51
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30
ZnS	18
SiC	12

Nas estruturas cristalinas, um critério que determina como estão as ligações interatômicas é o que envolve os tamanhos ou raios iônicos dos cátions ( $r_C$ ), e dos ânions ( $r_A$ ), e o número de quantidade de ânions estão relacionados ao cátion ou número de coordenação. Podemos observar pela tabela 2.2 que para uma relação  $r_C/r_A$  com valor entre 0,255 e 0,414 teremos um número de coordenação de 4, logo para cada cátion teremos quatro ânions sendo coordenados.

Tabela 2.2: Números de coordenação e geometrias para varias razões entre raio cátion e do anion ( $r_C/r_A$ ) [ Callister, 2000].

Número de Coordenação	Razão entre Raios Cátion-Ânion	Geometria de Coordenação
2	< 0,155	
3	0,155 - 0,225	
4	0,225 - 0,414	

O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), como foi dito, é um dos mais simples dos silicatos cuja base estrutural é um arranjo tetraedro composto por  $\text{SiO}_4^{4-}$ , onde as várias estruturas dos silicatos dependem como a base está combinadas em arranjos unidimensional, bidimensionais e tridimensionais. O dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) tem um número de coordenada em uma rede tridimensional de 4, ou seja, cada cátion de silício está relacionado a quatro ânion de oxigênio e cada ânion de oxigênio, está relacionado a dois cátion de silício, procurando formar uma material eletricamente neutro e todos os átomos possuem estrutura eletrônica estáveis. Depois de atingir estas condições, a razão entre o número de átomos silício e número de oxigênio é 1:2 em toda rede do sólido formado [Van Vlack, 1984].

Quando temos um arranjo tetraedros de forma regular e ordenada, temos um dióxido de silício cristalino como está demonstrada na figura 2.2a. A sílica tem formas estruturais polimórficas tais como o quartzo, que é o mais abundante na natureza, e a cristobalita, cuja estrutura da célula unitária pode ser vista na da Figura 2.3. Cada cátion de silício está relacionado a quatro ânions de oxigênio e cada átomo de oxigênio é parte de tetraedros  $\text{SiO}_2$ . O polimorfismo ocorre com vários

sólidos nos quais dois ou mais cristais que têm a mesma composição química, porém com arranjo cristalino diferente. Um exemplo importante é o do polimorfismo do carbono, como grafite e diamante cujas propriedades são bastante diferenciadas: o grafite é mole e o diamante é duro [Van Vlack, 1984].

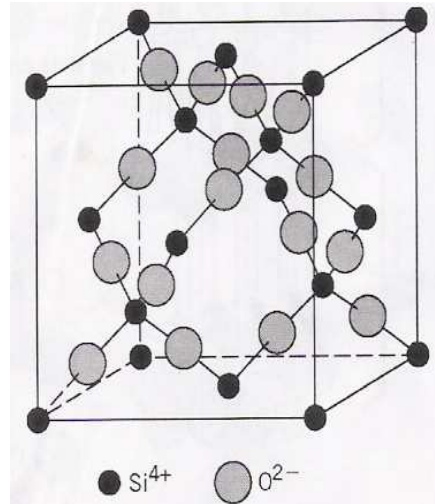


Figura 2.3. O arranjo dos átomos de silício e oxigênio em uma célula unitária de cristobalita, um polimorfo do  $\text{SiO}_2$  [ Callister, 2000].

Dentro das propriedades do dióxido de silício sua propriedade mecânica de comportamento elástico tensão-deformação foi uma das que chamou mais a atenção devido a ela ser o foco do trabalho. Os materiais cerâmicos têm um valor de módulo de elasticidade ou módulo Young entre de 69 a 500 GPa, como poder ser visto na tabela 2.3 o módulo de elasticidade do dióxido de silício é um dois mais baixos.

Tabela 2.3: Tabela de modulo de elasticidade para dez materiais cerâmicos.

<b>Material</b>	<b>Módulo de Elasticidade(Gpa)</b>
Nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )	304
Zirconita ( $\text{ZrO}_2$ )	205
Carbeto de silício ( $\text{SiC}$ )	345
Óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	393
Cerâmica-vítrea (Piroceram)	120
Mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ )	145
Espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )	260
Óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ )	225
Sílica fundida ( $\text{SiO}_2$ )	73
Vidro de cal de soda	69

A dureza foi outra propriedade bastante explorada. A dureza da sílica é garantida devido às ligações interatômicas direcionais e fortes. É uma propriedade de um material, quantificada a depender do método que é obtido. Podemos observar na tabela 2.4 que a dureza do dióxido de silício em relação ao diamante é baixa na escala Knoop, método com base no grau de penetração de um material mole por um material mais duro [Smith, 1998].

Tabela 2.4: Dureza Knoop aproximadas (carga de 100g) para sete materiais cerâmicos [Callister, 2000].

<b>Material</b>	<b>Dureza Knoop Aproximada</b>
Diamante (carbono)	7000
Carbeto de boro ( $B_4C$ )	2800
Carbeto de silício (SiC)	2500
Carbeto de tungstênio (WC)	2100
Óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ )	2100
Quartzo ( $SiO_2$ )	800
Vidro	550



A DGEBA é um polímero termoplástico antes do processo de cura [Bauer, 1989]. Quando submetida a este processo, transforma-se em termorrígidos, pela ação dos agentes de cura ou, como são conhecidos, endurecedores. A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como a altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final [Mcdermott, 1990].

Os endurecedores comumente usados para curar epóxi incluem aminas, poliamidas, resinas fenólicas, anidridos, e polimercaptana. A escolha da resina e endurecedores dependem da aplicação, do processo selecionado e das propriedades que se deseja alcançar. E ressaltando que a estequiometria do endurecedor também afeta as propriedades do material curado.

O diglicidil éter de bisfenol A, depois de curada, passa a ser polímeros termorrígidos ou podemos chamá-lo de resina epoxídica. São, então, utilizados como adesivos, revestimentos e alta desempenho em envasamento. Estas resinas têm excelentes propriedades elétricas, de baixa retração, boa aderência a muitos metais e resistência à umidade, choque térmico e mecânico [Mano et al., 2004].

Na tabela 2.5, podemos observar algumas das propriedades da DGEBA como o peso molecular e principalmente a viscosidade. Para transformar-se em um sólido termorrígido tem que partir do estado líquido, logo, a viscosidade é um parâmetro de particular importância em resinas líquidas, pois sendo função da temperatura, determina os parâmetros de processo [Mark et al., 1986].

Tabela 2.5: Propriedades típicas da resina epóxi DGEBA.

Peso Molecular Médio	Peso Equivalente do Epóxi (g/mol)	Faixa de Viscosidade (mPa.s) à 25°C
340	172 –178	4000 – 6000
350	178 –186	6500 – 9500
370	186 –192	11000 – 15000

Pode-se observar que ainda da tabela 2.5 foi mencionado o termo equivalente epóxi, esta grandeza é normalmente usada no polímero para estabelecer o peso equivalente.

Outra propriedade da DGEBA como a luminescência foi pesquisada por Quintella et al, 2007, onde o autor estuda a evolução da luminescência dentro da Dgeba, em uma variação de temperatura, através dos testes de espectrofluorímetro, e que a uma temperatura de acima de 160°C não houve luminescência, devido ao aumento da perda dos grupo da DGEBA no processo de cura.

E também chegou que a uma temperatura de cura (Tb) de 120°C tem um valor da lacuna de energia maior valor, de 0,62 eV, isto devido à luminescência ser uma propriedade física que depende das direções cristalográficas da estrutura da DGEBA, que, neste caso, ocorre devido ao processo de cura provocando uma perda dos grupos na rede da DGEBA, ou seja, o efeito da degradação térmica, aumenta simetria da estrutura, aumentando isotropia e diminuído anisotropia da estrutura.

Tabela 2.6: Máximo de luminescência da resina epóxi em função da temperatura de cura (Tb) através da espectrofluorímetro [Quintella et al, 2007].

Temperatura de Cura (Tb)	100°C	120°C	140°C	160°C
Excitação (nm)	380	448	497	549
Emissão (nm)	440	577	599	600
Lacuna de energia (GAP)(eV)	0,44	0,62	0,42	0,19



### 3. CARGAS EM POLIMEROS

Com os preços altos dos materiais poliméricos devido à crise do petróleo nos anos 60 e 70, suje a necessidade de desenvolver um meio para reduzir os custos de fabricação de materiais poliméricos. Os transformadores adotaram um procedimento já usado na antiguidade, viabilizando a produção e a comercialização destes materiais poliméricos: o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. Hoje as substâncias exógenas, chamadas aditivos, são introduzidas intencionalmente para melhorar ou modificar as propriedades mecânicas, químicas e físicas ao nível da estrutura molecular, onde as cargas estão enquadradas. As cargas ou os materiais de enchimento definido como materiais sólidos, não solúveis, são adicionados aos polímeros mais frequentemente para melhorar o limite de resistência à tração e à compressão, a resistência à abrasão, tenacidade e outras propriedades. Os materiais usados como cargas incluem a areia de sílica, a argila, o talco e micro esferas ocas de vidro. Os tamanhos das partículas variam desde 10 nm até dimensões macroscópicas [Rabello, 2000].

Com o crescimento das pesquisas de aditivos com base em cargas minerais, observou-se que muitas atuavam como reforços aos polímeros. Deste modo podem classificar as cargas quanto a sua forma física em carga fibrosa, que possui uma elevada relação entre a maior e menor dimensão de um corpo, ou carga não fibrosa ou particulada, podendo ser em forma de escamas ou de partículas mais ou menos anisométricas, podendo-se subdividir em carga ativa ou reforçante e em cargas inerte ou enchimento. Devemos analisar a carga como componente de um material conjugado e não como um simples aditivo do polímero. Daí dizer que a carga faz parte de um compósito polimérico, onde os materiais na mistura conservam sua forma estrutural original. Os compósitos são constituídos de duas fases: a fase contínua ou matriz neste trabalho representada pela termoplástica ou termofixa e a fase dispersa, representada pelas cargas.

As introduções de cargas inertes nos polímeros levam à formação de um compósito polimérico com propriedades físicas diferentes do polímero original: maior rigidez; maior dureza; maior densidade; menor dependência das propriedades com a temperatura; acabamento superficial inferior, menor resistência à tração entre outras. Já as cargas reforçantes apresentam um custo superior, melhorando a resistência à tração.

A tabela 3.1 mostra algumas propriedades do polibutileno tereftalato (PBT) reforçado com fibra de vidro (FV). Podemos comprovar com estes dados mudanças significantes nas

propriedades deste compósito polimérico. Temos um ganho na densidade com 30% de fibra de vidro (FV) de 10 % e com 45 % de FV temos um ganho de 17,2 % na densidade. Este ganho também é obtido na resistência, chegando a 220 % e a 250 % com 30 % e 45 FV, respectivamente. Note que a resistência ao impacto foi reduzida na temperatura ambiente, mas aumentou em temperaturas baixas. Isto comprova que as propriedades do polibutileno com as cargas de fibras de vidro transformam-no em dúctil na temperatura ambiente e frágil a – 30 °C.

Tabela 3.1: Propriedades de compósitos de polibutileno tereftalato (PBT) com fibra de vidro [GE Plastics,1995].

Propriedade	PBT	PBT + 30% FV	PBT + 45% FV
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,39	1,53	1,63
Contração na injeção (%)	1,7-2,2	0,6-0,7	0,4-0,5
Resist. Tênsil (MPa)	50	110	125
Alongamento máximo (%)	200	3	2
Resist. Impacto, 23°C(J/m)	1600	800	900
Resist. Impacto, -30°C(J/m)	55	115	125
HDT, 0,45 MPa (°C)	154	216	223
HDT, 1,82 MPa (°C)	57	213	225

Muitos trabalhos já foram feitos sobre a introdução de aditivos em polímeros na forma de cargas. Em alguns trabalhos foram incorporadas microesferas ocas de vidro [Delzant, 1991] (Figura 3.5) para incorporar ao material polimérico com objetivo de diminuir a densidade do material final. Estas se apresentam sob a forma de pó branco de fluidez semelhante à de um líquido.

As microesferas ocas de vidro estão demonstradas na Figura 3.1 que foi adicionado ao polipropileno (PP), pois o mesmo demonstrar um crescimento significativo entre os termoplásticos atualmente no mundo e uma qualidade mais importante do polipropileno é que apresenta baixo custo, propriedades adequadas a produtos industriais e de consumo.

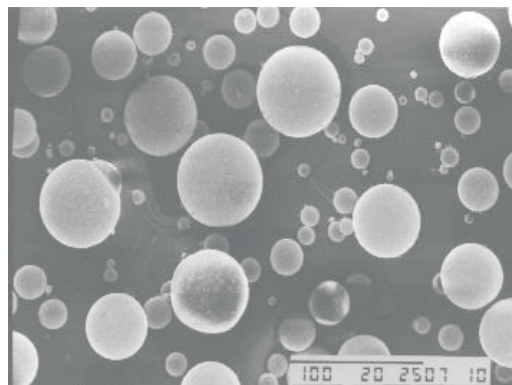


Figura 3.1: Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles® tipo K-37); micrografia eletrônica de varredura (aumento de 100 vezes) [Barbosa et al.,2002].

Podemos observar na figura 3.2, que existe uma homogeneidade na distribuição das microesferas ocas de vidro na matriz polimérica e a sua integridade é mantida. Essas microesferas ocas formam um tipo de material especial muito leve conhecido como espuma sintética e confere ao material as propriedades de isolamento térmico, devido à inclusão de bolha de ar permanente por toda a matriz polimérica. Foram utilizados dois métodos para obter o compósito: os compósitos obtidos por mistura estática e os compósitos obtidos por extrusão. Uma das técnicas usada para caracterizar as amostras foi o MEV, com objetivo de analisar a homogeneidade do compósito PP puro/HGM (hollow glass microspheres).

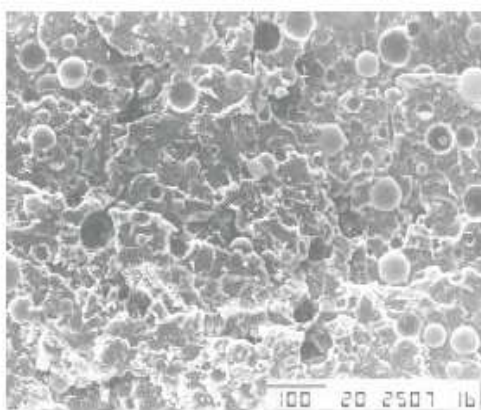


Figura 3.2: Compósito de PP puro/HGM obtido no reômetro; micrografia eletrônica de varredura (aumento de 150 vezes) [Barbosa et al.,2002].

Na tabela 1.2, vemos uma redução significativa da densidade com adição de cargas de microesferas ocas de vidro, devido à densidade das microesferas estar numa faixa de 0,15 – 0,4 g/cm<sup>3</sup> e incorporar com esta homogeneidade, demonstrada nas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Tabela 3.2: Densidade de alguns materiais obtidos [Barbosa et al.,2002].

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Variação
PP virgem	0,917	—
PP processado	0,923	—
PP / 20% HGM	0,867	-6,1 %
PP / 30% HGM	0,856	-7,3 %
PP func. / 20% HGM	0,879	-4,8 %

Os compósitos poliméricos de PP associados às substâncias exógenas, ou seja, às cargas do tipo microesferas ocas de vidro resulta na obtenção de um compósito polimérico onde há uma redução na densidade e uma homogeneidade com a integridade das micros esferas oca de vidro no compósito PP puro/HGM.

Muitos foram os trabalhos feitos com SiO<sub>2</sub> como carga no qual destacaremos alguns temas que foram estímulos da nossa linha de trabalho. Um tema muito significativo foram as investigações térmicas de modelo selecionados de nanocompósitos com SiO<sub>2</sub> [Alnot et al.,2006]. Eles diferem com respeito ao tipo das nanopartículas inorgânicas preenchidas em uma matriz de oligômero orgânico. Usando a DGEBA preenchida de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, foi construída matriz da DGEBA de grau comercial (DER 331 de Plastics de DOW) com um valor de epoxida de 0.37 e massa de molar 340 g/mol. A temperatura de fusão da DGEBA está a 315 K, mas a tendência para cristalizar é baixa e o material pode ser facilmente solidificado. A temperatura vítrea aparece a 257 K. O nanopartículas tinha sido sintetizado diretamente dentro da matriz de DGEBA. Análise de MEV (microscopia eletrônica de varredura) mostra uma distribuição homogênea de SiO<sub>2</sub> com nanopartículas com um diâmetro médio de 15 nm. A análise de calor específico ou calorimetria foi feita através de um calorímetro por varredura temperatura modular diferencial (TMDSC), equipamento DSC 821, fabricado pela Mettler Toledo, adaptado para faixa de 20 ate 600 K. O forno é controlado pelo programa de temperatura  $T = T_0 + \beta t + ATB \sin \omega t$  e rendimentos de fluxo de calor  $HF[T(t)] = c\beta (T)\beta + AHF \cos(\omega t - \varphi)$  entre amostra e referência. O primeiro termo a contribuir com HF depende da taxa de aquecimento  $\beta$  e o segundo termo é a representação do sistema para a resposta a perturbação periódica. As análises foram demonstradas na figura 3.3.

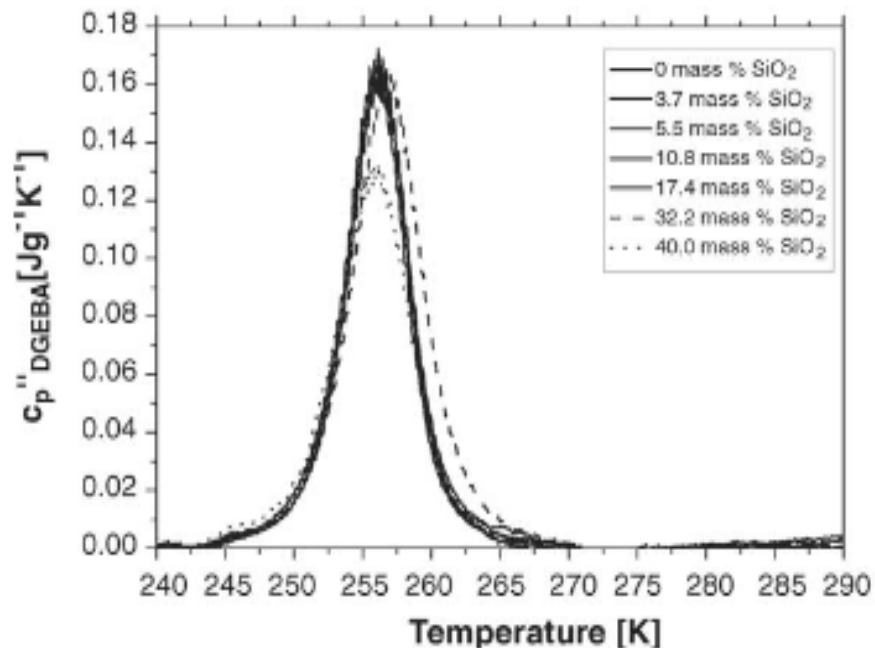


Figura 3.3: Comportamento do Calor específico versus temperatura [Alnot et al,2006].

Onde o autor observa que a adição do  $\text{SiO}_2$  altera o comportamento do calor específico de acordo com a temperatura aplicada ao polímero modificado ( Figura 3.3). As nanopartículas e as moléculas da matriz têm uma influência nos processos responsáveis pela transição vítrea da matriz. Em contraste, as interações entre as nanopartículas  $\text{SiO}_2$  e moléculas de DGEBA parecem ser neutras com respeito à transição vítrea da matriz oligômero. E o nanocompósito aparece como líquido em estado vítreo de forma homogênea. Ele deixa claro que só dados da calorimetria não são suficientes para elucidar o mecanismo local de interação do nanocompósito e a relevância dele para as propriedades fenomenológicas interessantes [Alnot et al.,2006].

Outro tema bastante estimulador para encaminhar a nossa pesquisa foi o comportamento mecânico dos nanocompósitos a temperaturas muito baixas ou criogênicas com resina de epóxi [Yang et al., 2007]. O material usado foi a montmorillonita (MMT), uma argila mineral geralmente usada como um aditivo para fluido de perfuração. Montmorillonita de sódio, cujo componente principal é a bentonita, pode conter cátions de sódio, potássio, cálcio ou magnésio, e é empregada como catalisador. A MMT foi usada pelo autor para melhorar propriedades de resinas de epóxi, que acontece às interfaces entre as nanopartículas e a matriz circunvizinha. As naturezas das interações moleculares específicas entre as nanopartículas e

as moléculas da matriz, a concentração e o diâmetro do conjunto de nanopartículas têm um papel pertinente ao processo.

O autor declara que construiu uma matriz oligômero da DGEBA, CYD-128 com um valor de epoxida de 0.51. As nanopartículas de MMT/epóxi foram curadas de 80 °C até 120 °C durante 3 horas e pós-curadas de 150 °C por 10 horas. O compósito MMT/epóxi foi caracterizado pelo método de difração de raios X, para identificar os planos da estrutura cristalina, como pode ser observada na figura 3.4, onde gráfico da linha a descreve um pico maior para o MMT crua. Depois de curada, a MMT orgânica aumenta a largura dos picos determinado pelos raios X, a distância  $d$ , segundo a lei de Bragg de 135 %, como demonstra o gráfico da linha b e quando é associado à resina epóxi com 1 % e 3%, a distância  $d$  aumenta de tal forma que o difração de raios X não consegue registrar os picos [Yang et al., 2007].

