UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA UTILIZANDO MONTMORILONITA E NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

Virgínia Serra de Souza

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, setembro de 2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Virgínia Serra de Souza

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Profª. Dra. Raquel Santos Mauler
Orientadora
Profª. Dra. Martha Fogliato Santos Lima
Co-Orientadora

Porto Alegre, setembro de 2010

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre outubro/2008 e setembro/2010, sob orientação da Profª Drª. Raquel Santos Mauler e co-orientação da Profª Drª Martha Fogliato Santos Lima.

Comissão Examinadora:

Profª. Drª. Raquel Santos Mauler (Orientadora)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profª. Drª. Martha Fogliato Santos Lima (Co-Orientadora)
Universidade Luterana do Brasil

Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf
Universidade Luterana do Brasil

Prof. Dr. Jairton Dupont
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dedico esta dissertação aos meus familiares.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por permitir me sentir o amor no convívio com as pessoas que tornaram possível a realização desta dissertação.

À Profª Drª Raquel Santos Mauler pelos ensinamentos, pela orientação, amizade e oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa possibilitando o desenvolvimento dos meus conhecimentos na área polimérica.

À Profª Drª. Martha Fogliato Santos Lima pela co-orientação, amizade e ensinamentos.

Aos Professores Jairton Dupont, Cesar Petzhold, Luiz Mazzini, Carlos Wolf pelo apoio e incentivo à pesquisa e também, pelas dicas durante a qualificação deste trabalho.

Aos meus pais que com amor e carinho me apoiaram e possibilitaram a realização deste sonho.

Aos meus familiares que com amor, muitas vezes me escutaram falar de química, e me apoiaram a realizar este sonho.

Ao meu namorado, Jackson pelo amor, carinho, companheirismo e discussões, sobre química, sempre bastante proveitosas.

Ao meu amigo Otávio, pela ajuda no estuda das cinéticas das reações de reticulação e pelas discussões que muito contribuíram para a realização desta dissertação.

Em especial aos amigos Kelly, Charles, Creusa, Larissa, Cláudia e Jorge pelas discussões, apoio e pela amizade e carinho.

E aos meus colegas de laboratório pelas discussões, pela amizade, ajuda e companheirismo durante a realização desta dissertação.

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

Virgínia Serra de Souza, Otávio Bianchi, Martha Fogliato Santos Lima, Raquel Santos Mauler; Estudo da reticulação de sistemas Epoxídicos/MMT utilizando DSC-modulado. 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Foz do Iguaçu, 13 a 17 de Outubro de 2009. (*Apresentação Oral*)

Virgínia Serra de Souza, Cláudia Moreira da Fontoura, Marcelo M. Pedroso, Luciane França, Martha Fogliato S. Lima, Jairton Dupont e Raquel Santos Mauler; Effects of titania nanotubes on the epoxy resin-based composites. POLYMER PROCESSING SOCIETY 26th ANNUAL MEETING, Banff, Canadá, 4 a 8 de julho de 2010. *(Trabalho Completo)*

Virgínia Serra de Souza, Otávio Bianchi, Martha Fogliato Santos Lima, Raquel Santos Mauler; Influence of nanoclay on the thermal properties of epoxy system. POLYMER PROCESSING SOCIETY 26th ANNUAL MEETING, Banff, Canadá, 4 a 8 de julho de 2010. *(Trabalho Completo)*

Virgínia Serra de Souza, Martha Fogliato Santos Lima, Raquel Santos Mauler; Effect of stirring time on the dispersion and thermal properties of clay/epoxy nanocomposites. XII INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, Gramado/RS, Brasil, 7 a 10 de setembro de 2010.

Sumário

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIMBOLOS IX
ÍNDICE DE FIGURAS..... X
ÍNDICE DE TABELAS.....XIV
RESUMO XV
ABSTRACT.....XVI
1. INTRODUÇÃO 1
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS..... 1
1.2 OBJETIVO 3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....4
2.1 RESINAS EPOXÍDICAS..... 4
2.1.1 Processo de reticulação..... 6
2.1.2 Agentes de reticulação 8
2.1.3 Mecanismo de reticulação 11
2.1.4 Aceleradores 14
2.1.5 Resinas epoxídicas comercializadas..... 15
2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS 17
2.2.1 Montmorilonita..... 19
2.2.2 Dióxido de titânio..... 21
2.2.3 Propriedades dos Nanocompósitos..... 22
2.2.3.1 Módulo de elasticidade.....23
2.2.3.2 Resistência ao impacto.....24
2.2.3.3 Propriedades de barreira.....25
2.2.3.4 Estabilidade térmica.....25
2.2.3.5 Índice de refração.....26
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 27
2.3.1 Morfologia..... 27
2.3.1.1 Difração de raios X.....27
2.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....28
2.3.2 Propriedades térmicas..... 29
2.3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC).....29
2.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....31
2.3.3 Análise Mecânico Dinâmica (DMA) 32
3. PARTE EXPERIMENTAL 34
3.1 MATERIAIS 34
3.2 MÉTODOS..... 35
3.2.1 Preparação dos nanocompósitos..... 35
3.2.1.1 Incorporação da montmorilonita (MMT) nos sistemas epoxídicos 35
3.2.1.2 Incorporação dos nanotubos de TiO_2 nos sistemas epoxídicos 36

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 37
3.3.1 Difração de Raios X 37
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 37
3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA) 38
3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC) 38
3.3.5 Análise Mecânico Dinâmica (DMA) 38
3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) 39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 40
4.1 NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA/MMT 40
4.1.1 Estudo da reação de reticulação 40
4.1.2 Estabilidade térmica 52
4.1.3 Morfologia dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT 57
4.1.4 Propriedades dinâmico-mecânicas 68
4.2 NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA/NANOTUBOS DE TiO_2 74
4.2.1 Estudo da reação de reticulação 75
4.2.2 Estabilidade térmica 79
4.2.3 Morfologia dos nanocompósitos de resina epoxídica/ TiO2 80
4.1.4 Propriedades dinâmico-mecânicas 83
5. CONCLUSÃO 85
REFERÊNCIAS 87

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIMBOLOS

Siglas	***Significado***
DGEBA -	Éter diglicídico do bisfenol A
MDSC -	Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada
TGA-	Análise Termogravimétrica
T_g-	Transição vítrea
Tc -	Temperatura de cristalização
Tm-	Temperatura de fusão
T_0 -	Temperatura inicial de aquecimento
ϕ -	Taxa média de aquecimento
A_T	Amplitude de modulação
P -	Período ($\omega/2\pi$)
ΔH -	Variação de Entalpia
NCP -	Nanocompósito polimérico
MTHPA -	Anidrido carboximetiltetraidroftálico

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reação de condensação do Bisfenol A com Epicloridrina resultando na formação de éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA). **5**

Figura 2: Representação esquemática do processo de reticulação. Começa com estágio (a) de monômeros, prossegue via crescimento linear com ramificação para o estágio (b), continuando com formação de um gel não totalmente reticulado para o estágio (c), e, finalmente, estágio (d), completamente reticulado. **7**

Figura 3: Agentes de reticulações: catalíticos e co-reativos. **12**

Figura 4. Reações de aminas com o anel epóxi. **13**

Figura 5. Mecanismo da reação de reticulação do sistema resina epoxídica/anidrido/amina terciária. **14**

Figura 6. Resina epoxídica à base de Bisfenol A. **15**

Figura 7. Resina epoxídica à base de Bisfenol F e/ou Novolac. **16**

Figura 8. Resina epoxídica bromada. **16**

Figura 9. Resina epoxídica flexível. **17**

Figura 10: Exemplos de nanocargas: a) isodimensional, b) tubular e c) lamelar. **18**

Figura 11: Razão de Aspecto da MMT. **20**

Figura 12. Estrutura molecular da montmorillonita (MMT) contendo íon sódio (Na^+) e sal de amônio quaternário. **21**

Figura 13: Curvas de tensão x deformação dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT. **23**

Figura 14: Representação do caminho tortuoso para a difusão de gases em nanocompósitos poliméricos. **25**

Figura 15: Métodos de preparação dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT. **36**

Figura 16: Métodos de preparação dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2. **37**

Figura 17: Gráfico de Lissajous para a resina pura. **41**

Figura 18: Termograma da resina epoxídica pura. **42**

Figura 19: Termogramas da resina epoxídica e dos nanocompósitos **43**

preparados sob diferentes tempos de agitação mecânica: a) 3% MMT e b) 5% MMT.

Figura 20: Curvas de $\ln(\frac{d\alpha}{dT}) - f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra de resina pura. **46**

Figura 21: Curvas de $\ln(\frac{d\alpha}{dT}) - f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra contendo 3% de MMT processada por: a) 3h e b) 16h. **47**

Figura 22: Curvas de $\ln(\frac{d\alpha}{dT}) - f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra contendo 5% de MMT processada por: a) 3h e b) 16h. **48**

Figura 23: Termogramas da resina epoxídica e dos nanocompósitos preparados com diferentes teores de MMT esob diferentes tempos de agitação mecânica. **52**

Figura 24: Análise termogravimétrica da resina epoxídica pura curada e dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT sob diferentes tempos de agitação mecânica: a) com 3% de MMT e b) com 5% de MMT. **54**

Figura 25: Análise termogravimétrica da resina epoxídica pura curada e dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT com uso de banho ultra-sônico: a) com 3% de MMT e b) com 5% de MMT. **55**

Figura 26: Análise termogravimétrica da resina epoxídica pura curada e dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT sob diferentes velocidades de agitação mecânica e com diferentes teores de MMT. **57**

Figura 27: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com a adição de 3% MMT sob agitação de 500 rpm: a) 6h e b) 16h. **58**

Figura 28: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com a adição de 5% MMT sob agitação de 500 rpm a) 6h 2 b) 16h. **59**

Figura 29: Curvas de difração de raio-X da montmorilonita e dos nanocompósitos preparados com diferentes teores de MMT. **60**

Figura 30: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com uso de banho ultra-sônico com a adição de 3% MMT sob agitação e 500rpm: a) 3h, b) 6h e C)16 h. **62**

Figura 31: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com uso de banho ultra-sônico com a adição de 5% MMTsob agitação e 500rpm: a) 3h, b) 6h e c) 16 h. **63**

Figura 32: Curvas de difração de raio-X da montmorilonita e dos nanocompósitos preparados com uso de ultra-som sob diferentes tempos de agitação mecânica. **64**

Figura 33: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com adição **65**

de 3% de MMT: a) sob agitação de 2500rpm por 4h b) sob agitação de 2500rpm por 4h + agitação de 24000rpm no ULTRA TURRAX por 30 min.

Figura 34: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com adição de 5% de MMT a) sob agitação de 2500rpm por 4h, b) sob agitação de 2500rpm por 4h + agitação de 24000rpm no ULTRA TURRAX por 30 min. **66**

Figura 35: Sobreposição dos espectros de Infravermelho da resina líquida com diferentes teores de MMT e diferentes tempos de agitação. **67**

Figura 36: Possíveis reações entre a MMT: a) e a resina epoxídica, b) e o agente de reticulação. **67**

Figura 37: Curvas de tanδ versus temperatura, para a resina epoxídica pura e nanocompósitos preparados sob diferentes tempos de agitação mecânica: a) 3% MMT e b) 5% MMT. **69**

Figura 38: Módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos preparados com diferentes tempos de agitação mecânica. **70**

Figura 39: Curvas de tanδ versus temperatura da resina epoxídica pura e nanocompósitos preparados com diferentes tempos de agitação mecânica e com uso de banho ultra-sônico: a) 3% MMT e b) 5% MMT. **71**

Figura 40: Módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos obtidos pela técnica de DMTA, com uso de banho ultra-sônico. **72**

Figura 41: Curvas de tanδ versus temperatura da resina epoxídica pura e nanocompósitos preparados com diferentes teores de MMT e velocidades de agitação mecânica. **73**

Figura 42: Módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos preparados com diferentes velocidades de agitação mecânica. **74**

Figura 43: Termogramas da resina epoxídica e do nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2. **76**

Figura 44: Curvas de $\ln(\frac{d\alpha}{dT}) - f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra contendo 2% de TiO_2. **77**

Figura 45: Termogramas da resina e do nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2. **79**

Figura 46: Análise termogravimétrica da resina epoxídica e dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2. **80**

Figura 47: Imagem de MET dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2 **81**

preparados sob agitação mecânica de a) 2500 rpm por 4 h e b) 2500rpm por 4 h + 24000 rpm por 30 min.

Figura 48: Curvas de Difração de Raio-X dos nanotubos e nanofitas de TiO_2 e dos nanocompósitos de resina epoxídica/ TiO_2. **82**

Figura 49: Espectros de Infravermelho da resina líquida pura e com a adição de 2% de nanotubos de dióxido de titânio. **83**

Figura 50: Curvas de tanδ da resina epoxídica e dos nanocompósitos com TiO_2. **84**

Figura 51: Módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos de TiO_2. **84**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Efeito da razão molar de epicloridrina/bisfenol A na massa molecular média da resina epóxidica líquida. **5**

Tabela 2: Agentes de reticulação tipo amina **9**

Tabela 3: Agentes de reticulação: Anidridos de ácidos carboxílicos **10**

Tabela 4: Valores de entalpia de reação, tempo e de temperatura de velocidade máxima de reação. **42**

Tabela 5: Expressões algébricas para $f(\alpha)$ freqüentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido **46**

Tabela 6: Constantes cinéticas para resina pura. **49**

Tabela 7: Constantes cinéticas para o nanocompósito com 3% de MMT. **50**

Tabela 8: Constantes cinéticas para o nanocompósito com 5% de MMT. **51**

Tabela 9: Temperatura máxima de decomposiçãoda resina pura e dos nanocompósitos de MMT preparados com e sem banho ultra-sônico. **53**

Tabela 10: Temperatura de máxima decomposição da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos de MMT. **56**

Tabela 11: Propriedades dinâmico-mecânicas da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos de MMT com e sem banho ultra-sônico. **68**

Tabela 12: Propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos preparados com diferentes velocidades de agitação mecânicas e teores de MMT. **73**

Tabela 13: Valores de entalpia de reação, tempo e de temperatura de velocidade máxima de reação. **75**

Tabela 14: Expressões algébricas para $f(\alpha)$ freqüentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido. **77**

Tabela 15: Constantes cinéticas para amostra com titânia. **78**

Tabela 16: Temperatura máxima de decomposição dos nanocompósitos de nanotubo de dióxido de titânio e da resina epoxídica. **80**

Tabela 17: Propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos e da resina epoxídica. **83**

RESUMO

As resinas epoxídicas são polímeros termorrígidos, amplamente usados para aplicações adesivas e estruturais. Resinas epoxídicas líquidas com cadeias lineares são convertidas durante a reação de reticulação em um sistema de ligações cruzadas, tornando o material termorrígido. Tais reações químicas causam uma mudança no estado físico da resina, partindo de um líquido viscoso passando por um gel e chegando a um material vitrificado. As resinas epoxídicas são de fácil processamento antes da reticulação completa, e apresentam excelentes propriedades após a reticulação, tais como alta tensão de ruptura e módulo de Young, elevadas resistência térmica, química e estabilidade dimensional. A incorporação de nanoestruturas em polímeros termoplásticos ou termorrígidos visa aumentar sua resistência a oxidação e térmica, propriedades mecânicas e reduzir sua flamabilidade, formando assim um nanocompósito. Neste trabalho, a argila montmorilonita Cloisite® 30B (3% e 5% em peso) e nanotubos de dióxido de titânio (2% em peso) foram incorporados em um sistema epoxídico comercial, com o objetivo de otimizar suas propriedades térmicas e mecânicas em relação à resina pura. Os valores de entalpia de reação de reticulação, obtidos por MDSC, apresentaram uma diminuição com a adição das nanocargas em todos os sistemas estudados, sugerindo que a adição de nanocargas dificulta a reticulação do sistema epoxídico. As análises termogravimétricas de todos os sistemas mostraram que a decomposição térmica ocorreu em um único estágio. Além disso, observou-se um aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos com MMT preparados sob diferentes tempos de agitação mecânica, porém nos sistemas empregando diferentes tempos de agitação com o banho ultra-sônico não foi observada uma alteração significativa. Maiores velocidades de agitação utilizadas na dispersão da MMT ou dos nanotubos de Titania na resina epoxídica aumentaram a estabilidade térmica da matriz. Os valores de T_g dos nanocompósitos com MMT preparados com maiores tempos de agitação mecânica sob banho ultra-sônico mostraram ser ligeiramente maiores que o encontrado para o sistema epóxi puro, porém nos nanocompósitos preparados sem banho ultra-sônico houve uma diminuição da T_g com a adição da MMT. Entretanto, os nanocompósitos de MMT ou de nanotubos de TiO_2, preparados com diferentes velocidades de agitação e sob banho ultra-sônico, demonstraram uma diminuição em suas T_g. Finalmente, todos os nanocompósitos obtidos apresentaram uma diminuição em suas propriedades dinâmico-mecânicas, fato este que pode estar relacionado à menor densidade de ligações cruzadas.

ABSTRACT

The epoxy resins are thermoset polymers that have been widely used for adhesive and structural applications. Epoxy resins with linear chains are converted during the cure into a cross linked system, becoming the thermoset material. Such chemical reactions cause a change in the physical state of the resin, starting from a viscous liquid passing by an intermediary gel state and then affording a vitrified material. The epoxy resins are easy processed before the complete cure, presenting excellent properties after the cure, such as high tensile strength and Young's modulus, thermal and chemical resistance and dimensional stability. Generally, nanofillers can be incorporated in thermoplastic or thermoset polymers to increase its thermal and oxidation resistance, and reduce its flammability, thus forming a nanocomposite. In this work MMT Cloisite 30B ® (3% and 5%) and titania nanotubes (2%) were incorporated in a commercial epoxy system, with the objective to optimize the dynamic-mechanical and thermal properties. In all the evaluated systems, the enthalpy values of the cure reaction obtained by MDSC decrease with the addition of the nanofillers. This suggests that the presence of nanofillers makes difficult the cure reaction of the epoxy system. The thermogravimetric analyses showed, in all cases, that the thermal decomposition occurs in only one stage. In addition, it was observed an increase in the thermal stability of nanocomposites with MMT prepared under different stirring times. Notably, the use of ultrasonic conditions did not change significantly the stability. Moreover, the preparation of MMT or TiO_2 nanocomposites employing different stirring speed also causes an improve on the thermal stability.
The T_g values of MMT nanocomposites prepared using several stirring times in the presence of ultrasonic conditions showed slightly superior to those verified for the pure epoxy resin. Nevertheless, in this case it was observed a decrease in T_g values for MMT nanocomposites generated without ultrasonic condition. Interestingly, the use of different stirring speeds under ultrasonic conditions causes a drop in T_g values independently of the nanofiller employed (MMT or TiO_2 nanotubes). These results indicate that the dispersion of nanofillers display an important role in this process. Finally, all evaluated systems showed a decrease on the dynamic-mechanical properties independently of experimental conditions and nanofiller amounts, that could be related to the lesser density of cross linked bonds.