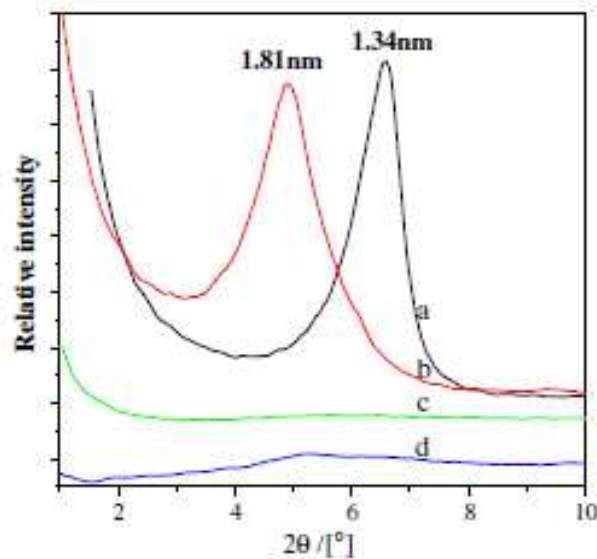


Figura 3.4: (a) difração de raios X padrão de monitmorillonita (MMT) crua, (b) MMT orgânica, (c) compósito de MMT/ epóxi com 1% de massa e (d) com 3% de massa [Yang et al., 2007].

O autor verificou a dispersão da mistura MMT e a epóxi através da MET (microscopia de eletrônica de transmissão), como ser vista na figura 3.9.

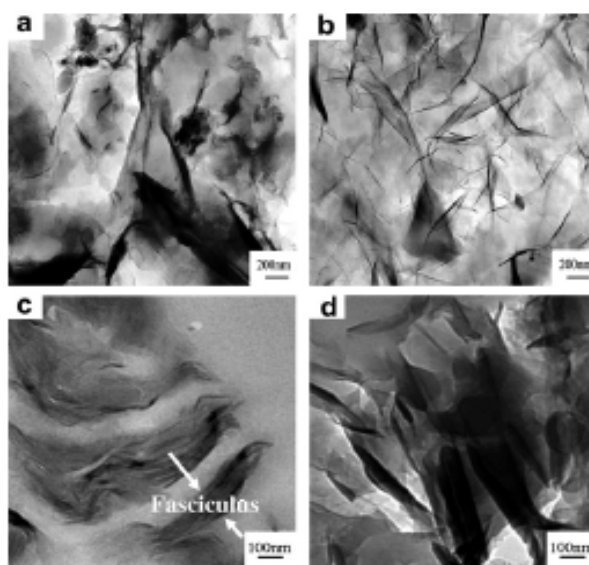


Figura 3.5: Imagem de MET (microscopia de eletrônica de transmissão) (a) monitmorillonita (MMT) crua, (b) MMT orgânica, (c) compósito MMT/ epóxi com 1% de massa (d) com 3% de massa [Yang et al., 2007].

O autor para facilitar a comparação das morfologias da MMT crua, MMT orgânica e nanocompósito MMT/ 1% e 3% de epóxi. Faz análise de MET que estão demonstradas na figura 3.5 a- d. E declara que o tamanho das partículas do MMT orgânica é aproximadamente de 20 nm de espessura 200-500 nm de comprimento na figura 3.5 b, menor do que a MMT crua na figura 3.5 a, especialmente na espessura. Mostrando na figura 3.5 c que a MMT orgânica, também intercalados e esfolheados no compósito com a MMT orgânica, contém 1% de massa. A razão é que macromolécula reticular forma a intercamada de MMT orgânica durante o processo de cura. À distância d da MMT orgânica aumenta gigantesca, conforme é comprovado com o resultado da XRD (figura 3.4 linha c). No entanto, algumas das MMT orgânicas realmente consistem de várias camadas, indicando que elas não foram completamente esfolheadas para uma única camada. É provável porque ela foi modificada de forma desigual organicamente, devido à carga da camada da argila primitiva que varia de camada a camada. Quando o conteúdo da MMT orgânica no compósito foi aumentado para 3% de massa, a probabilidade de formação de aglomerado da MMT orgânica e quantidade de não esfolheado dentro do epóxi aumenta. Ele demonstra através da figura 3.5 d em que várias agregações ocorreram por toda parte da MMT orgânica contendo 3% de massa. E diz que resultado similar pode ser descrito da figura 3.5 d.

As propriedades mecânicas foram analisadas tais como a tensão. A força de tensão foi feita com amostras a uma temperatura de referência e a uma temperatura de 77 K, cujo comportamento podemos ver na figura 3.6.

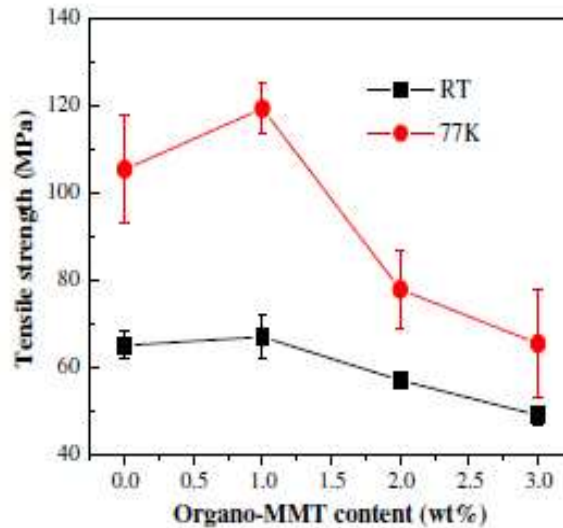


Figura 3.6: O comportamento da força de tensão versus a variação da massa da monitmorillonita (MMT) /Epóxi na temperatura de referência (RT) e 77 K [Yang et al., 2007].

O autor observa pelo gráfico da figura 3.6, que em ambas as temperaturas há um ganho significativo na intensidade da tensão com uma concentração de 1%. Logo depois, o aumento da concentração passar a fazer com que a intensidade de tensão diminua bastante.

E diz que as propriedades mecânicas criogênicas da MMT orgânica, misturada a resina de epóxi formando o compósito MMT/Epóxi, foram estudadas através de XRD e os resultados de TEM mostrou que aquela MMT orgânica pode ser esfolheada a 1% massa MMT orgânica. E também declara que os resultados mecânicos mostraram que a resistência à tração de nanocompositos de MMT/epóxi a RT e 77 K alcançou o máximo ao 1% da massa dae MMT orgânica , aumentou antes de 3.1% e 13.2%, respectivamente, como comparado com esses de amostras de resina de epóxi primitivas. O módulo elástico de nanocompositos a TR ( temperatura de referência) e 77 K aumentou quase linearmente com o aumento de conteúdo da MMT orgânica. Além disso, a resistência à tração e módulo elástico a 77 K é muito mais alto que a TR [Yang et al., 2007].

Um trabalho bastante interessante e que da uma idéia de como funciona o mecanismo das ligações química entre DGEBA/SiO<sub>2</sub> é de preparação, propriedades térmicas, morfologia, e microestrutura de fósforo contendo epoxi/SiO<sub>2</sub> e nanocompositos de poliamida/SiO<sub>2</sub> cuja a



fonte do SiO<sub>2</sub> é tetraetoxissilano [Lin C. H. et al., 2007]. Na figura 3.7 mostra a mistura da solução A, formada pelo dopo- icteos (fonte de silício), e a solução B composta pela adição da DGEBA/Diaminodifenilmetano (DDM) que é uma diamina aromática utilizada na fabricação de borracha, plástico, tintas e adesivos. As amostras foram misturadas durante meia hora a temperatura ambiente, depois passou 6h em pressão ambiente e foi feita a cura nas seguintes temperaturas 40 °C (6 h), 100 °C (2 h), 160 °C (4 h) e 180 °C (2 h). Foram produzidos amostras em função do ID, dopo-icteos (5, 10, 15 e 20 %).

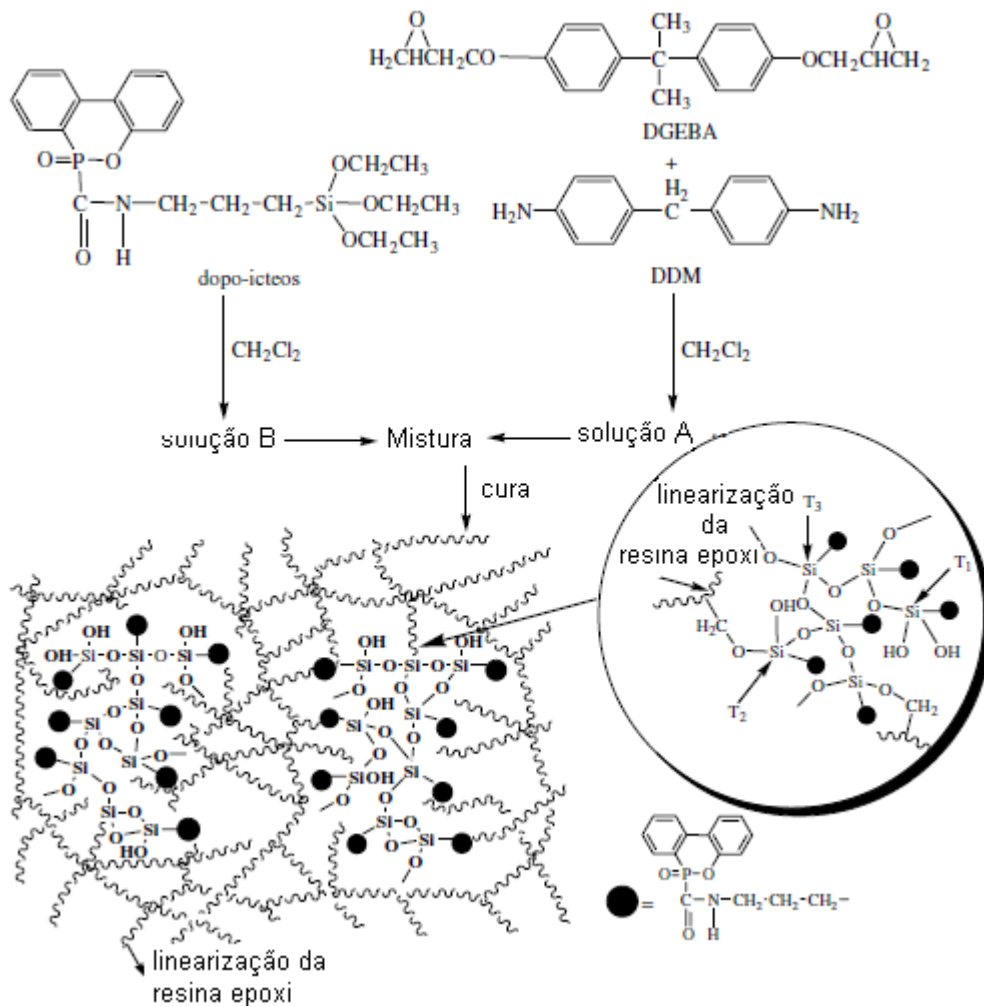


Figura 3.7: Esquema das ligações químicas da microestrutura epóxi/SiO<sub>2</sub> [Lin C. H. et al., 2007].

O autor colocou um dos resultados que nos chamou atenção foi as análises de AFM que demonstra que os diâmetros das partículas de silício variavam de acordo com a concentração do ID, sendo, por exemplo, para uma concentração de 15% de ID tem um diâmetro médio de  $24 \pm 4$  nm, para 20% de ID é de  $28 \pm 4$  nm (não foram demonstradas). Ele mostra na figura 3.8 o

comportamento da amostra de PI (poliamida) / 15% de ID cuja media do diâmetro das partículas do silício é  $15 \pm 3$  nm e para a 20% de ID ( $17 \pm 4$  nm). E também os resultados das análises da superfície das amostras por AFM demonstrando que os diâmetros das partículas de silício predominante nos compósitos epóxi /SiO<sub>2</sub> e poliimida / SiO<sub>2</sub> é em uma escala nanométrica, permitindo assim uma homogeneidade dos compósitos.

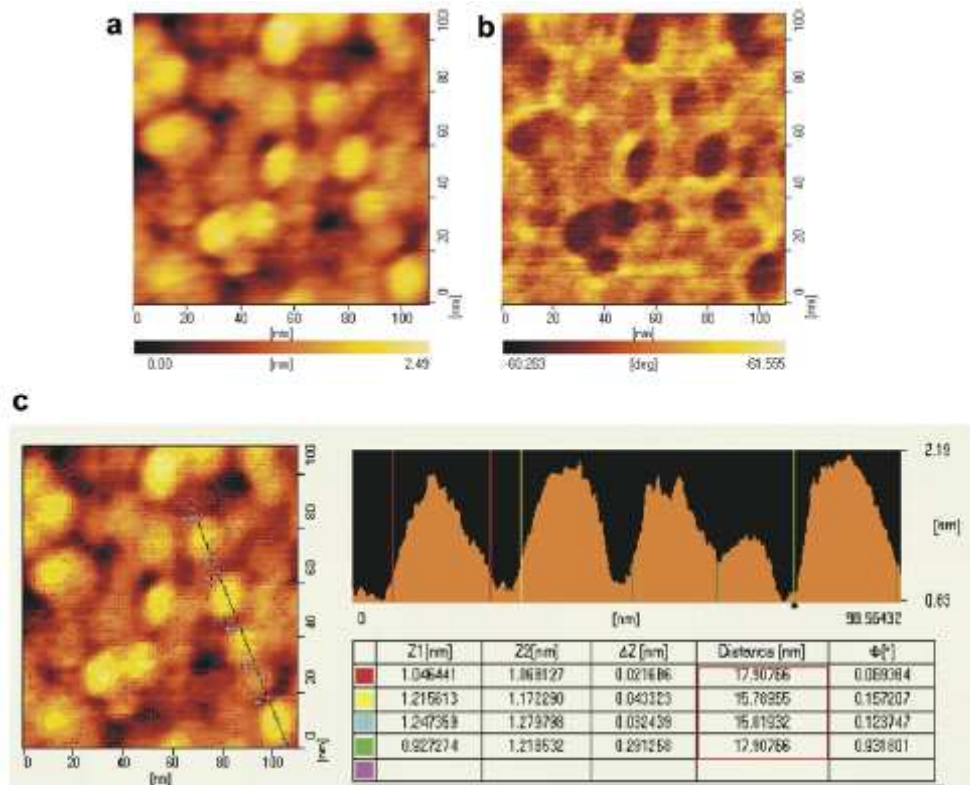


Figura 3.8: AFM (microscopia de força atômica) PI(poliimida)/ 15% de ID(dopo-icteos): (a) topografia, (b) Imagem de fase e (c) Análise da superfície [Lin C. H. et al.,2007].

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 4.1. Processo de obtenção das amostras

Foi utilizada a DGEBA Araldite GY 279 e o endurecedor a base de polimercapitana (Aradur 90) fornecido pela Huntsman. As misturas foram pesadas e colocada em recipiente de plástico e com auxílio de uma paleta de plástico foram misturas, provocando a reação endotérmica da mistura Dgeba/ SiO<sub>2</sub>.

Então foram preparadas diversas amostras com concentrações diferentes de SiO<sub>2</sub> (3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 %) (equação 4.1) em relação à massa total de Araldite-Aradur, que foi fixada na razão 1:1. Para efeitos comparativos, foi preparada uma mistura física resina epoxídica pura, utilizando-se o mesmo procedimento e as mesmas proporções de reagentes das matrizes. As misturas foram depositadas sobre laminas de vidro e passaram 24 h à temperatura ambiente e depois foi feita uma cura à 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C e 180 °C, durante 4 h em uma estufa em pressão ambiente.

$$(4,5\text{g})\text{Aradur } 90 + (4,5\text{g})\text{araldite} + \% \text{ de SiO}_2 \quad (4.1)$$

## 4.2. Técnicas Experimentais

### 4.2.1 Microscopia Óptica

Neste trabalho foi usada uma microscopia de reflexão, campo claro e luz não polarizada, em que analisamos a dispersão e distribuição das partículas  $\text{SiO}_2$  na resina epóxi, e também, uma microscopia de reflexão, campo escuro e luz não polarizada para confirmação de uma certa homogeneidade. As amostras não precisaram ser preparadas para o uso desta técnica. O microscópio usado foi o Olympus modelo BX51 com capacidade de aumentar até 1000 vezes como podemos ver na figura 4.1.



Figura 4.1: Microscópio Óptico – Olympus- BX51.

#### 4.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Foram feitas medidas nas amostras de 3%, 50% de SiO<sub>2</sub> e no pó de SiO<sub>2</sub>. As medidas foram feitas à temperatura ambiente (~21°C) em um difratômetro da Rigaku modelo DMAX 2000, com geometria Bragg-Brentano. A voltagem de aceleração e a corrente no filamento foram de 40 kV e 40 mA, respectivamente. O passo utilizado na medida foi de 0,02° com tempo de contagem de 6 segundos no modo step scan em um intervalo angular (2θ) de 20° a 90°, utilizado para a todas as medidas, escolhidos convenientemente após pesquisa na literatura sobre a posição dos picos do SiO<sub>2</sub>. A radiação utilizada foi o da linha Kα<sub>1</sub> e Kα<sub>2</sub> do cobre que possui comprimentos de onda aproximadamente iguais a 1,54056 Å e 1,54439 Å, respectivamente, monocromatizada com cristal de grafite. A fenda de divergência foi de 5 mm e a de recepção de 0,6 mm, ambas fixas em todo o intervalo de medida. E os dados foram eletronicamente identificados utilizando o banco de dados JCPDF.

Os pós foram peneirados em malha de 100 mesh sobre uma lâmina de vidro usada como porta-amostra, onde uma fina camada de graxa à base de silicone foi depositada antes. Essa graxa é colocada manualmente, de modo que fique espalhada uniformemente sobre a superfície da parte inferior deixando a lâmina sem excessos, para diminuir ao máximo a quantidade de material amorfo, reduzindo a formação de background. Essa graxa é utilizada para fixar o material, quando a quantidade de amostra utilizada é pouca.

### 4.2.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A amostra utilizada para esta medida foi preparada com 3% de  $\text{SiO}_2$  e curada a  $180^\circ\text{C}$  por 4 h em taxa direta de aquecimento e atmosfera em ar. Esta amostra foi polida até ficar completamente espelhada. O polimento da amostra permitia que os grãos da amostra tornassem-se alinhados de acordo com o caminho que a ponta varrerá a amostra. Assim foi possível a análise microscópica das partículas através da varredura em modo contato, evitando que o excesso de relevo danificasse a ponta de prova. Foi utilizado um microscópio modelo ThermoMicroscopes AutoProbe CP-Research Microscope STM, com varredura em modo contato e ponta de prova de silício (figura 4.2).

Com uma fita dupla face, a amostra foi aderida sobre um porta-amostra metálica em formato de moeda e colocada sobre o scanner na base de leitura, próximo a um ímã permanente, de forma que o porta-amostra metálico aderisse ao scanner pelo campo.

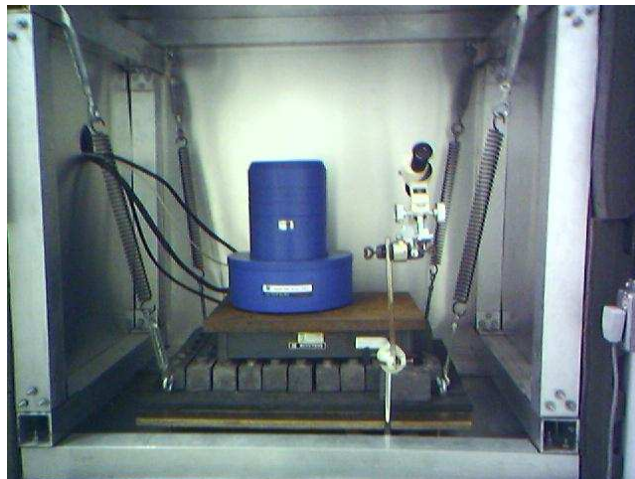


Figura 4.2: Microscópio de Força Atômica.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A amostra utilizada para esta medida foi preparada com 3% de SiO<sub>2</sub> e curada a 180°C por 4 h em taxa direta de aquecimento e atmosfera em ar. E polida até ficar completamente espelhada e também foi analisado o pó de puro de SiO<sub>2</sub>.

As imagens foram analisadas via elétron secundário, em um equipamento modelo LEO 1430 VP da LEO-Electron Microscopy do Laboratório de Solidificação Rápida da Universidade Federal da Paraíba, operando com uma voltagem de aceleração (potência do tubo) de 10 kV usando uma distância focal de WD (*Working Distance*) = 10 mm.

Com o mesmo objetivo do MFA, o MEV também foi utilizado para a verificação do tamanho dos grãos. Porém, a realização dessa medida foi devido ao menor tempo em que é gasto no processo de obtenção das imagens.

#### 4.2.5 Análise de Microdureza

As medidas de análise de microdureza foram feitas as amostras de 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % e na variação dos tratamentos térmico de 25 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C e 180 °C. Os testes foram aplicados a uma carga de 5 mN na primeira fase do teste de microdureza e na segunda fase usando um tempo de 5 segundos e um penetrador vickers. Foram realizadas para cada amostra cinco medidas e diversas análises. Foi utilizado um microdurômetro da Shimadzu dos tipos ultra-microdurômetro dinâmico modelo DUH-W211/DUH-W211S, cedido pelo Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes, Aracaju-SE, está acoplado a um microcomputador (Figura 4.3 A e B). A dureza conferida pelo microdurômetro é registrada pelo Software CAMSTM\_WIN (Newage Testing Instruments, Inc.).

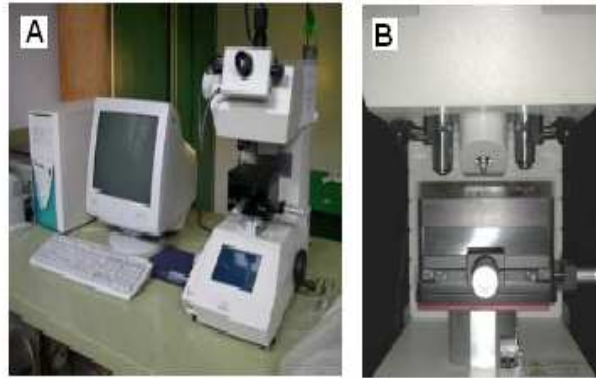


Figura 4.3: A) Conjunto microcomputador e microdurômetro.  
B) Vista aproximada do microdurômetro.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Processo de obtenção das amostras

A mistura Aradur 90 + araldite +  $\text{SiO}_2$ , foi observado que a resina epóxi diluía o óxido de silício de maneira satisfatória. Quando testada a mistura de Aradur 2963 + araldite +  $\text{SiO}_2$ , a amostra não polimerizou. Já a amostra feita na composição Aradur 90 + araldite +  $\text{SiO}_2$  polimerizou.

### 5.2. Tratamento Térmico

Como foi dito anteriormente, foram preparadas diversas amostras com concentrações diferentes de  $\text{SiO}_2$  (0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 %) em relação a massa total de Araldite-Aradur, que foi fixada na razão 1:1. As misturas passaram 24 h à temperatura ambiente e depois foi feita uma cura a 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C e 180 °C, durante 4 h em uma estufa em pressão ambiente e resultado estão evidenciados da figura 5.2. a 5.6.



Figura 5.1: Tratamento térmico a 25 °C das amostras de  $\text{SiO}_2$  ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).



Figura 5.2: Tratamento térmico a 100 °C das amostras de SiO<sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).



Figura 5.3: Tratamento térmico a 120 °C das amostras de SiO<sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).



Figura 5.4: Tratamento térmico a 140 °C das amostras de SiO<sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).



Figura 5.5: Tratamento térmico a 160 °C das amostras de SiO<sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).



Figura 5.6: Tratamento térmico a 180 °C das amostras de SiO<sub>2</sub> ( 0 %, 3 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e 50 % ).

A amostra pura em relação às amostras com SiO<sub>2</sub> é mais clara e menos espelhada. Quando aumentamos a concentração de SiO<sub>2</sub>, as amostras começam a escurecer e ficaram mais espelhadas como mostra a figura 5.1. Mesmo após o tratamento térmico, este comportamento continua só com mais intensidade devido ao processo de degradação térmica.

### 5.3. Microscopia ótica

A morfologia das misturas curadas no sistema DGEBA/SiO<sub>2</sub> foram analisadas por microscopia ótica. Os resultados são apresentados nas figuras 5.7., 5.9, 5.11, 5.13, 5.15, 5.17, 5.19 e 5.21 representação de uma microscopia de reflexão, campo claro e luz não polarizada, onde analisamos a dispersão e distribuição das partículas SiO<sub>2</sub> na resina epóxi, que mostra claramente uma interação referida entre a mistura DGEBA/SiO<sub>2</sub> e ficando mais evidenciado nas figuras 5.8, 5.10, 5.12, 5.14, 5.16, 5.18 e 5.20 que representam uma microscopia de reflexão, campo escuro e luz não polarizada da mesma amostras. Foi detectada heterogeneidade de dimensões muito pequena, ficando claro que a região em que a luz mostra uma diferença relevo e que são abaixo de 10µm.

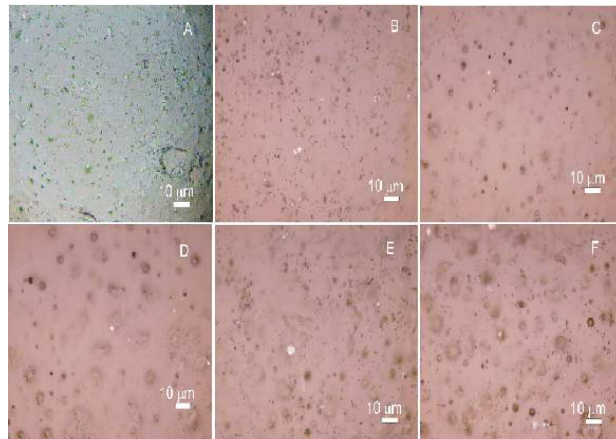


Figura 5.7: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 0 % de SiO<sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120° C(C), 140° C(D), 160° C(E), 180° C(F) ].

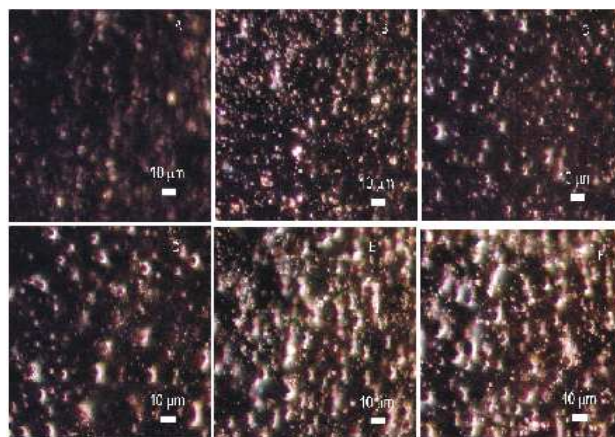


Figura 5.8: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 0% de SiO<sub>2</sub> [ 25°C(A), 100°C(B), 120°C(C), 140°C(D), 160°C(E), 180°C(F) ].

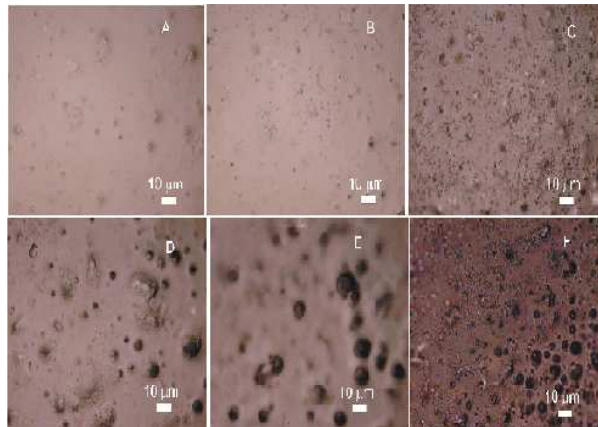


Figura 5.9: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 3 % de  $\text{SiO}_2$  [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

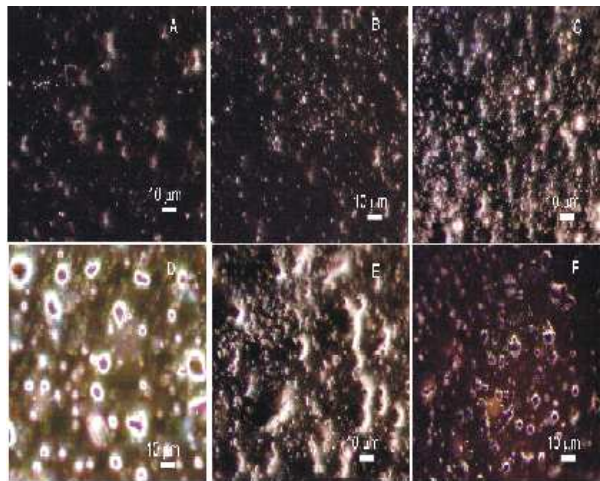


Figura 5.10: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 3 % de  $\text{SiO}_2$  [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

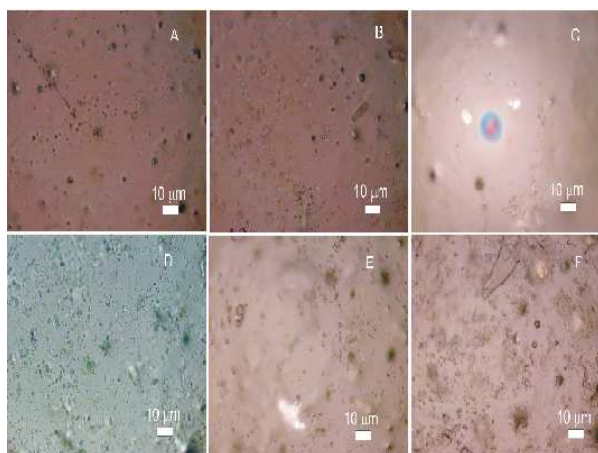


Figura 5.11: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 10 % de  $\text{SiO}_2$  [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

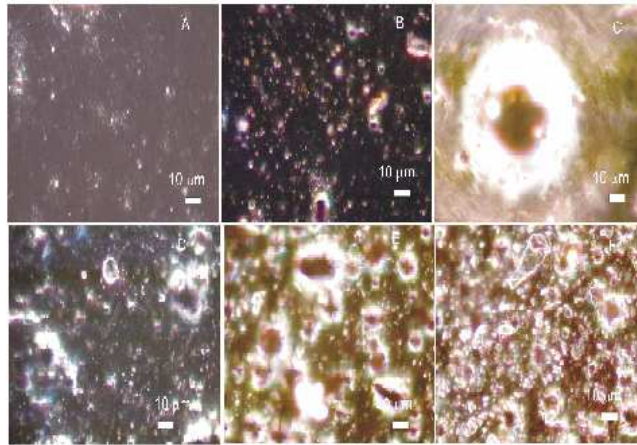


Figura 5.12: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 10 % de  $\text{SiO}_2$  [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

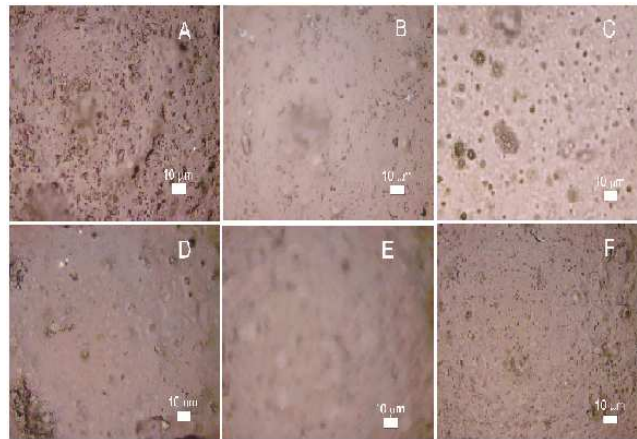


Figura 5.13: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 20 % de [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

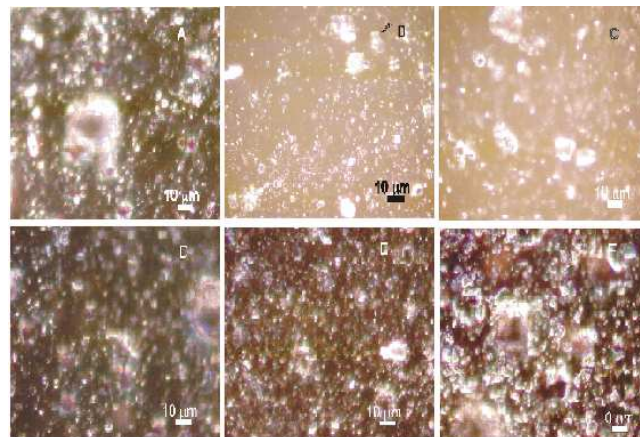


Figura 5.14: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 20 % de  $\text{SiO}_2$  [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

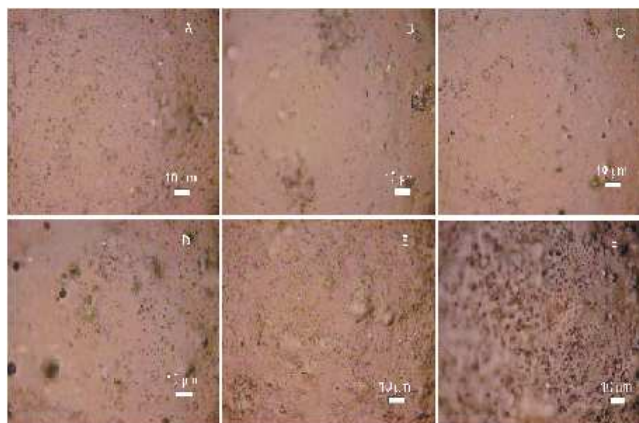


Figura 5.15: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 30 % de  $\text{SiO}_2$  ( 25 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C ).

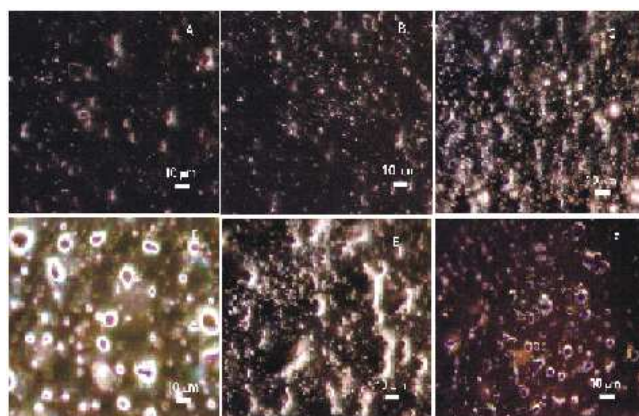


Figura 5.16: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 30 % de  $\text{SiO}_2$  [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

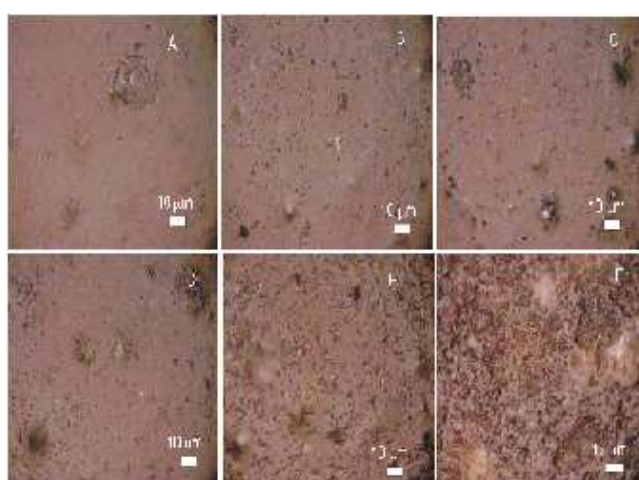


Figura 5.17: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 40 % de  $\text{SiO}_2$  [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

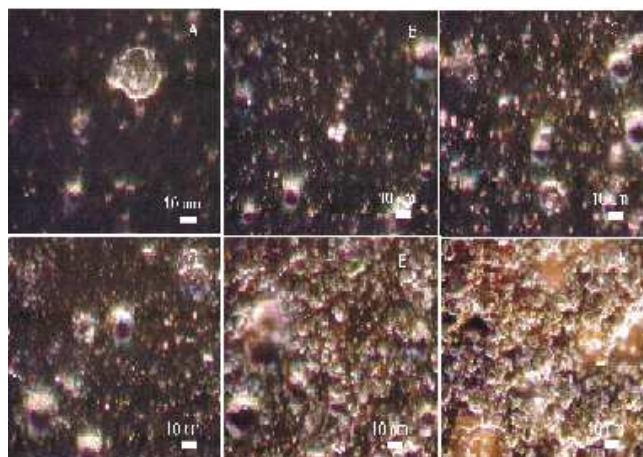


Figura 5.18: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 40 % de [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

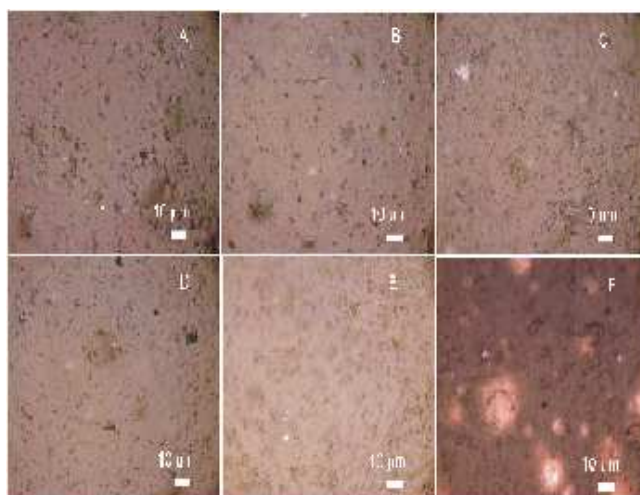


Figura 5.19: Imagem de microscopia ótica campo claro na concentração 50 % de SiO<sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].

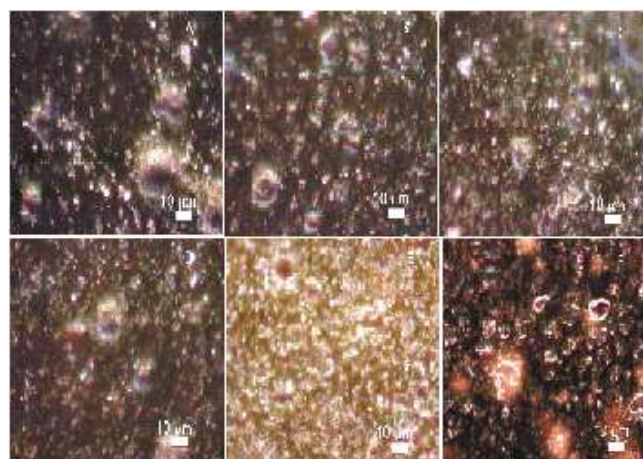


Figura 5.20: Imagem de microscopia ótica campo escuro na concentração 50 % de SiO<sub>2</sub> [ 25 °C(A), 100 °C(B), 120 °C(C), 140 °C(D), 160 °C(E), 180 °C(F) ].



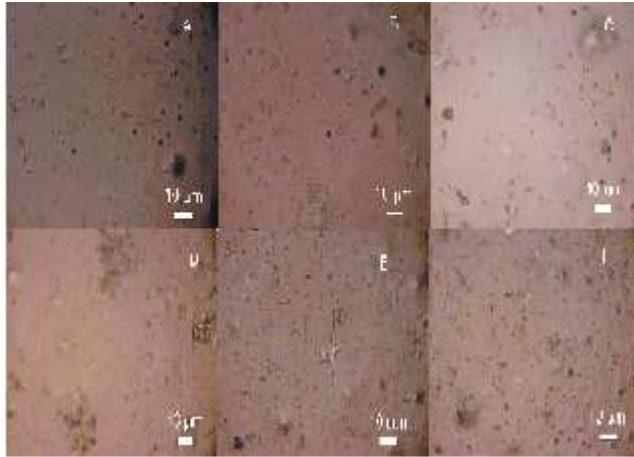


Figura 5.21: Imagem de microscopia ótica campo claro a uma temperatura de 100 °C [ 3 % (A), 10 % (B), 20 % (C), 30 % (D), 40 % (E), 50 % (F) ].

## 5.4. Difractometria de Raios X

Podemos identificar a presença dos cristais formados pelo óxido de silício dentro da DGEBA, um polímero amorfo, e comparar com a biblioteca já existe na literatura sobre o  $\text{SiO}_2$ , como está demonstrado na figura 5.22. Localizando os picos de óxido de silício em varias análises de DRX (figura 5.23) e com o auxílio da equação de Scherrer, chegamos que o diâmetro dos nanocristais de  $\text{SiO}_2$  na DGEBA é de  $52 \pm 2$  nm e para o pó de  $\text{SiO}_2$ , de  $59 \pm 3$  nm, indicando que houve uma leve diminuição do tamanho dos cristalitos para existir a ligação química do  $\text{SiO}_2$  com a DGEBA.

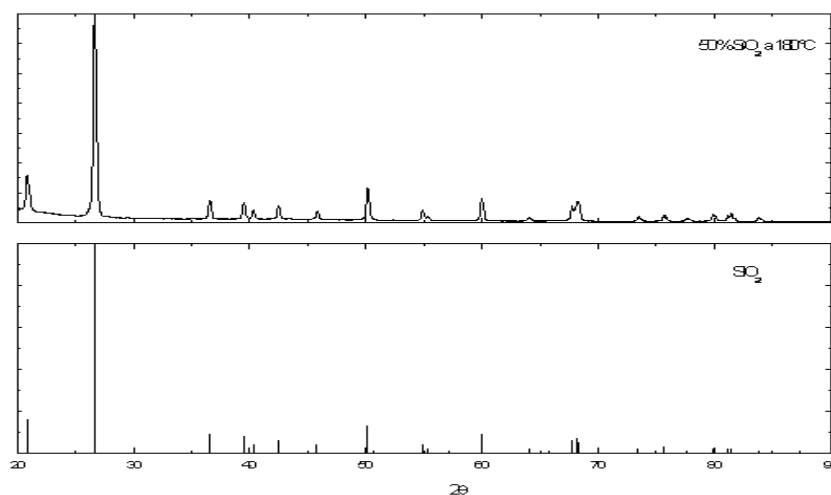


Figura 5.22: Análise de Raios-X no sistema DGEBA/SiO<sub>2</sub>.

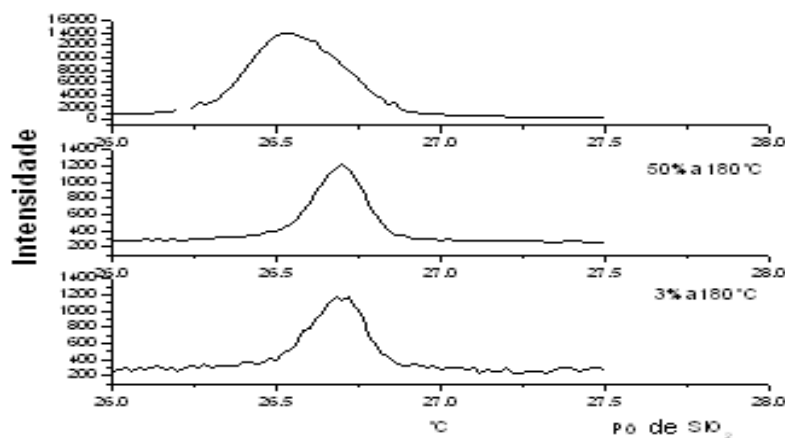


Figura 5.23: Análise dos picos ( pó e concentração de 3 % e 50 % de SiO<sub>2</sub> à 180 °C).