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Resinas epoxídicas são muito utilizadas em diversas aplicações industriais, como no setor eletrônico, automotivo e aeroespacial, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas. Além disso, elas apresentam boa resistência a solventes e alta resistência à tração e compressão, além de baixo custo e facilidade de processamento[1].

Essas propriedades mecânicas e químicas superiores são resultado do processo de reticulação, em que a resina de baixa massa molar é transformada em um polímero de massa molar elevada com uma estrutura em rede tridimensional envolvendo segmentos da resina e do agente de reticulação. O processo de reticulação pode ser iniciado pelo uso de diversos agentes de reticulação, como aminas (alifáticas e/ou aromáticas), anidridos, isocianatos e resinas amino formaldeído[2]. Contudo, as propriedades da resina reticulada dependem da estrutura da resina e do agente de reticulação[3] utilizado, do tempo, da temperatura e da densidade de reticulação.

Devido à elevada utilização das resinas epoxídicas, surgiu também a necessidade de melhorar algumas de suas propriedades mecânicas e térmicas, através da modificação de sistemas epoxídicos com a introdução de sílica, esferas de vidro, polímeros termoplásticos, silicatos e recentemente nanopartículas híbridas orgânica/inorgânica[4-6].

Uma estratégia para melhorar as propriedades de resina epoxídicas é o uso da nanotecnologia para obtenção de nanocompósitos de resinas epoxídicas. Esta abordagem tem atraído grande interesse tanto acadêmico como industrial, devido ao notável incremento de propriedades mecânicas[7-9] e térmicas[10,11] de resinas epoxídicas com a adição de pequenas quantidades de aditivos.[5,12] Neste contexto, as nanopartículas possuem o potencial para modificar significativamente as propriedades de uma matriz polimérica. Esse potencial depende fortemente da natureza física de cada tipo de partícula. Partículas inorgânicas, como

montmorilonita, sílica coloidal e partículas de óxido metálico afetam principalmente as propriedades mecânicas, térmicas e funcionais dos polímeros termofixos.[13-15].

Os nanocompósitos constituídos de montmorilonita como nanocarga são uma nova classe de materiais muito promissora. A montmorilonita pertence à família das esmectitas com estrutura do cristal constituída de camadas, com espessura nanométrica, de duas folhas de silício tetraédricas com uma folha central octaédrica de alumínio, unidas por interações fracas do tipo van der Waals formando uma estrutura de multicamadas. As formas intercaladas ou esfoliadas de silicatos em nanocamadas em muitos sistemas poliméricos têm melhorado a resistência[15], a rigidez[16], a tenacidade à fratura[17,18], as propriedades de barreira[19], estabilidade dimensional[19] e a resistência ao fogo[14] destes materiais. A capacidade de reforço da montmorilonita é devida ao seu alto módulo, alta resistência e alta razão de aspecto. Têm sido observado que um elevado grau de esfoliação da montmorilonita na matriz polimérica promove um maior efeito de reforço[20-22].

No caso das nanopartículas de titânia[23], propriedades ópticas como resistência à radiação ultravioleta e transparência[24] dos polímeros podem ser controladas e estas também possuem propriedades fotocatalíticas. Além disso, o índice de refração dos materiais híbridos pode ser facilmente manipulado através do ajuste da concentração de substâncias inorgânicas na fase orgânica.

As propriedades dos materiais híbridos dependem das propriedades de cada componente constituinte e também da morfologia[9,20]. A força interfacial entre as fases orgânica e inorgânica desempenha um papel importante no controle da microestrutura e das propriedades dos materiais nanocompósitos.[25] A fim de obter um nanocompósito polimérico com melhores propriedades que a matriz, é muito importante promover uma boa dispersão da nanocarga, para maximizar a interação entre as fases constituintes da mistura. Isso, no entanto, não é uma tarefa fácil, uma vez que as nanopartículas tendem a formar aglomerados.[26] Várias técnicas têm sido empregadas para sintetizar nanocompósitos poliméricos: sol-gel, in situ, intercalação por fusão e em solução[1,27].

O método de preparação *in situ* é o mais utilizado para resinas epoxídicas. Este consiste na dispersão da nanocarga no precursor na resina epoxídica

(monômero ou oligômero). A reação de polimerização pode ser iniciada pela adição de catalisador, iniciador, ou agente de reticulação[1].

Neste trabalho foram realizados estudos de preparação de nanocompósitos de uma resina epoxídica comercial, com incorporação de duas diferentes nanocargas: montmorilonita e nanotubos de dióxido de titânio. Os sistemas foram avaliados quanto as suas características morfológicas, propriedades térmicas e mecânicas.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é obter nanocompósitos de resina epoxídica com duas nanocargas, montmorilonita e nanotubos de dióxido de titânio, buscando otimizar as propriedades térmicas e mecânicas destes materiais. Para alcançar esta finalidade, o trabalho foi dividido em algumas etapas com o intuito de encontrar o sistema com as melhores propriedades. Assim, o trabalho encontra-se subdividido de forma a contemplar os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Avaliar as propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas relacionadas com a morfologia dos nanocompósitos preparados a partir de diferentes métodos de obtenção;

- ✓ Verificar a influência da adição de diferentes teores de montmorilonita nas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e na morfologia dos nanocompósitos;

- ✓ Avaliar a influência da adição de nanotubos de dióxido de titânio nas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e na morfologia dos nanocompósitos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESINAS EPOXÍDICAS

Resinas epoxídicas são polímeros termofixos que caracterizam-se por apresentar uma estrutura reticulada, que está associada a uma reduzida mobilidade das cadeias poliméricas, proporcionando maior estabilidade dimensional quando comparada aos polímeros termoplásticos. Os termofixos não são capazes de tornarem-se fluídos depois de polimerizados, pois sua estrutura tridimensional, com ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares, impede o deslizamento de umas sobre as outras. O processo de formação das ligações cruzadas é denominado de reticulação[28]. Para ser processada, uma resina termofixa não pode ter atingido elevado grau de reticulação, a fim de que possa ser fluida e moldável[29].

Sob o ponto de vista comercial, polímeros epoxídicos ou resinas epoxídicas constituem um dos materiais mais importantes entre os polímeros não vinílicos. As resinas epoxídicas são preparadas pela reação de polimerização de condensação entre um epóxido e um composto dihidróxido, usualmente o bisfenol, na presença de uma base. A epicloridrina é o reagente epoxídico mais comumente usado, funcionando como um monômero difuncional. Inicialmente, o produto formado é um pré-polímero linear de baixa massa molecular, sendo que a massa molecular deste pré-polímero varia de acordo com a quantidade de epicloridrina utilizada. Dependendo do número de unidades repetidas e da estrutura do composto dihidróxido, o produto obtido varia de um líquido viscoso a um composto sólido. Quanto maior o excesso de epicloridrina empregado na reação, menor massa molecular da resina epoxídica[2].

A primeira resina epoxídica comercial foi o produto da reação de epicloridrina e bisfenol A[1], originando assim a resina conhecida como éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA)[2]. A síntese e estrutura do DGEBA pode ser visualizada na Figura 1.

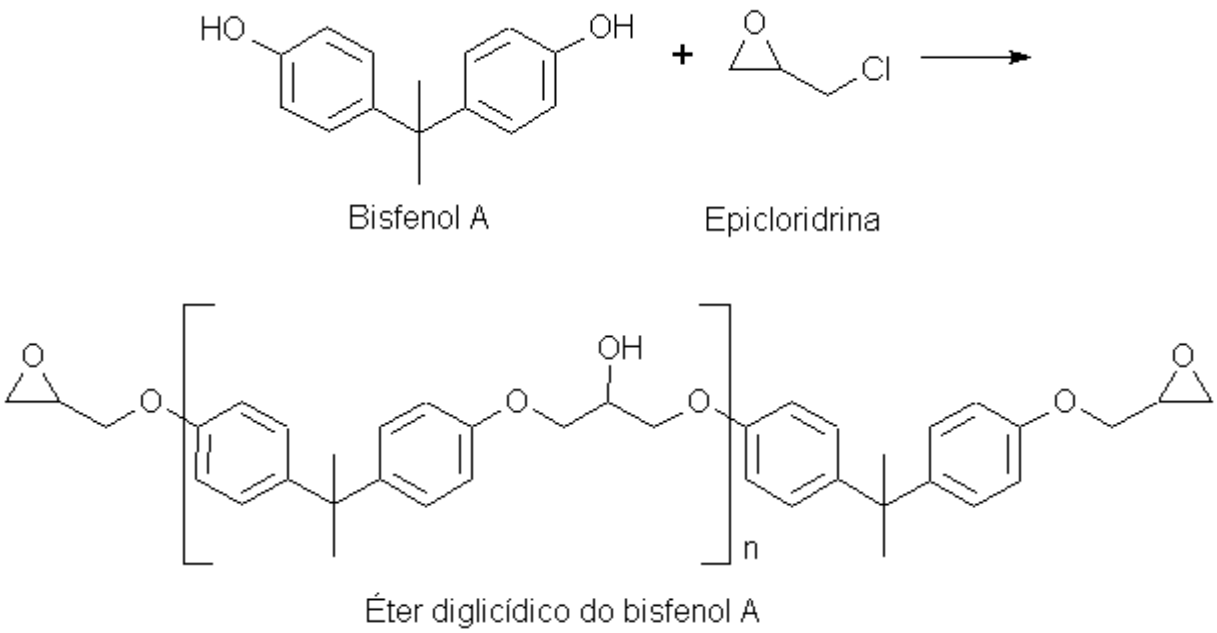


Figura 1: Reação de condensação do Bisfenol A com Epicloridrina resultando na formação de éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA).