## 5.5. Microscopia de força atômica

Para obter uma maior informação sobre a superfície do polímero e morfologia, foi feita a análise das amostras pelo uso de AFM (Microscopia de força atômica), no modo contato. A amostra foi polida para que a agulha pudesse percorrer a superfície da amostra dentro do limite da técnica, que é 10 $\mu$ m, sendo assim descrever a topografia da superfície do polímero. As figuras 5.24 e 5.25 demonstram o resultado desta análise em que as partes claras da figura 5.22 são pontos mais elevados e as escuras são as mais baixas, como é comprovado na figura 5.23. Mas comparando ao resultado dos raios X, em que o tamanho do diâmetro nanocristais é de  $52 \pm 2$  nm, verificamos que as elevações possuem aglomeração de em média três vezes maior.

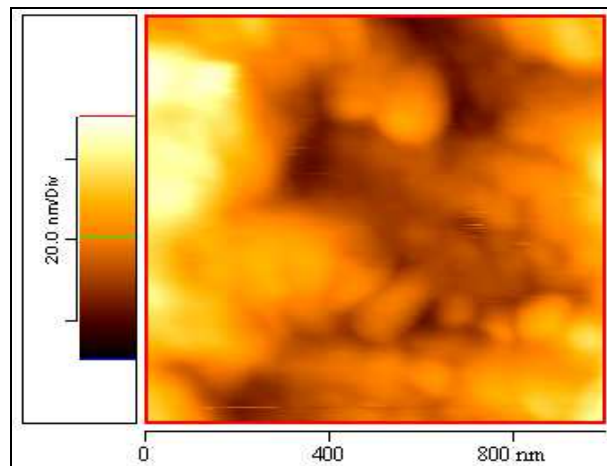


Figura 5.24: Amostra a 3% de SiO<sub>2</sub>, polida, AFM (microscopia de força atômica), topografia.

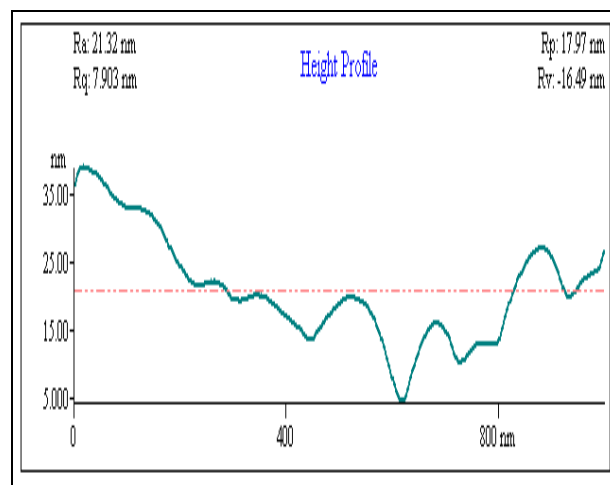
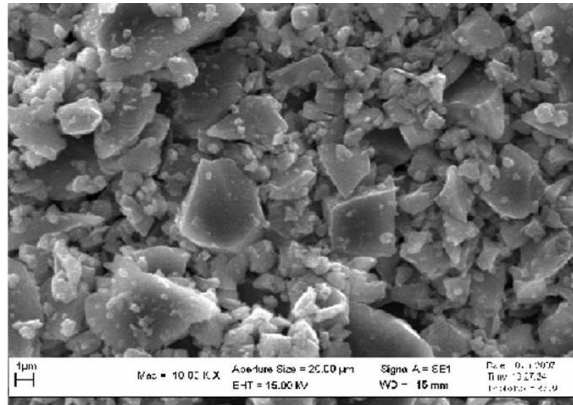


Figura 5.25: Amostra a 3% de SiO<sub>2</sub>, polida, AFM(microscopia de força atômica), perfil (altura).

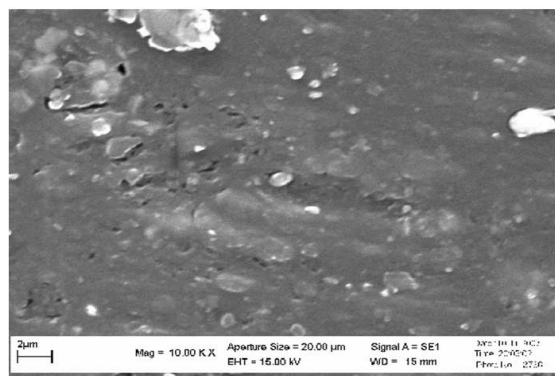
## 5.6 Microscopia eletrônica de varredura

Foi realizada análise de MEV no pó de  $\text{SiO}_2$  e em uma amostra do compósito com 3% de  $\text{SiO}_2$  à  $180^\circ\text{C}$ . Podemos observar na figura 5.26 que existiam grãos de tamanho maior que  $1\mu\text{m}$  associados ao pó de  $\text{SiO}_2$ , e ao formarmos o compósito DGEBA/  $\text{SiO}_2$ , houve uma dissolução do pó e que o processo de cura provocou uma oxidação ao compósito (figura 5.27). Nenhuma informação a respeito dos nanocristais pode ser retirada. A diminuição no tamanho do pó após a formação do compósito indica que a camada externa das partículas reagiu com o polímero, formando um novo material na superfície. É provável que houve modificações nas propriedades físicas do compósito Dgeba/ $\text{SiO}_2$ .



PÓ DE  $\text{SiO}_2$

Figura 5.26: Amostra do pó  $\text{SiO}_2$ , MEV(microscopia eletrônica de varredura ), feixe de elétrons.



3% de  $\text{SiO}_2$  à  $180^\circ\text{C}$

Figura 5.27. Amostra a 3% de  $\text{SiO}_2$  a  $180^\circ\text{C}$ , polida, MEV(microscopia eletrônica de varredura ), feixe de elétrons.

## 5.7. Análise de microdureza Vickers

Podemos observar os dados obtidos nas tabelas 5.1 a 5.8 na análise de microdureza das amostras de 3 % e 50 % e na variação dos tratamentos térmico de 25 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C e 180 °C. Foi observado que a microdureza teve um crescimento acentuado em função do aumento da temperatura e da concentração de SiO<sub>2</sub>. Este comportamento está associado principalmente à oxidação da superfície e também devido à maior concentração de SiO<sub>2</sub>, formando uma espécie de compósito com características de um termofixo de alta rigidez comparado ao polímero DGEBA/Aradur 90 puro.

Tabela 5.1: Dados do teste de microdureza para amostra de 3 % de SiO<sub>2</sub> à 25 °C.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]	LengthHV [um]	Data name
1	5.0010	15.433	3.478	9.837	5.596	0.081	1.595	1.39E+007	-----	25(1)
2	5.0151	15.291	3.530	9.792	5.499	0.083	1.553	1.43E+007	-----	25(2)
3	4.9579	14.949	3.217	9.404	5.546	0.086	1.849	1.45E+007	-----	25(3)
4	5.0057	15.455	3.521	9.985	5.470	0.081	1.558	1.41E+007	-----	25(4)
5	4.9957	15.423	3.627	10.020	5.403	0.081	1.465	1.42E+007	-----	25(5)
Average	4.9951	15.310	3.474	9.807	5.503	0.082	1.604	1.42E+007	-----	
Std. Dev.	0.0220	0.212	0.154	0.245	0.073	0.002	0.145	2.1267e+005	-----	
CV	0.4398	1.383	4.438	2.500	1.333	2.461	9.041	1.4982	-----	

Tabela 5.2: Dados do teste de microdureza para amostra de 3 % de SiO<sub>2</sub> à 100 °C.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]	LengthHV [um]	Data name
1	3.9979	14.860	3.145	8.473	6.387	0.070	1.560	1.09E+007	-----	2(1)
2	3.9938	14.982	3.154	8.645	6.337	0.069	1.549	1.08E+007	-----	2(2)
3	3.9922	15.112	3.146	8.746	6.366	0.067	1.556	1.06E+007	-----	2(3)
4	4.0121	14.818	2.963	8.449	6.369	0.071	1.764	1.1E+007	-----	2(4)
5	4.0094	15.020	3.450	8.734	6.285	0.069	1.300	1.08E+007	-----	2(5)
Average	4.0011	14.958	3.171	8.610	6.349	0.069	1.546	1.08E+007	-----	
Std. Dev.	0.0091	0.120	0.175	0.141	0.040	0.001	0.165	1.4382e+005	-----	
CV	0.2281	0.801	5.522	1.642	0.627	1.730	10.642	1.3284	-----	

Tabela 5.3: Dados do teste de microdureza para amostra de 3 % de SiO<sub>2</sub> à 140 °C.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]	Length [um]	HV	Data name
1	3.0218	12.894	3.281	8.179	4.715	0.070	1.083	1.2E+007	-----	00.0	3(1)
2	3.0371	12.834	3.376	8.211	4.623	0.071	1.028	1.22E+007	-----	00.0	3(2)
3	3.0083	11.841	2.356	7.142	4.699	0.083	2.091	1.34E+007	-----		3(3)
4	3.0386	13.322	3.261	8.545	4.776	0.066	1.102	1.14E+007	-----		3(4)
5	2.9792	12.396	2.990	7.773	4.623	0.075	1.286	1.26E+007	-----		3(5)
Average	3.0170	12.657	3.053	7.970	4.687	0.073	1.318	1.23E+007	-----		
Std. Dev.	0.0245	0.562	0.415	0.538	0.065	0.006	0.443	7.5708e+005	-----		
CV	0.8115	4.438	13.601	6.747	1.395	8.629	33.601	6.1492	-----		

Tabela 5.4: Dados do teste de microdureza para amostra de 3 % de SiO<sub>2</sub> à 180 °C.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]	Length [um]	HV	Data name
1	2.9152	13.708	4.668	10.392	3.315	0.060	0.516	1.35E+007	-----	00.0	4(1)
2	2.8547	13.468	4.700	10.251	3.217	0.061	0.499	1.38E+007	-----	00.0	4(2)
3	2.8859	14.008	4.711	10.744	3.264	0.057	0.502	1.31E+007	-----		4(3)
4	2.8883	12.837	4.458	9.714	3.123	0.068	0.561	1.52E+007	-----		4(4)
5	2.8742	14.210	5.311	10.980	3.229	0.055	0.393	1.3E+007	-----		4(5)
Average	2.8836	13.646	4.770	10.416	3.230	0.060	0.494	1.37E+007	-----		
Std. Dev.	0.0221	0.534	0.320	0.486	0.071	0.005	0.062	8.7321e+005	-----		
CV	0.7650	3.910	6.705	4.671	2.190	8.127	12.478	6.3569	-----		

Tabela 5.5: Dados do teste de microdureza para amostra de 50 % de SiO<sub>2</sub> à 25 °C.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]	Length [um]	HV	Data name
1	3.0540	9.102	2.402	6.165	2.937	0.142	2.043	2.63E+007	-----	00.0	10(1)
2	3.0260	9.122	2.679	6.044	3.078	0.140	1.626	2.53E+007	-----	00.0	10(2)
3	3.0222	9.240	2.513	6.249	2.990	0.137	1.846	2.52E+007	-----		10(3)
4	3.0282	8.982	2.420	6.046	2.936	0.145	1.995	2.66E+007	-----		10(4)
5	3.0174	9.270	2.704	6.377	2.893	0.135	1.592	2.57E+007	-----		10(5)
Average	3.0296	9.143	2.544	6.176	2.967	0.140	1.820	2.58E+007	-----		
Std. Dev.	0.0142	0.116	0.142	0.142	0.071	0.004	0.206	6.0124e+005	-----		
CV	0.4701	1.265	5.575	2.293	2.398	2.777	11.332	2.3298	-----		

Tabela 5.6: Dados do teste de microdureza para amostra de 50 % de SiO<sub>2</sub> à 100 °C.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]	LengthHV [um]	Data name
1	3.0348	8.868	2.273	5.544	3.324	0.149	2.266	2.49E+007	-----	11(1)
2	3.0804	8.440	1.868	5.225	3.215	0.167	3.407	2.77E+007	-----	11(2)
3	3.0394	8.583	1.731	5.279	3.305	0.159	3.914	2.64E+007	-----	11(3)
4	3.0140	8.508	1.866	5.281	3.227	0.161	3.338	2.68E+007	-----	11(4)
5	3.0294	8.755	1.812	5.458	3.297	0.152	3.562	2.56E+007	-----	11(5)
Average	3.0396	8.631	1.910	5.357	3.274	0.158	3.298	2.63E+007	-----	
Std. Dev.	0.0247	0.177	0.210	0.136	0.049	0.007	0.618	1.0670e+006	-----	
CV	0.8137	2.050	11.019	2.544	1.502	4.475	18.734	4.0610	-----	

Tabela 5.7: Dados do teste de microdureza para amostra de 50 % de SiO<sub>2</sub> à 140 °C.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]	LengthHV [um]	Data name
1	3.0137	9.438	2.350	5.593	3.845	0.131	2.105	2.1E+007	-----	12(1)
2	3.0198	9.485	2.001	5.665	3.821	0.130	2.909	2.08E+007	-----	12(2)
3	3.0434	9.849	2.278	6.078	3.771	0.121	2.263	2.01E+007	-----	12(3)
4	3.0040	9.400	2.318	5.617	3.783	0.131	2.157	2.11E+007	-----	12(4)
5	2.9896	9.545	2.355	5.836	3.709	0.127	2.080	2.09E+007	-----	12(5)
Average	3.0141	9.543	2.260	5.758	3.786	0.128	2.303	2.08E+007	-----	
Std. Dev.	0.0200	0.179	0.148	0.203	0.052	0.004	0.346	3.9932e+005	-----	
CV	0.6626	1.876	6.552	3.520	1.377	3.241	15.028	1.9242	-----	

Tabela 5.8: Dados do teste de microdureza para amostra de 50 % de SiO<sub>2</sub> à 180 °C.

SEQ	Force1 [mN]	Depth1 [um]	Depth2 [um]	Depth3 [um]	Depth4 [um]	DHV-1	DHV-2	Elasticity [Pa]	LengthHV [um]	Data name
1	2.9681	6.115	2.613	4.920	1.195	0.306	1.677	8.1E+007	-----	13(1)
2	2.9562	6.373	2.531	5.129	1.243	0.281	1.781	7.46E+007	-----	13(2)
3	2.9960	6.044	2.235	4.829	1.215	0.316	2.314	8.22E+007	-----	13(3)
4	2.9526	6.589	2.971	5.406	1.183	0.262	1.291	7.52E+007	-----	13(4)
5	2.8966	5.912	2.249	4.790	1.122	0.320	2.211	8.68E+007	-----	13(5)
Average	2.9539	6.207	2.520	5.015	1.192	0.297	1.855	8E+007	-----	
Std. Dev.	0.0363	0.272	0.303	0.255	0.045	0.025	0.416	5.0923e+006	-----	
CV	1.2282	4.380	12.016	5.085	3.803	8.313	22.427	6.3673	-----	

A carga aplicada do teste foi 5 mN. Comprova-se com os gráficos apresentados nas figuras de 5.28 a 35 as três fase do método de obtenção de micro dureza vickers, a fase da carga, deformação plástica e descarga, das amostra de 3 % e 50 % na variação dos tratamento térmico de 25 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C e 180 °C.

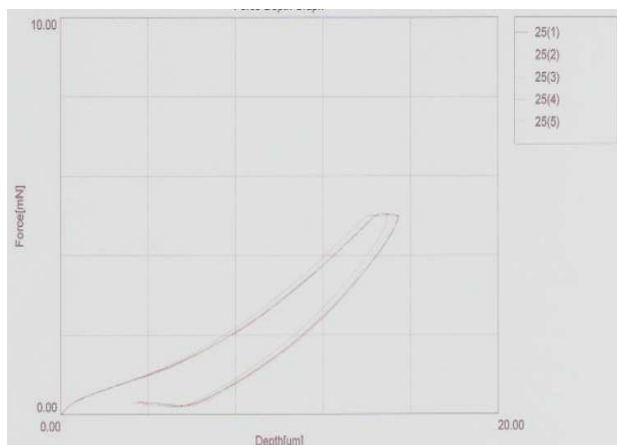


Figura 5.28: Força versus profundidade para amostra de 3 % de SiO<sub>2</sub> à 25 °C.

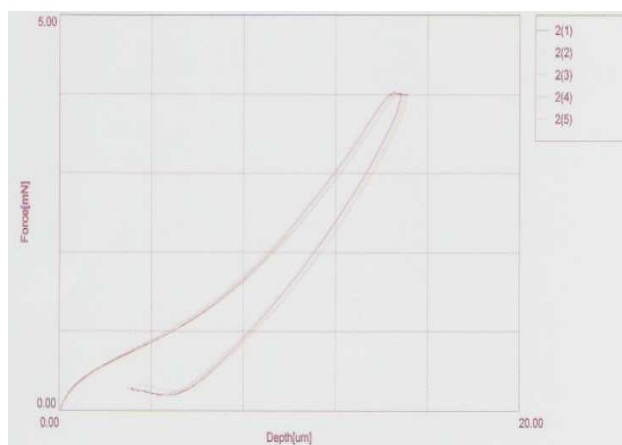


Figura 5.29: Força versus profundidade para amostra de 3 % de SiO<sub>2</sub> à 100 °C.

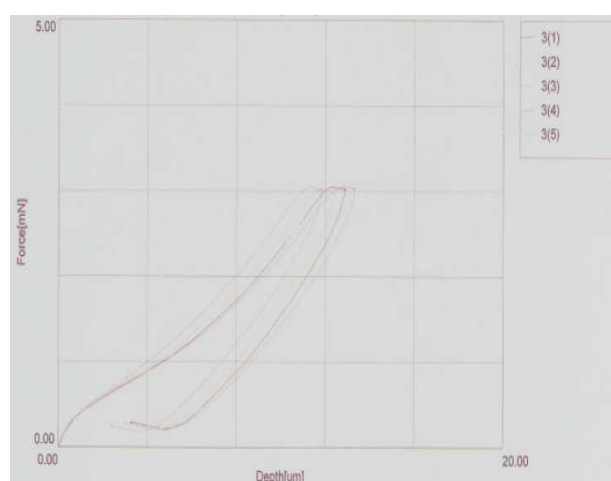


Figura 5.30: Força versus profundidade para amostra de 3 % de SiO<sub>2</sub> à 140 °C.



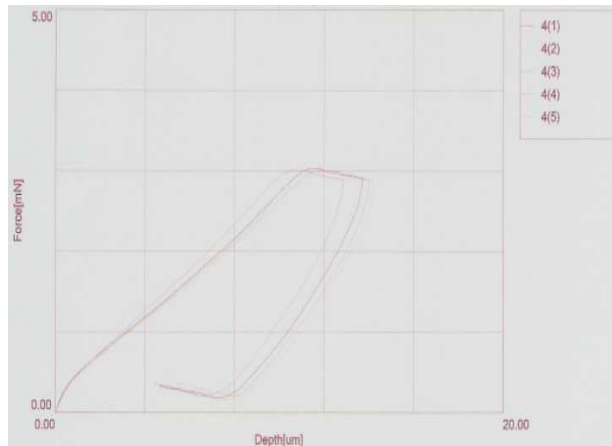


Figura 5.31: Força versus profundidade para amostra de 3 % de SiO<sub>2</sub> à 180 °C.

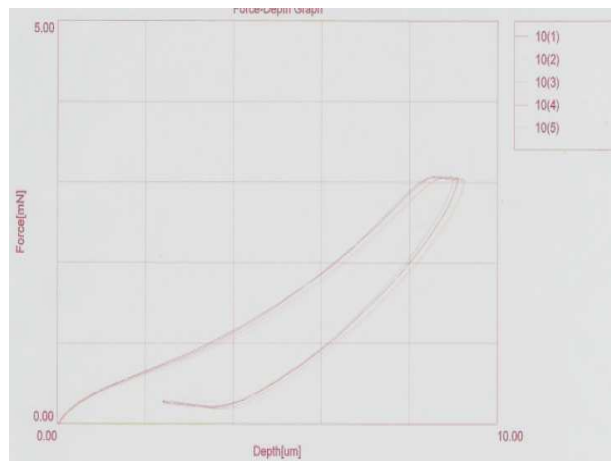


Figura 5.32: Força versus profundidade para amostra de 50 % de SiO<sub>2</sub> à 25 °C.

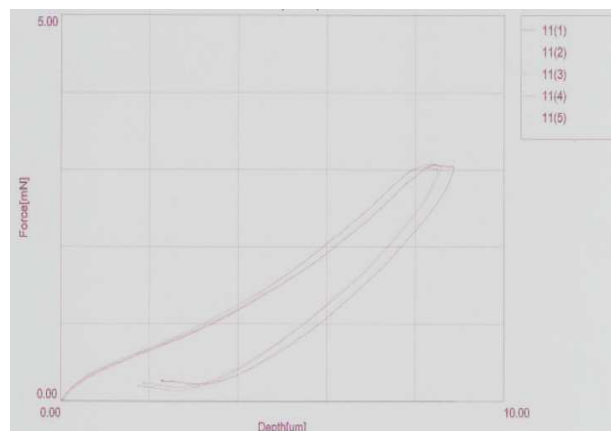


Figura 5.33: Força versus profundidade para amostra de 50 % de SiO<sub>2</sub> à 100 °C.

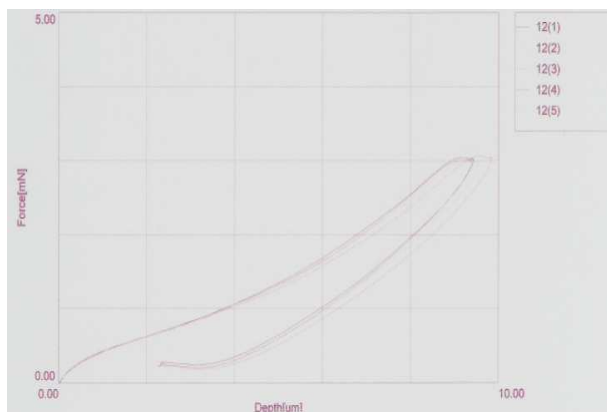


Figura 5.34: Força versus profundidade para amostra de 50% de SiO<sub>2</sub> à 140 °C.

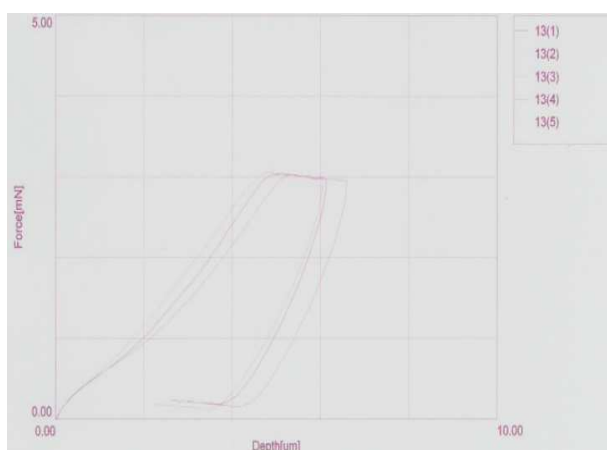


Figura 5.35: Força versus profundidade para amostra de 50 % de SiO<sub>2</sub> à 180 °C.

Relembrando que análises de microdureza foi feita a princípio apenas nas amostras de 3 % e 50 % na variação dos tratamento térmico de 25 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C e 180 °C. E para complementar os dados posteriormente nas amostras de 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % e a temperatura de 160 °C; os dados estão inserido nos graficos abaixo listados. A figura 5.34 é amostra sem o óxido de silício em que o módulo de elasticidade sofre um decresço ate à temperatura de 140°C e daí começa a crescer.

O módulo de elasticidade com a presença do SiO<sub>2</sub> no compósito e com a variação da temperatura em qualquer concentração tem um comportamento de uma função quadrática, exceção da concentração de 3% que a uma temperatura de 160°C há uma queda brusca, mas se desprezarmos este ponto o comportamento é o mesmo. Como está demonstrado nas figuras 5.36 a 5.42.

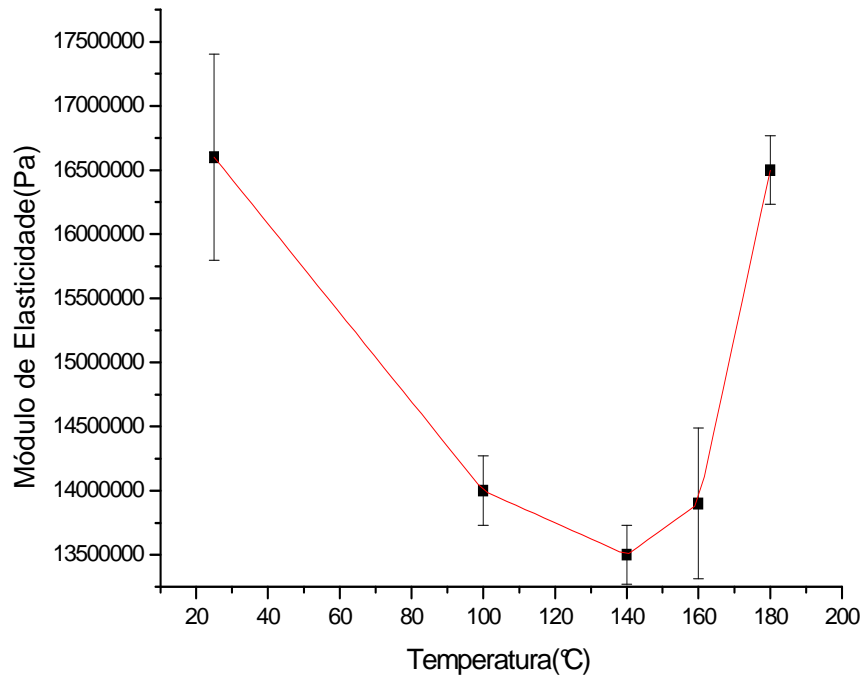


Figura 5.36: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 0 % de SiO<sub>2</sub>.

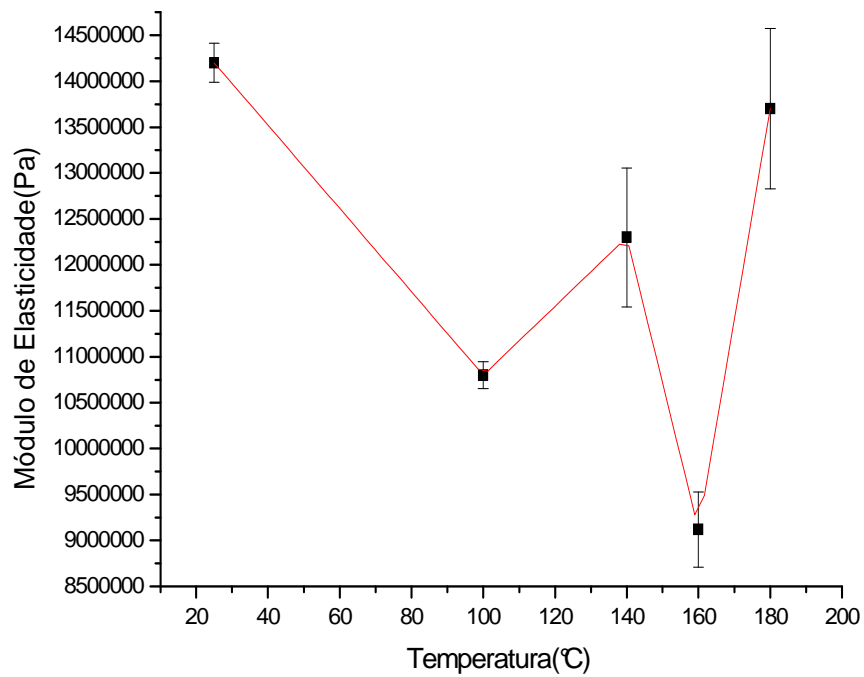


Figura 5.37: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 3 % de SiO<sub>2</sub>.

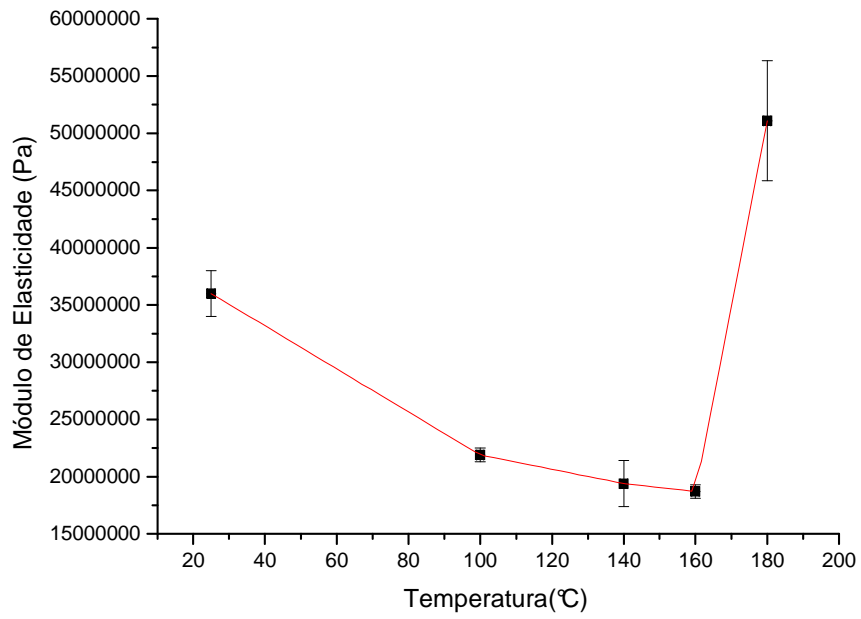


Figura 5.38: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 10 % de SiO<sub>2</sub>.

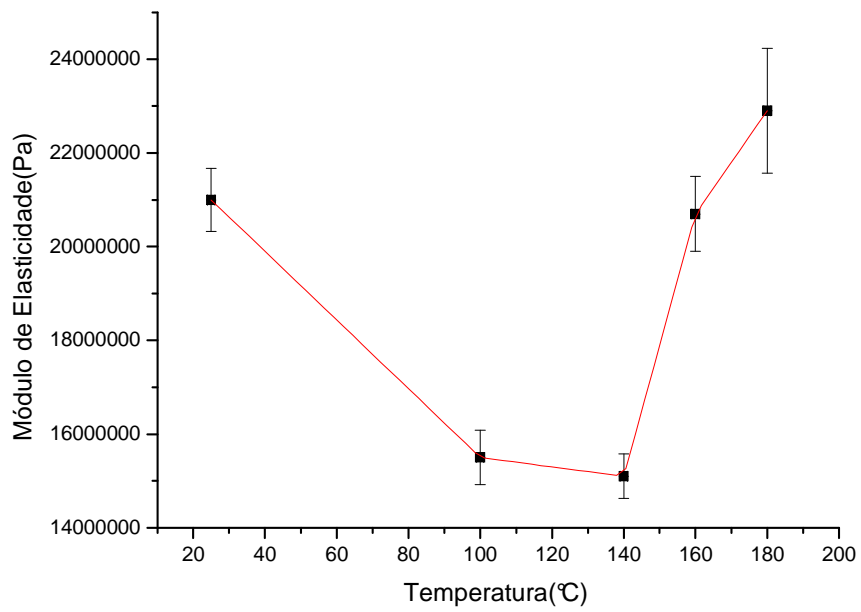


Figura 5.39: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 20 % de SiO<sub>2</sub>.

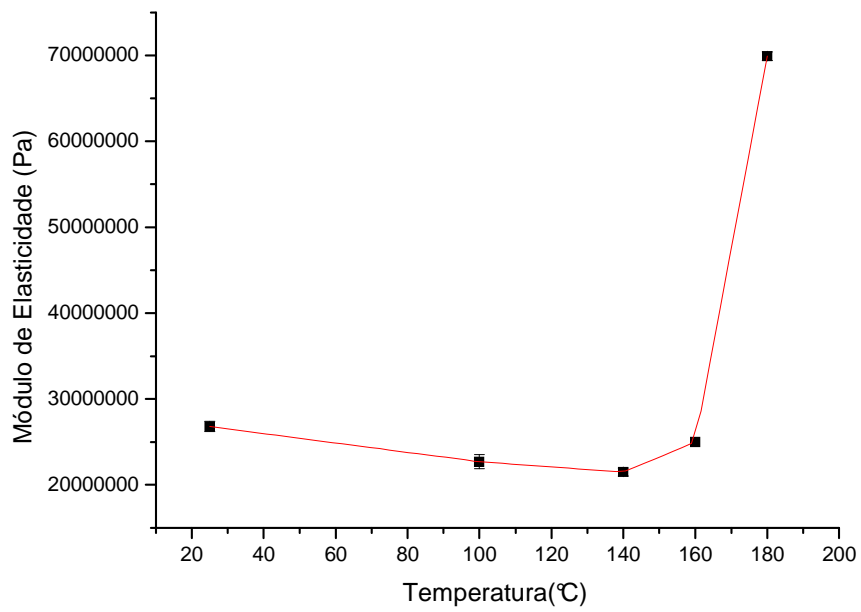


Figura 5.40: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 30 % de SiO<sub>2</sub>.

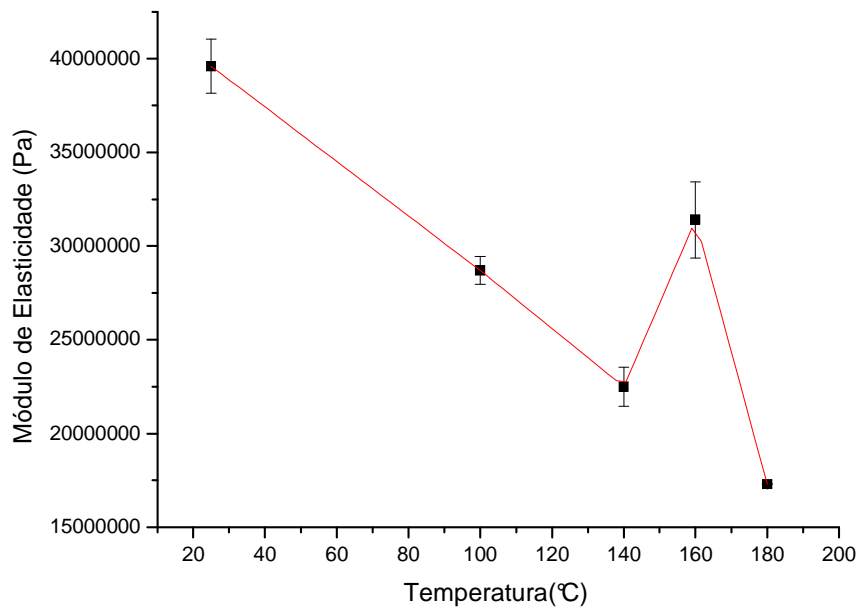


Figura 5.41: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 40 % de SiO<sub>2</sub>.

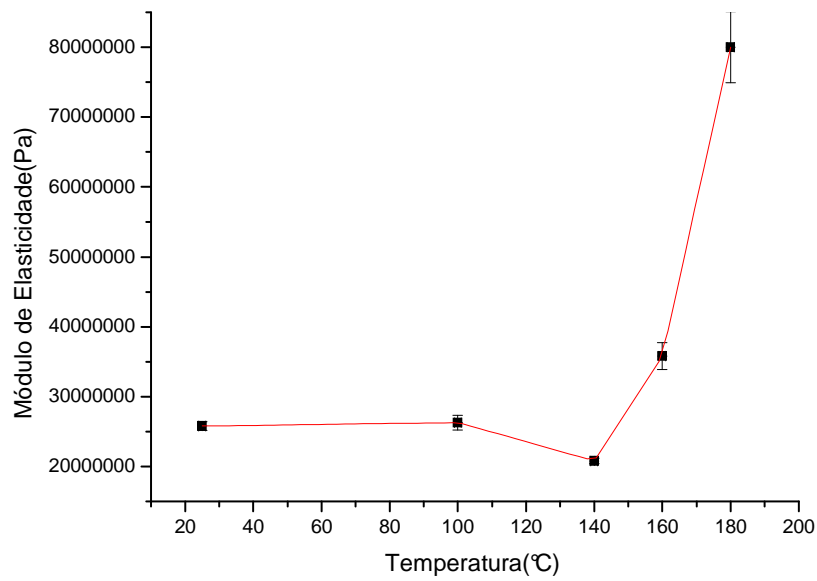


Figura 5.42: Módulo elástico versus temperatura a uma concentração 50 % de SiO<sub>2</sub>

Quando relacionamos os dados obtidos das análises de microdureza, o módulo de elasticidade em função da concentração com uma temperatura fixa, tem uma variação oscilante do módulo de elasticidade, mas com tendência a crescimento. Este crescimento fica mais claro na temperatura de 160 °C ( figuras 5.43 a 5.47).

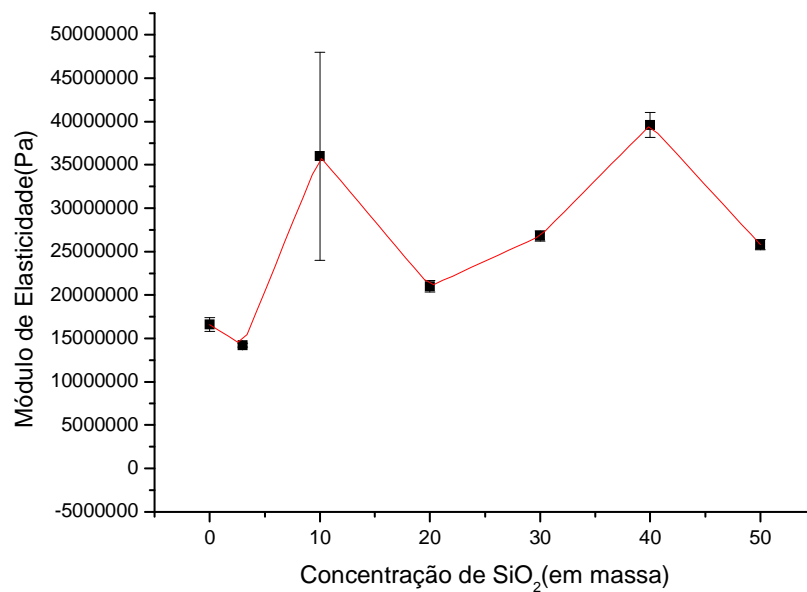


Figura 5.43: Módulo elástico versus concentração a temperatura uma 25 °C.

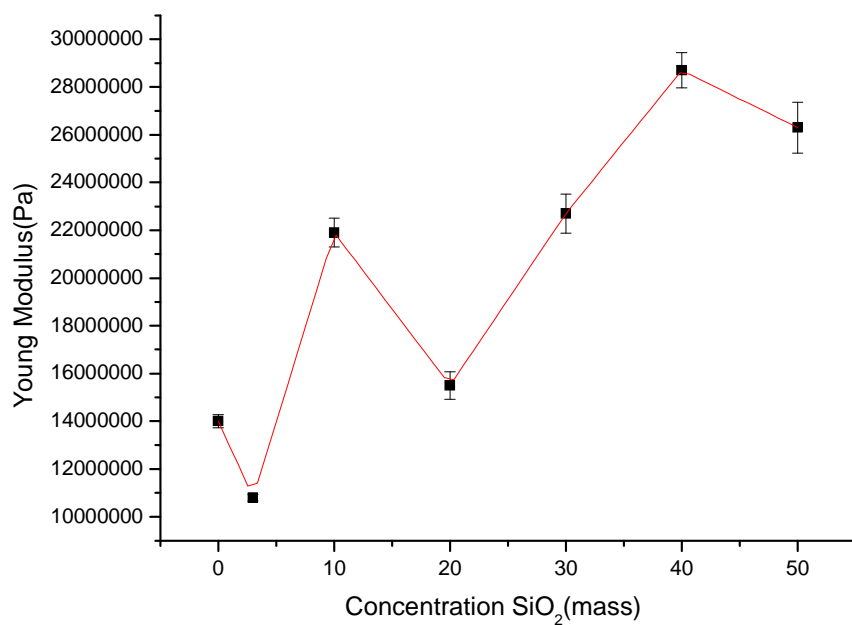


Figura 5.44: Módulo elástico versus concentração a temperatura uma 100 °C.

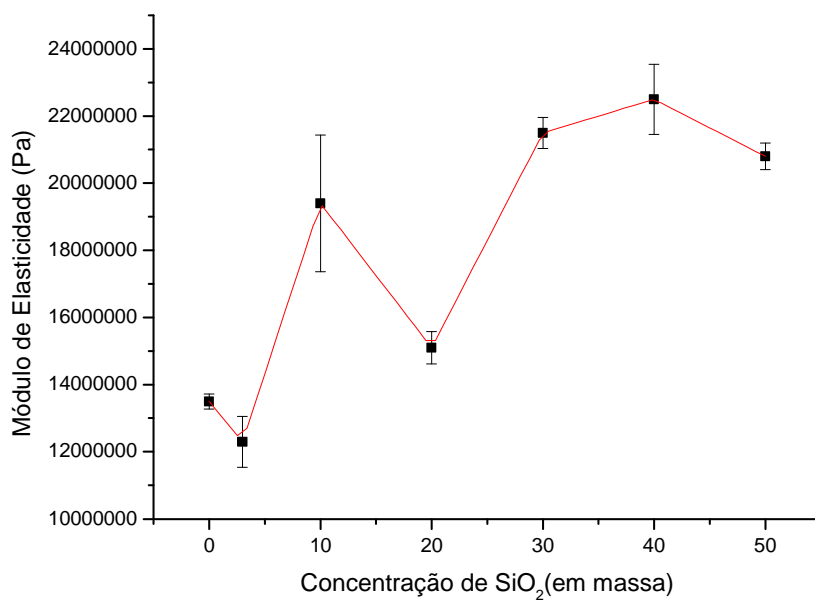


Figura 5.45: Módulo elástico versus concentração a temperatura uma 140 °C.