Na Figura 1, "n" representa o número de meros da molécula. Dependo do valor de "n", a resina epoxídica pode ser líquida ou até sólida, sendo que a viscosidade aumenta conforme aumenta o valor de "n". As resinas são classificadas através do chamado equivalente epóxi (EEW - *equivalent epoxy weight*), utilizado para o cálculo da proporção estequiométrica entre resina e o agente de reticulação. O cálculo do EEW consiste simplesmente em dividir a massa molecular da resina pelo seu número de anéis epoxídicos.

O efeito da razão molar de epicloridrina/bisfenol A na massa molecular média da resina epoxídica líquida é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Efeito da razão molar de epicloridrina/bisfenol A na massa molecular média da resina epóxidica líquida[2].

Epicloridrina/Bisfenol A	***Massa Molecular (g/mol)***
10:1	370
2:1	450
1,4:1	791

As resinas epoxídicas são amplamente utilizadas em uma gama de aplicações industriais[28,30], sobretudo no setor eletrônico, automotivo e aeroespacial

devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas, como alta resistência à tração e compressão e boa resistência a solventes, além de apresentar baixo custo e facilidade de processamento. Essas propriedades mecânicas e químicas superiores são resultado do processo de reticulação, em que a resina de baixa massa molar é transformada em um polímero de infinita massa molar com uma estrutura em rede tridimensional, envolvendo segmentos da resina e do agente de reticulação[30]. Os agentes de reticulação são chamados de endurecedores e provocam a reação de abertura dos grupos epóxi. O processo de reticulação pode ser iniciado pelo uso de diversos agentes de reticulação como as aminas (alifáticas ou aromáticas), anidridos, isocianatos e resinas de amino-formaldeído. As propriedades finais da resina reticulada dependem da estrutura da resina e do endurecedor empregados, da extensão de reticulação, além do tempo e da temperatura de reticulação. A estrutura tridimensional que se forma após a reação é estável, insolúvel e infusível, sendo denominada de termorrígida ou termofixa[31].

A densidade das ligações cruzadas possui influência nas propriedades viscoelásticas e mecânicas do polímero. Um elevado grau de ligações cruzadas nos termofixos relaciona-se com propriedades específicas, tais como: elevada dureza, estabilidade dimensional e comportamento frágil à temperatura ambiente.

2.1.1 Processo de reticulação

Conforme descrito anteriormente, as resinas epoxídicas são transformadas em uma estrutura tridimensional estável com o auxílio de agentes de reticulação, que provocam a reação de abertura dos grupos epóxi.

O processo de reticulação ocorre em várias etapas. Inicialmente, ocorrem simultaneamente o crescimento linear da cadeia e de ramificações, com posterior formação de uma rede com ligações cruzadas. Durante o processo de reticulação o material sofre uma transformação irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico chamada de gelificação, que ocorre no ponto de gel, até finalmente ocorrer

a vitrificação no estágio final, quando a reação de reticulação se completa, o material torna-se rígido (Figura 2)[2].

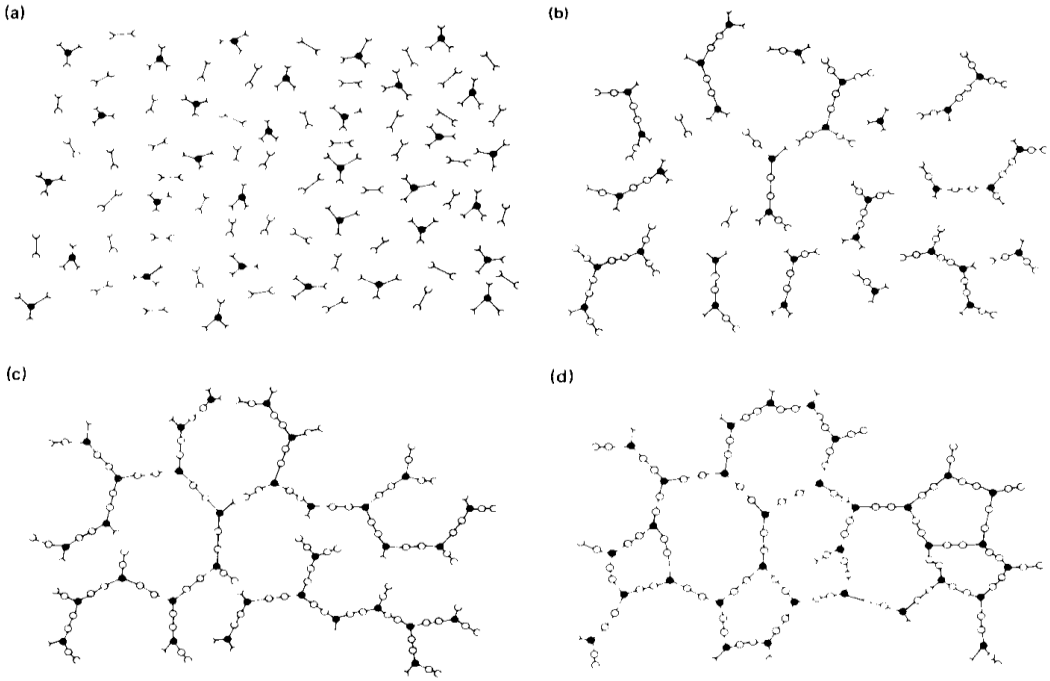


Figura 2: Representação esquemática do processo de reticulação. Começa com estágio (a) de monômeros, prossegue via crescimento linear com ramificação para o estágio (b), continuando com formação de um gel não totalmente reticulado para o estágio (c), e, finalmente, estágio (d), completamente reticulado[32].

Nos termorígidos, o manuseio, processamento e desenvolvimento das propriedades finais dependem muito de dois fenômenos que ocorrem durante a reação de reticulação, a gelificação e a vitrificação[31].

A gelificação pode ser definida como a etapa onde uma rede tridimensional é formada, enquanto na vitrificação ocorre a restrição de segmentos das cadeias poliméricas.

A gelificação ocorre em um estágio bem definido no decorrer da reação química e é dependente da funcionalidade, reatividade e estequiometria dos reagentes. Este fenômeno é característico do processo de reticulação e pode ser detectado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)[33] ou Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC)[34].

A vitrificação, ou seja, a transformação de um líquido viscoso ou gel elástico para o estado vítreo, ocorre quando a temperatura de transição vítrea (Tg) do crescimento da cadeia ou rede coincide com a temperatura de reticulação. No início da vitrificação, o mecanismo de reação é controlado por difusão, sendo observado um decréscimo gradual da taxa de reação[35].

Em geral, os materiais resultantes do processo de reticulação apresentam boa estabilidade dimensional e térmica, resistência química e física, alta resistência à tração e abrasão. Essas características fazem com que esses materiais sejam utilizados como adesivos, encapsulantes eletrônicos, materiais para implantes ortopédicos, materiais de uso odontológico, aeroespacial, entre outras aplicações[32].

2.1.2 Agentes de reticulação

Para a obtenção de um termorrígido com aplicação específica, a escolha da resina e do agente de reticulação são fatores importantes e dependem de suas características físicas (em geral, viscosidade, estabilidade), propriedades (mecânicas, químicas, térmicas e elétricas), da toxicidade, das limitações ambientais e de seus custos.[35]

Os agentes de reticulação mais comuns são as aminas e os anidridos de ácidos carboxílicos. Podem ser classificados como agentes de reticulação a frio ou de reticulação a quente. No primeiro caso, a polimerização se processa rapidamente a frio à temperatura ambiente e ocorre quando se utiliza uma amina alifática, como, por exemplo, aminas primárias e secundárias. No segundo, encontram-se os anidridos de ácidos carboxílicos e as aminas aromáticas, que são muito menos reativos por serem mais estáveis, necessitando de altas temperaturas para a reticulação[35]. As Tabelas 2 e 3 mostram exemplos de agentes de reticulação tipo amina e anidridos de ácidos carboxílicos comerciais.

Tabela 2: Agentes de reticulação tipo amina[32]

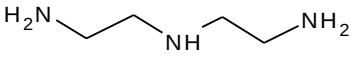
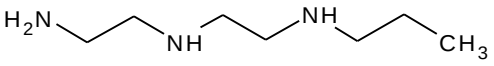
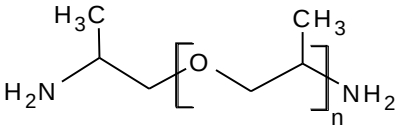
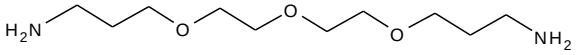
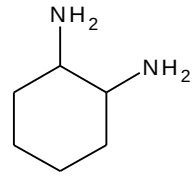
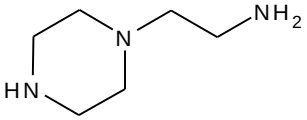
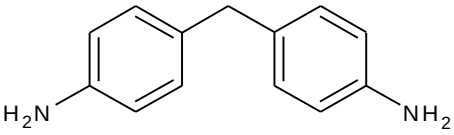
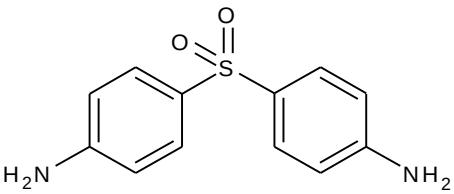
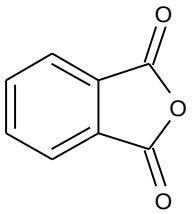
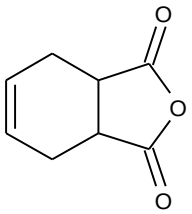
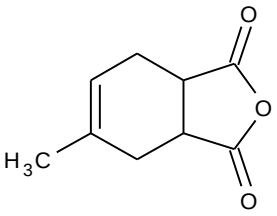
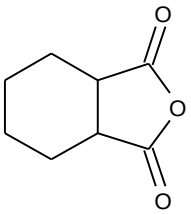
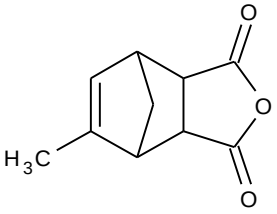
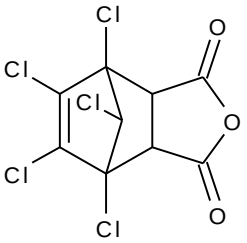
Fórmula Estrutural	Nome	Abreviações
Alifática		
	Dietilenotriamina	DETA
	Trietilenotetramina	TETA
	Poli(oxipropileno diamina)	
	Poli(glicol)amina	
Cicloalifática		
	1,2-diaminociclohexano	DAC
	N – amino etil piperazina	AEP
Aromática		
	4,4'- diamino – difenilmetano	MDA
	4,4'- diamino – difenil sulfona	DDS