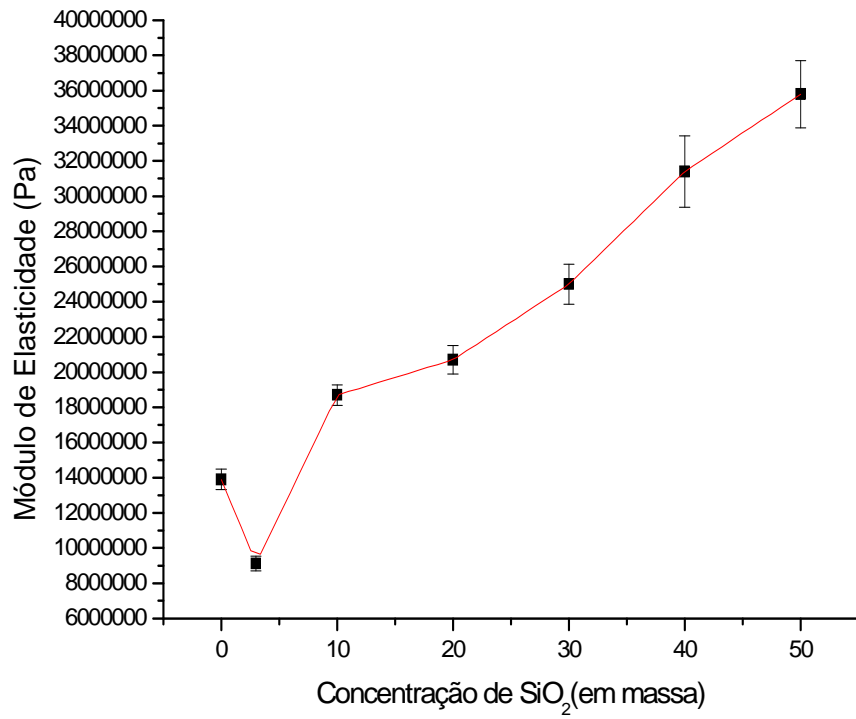


Figura 5.46: Módulo elástico versus concentração a temperatura uma 160 °C.

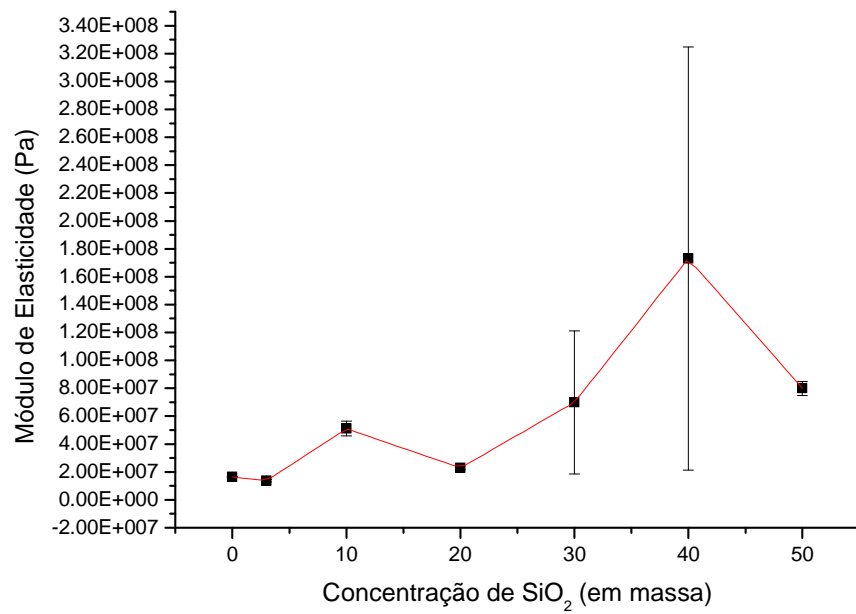


Figura 5.47: Módulo elástico versus concentração a temperatura uma 180 °C.



O comportamento da microdureza em relação à concentração de SiO<sub>2</sub>, com a variação da temperatura, demonstra um comportamento oscilante com tendência a cair até uma concentração de 3% , mas depois da concentração de 10%, o comportamento da microdureza fica semelhante ao do módulo elástico ( figuras 5.46 a 5.52 ).

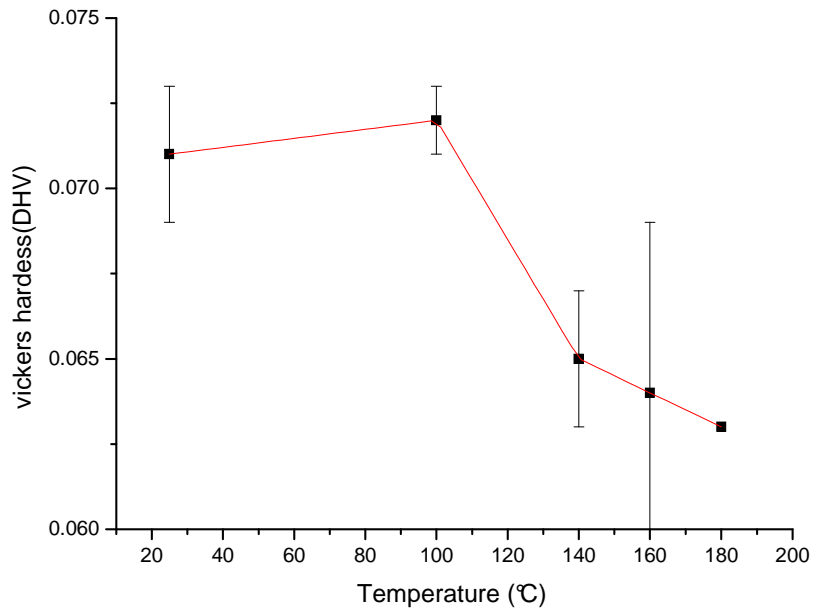


Figura 5.48: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 0 % de SiO<sub>2</sub>.

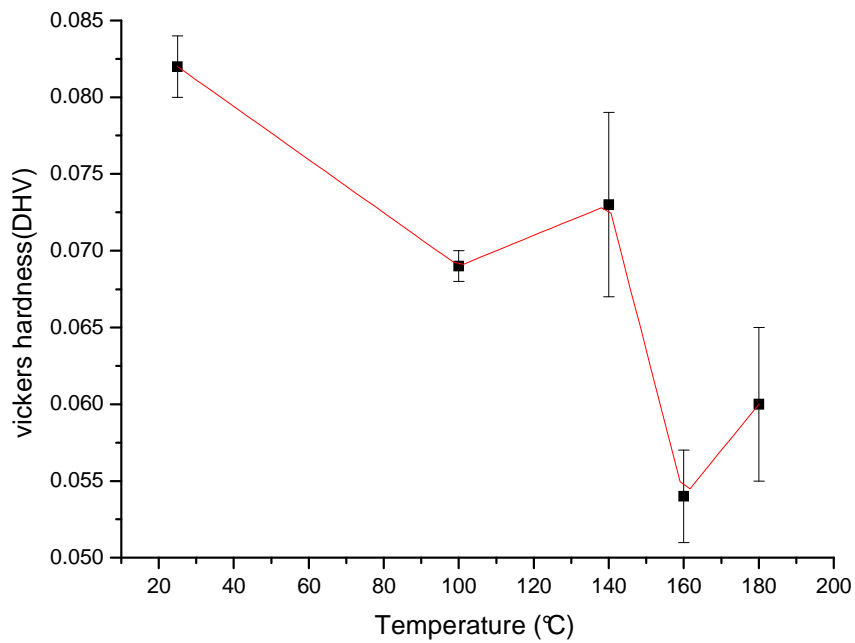


Figura 5.49: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 3 % de SiO<sub>2</sub>.

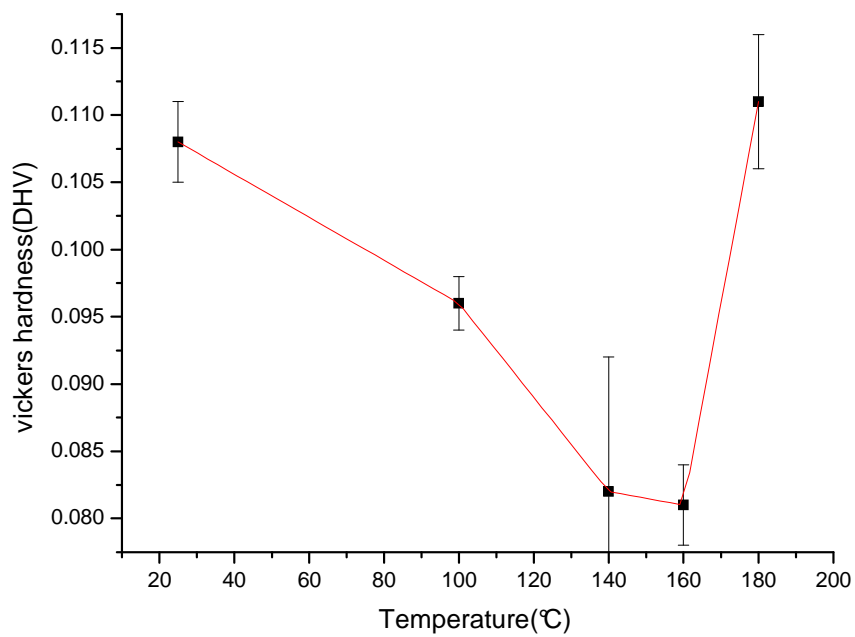


Figura 5.50: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 10 % de SiO<sub>2</sub>.

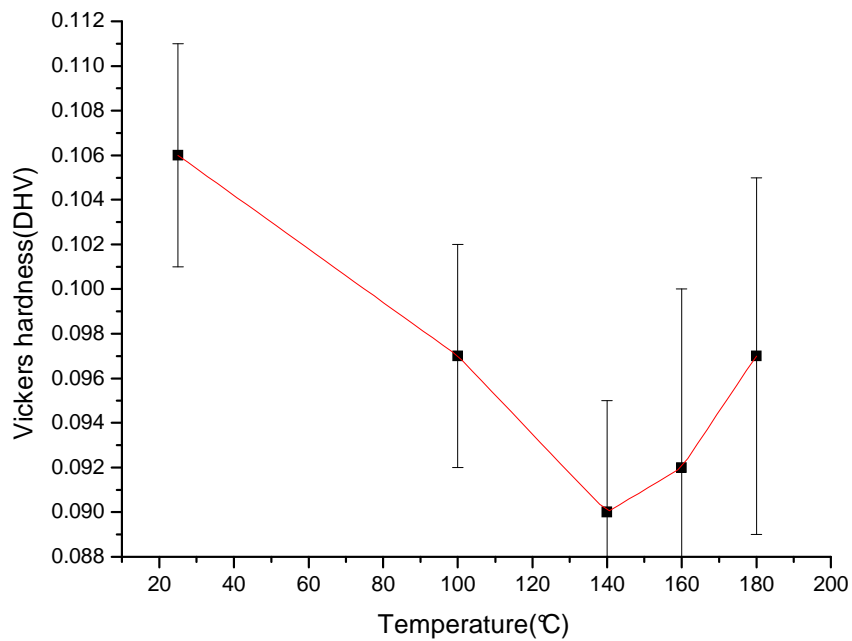


Figura 5.51: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 20 % de SiO<sub>2</sub>.

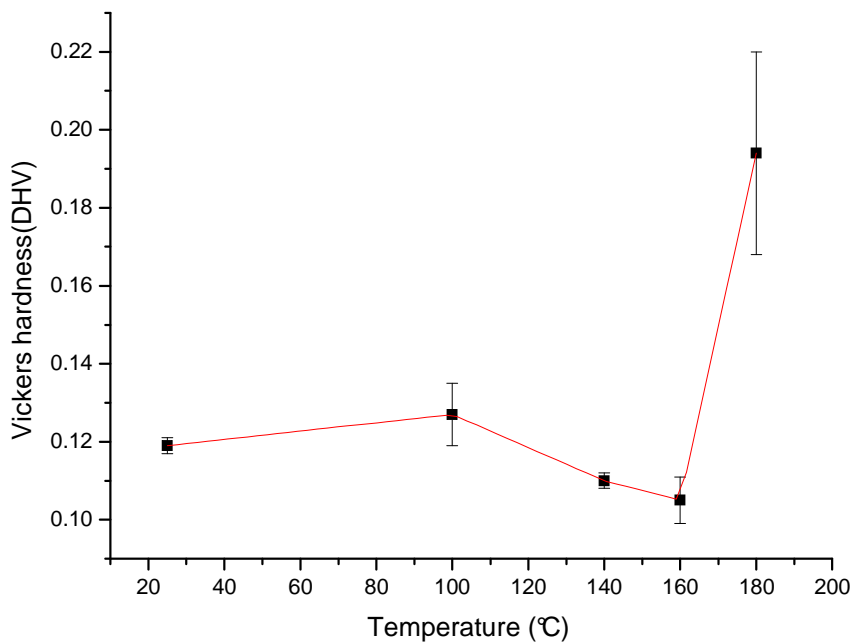


Figura 5.52: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 30 % de SiO<sub>2</sub>.

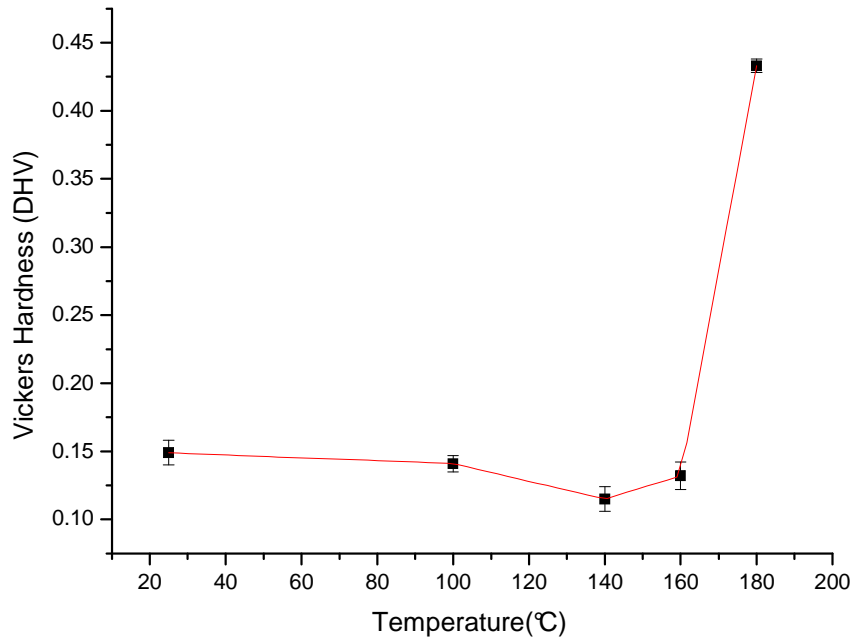


Figura 5.53: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 40 % de SiO<sub>2</sub>.

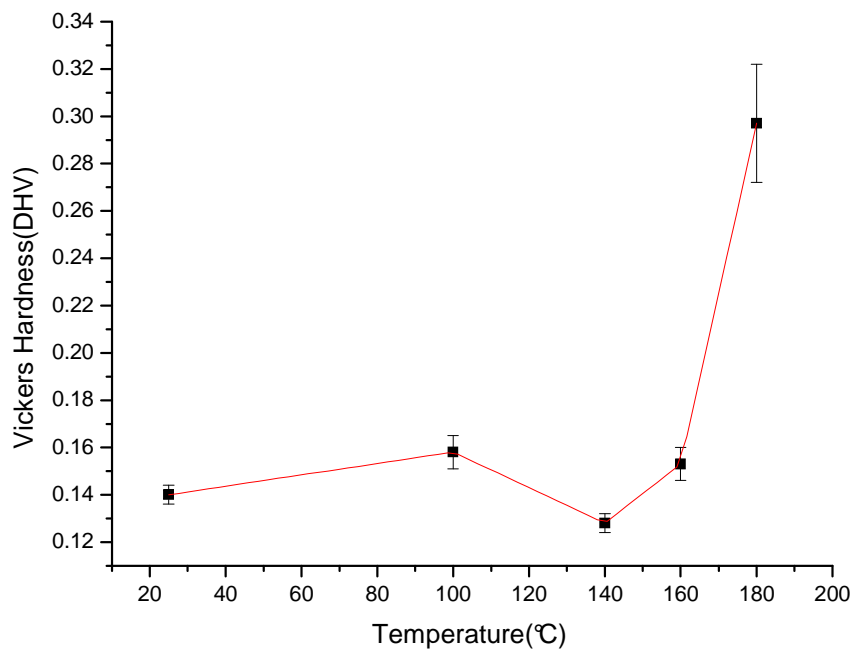


Figura 5.54: Microdureza vickers versus temperatura a uma concentração 50 % de SiO<sub>2</sub>.

Quando relacionamos a dureza vickers quanto à variação da concentração com uma temperatura fixa, obtemos a variação parecida a uma função linear o que pode ser comprovado com as figuras 5.55 a 5.59.

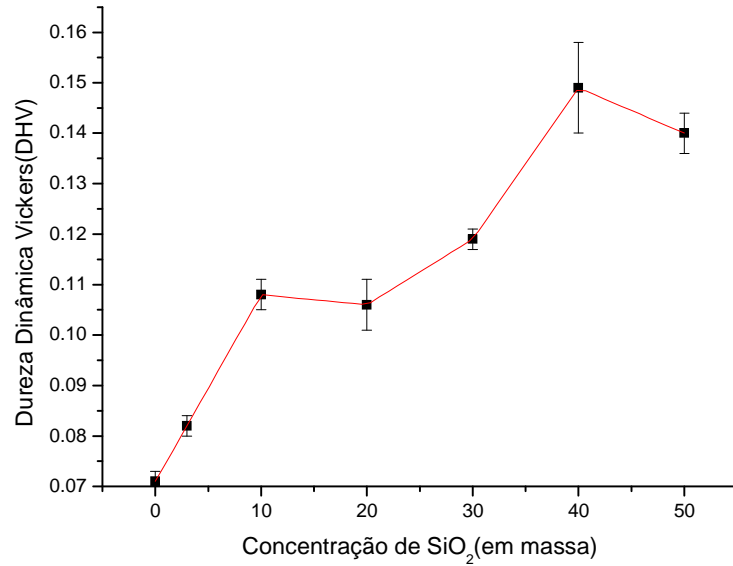


Figura 5.55: Microdureza vickers versus concentração a temperatura de 25 °C.

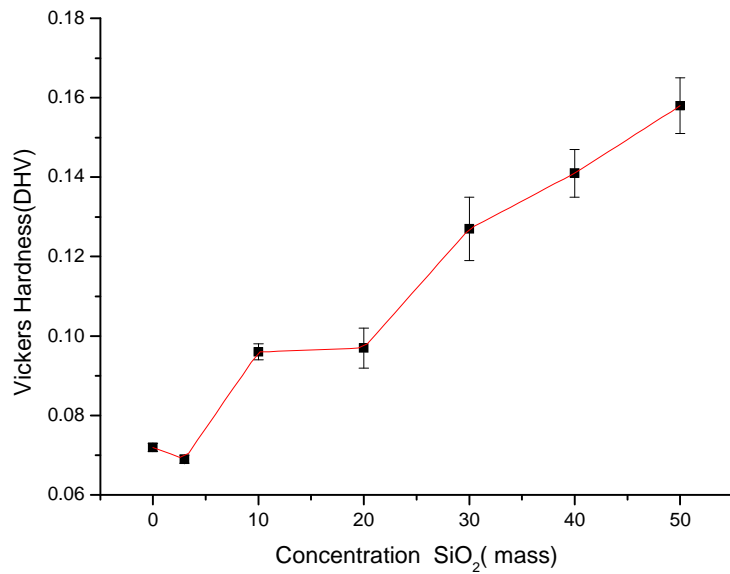


Figura 5.56: Microdureza vickers versus concentração a temperatura de 100 °C.

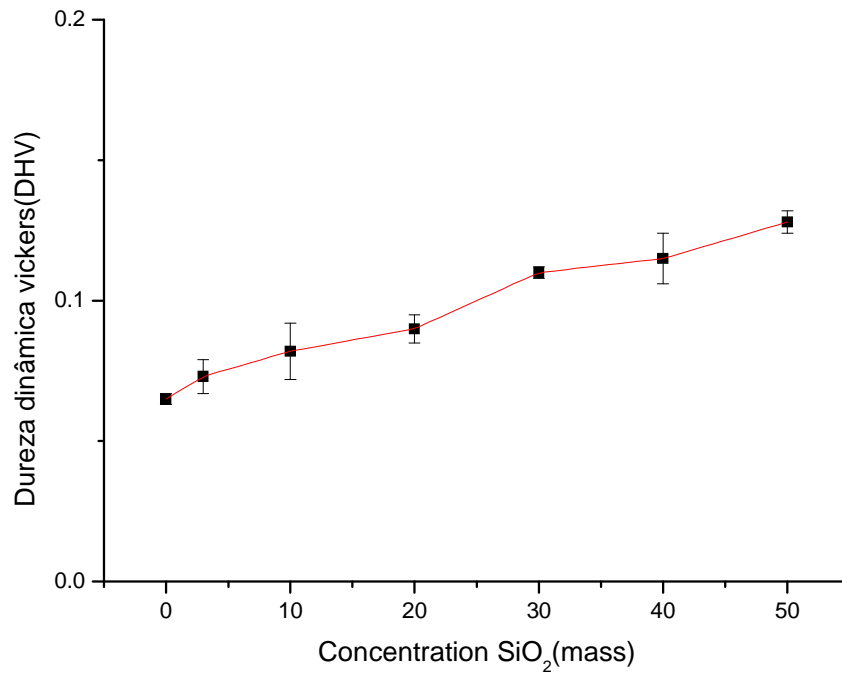


Figura 5.57: Microdureza vickers versus concentração a temperatura de 140 °C.

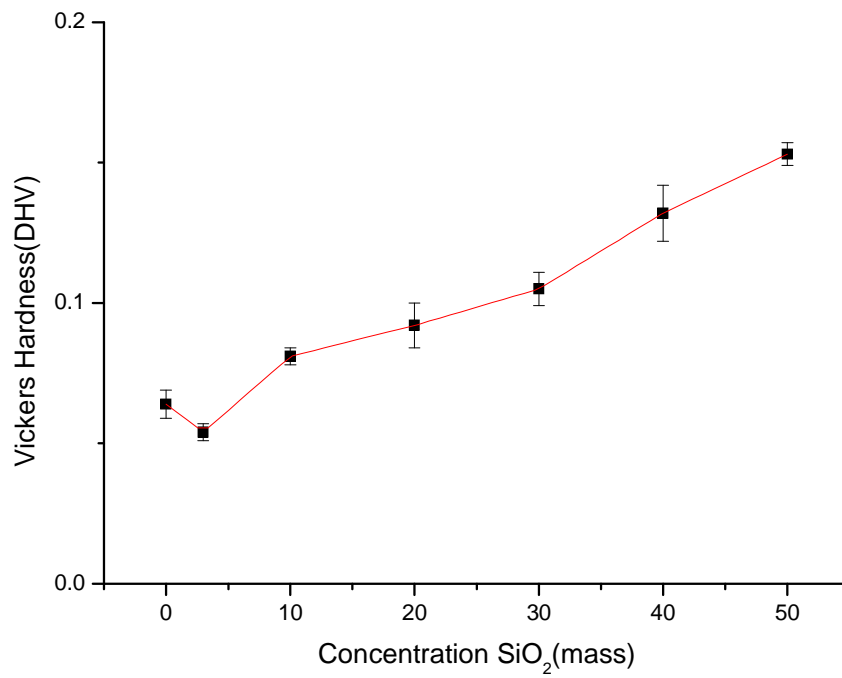


Figura 5.58: Microdureza vickers versus concentração a temperatura de 160 °C.

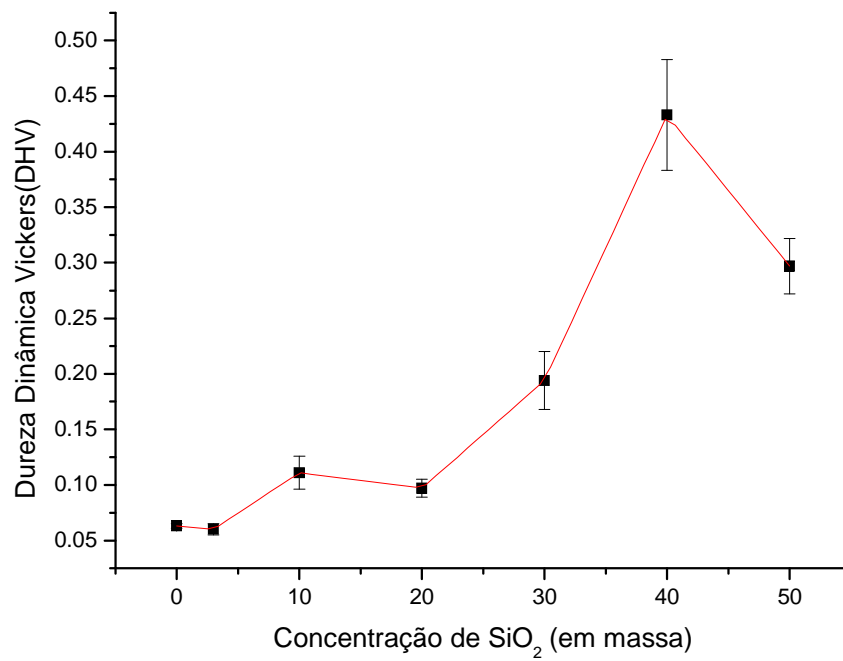


Figura 5.59: Microdureza vickers versus concentração a temperatura de 180 °C.

## 6. Conclusão

A presença do  $\text{SiO}_2$  na resina epóxi alterou a coloração, escurecendo a amostra à medida que aumenta a concentração do óxido de silício.

O tratamento térmico contribuiu para aumentar a coloração das amostras, escurecendo mais as amostras devido à degradação térmica.

As imagens de microscopia óptica, ao nível de escala macroscópica, mostram uma mistura homogênea entre  $\text{SiO}_2$ /DGEBA e a uma escala microscópica não apresentam diferença de fase entre o óxido de silício e a resina epóxi.

Os tamanhos dos cristalitos extraídos pela DRX mostram que houve uma redução do tamanho dos cristais de  $\text{SiO}_2$  na mistura do compósito, mas não mudou a estrutura cristalina da resina que continuou amorfa.

As análises AFM mostram que na superfície da amostra há partículas bem maiores que tamanho do cristalito determinado pelas análises de DRX.

A dissolução do pó  $\text{SiO}_2$  e homogeneidade entre  $\text{SiO}_2$ /DGEBA são comprovadas com as imagens extraídas do MEV.

A presença do  $\text{SiO}_2$  na resina epóxi causa alteração nas propriedades mecânicas da DGEBA e que, numa concentração de 50 % a 180 °C durante uma cura de 4 h, houve um aumento significativo das mesmas.

Estes resultados indicam que o compósito DGEBA/ $\text{SiO}_2$  pode ser um bom candidato para ser utilizado em revestimento de metais, por exemplo, em dutos, que exijam uma boa dureza.



## **Apêndice A**

### **A.1. Polímeros**

Originado do grego, poli (muitos) e mero (unidade repetição). São definidos como grandes moléculas constituídas por repetidas unidades químicas (meros). Em geral, a denominação polímero pode ser aplicada quando se tem mais de 50 meros unidos. Ligadas por ligação covalente [Junior, 2001].

Quando temos vários monômeros em estado líquido ou gasoso e aplicamos alguma variável como pressão, temperatura, ativadores ou concentradores podem produzir uma reação química que formarão os polímeros em estado sólidos que são macromoléculas com muitos meros. Quando se tem poucos meros chamamos de oligômero.

Devemos salientar que todo polímero é uma macromolécula, mas nem toda macromolécula é um polímero. Uma macromolécula polimérica possui unidades químicas repetitiva e uma macromolécula não polimérica não as possui unidade química repetitiva [Marinho, 2005].

Os polímeros são sólidos à temperatura ambiente, devido às moléculas muito longas: que estão submetidas a muitas forças intermoleculares e ao emaranhamento das moléculas. Forças intermoleculares podem acontecer no estado sólido, onde as moléculas estão fortemente atraídas em uma estrutura cristalina; no estado líquido onde possuem uma atração menor entre as moléculas permitindo movimentação e por fim no estado gasoso na qual as moléculas estão livres para se movimentar [Junior, 2005].

#### **A.1. 1. Forças Intermoleculares nos Polímeros**

**Ligação covalente primária:** compartilhamento de elétrons. É o tipo de ligação que ocorre entre os átomos da molécula, ou seja, força intramolecular.

**Ligações covalentes secundárias:** Ocorrem entre átomos de moléculas diferentes, mesmo assim ocorre às forças intermoleculares, muito mais fracas, do que as primárias e estas forças são do tipo: Interação dipolo-dipolo; Forças de dispersão e Pontes de hidrogênio [Callister, 2000].

## A.1. 2. As Propriedades Físico-Químicas dos Polímeros

Os polímeros possuem propriedades diferentes dos monômeros que os constituem. As características mais importantes são: não são atacados por ácidos, bases ou agentes atmosféricos; suportam ruptura e desgaste; possuem alta resistência elétrica e baixa densidade (em geral entre  $0,9 \text{ g/cm}^3$  e  $1,5 \text{ g/cm}^3$ ); quanto à temperatura, reagem de forma variável.

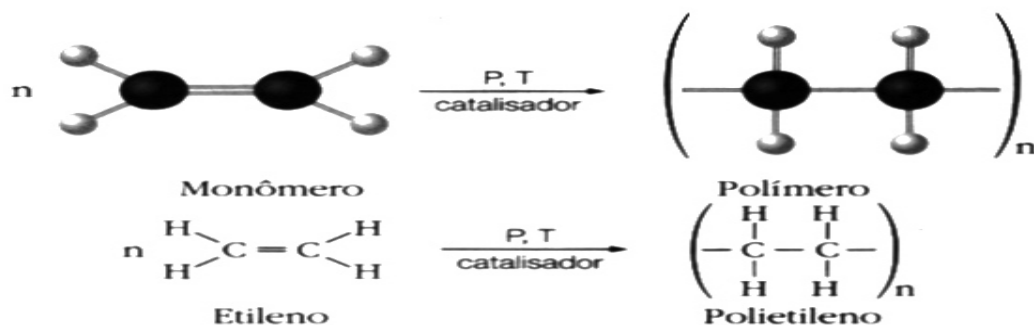
## A.1. 3. Classificando os Polímeros

Os polímeros são classificados de acordo com a origem, arquitetura molecular, número de monômeros na cadeia, comportamento térmico, comportamento mecânico, taticidade da cadeia e síntese.

Classificação dos polímeros quanto à origem: naturais, quando surgem na natureza espontaneamente, como celulose e borracha natural; natural modificado, quando pela força do homem o natural sofre uma modificação, tais como acetato de celulose e por fim o mais importante é o sintético, produzido de forma artificial, por exemplo, o polietileno e o policloreto de vinila.

### A.1. 3.1. Polímero Sintético (Polietileno)

É um dos polímeros mais comuns, de uso diário devido ao seu baixo custo. Ele é obtido pela reação entre as moléculas do eteno (etileno), que pode ser representado pela figura A.1.



em que  $n$  varia de 2000 a 50000.

Figura A.1: Formação do polietileno.

Essas cadeias lineares agrupam-se paralelamente, o que possibilita uma grande interação intermolecular, originando um material rígido de alta densidade, utilizado na fabricação de garrafas, brinquedos e outros objetos. Sua sigla técnica é PEAD ou HDPE.

### A.1.3.2. Policloreto de vinila (PVC)

Esse polímero é obtido a partir de sucessivas adições do cloreto de vinila (cloroeteno) A massa molar do policloreto de vinila pode atingir 1500 000 g/mol, e costuma-se utilizá-lo para produzir tubulações, discos fonográficos, pisos e capas de chuva. O couro sintético, que imita e substitui o couro de origem animal, é o policloreto de vinila misturado com corantes e outras substâncias que aumentam sua elasticidade, como podemos observar na figura A.2.

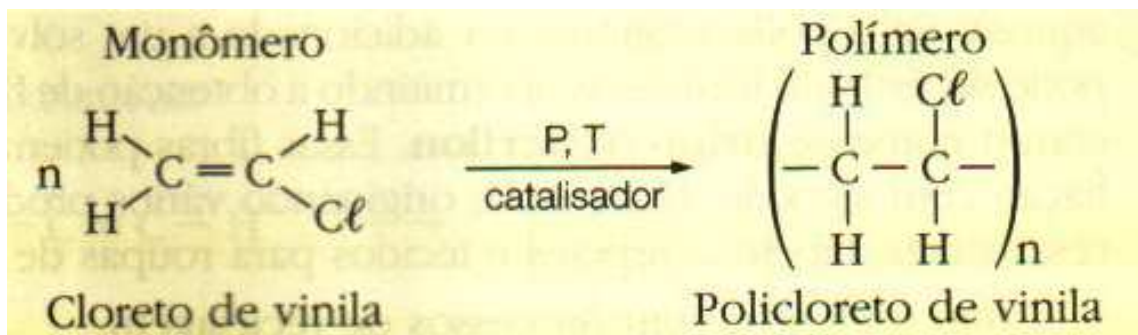


Figura A.2: formação do Policloreto de vinila.

Classificação quanto à arquitetura molecular pode ser lineares, ramificadas e reticuladas.

Classificação quanto número de meros na cadeia: Homopolímeros, quando possuem apenas um tipo de unidade química na cadeia e Copolímeros, quando tem mais de um tipo de unidade química na cadeia.

Classificação quanto ao comportamento térmico: termoplásticos, moldáveis com a variação de temperatura, ou seja, escoam e solidificam quando resfriados, possuem massa molar elevado sendo que um dos principais termoplásticos é o polietileno. Eles devem ser reciclados, pois não são decompostos com facilidade pela natureza; termofixos são polímeros tridimensionais que resistem fisicamente às variações térmicas, isto é, não escoam, quando aquecidos solidificam pela primeira vez, pois são formados por pré-polímeros, oligômeros ou monômeros trifuncionais que reagem, reticulam e possuem massa molar baixa.

Classificação quanto ao comportamento mecânico: Plásticos possuem pouca elasticidade implica em deformação predominantemente plástica, podem ser rígidos ou flexíveis; Elastômeros têm grande elasticidade que acarreta em deformação predominantemente elástica; Fibra caracteriza-se por pequena deformação e alta resistência.

Classificação quanto à taticidade da cadeia - função da posição do radical em relação ao eixo da cadeia - pode ser: Isotáticos, quando estão sempre do mesmo lado; Sindiotáticos quando há uma alternância do lado; Atáticos possuem disposição irregular.

Classificação quanto síntese da cadeia - forma como o material é polimerizado podem ser: por adição que implica em poliadição; por etapas que constitui a policondensação.

#### **A.1.4. Peso Molecular de um Polímero**

É a soma da massa atômica dos átomos da molécula, por exemplo, o etileno ( $C_2H_4$ ) cujo valor do peso molecular é de 28 g/mol e Polietileno  $(C_2H_4)_n$ , de  $n \cdot 28$  g/mol. Uma relação com peso molecular é o grau de Polimerização (GP), que é número de vezes que o mero se repete na cadeia polimérica. Quanto maior o GP de um polímero, maior seu Peso molecular (PM).

#### **A.1.5. Cristalinidade dos polímeros**

Os polímeros possuem dois tipos de cristalinidade: (1) configuração molecular regular que ocorre nas cadeias isotáticas/sindiotáticas, onde predomina as forças intermoleculares fortes, com arquitetura linear, e com grupos laterais pequenos. Geralmente é mais presente nos homopolímeros, que implica em organizações, ou seja, em empacotamento molecular, o qual nos levará as regiões ditas cristalinas; (2) configuração molecular irregular, que ocorre nas cadeias atáticas, onde predominam as forças intermoleculares fracas com arquitetura ramificada/reticulada com grupos laterais grandes. Geralmente são mais presente nos copolímeros, que implica em um enovelamento da molécula e nos leva um polímero amorfo.

Não existe polímero 100% cristalino. Dois polímeros podem ter a mesma estrutura química, mas graus de cristalização diferentes Ex.: PEAD: até 95 % e PEBD: até 60%. A velocidade de resfriamento do material injetado pode mudar o grau de cristalinidade do polímero, onde podemos estabelecer uma das propriedades da relação do grau de cristalinidade do polímero quanto maior o grau terá aumento na densidade, Resistência à tração, Rigidez. E já a tenacidade diminui (material fica mais quebradiço).

### A.1.6. Comportamento Térmico do Polímero

Os polímeros quanto ao comportamento térmico podem ser termoplásticos e termofixo como esclarecido anteriormente, mas o gráfico da figura A.3, demonstra melhor este comportamento. Apresentam três temperaturas de transição importante: de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão cristalina ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ). A temperatura de transição vítrea é uma temperatura de valor médio da faixa de temperatura que permite às cadeias poliméricas da fase amorfa adquirir mobilidade, ou seja, possibilidade de mudança de conformação. Abaixo da  $T_g$ , ele está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço como o vidro, por isso *g*, do inglês *glass*. A temperatura de fusão cristalina é uma temperatura de valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular do empacotamento, fundido-se. Temperatura de cristalização é o ponto que uma massa polimérica fundida, ao ser resfriada, inicia uma organização espacialmente regular. Essa ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina.

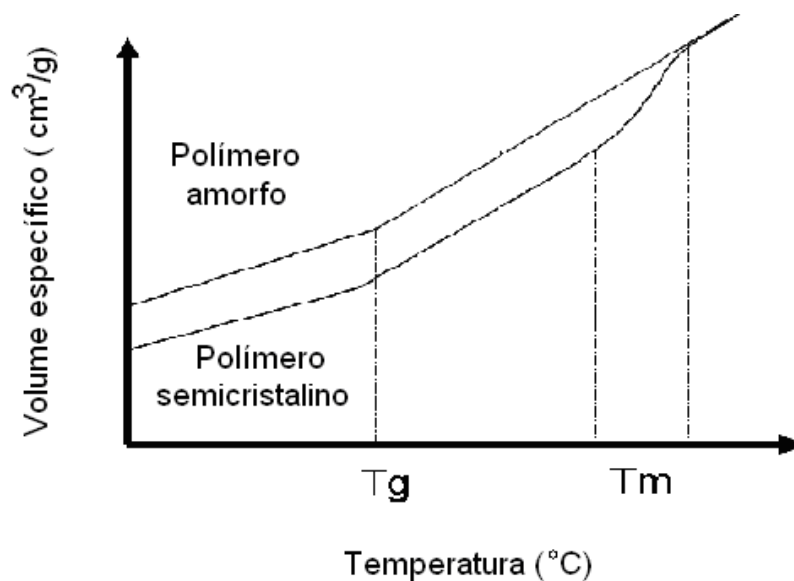


Figura A.3: Variação do volume específico com a temperatura mostrando as transições: de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão cristalina ( $T_m$ ) [Junior, 2001].

### **A.1.7. Comportamento Mecânico**

O comportamento mecânico dos polímeros pode ser: elastômeros termofixos, termoplásticos vulcanizados preparados para aumentar a elasticidade e resistência; elastômeros termoplásticos, amorfos ou com baixa cristalinidade, com  $T_g$  abaixo da temperatura ambiente; plásticos Rígidos, amorfos, com  $T_g >$  ambiente; semicristalinos com  $T_g >$  ambiente; termofixos, plásticos flexíveis: semicristalinos, com  $T_g <$  ambiente; fibras que apresentam alta orientação molecular com grande resistência à tração e pouca deformação.

## A.2. Técnicas Experimentais

### A.2.1 Microscopia Óptica

A interação da luz com os polímeros nos permite usar a técnica de microscopia óptica para fazer uma caracterização morfológica do compósito. O microscópio óptico possui dois modos: transmissão e reflexão. Nos dois modos a constituição do microscópio é idêntica. Figura A.4 demonstra os constituintes do equipamento.

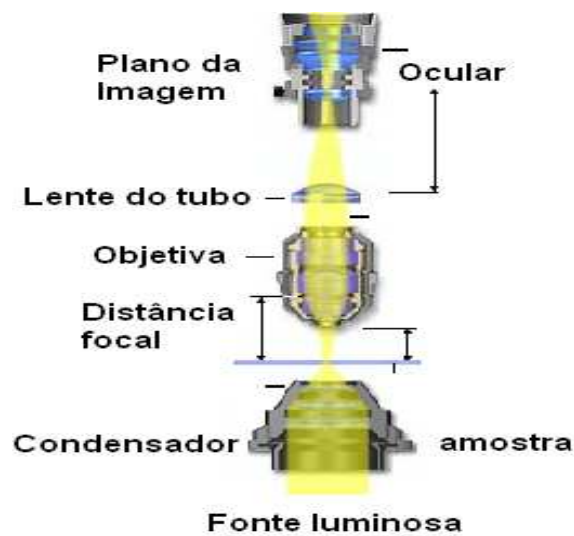


Figura A.4: Os principais constituintes do microscópio óptico.

A microscopia óptica por transmissão é mais usada para amostras transparentes e a reflexiva para amostras opacas [Canevarolo, 2004]. O índice de refração de um material  $n$ , que se associa indiretamente à velocidade, é definido pela razão entre a velocidade de propagação da luz no vácuo e no material. Sendo o microscópio de luz usado para estudar a microestrutura, sistemas óticos e de iluminação são seus elementos básicos. Para materiais que são opacos à luz visível (todos os metais, de muitas cerâmicas e polímeros), apenas a superfície é submetida à observação e o microscópio de luz deve ser usado num modo reflexivo. Contrastes na imagem produzem resultados decorrentes de diferenças na refletividade das várias regiões da microestrutura. Investigações deste tipo são muitas vezes denominadas metalográficas, uma vez que os metais foram os primeiros materiais examinados usando esta técnica.

## A.2.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A difratometria de raios x é uma das técnicas fundamentais para a caracterização, pois fornece informações sobre a composição e a estrutura do material em estudo. A DRX baseia-se na dispersão de um feixe de raios X pelos átomos que constituem a rede cristalina do material. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a estrutura, quantificar a(s) fase(s) cristalina(s) presente(s) e a composição, enquanto a largura dos picos permite a determinação do tamanho dos cristalitos e das distorções na rede cristalina.

O processo de interação da radiação com a matéria é ilustrado na figura A.5, onde um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é  $d$ , o ângulo de incidência é  $\theta$  e o comprimento de onda da radiação utilizada é  $\lambda$ . Se a diferença entre os caminhos óticos dos feixes refletidos por dois planos subseqüentes for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado), determinada pela geometria do reticulado e os espaçamentos entre planos ( $h, k, l$ ); caso contrário, haverá superposição destrutiva, e não se observará qualquer sinal de raios X. A difração obtida pelos planos cristalinos sob ângulos bem definidos satisfazem a equação de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \text{sen} \theta_{(hkl)} \quad (\text{A.1})$$

com  $n$  sendo um número inteiro.

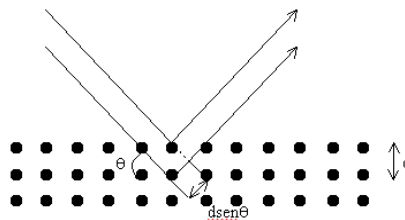


Figura A.5: Planos cristalográficos paralelos descritos por índices de Miller  $hkl$  [Junior, 2003].