Tabela 3: Agentes de reticulação: anidridos de ácidos carboxílicos[32]

Fórmula Estrutural	Nome
	Anidrido ftálico
	Anidrido tetrahidroftálico
	Anidrido metiltetrahidroftálico
	Anidrido hexahidroftálico
	Anidrido metil nádico
	Anidrido cloroendico

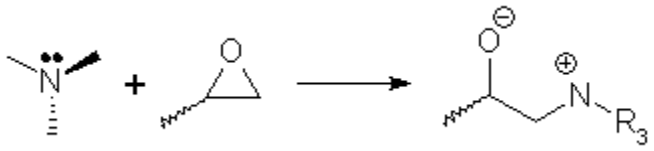
2.1.3 Mecanismo de reticulação

A otimização do desempenho das propriedades do material termorrígido está relacionada com o tipo de ligações cruzadas que formam a rede tridimensional resultante. Essas propriedades dependem dos agentes e das condições de reticulação.

Os agentes de reticulação podem também ser classificados em catalíticos ou co-reativos. Os agentes de reticulação catalíticos atuam como iniciadores para homo-polimerização de resinas epoxídicas, enquanto os agentes de reticulação co-reativos atuam como um co-monômero no processo de polimerização. A Figura 3 apresenta estes tipos de agentes de reticulação. Agentes de reticulação podem também competir com grupos hidroxilas pendentes na cadeia da resina no processo de polimerização. Além dos anéis epóxi serem suscetíveis a ataques de grupos funcionais com diferentes estruturas, a presença de grupos funcionais vizinhos aos anéis epóxi pode influenciar o processo de reticulação. Grupos receptores de elétrons adjacentes ao anel epóxi freqüentemente melhoram a reatividade da resina epoxídica para reagentes nucleofílicos e a retardam para os reagentes eletrofílicos.

Os agentes de reticulação co-reativos mais usuais são aqueles contendo átomos de hidrogênio ativos, tais como, fenóis, álcoois, tióis, aminas primárias, secundárias e ácidos carboxílicos. As reticulações catalíticas são iniciadas por ácidos de Lewis, trihaletos de boro e bases de Lewis, em geral, aminas terciárias[35].

Catalítico (uso de iniciadores):



Co-reativo (comonômero):

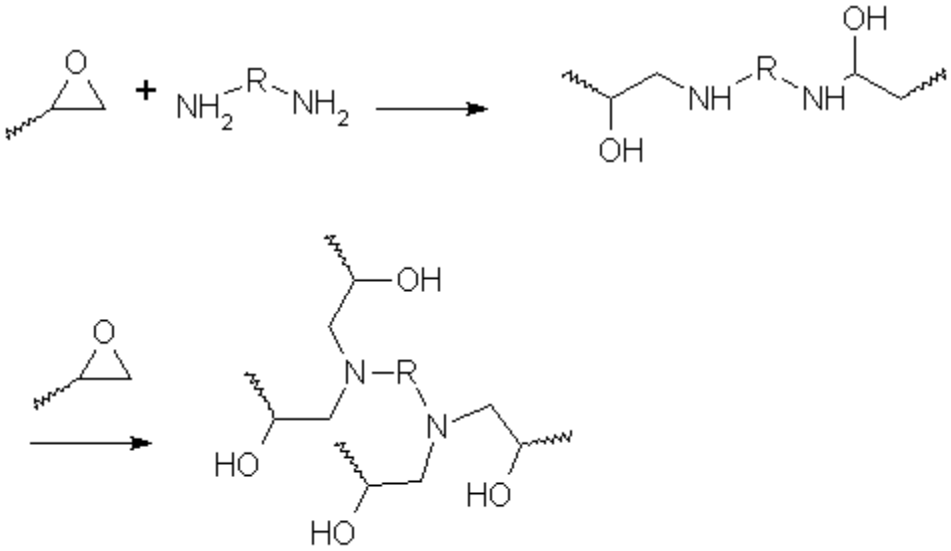


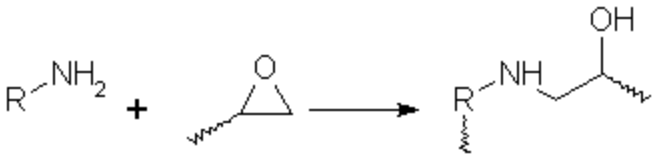
Figura 3: Agentes de reticulações: catalíticos e co-reativos[35].

Dentre os agentes de reticulações mais utilizados para resinas epoxídicas estão as aminas primárias e secundárias. As reações da amina com o anel epóxi são mostradas na Figura 4. A reação de um anel epóxi com uma amina primária inicialmente produz um álcool secundário e uma amina secundária (Figura 4 - a). A amina secundária, por sua vez, reage com um grupo epóxi para formar uma amina terciária e dois grupos hidroxila secundários (Figura 4 - b). Quando o agente de reticulações é uma amina secundária, o produto fornece uma amina terciária e um álcool secundário.

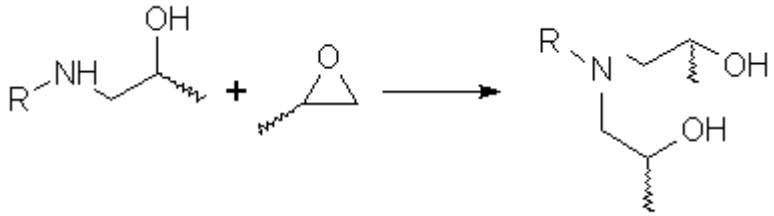
Reações competitivas não são detectadas entre uma hidroxila secundária na cadeia e um grupo epóxi para dar um éter quando existe apenas um equivalente estequiométrico ou excesso de amina. Portanto, com excesso de epóxi, os grupos hidroxila secundários formados reagem gradualmente com os epóxi (Figura 4 - c). Apesar de as aminas primárias serem consideradas duas vezes mais reativas que as aminas secundárias, ainda existem controvérsias a esse respeito quando

considera-se sua reação com resinas epoxídicas. Compostos hidroxilados aceleram a taxa de reticulações das aminas, onde os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila protonam parcialmente os átomos de oxigênio no grupo epóxi, deixando o grupo metileno mais suscetível ao ataque por aminas nucleofílicas (Figura 4 - d)[35].

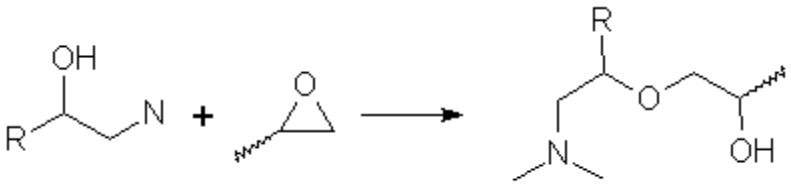
a)



b)



c)



d)

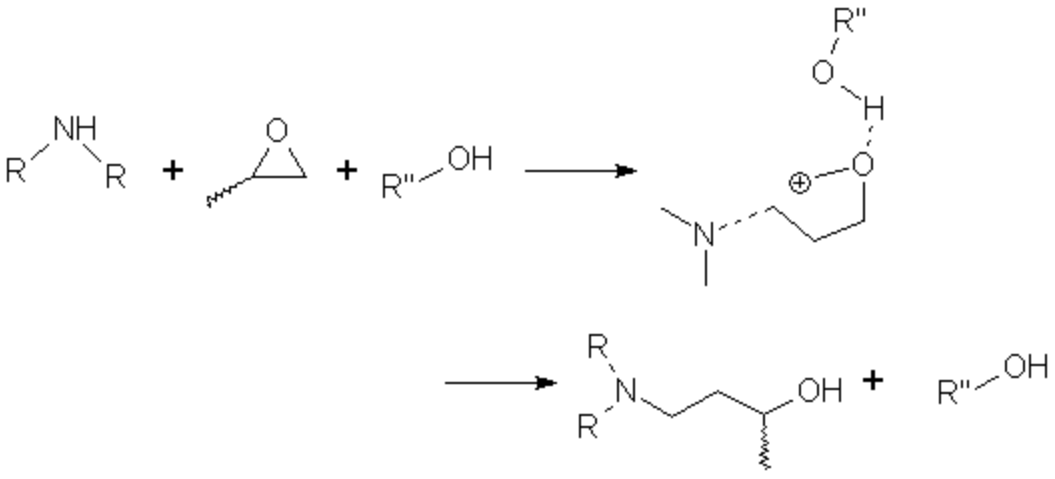


Figura 4. Reações de aminas com o anel epóxi[35].

2.1.4 Aceleradores

Os aceleradores são substâncias que, quando adicionadas aos reagentes principais, aceleram a reação e diminuem a temperatura de reticulação do sistema epóxidico.

Os aceleradores são geralmente usados em pequenas percentagens (0,2 a 10 % em relação à massa de resina), sendo comumente adicionados a agentes de reticulações do tipo anidrido (Figura 5). Também podem ser utilizados com aminas, quando se deseja reduzir a temperatura de reticulações. As aminas terciárias, tais como benzildimetilamina, tridimetilaminometil-fenol e o complexo trifluoreto de boro-monoetilamina são aceleradores usuais dos agentes de reticulações tipo anidrido. Um acelerador menos reativo é o 2-etil, 4-metilimidazol, o qual possibilita um tempo de manuseio mais longo à temperatura ambiente e uma temperatura de transição vítrea superior na resina reticulada[35].

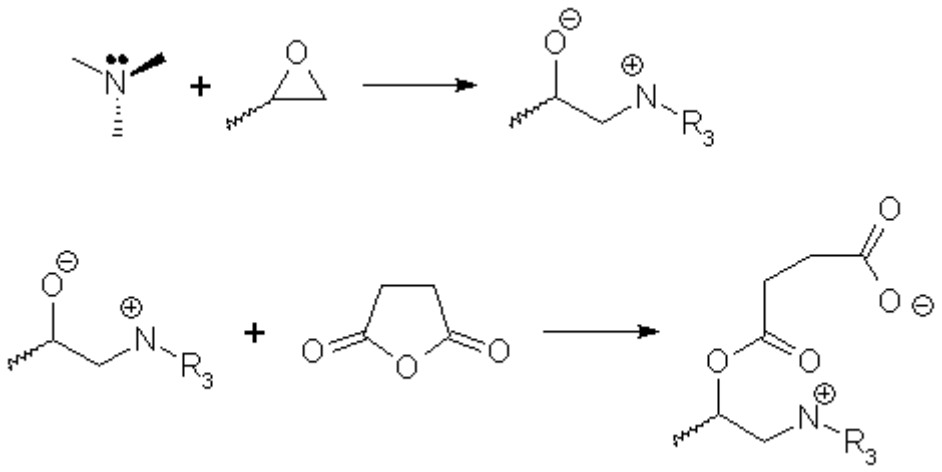
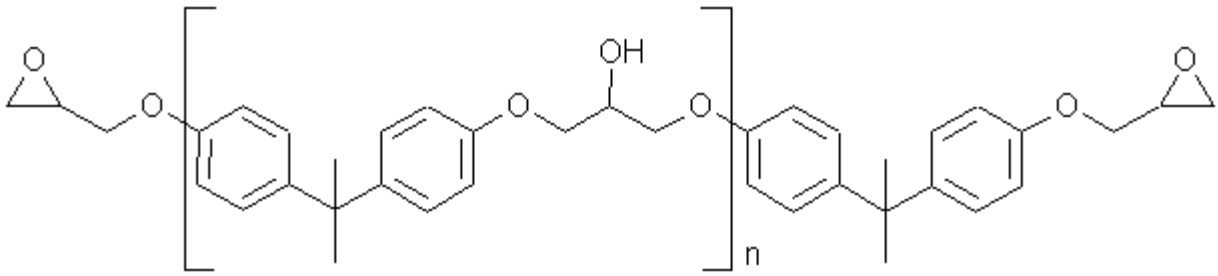


Figura 5. Mecanismo da reação de reticulação do sistema resina epoxídica/anidrido/amina terciária[35].

2.1.5 Resinas epoxídicas comercializadas

- ✓ Resinas epoxídicas à base de Bisfenol A

As resinas epoxídicas à base de bisfenol A são as mais utilizadas, pois são versáteis e de menor custo, provenientes da reação de epicloridrina e bisfenol A[30] (Figura 6);



Éter diglicídico do bisfenol A

Figura 6. Resina epoxídica à base de Bisfenol A[35].

- ✓ Resinas epoxídicas à base de Bisfenol F e/ou Novolac

A troca do bisfenol A pelo bisfenol F (Figura 7) propicia um maior grau de reticulação das resinas epoxídicas e consequentemente melhores desempenhos mecânicos, químicos e térmicos, principalmente quando reticuladas com aminas aromáticas ou anidridos. Os anéis aromáticos presentes nas estruturas das resinas conferem rigidez mecânica e estabilidade térmica ao material[30];

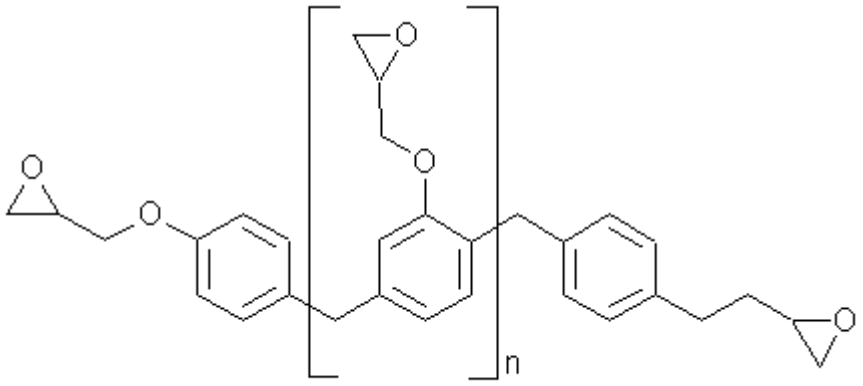


Figura 7. Resina epoxídica à base de Bisfenol F e/ou Novolac[30].

- ✓ Resinas epoxídicas bromadas

As resinas epoxídicas bromadas são resinas à base de epicloridrina, bisfenol A e tetrabromobisfenol A, sendo que as quatro moléculas adicionais de bromo neste último reagente conferem às resinas a característica de serem auto-extinguíveis[30] (Figura 8);

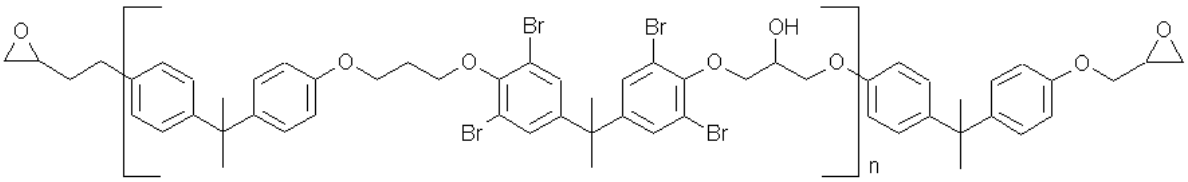


Figura 8. Resina epoxídica bromada[30].

- ✓ Resinas epoxídicas flexíveis

As resinas epoxídicas flexíveis são resinas que possuem longas cadeias lineares substituindo os bisfenóis por poliglicóis pouco ramificados. Possuem baixa reatividade e normalmente são utilizadas como flexibilizantes reativos em outras

resinas, melhorando a resistência ao impacto devido ao acréscimo da flexibilidade[30] (Figura 9);

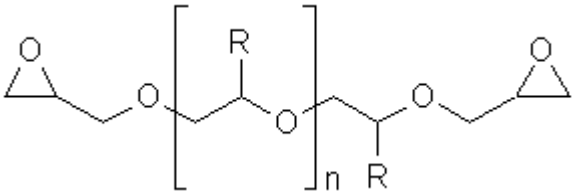


Figura 9. Resina epoxídica flexível[30].

A presença de uma quantidade específica de segmentos alifáticos na estrutura química de uma rede reticulada resulta em um material com menor rigidez e menor temperatura de transição vítrea, quando comparado com estruturas que possuem anéis aromáticos ou anéis saturados.

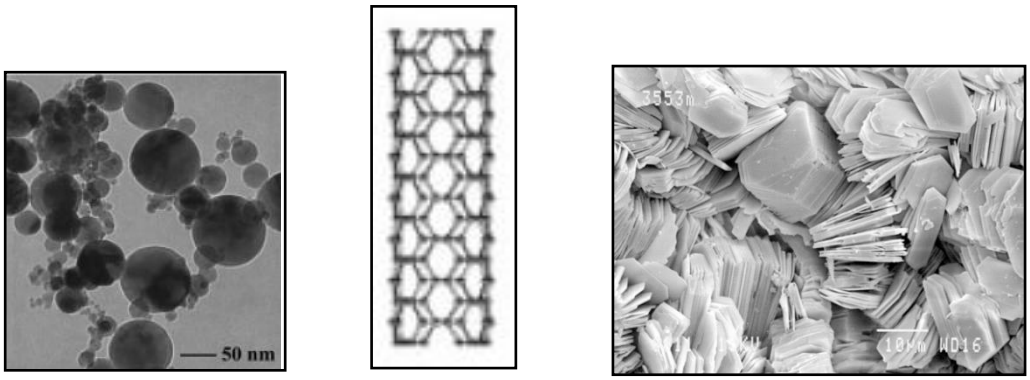
2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nos últimos anos, os nanocompósitos poliméricos (NCP) tem se revelado como uma nova classe de materiais revolucionários devido ao significativo incremento de propriedades[36]. O desenvolvimento e uso de NCP constituem um novo caminho para aplicações existentes das resinas epoxídicas ou aplicações em novas áreas.

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos formados pela combinação de dois ou mais constituintes diferindo em forma e/ou composição química, que sejam essencialmente imiscíveis e que pelo menos um dos componentes tenha dimensões de até 100 nanometros[1,37,38]. A dispersão uniforme das partículas de carga em nanoescala produz uma grande área interfacial por unidade de volume entre a nanocarga e a matriz polimérica. A adição de uma pequena quantidade de carga promove uma melhoria significativa nas propriedades da matriz, resultando em materiais com propriedades ópticas semelhantes ao da matriz polimérica.