O uso dos perfis das linhas de difração de raios X para o estudo das propriedades microcristalinas, foi observado por Scherrer ao notar que a largura da linha de difração



variava com o inverso dos tamanhos dos cristalitos da amostra, dando origem a equação de Scherrer

$$\beta_{(hkl)} = k \lambda [D_{(hkl)} \cos \theta] \quad (\text{A.2})$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\theta$  é o ângulo de Bragg e  $k$  é a constante de Scherrer, que depende da forma dos cristalitos [J.I.Langford, 1978; AZÁROFF, 1958]. A dedução original de Scherrer baseou-se na aceitação de que os perfis eram gaussianos e que os cristalitos eram cúbicos e de tamanho uniforme, com  $k = 0,94$ , sendo  $\beta_{(hkl)}$  tomada como a medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai pela metade de seu valor máximo.

Em 1944 Stokes *et al.* publicaram o desenvolvimento de um tratamento mais generalizado devido ao tamanho de cristalito, que é independente da forma e da simetria do mesmo, empregando larguras integrais, onde o tamanho era obtido com a integração do volume médio do cristalito, normal aos planos que difratam raios X. Contudo, o conceito de dimensão de cristalito apresentado por Stokes *et al.*, leva a uma equação idêntica a de Scherrer, exceto que  $k$  assume valor unitário. Para o cálculo do tamanho médio de cristalito são coletados os parâmetros  $\beta$  e  $\theta$ , através do software MDI JADE 6.0.

### A.2.3 Microscopia de Força Atômica (MFA)

O princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica pode ser visualizado através da figura A.6.

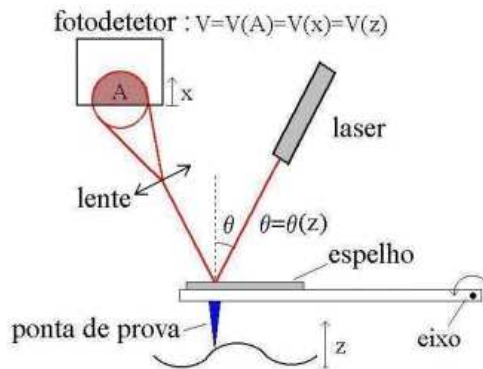


Figura A.6: Sistema de detecção com luz laser.

A ponta de prova é apoiada num suporte (*cantilever*) em forma de haste retangular. Na parte superior do *cantilever* a luz laser do sistema de detecção é refletida pela parte de cima do *cantilever* e detectada por um fotodetector, sendo que a força que o raio de luz exerce sobre o *cantilever* é desprezível. Quando o *cantilever* se move, devido a mudanças na topografia da amostra, a luz que ele reflete se move sobre o fotodetector, provocando uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. Esta ddp depende da área iluminada pelo feixe de laser que por sua vez depende da altura da ponta de prova, e que varia conforme o relevo da superfície em estudo e com isso a ddp gerada pelo fotodetector traduz os deslocamentos da ponta durante a varredura.

Este microscópio opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra. Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de Van Der Waals. Esta atração aumenta até que a ponteira aproxime-se muito da amostra. Os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstrons (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar [ Zanette, 2002].

#### **A.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência do feixe de elétrons de alta energia sobre a amostra. A incidência desse feixe na amostra promove também a emissão de elétrons secundários que provém de interações inelásticas entre os elétrons e a amostra, e a imagem formada representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – secondary electrons), fornecendo detalhes da superfície ionizada da amostra.

O modo SE de operação é o mais importante porque os elétrons são coletados facilmente através da grade coletora polarizada positivamente ao lado da amostra e é capaz de coletar correntes de poucos elétrons volts. Após a grade coletora, os SE são acelerados até o cintilador, que está com uma tensão de +10 kV. A alta dependência da emissão de SE com pequenas inclinações da amostra, faz com que se tenha um alto contraste nos contornos para pequenas partículas. Os SE são retardados com uma tensão positiva, e repelidos com uma tensão negativa aplicada à superfície da amostra, sendo influenciado pelo campo eletrostático criado entre as regiões com diferentes tensões. Este efeito gera o contraste de tensão. Polarizando positivamente, as áreas aparecem escuras e, polarizando negativamente, claras. A influência do campo eletrostático, é suprimida através da pré-aceleração dos SE em um campo de algumas centenas de volts por milímetro na superfície [Barbaroto, 2000].

## A.2.5 Análise de Microdureza

### A.2.5.1. Comportamento Tensão-Deformação

Antes de falarmos da técnica de microdureza, é necessário entendermos o comportamento tensão-deformação dos materiais. O ponto P da figura A.7 é o limite entre a deformação elástica e a plástica.

Na deformação elástica, a tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\epsilon$ ) estão relacionadas por uma constante conhecida como módulo de elasticidade ou Módulo Young (E), como mostra a equação A.3.

$$\sigma = E\epsilon \quad (\text{A.3})$$

A equação A.3 é conhecida como a lei de Hooke que estabelece uma relação linear entre a tensão e a deformação.

A deformação plástica não obedece à lei de Hooke, a relação da tensão e deformação é de forma não linear. Isto acontece nos material relacionado aos movimentos das discordâncias e aí podemos dizer que ocorre uma deformação não recuperável.

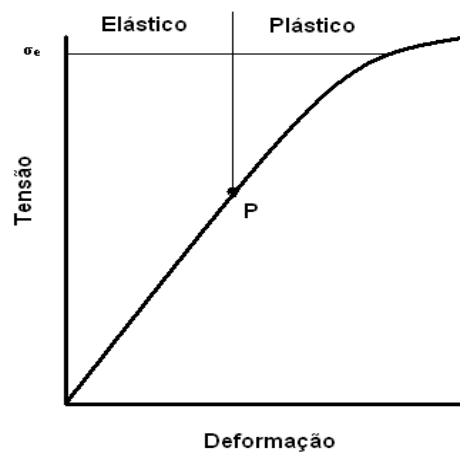


Figura A.7: Comportamento Tensão-Deformação [Callister, 2000]

### A.2. 5.2. Microdureza

Uma das propriedades mecânicas bastante exploradas pelos pesquisadores é a dureza dos materiais, pois é um método barato de avaliação destes. A dureza é uma propriedade que depende da estrutura do material como foi mostrado pelo poliformismo do carbono. Mas como definir dureza? O Metals Handbook define-a como “resistência à deformação plástica do metal, normalmente por indentação. Contudo, o termo pode também se referir à rigidez, ou à resistência a arranhar, abrasão, ou corte”. A dureza é uma propriedade que, para ser quantificada, depende do método aplicado e de quem aplica. Os resultados do ensaio podem ser errôneos devido a alguns parâmetros que devem ser levados em conta, tais como: as dimensões e geometria do indentador ou penetrador, o tempo de aplicação da carga, carga aplicada e principalmente quem está aplicando o método. Essas incertezas podem ser minimizadas com a elaboração de uma metodologia que não dependa do operador [Podchibiakin, 2003].

Atualmente com a evolução dos equipamentos usados nas pesquisas, este erro foi bastante atenuado, mas ainda fica na habilidade do operador aplicar a carga correta no material em que se deseja medir a dureza. A medição da dureza pode ser definida como macro e micro ou nanoescala, de acordo com as forças aplicadas e deslocamentos obtidos.

Uma idéia básica da metodologia. É que temos uma amostra que queremos saber a dureza e aplicamos com um penetrador geralmente mais duro que a amostra, uma carga e o mesmo conseguem penetrar e deixar o desenho da sua geometria e dimensões com estes dados. De acordo o método obtermos a dureza e outras propriedades das amostras. Para uma melhor compreensão desta metodologia, analisaremos a figura A.8, na qual o penetrador passa por três fases: carga, deformação plástica e descarga. Na fase de carga é necessário pré-estabelecer a carga ideal com sua amostra para que não passe do limite da deformação plástica, o penetrado avança de modo contínuo com direção perpendicular à superfície da amostra. Na deformação plástica, o penetrador chega à força máxima e fica durante um tempo pré-definido para provocar a deformação plástica e na última fase, a descarga, o penetrador é retirado e a deformação elástica ( $h_0$ ) é recuperada e deformação plástica que ficou na amostra representa a profundidade da impressão do penetrador.

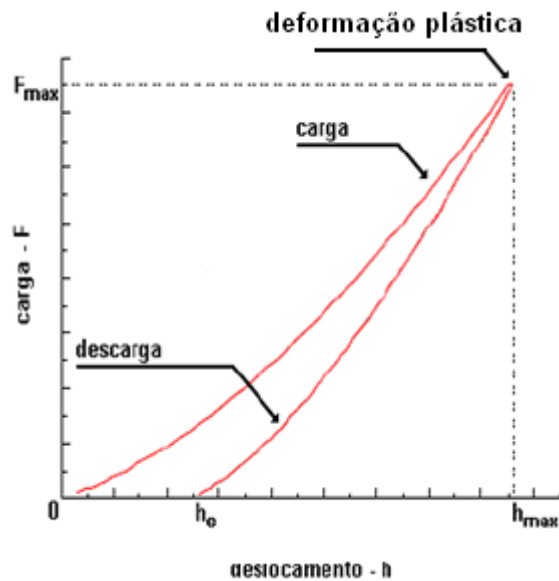


Figura A.8: Gráfico de carga-descarga em função do deslocamento do penetrador [SÁ et al., 2007].

Estes microdurômetros são poderosas ferramentas para a avaliação da resistência superficial de vários tipos de materiais, incluindo não somente os metais, mas também, plásticos, borrachas e cerâmicas. Em particular, estes instrumentos são os únicos que permitem a medição de durezas em filmes finos e camadas tratadas superficialmente, medições estas que são praticamente impossíveis com instrumentos convencionais.

Os princípios para obter a microdureza nestes equipamentos são baseados na obtenção da profundidade (h) ou a media das diagonais d1 e d2 no processo de indentação ou penetração ( figura A.9). Neste equipamento o indentador ou penetrador (modelo padrão em forma de pirâmide triangular) é pressionado contra a superfície através de uma força eletromagnética. A carga é ampliada a uma taxa constante desde zero ate o valor pré-ajustado. A profundidade é medida automaticamente enquanto ocorre a penetração no material. Estes instrumentos têm as seguintes características: medição da profundidade da indentação pela aplicação da carga, não somente a dureza, mas também parâmetros do material tais como módulo de elasticidade, poder de penetração e fluência podem ser medidos. As medições podem ser realizadas a partir da carga de 0,1 mN, visando a obtenção das propriedades de resistência de materiais em microregiões das amostras.

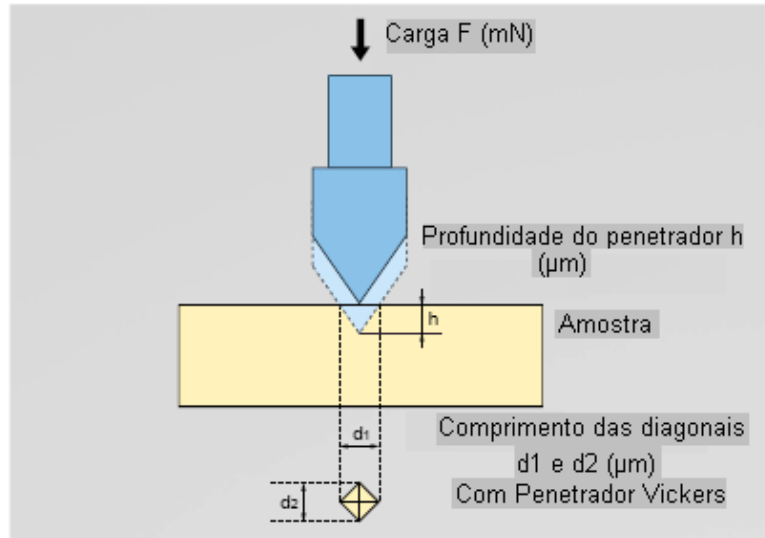


Figura A.9: Perfil da ação do penetrador vickers do microdurômetro na amostra [Shimadzu, 2009].

Para calcularmos a microdureza dinâmica usando um penetrador vickers em função da profundidade  $h$ , figura A.9, devemos usar a expressão A.4, onde  $F$  é a força aplicada, geralmente dada em mN.

$$DHV = 3,8584 \times F / h^2 \quad (A.4)$$

Quando usamos um indentador padrão do tipo pirâmide triangular com ângulo de  $115^\circ$  para conseguir a microdureza dinâmica em função da profundidade  $h$ , usamos a fórmula A.5.

$$DHT_{115} = 3,8584 \times F / h^2 \quad (A.5)$$

Podemos obter a a microdureza pelo comprimento da diagonal deixada pela deformação plástica, provocada pelo processo de indentação, usando o indentador vickers. Como demonstrado pela figura A.10.

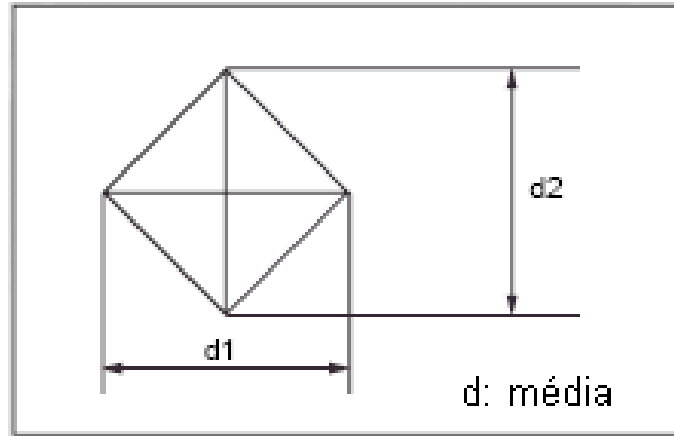


Figura A.10: Desenho da impressão deixada pelo indentedor vickers.

Para calcularmos a microdureza dinâmica usando um penetrador vickers em função da diagonal  $d$ , figura A.10, devemos usar a expressão A.6.

$$HV = 189,10 \times F / d^2 \quad (A.6)$$

Podemos obter a a microdureza pelo comprimento da diagonal deixada pela deformação plástica, provocada pelo processo de indentação, usando o indentedor padrão pirâmide triangular com ângulo de  $115^\circ$ . Como demonstrado pela figura A.11.

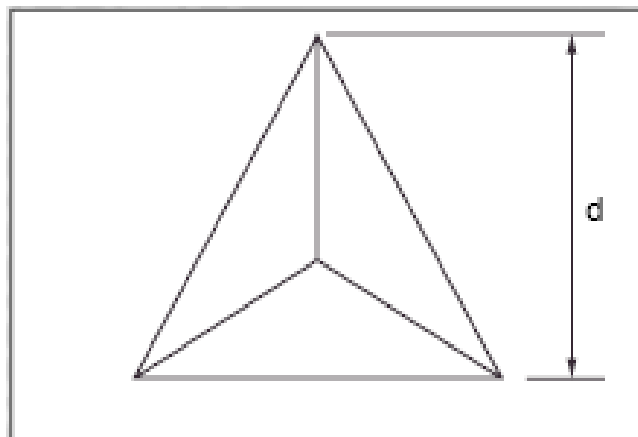


Figura A.11: Desenho da impressão deixada pelo indentedor padrão pirâmide triangular com ângulo de  $115^\circ$ .



Para calcularmos a microdureza dinâmica, usando um penetrador indentador padrão pirâmide triangular com ângulo de 115° em função da diagonal d, figura 4.10, devemos usar a expressão A.7.

$$HT115 = 160,07 \times F / d^2 \quad (A.7)$$

Os microdurômetros modernos diminuirão muito o erro provocado pelo operador, mas como foi visto, a definição da carga correta é crucial para uma análise de microdureza correta. A tabela A.1 mostra alguns valores de microdureza vickers pelo método tradicional e o método automatizado. Podemos ver alguma diferença entre os dois métodos, no caso resina acrílica. Devido ao desvio padrão, o erro é baixo, mas no caso aço inox austenítico o erro é muito alto. De uma forma geral, o método tradicional é muito ruim em relação ao método automatizado.

Tabela A.1. Dureza HV<sub>0,320</sub> (HVtrad) encontrada no microdurômetro tradicional versus a dureza HV (HVauto) encontrada no aparato experimental [SÁ et al., 2007].

<b>Material</b>	<b>HVtrad</b>	<b>Desv. Padrão</b>	<b>HVauto</b>	<b>Desv. Padrão</b>
RESINA ACRÍLICA	13 HV <sub>0,320</sub>	± 1	9	± 2
ALUMÍNIO	73 HV <sub>0,320</sub>	± 4	71	± 13
COBRE	111 HV <sub>0,320</sub>	± 5	110	± 10
AÇO AISI 1020	209 HV <sub>0,320</sub>	± 10	224	± 23
AÇO AISI 1045	336 HV <sub>0,320</sub>	± 16	290	± 30
AÇO INOX AUSTENÍTICO	509 HV <sub>0,320</sub>	± 26	852	± 163
AÇO INOX MARTENSÍTICO	782 HV <sub>0,320</sub>	± 39	796	± 141
AÇO FERRAMENTA VC-60	796 HV <sub>0,320</sub>	± 40	918	± 158

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<[http://pt.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido\\_de\\_sil%C3%ADcio](http://pt.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_sil%C3%ADcio)>, Acesso em 14 de maio de 2009.

Alnot, P; Sanctuary, R.; **Complex specific heat capacity of two nanocomposites systems**, Science Direct, p. 111-115, 2006.

Azároff, L.V.; Buerger, M.J. **The Powder Method in X-Ray Crystallography**, McGraw-Hill, 1958.

Barbaroto, P.R. ;**Microscópio Eletrônico de Varredura**, 2000. Disponível em:  
<<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/SEM.pdf>>. Acesso em 04 maio de 2009.

Barbosa, A.; Paoli, M.; **Polipropileno carregado com microesferas de vidro(Glass Bubbles): Obtenção de espuma sintática**, Polímeros: Ciências e Tecnologia, v12, p. 130-137, 2002.

Bauer, R. S., **Application of epoxy resins in advanced composites**, 34<sup>th</sup> international sample symposium, v. 2, p. 1900, 1989.

Callister, Wiilliam D.; **Ciencias e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5<sup>a</sup> edição, LTC, (2000).

Correia, J.B. ;**Materiais Nanoestruturados**. Disponível em  
<[http://www.spmateriais.pt/materiais\\_nanoestruturados.htm](http://www.spmateriais.pt/materiais_nanoestruturados.htm)>. Acesso em 04 maio de 2009.

Delzant, M. – **Compos. Polym.**, 4, p. 217,1991.

GE Plastics. **GE Select (Database)**, 1995.

Junior, S.V. C. ; **Ciências do Polímeros** , Líber, 2001.

Junior, S.V. C. ; **Técnicas de Caracterização de Polímeros** , (2004)

Langford, J.I.; Wilson, A.C.; **Scherrer after 60 years - survey and some new results in determination of crystallite size**. *Journal Appl. Cryst.*, v.11, p. 102-113, 1978.

Lin C. H. et al, **European Polymer Journal**, p.43 - 725, 2007.

Mahan, B. H.; **mahan química um curso universitario**, 2a edição, Edgard Blcher, 1992.

Mano, E. B et al; **Química experimental dos polímeros**, 1<sup>a</sup> edição, Edgard Blucher, 2004.

Marinho, J. R. D. ; **Macromoléculas e Polímeros**, (2005)

Mark, H. F. et al; **Encyclopedia of polymer science and engineering, Emulsion polymerization to fibers, manufacture**, v. 6, John wiley & sons, New York, 1986.

Mcdermott, J., **The structure of the advanced composites industry**, Advance composites Bluebook, 1990.

Ochi, M. et al, **Polymer**, p.42-51, 2001.

Oliva,V. et al, **Journal of Chromatography A**, p. 261-969, 2002.

Podhiblankin. D. et al.; **Coparacion de Diferentes Metodods de Medicion de la Impronta de la Imagem de Microdurómetros**. In: Jornadas Sam/ Conamet/Simposio Materia, p. 1979;82, 2003.

Quintella, C.M.et al; **Wettability under Imposed Flow as a Function of the baking Temperatures of DGEBA Epoxy Resin Used in Crude Oil Industry**, Energy & Fuel, p.2311-2316, 2007.

Rabello, Marcelo; **Aditivaco de Polímeros**, 1ª edio, 2000.

S . J.C. et al; **Uma Nova Metodologia para o Calculo de Dureza Vickers**, (2007).

Sanctuary, et al, **Thermochemica Acta**, p. 111-445, 2006.

Sasaki, J. M.; Bleicher, L.; **Introduo  Difraco de Raios-X em Cristais**. *Apostila*., Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, 2000.

SHIMADZU, C; International Marketing Division,Japan. Disponível em <<http://www.shimadzu.com.htm>>. Acesso em 06 junho de 2009.

Smith, W.F.; **Princípios de Ciências e Engenharia**, McGraw-Hill ,1998.

Stokes, A.R.; Wilson, A.J.C.; **A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines. Generalization to noncubic crystals**. *Journal Proc. Cambridge Phil. Soc.* v.40, p.197-198, 1944.

Terauchi, A.; Takahashi, R.; Ochi, M.; **Phase structure and mechanical and adhesion properties of epoxy/sílica Hybrids**, Science Direct, p. 111-115, 2000.

Update: Glass Microspheres; *Plastics Compounding*, March/April 1981.

Van Vlack, Lawrence H.; **Princpios de Ciencias e Tecnologia dos Materiais**, 4ª edio,Campus,1984.

Wikipedia, **Propriedade do Oxidio de Silício**, Disponível em

Yang, P.; FU, S.; **Cryogenic mechanical behaviors of MMT/ epoxy nanocaomposites**, Science Direct, p. 1-7, 2007.

Zanette, S. I.; **O Microscópio de Força Atômica**. Disponível em:  
<<http://www.formatex.org/micro2002/7.pdf>>. Acesso em 04 maio de 2009.

# 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](#)