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. O componente que se apresenta em escala nanométrica é chamado de nanocarga e este pode ser classificado de acordo com o número de dimensões em escala de nanômetros (figura 10)[39]:

- lamelares: apresentam uma dimensão em escala nanométrica. Ex: argilas, grafite;
- fibrilares e tubulares: apresentam duas dimensões nanométricas. Ex: nanofibras e nanotubos de carbono, “nanowhiskers” de celulose;
- Isodimensionais: apresentam as três dimensões nanométricas. Ex: nanoesferas de sílica, nanopartículas metálicas, negro-de-fumo.



a) b) c)

Figura 10: Exemplos de nanocargas: a) isodimensional, b) tubular e c) lamelar [39]

Os nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos por três principais métodos[4,6,25]:

- *em solução:* o polímero é dissolvido em um solvente e a nanocarga é adicionada a esta solução. No caso de nanocargas lamelares, se o solvente for compatível, a fraca interação que une as nanofolhas é rompida e estas são facilmente dispersas. O solvente é evaporado e as lamelas são rearranjadas, resultando geralmente em um nanocompósito intercalado. A limitação deste

método é o uso de grandes quantidades de solventes para promover uma boa dispersão da nanocarga.

- *polimerização in situ* – a nanocarga pode ser dispersa (e inchada no caso de lamelas) em uma solução do monômero ou oligômero e posteriormente a formação do polímero ocorre entre as lamelas pela adição de um iniciador ou agente de reticulação. Também a polimerização pode se dar através da inserção do catalisador entre as lamelas da nanocarga que, após a adição do monômero, inicia a polimerização. A polimerização *in situ* produz em geral nanocompósitos esfoliados.

- *intercalação no estado fundido* – a nanocarga é misturada ao termoplástico no estado fundido. Nessas condições, se a esta for suficientemente compatível com o polímero, é obtido um nanocompósito intercalado ou esfoliado.

2.2.1 Montmorilonita

A montmorilonita é uma argila cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas[40].

A montmorilonita possui estrutura laminada, porém suas lamelas apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, sendo que a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários micrometros, o que resulta em uma elevada razão de aspecto (Figura 11). O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals. Entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias, nas quais residem cátions trocáveis como Na^{+}, Ca^{2+}, Li^{+},

fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+}, ou Mg^{2+} por Li^{+}. Devido à substituição isomórfica dos átomos de Si^{4+} nas posições tetraédricas por Al^{3+} e dos átomos de Al^{3+} nas posições octaédricas por Mg^{2+} ou Fe^{2+} há uma deficiência de cargas na estrutura cristalina e surge um potencial negativo na superfície da argila. Este potencial negativo é compensado pela adsorção de cátions na superfície. Estes cátions, uma vez hidratados, podem ser substituídos por sais orgânicos, como por exemplo, os sais de amônio que tornam a montmorilonita organofílica. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais[40].

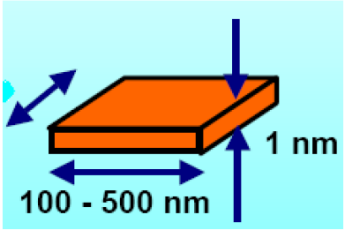


Figura 11: Razão de Aspecto da MMT[40].

O Brasil é um país com grandes reservas de argilas, as quais apresentam diversas aplicações, inclusive como carga em matrizes poliméricas. As tecnologias voltadas para produção de NCP são ainda incipientes. Para essa última aplicação, a argila deve ser modificada e um dos aspectos decisivos para o seu emprego em nanocompósitos é o seu grau de hidrofobia e o aumento da distancia entre as camadas lamelares da argila para haver compatibilização com a matriz polimérica. Isto é conseguido através da troca de íons na camada intermediária, isto é, o íon Na^{+} deve ser substituído por cátions orgânicos, como por exemplo, íons de amônio alquilados e líquidos iônicos (Figura 12). Dessa forma as montmorilonitas tornam-se insolúveis em água e apresentam capacidade de inchamento em meio orgânico além de permitir a dispersão através de cisalhamento durante o processamento[40].

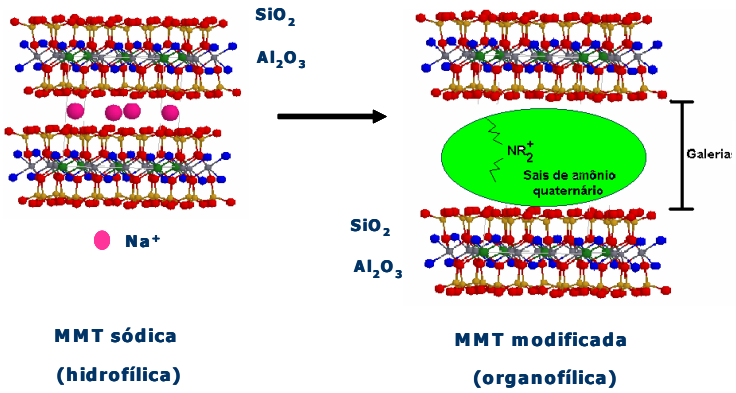


Figura 12. Estrutura molecular da montmorillonita (MMT) contendo íon sódio (Na^+) e sal de amônio quaternário[40].

Uma das aplicações que tem sido buscada para os nanocompósitos é na substituição do aço ou alumínio em partes da estrutura de veículos automotivos e dutos para extração e transporte de petróleo e seus derivados, como uma busca na redução do seu peso. Ao se utilizar cargas com dimensões em escala micrométrica, é necessário um nível de carga na ordem de 15 a 60% para aumentar as propriedades mecânicas e térmicas sem prejudicar outras propriedades como as ópticas e reológicas. As propriedades mecânicas de um polímero reforçado são determinadas primeiramente pelas propriedades de reforço da carga, da matriz de polímero e da natureza e força de ligação interfacial entre a carga e a matriz, além da área da ligação interfacial. Essa área de ligação interfacial é determinada pela razão de aspecto (largura/espessura) das lâminas de argila. Assim, lâminas com espessuras na ordem nanométrica tendem a melhorar as propriedades mecânicas em níveis bem mais baixos (2-5%) sem comprometer as outras propriedades. Nanocompósitos de alto desempenho são obtidos com combinação de alta rigidez e tenacidade da montmorilonita devido à dispersão homogênea desta na matriz e também da forte adesão interfacial entre a carga e a matriz polimérica[16,17,21,41-44].

2.2.2 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio, também conhecido como óxido de titânio (IV) ou titânia, é encontrado na natureza, cuja fórmula química é TiO_2. Este composto é utilizado

em uma grande variedade de aplicações, da pintura[45] e do protetor solar[46] ao uso como corante em alimentos.

O dióxido de titânio possui três formas minerais: anatase, rutilo e a bruquita. O dióxido de titânio anatase é sempre encontrado na forma de pequenos cristais isolados e bem desenvolvidos, e tal como o rutilo, uma forma mais comum de dióxido de titânio, cristaliza no sistema tetragonal. Porém, ainda que o grau de simetria seja o mesmo nos dois minerais, não existe relação entre os seus ângulos interfaciais. Os cristais de anatase podem ser preparados em laboratórios através de métodos químicos como o processo sol-gel. Exemplos incluem a hidrólise controlada de tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) ou de alcóxidos de titânio. Estas anatases sintéticas são de considerável interesse para aplicações de fotocatálise[47], em células fotovoltaicas e na preparação de nanocompósitos poliméricos[23,48-52].

As nanopartículas de titânia podem ser utilizadas como cargas em matrizes poliméricas, onde as propriedades ópticas, como resistência a luz UV e transparência, dos nanocompósitos formados podem ser controladas[50]. As propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, dos nanocompósitos são relativas às propriedades individuais de cada componente, da morfologia e propriedades superficiais[50]. A força interfacial entre a matriz polimérica e a carga desempenha um papel importante no controle da microestrutura e propriedades dos nanocompósitos[53]. Na preparação dos nanocompósitos é muito importante uma boa dispersão da carga na matriz polimérica com objetivo de maximizar a interação entre as fases misturadas. Isso, no entanto, não é uma tarefa fácil, pois as nanopartículas tendem a formar aglomerados[54].

2.2.3 Propriedades dos nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos contendo pequenas quantidades de nanocargas frequentemente apresentam extraordinário incremento em diversas propriedades, tais como mecânicas, de barreira, estabilidade térmica e resistência à chama.

2.2.3.1 Módulo de elasticidade

As resinas epoxídicas são muito estudadas na obtenção de nanocompósitos devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Messersmith e Giannelis[55] relataram um aumento de 58% no módulo de armazenamento na região vítrea e 450% na região acima da T_g de resina epoxídica com a adição de 4% em volume de argila.

Ha et al[18]. investigaram o efeito da concentração de MMT sobre o comportamento à fratura dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT. A modificação da MMT com 3-aminopropiltrietoxissilano produziu uma melhor dispersão na matriz epoxídica e também aumentou o efeito de intercalação da argila. Foi observada uma diminuição da tenacidade com a adição de MMT, porém não de forma linear com aumento na concentração de MMT (Figura13).

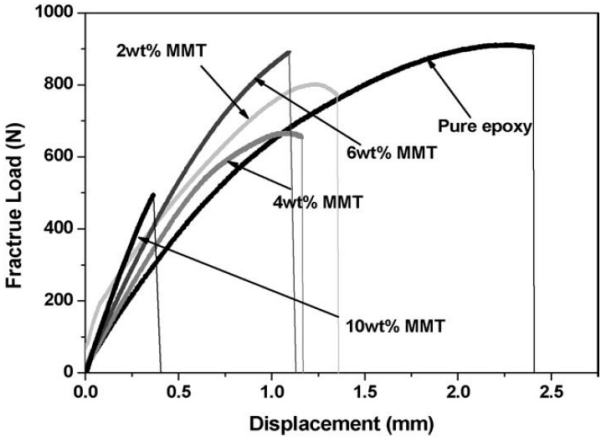


Figura 13: Curvas de tensão x deformação dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT[18].

Riedl et al[56] modificaram uma MMT comercial aumento seu caráter organofílico. Foi observado um aumento dos módulos de armazenamento dos nanocompósitos obtidos, especialmente em temperaturas acima da transição vítrea. Os nanocompósitos de resina epoxídica/MMT-modificada tiveram sua estabilidade térmica e rigidez melhoradas, particularmente em temperaturas acima da Tg.

Evora et al[57] desenvolveram nanocompósitos de poliéster/TiO_2, os quais demonstraram uma excelente dispersão das partículas na matriz polimérica com a utilização de ultrasonificação. Mesmo em baixas concentrações de volume, como 1,

2 e 3 % de TiO_2, houve um aumento na tenacidade à fratura de 57, 42 e 41%, respectivamente, comparados ao poliéster puro. A amostra contendo 1% de nanopartículas TiO_2 apresentou o valor mais elevado de tenacidade à fratura (0.95 $MPam^{1/2}$).

Nakane et al[58] estudaram as propriedades de filmes de nanocompósitos de PVB/TiO_2. Com a adição de TiO_2 à matriz PVB, foi observado que os nanocompósitos tornaram-se duros e quebradiços, e a estabilidade térmica e resistência à abrasão foram melhoradas. Além disso, a solubilidade e o grau de inchamento em etanol tornaram-se drasticamente menores, adicionando-se uma pequena quantidade de TiO_2. Os autores concluiram que os nanocompósitos PVB/TiO_2 podem ser usados não apenas como filmes, mas também como materiais de revestimento com excelente durabilidade.

2.2.3.2 Resistência ao impacto

Nanoreforços são capazes de aumentar a rigidez do material polimérico sem comprometer sua resistência ao impacto, diferentemente de reforços convencionais, nos quais a redução ao impacto ocorre devido ao reforço atuar como um concentrador de tensões e os defeitos iniciados no entorno do reforço rapidamente gerarem trincas que acabam ocasionando a fratura do material. Nanoreforços bem dispersos são muito menores que o tamanho crítico de trinca para polímeros e não provocam o início da trinca. Um exemplo deste comportamento foi relatado por Wang et al[59] que obtiveram nanocompósitos com morfologia esfoliada. As propriedades mecânicas foram melhoradas com a adição da MMT-modificada, sendo que a adição de 1% desta nanocarga em matriz epoxídica causou uma significativa melhoria na dureza e resistência ao impacto, de 36,4% e 110%, respectivamente.

Kaynak et al[60] estudaram nanocompósitos de MMT/resina epoxídica e obtiveram uma morfologia intercalada/esfoliada. A melhora na resistência à flexão e tenacidade à fratura foi mais significativa nos nanocompósitos obtidos com MMT modificada com sal de alquil-amônio quaternário de cadeia longa. A inflamabilidade

foi reduzida com a incorporação da MMT em baixos níveis, devido à formação de uma barreira física. Jonhsen observou forte incremento na resistência ao impacto de 100 J/m^2 (resina pura) para 460J/m^2 para os nanocompósitos de resina epoxídica contendo 13% v/v de nanosílica[61].

2.2.3.3 Propriedade de barreira

Os nanocompósitos apresentam maior propriedade de barreira, devido à dificuldade que impõem à difusão dos gases. Isso pode ser explicado pela baixa permeabilidade a gases apresentada pela argila, fazendo com que estes tenham que percorrer um caminho tortuoso entre as lamelas, retardando sua difusão[62] (Figura 14).

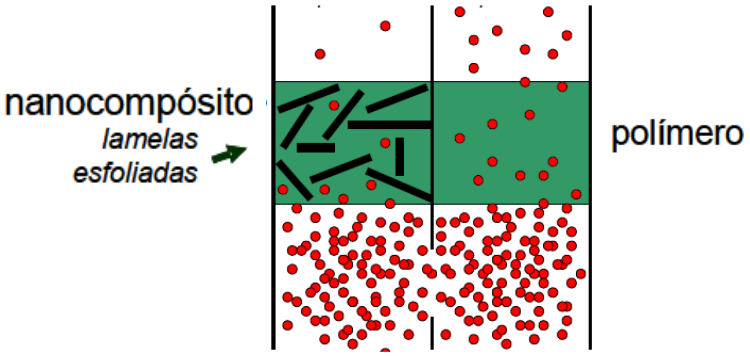


Figura 14: Representação do caminho tortuoso para a difusão de gases em nanocompósitos poliméricos.

Sun et al[63] obtiveram resultados que mostram que o nível de esfoliação e a razão de aspecto das nanoargilas têm um efeito significativo sobre as propriedades de barreira do nanocompósito.

2.2.3.4 Estabilidade Térmica

A incorporação de argila, em muitos casos, aumenta a estabilidade térmica da matriz polimérica restringindo a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero[6,10,14,64-66].

Tan et al[67] obtiveram nanocompósitos de MMT-modificada/resina epoxídica com um alto grau de esfoliação da argila e observaram melhoria na estabilidade térmica.

Wang et al[59] concluíram que as condições de processamento demonstraram ter grande efeito sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT. O aumento do tempo de agitação ultra-sônica favoreceu um aumento no grau de esfoliação da argila na matriz epoxídica, melhorando também a estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos.

2.2.3.5 Índice de refração

Nanocompósitos poliméricos com alto índice de refração tem muitas aplicações práticas promissoras[48,49,51,68,69]. A titânia é uma nanocarga inorgânica com alto índice de refração, muito utilizada como nanocargas em matrizes poliméricas, visando a melhoraria de propriedades ópticas[51].

Chang et al[24] prepararam filmes finos de nanocompósitos de PMDA/aminoalcoxisilano/titânia com alto índice de refração, por um processo sol-gel. Os resultados FTIR indicaram a ligação bem sucedida entre a moléculas orgânicas e inorgânicas. Os filmes dos nanocompósitos preparados utilizaram titânia de tamanho nanométrico, apresentaram superfície plana e transparência na região da luz visível. Os índices de refração dos filmes dos nanocompósitos preparados aumentaram linearmente de 1,567 para 1,780 com aumento do teor de titânia na matriz polimérica.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.3.1 Morfologia

2.3.1.1 Difração de Raios X

Esta técnica é baseada na incidência de um feixe de raios-X, o qual é gerado através do bombardeamento de uma fonte com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre a fonte, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com intensidade e comprimento de onda dependentes da fonte que está sendo bombardeada. Como o feixe de elétrons que atinge a fonte emissora de raios-X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se de um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim, um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isso libera energia na forma de um fóton de radiação X[70].

Com o auxílio desta técnica é possível calcular a distância entre as camadas da argila (d_{001}) nos nanocompósitos (Equação 1) através da presença de um pico de reflexão característico (pois a argila é um sólido cristalino organizado em multicamadas) na faixa de $1° < 2\theta < 10°$ e também identificar a distribuição da argila na matriz polimérica, através da lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda . n}{2.\text{sen}\,\theta} \qquad (1)$$

onde *n* corresponde à ordem de difração, *λ* ao comprimento de onda da radiação incidente, *d* corresponde ao espaço interplanar do cristal e *θ* ao ângulo de difração.

Sendo assim, conhecendo-se a distância (*d*) é possível avaliar o tipo de morfologia da argila na matriz polimérica. Quando as cadeias do polímero não penetram entre as camadas da argila, ocorre a formação de um microcompósito e a d_{001} não é alterada, mas quando ocorre o contrário, há uma mudança no pico (d_{001})

para valores menores de 2θ. Isto ocorre devido à difusão das cadeias poliméricas entre as camadas da argila promovendo uma expansão em suas intergalerias, porém quando ainda há forte atração entre as camadas da argila, que mantêm ainda o seu ordenamento, a morfologia resultante será intercalada. Quando este ordenamento é totalmente perdido, devido a penetração das cadeias poliméricas, a morfologia resultante será esfoliada e o pico (d_{001}) desaparecerá.

2.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Esta técnica é utilizada para avaliar o grau de esfoliação da argila e sua dispersão na matriz polimérica. A análise consiste na incidência de um feixe de elétrons, o qual é acelerado através de uma coluna sob alto vácuo, sobre a amostra. Ao atingir a amostra, uma parte dos elétrons é transmitida enquanto outra é difratada. A parcela de elétrons transmitidos é focada por uma lente objetiva em uma imagem, a imagem percorre uma parte inferior da coluna através de lentes projetoras, sendo ampliadas durante esse percurso. Na imagem formada as partes escuras correspondem a regiões em que poucos elétrons foram transmitidos através da amostra, são regiões mais espessas e mais densas ou que difratam o feixe incidente; no caso dos nanocompósitos estes pontos correspondem as lamelas da argila[70].

A preparação da amostra constitui a etapa mais crítica da análise e a principal exigência para que a amostra possa de fato ser analisada é a transparência do filme ao feixe de elétrons. A técnica de preparação utilizada é a de ultramicrotomia. Nesta técnica, uma pequena região da amostra é desbastada na forma trapezoidal, o que facilita o corte da amostra e produz filmes mais homogêneos. O procedimento de corte consiste no avanço controlado de um braço mecânico contra uma faca de vidro ou diamante. Estes cortes, no caso para a resina epoxídica, podem ser feitos em temperatura ambiente, pois devido a sua alta Tg, não há problemas quanto a deformação desta durante os cortes.

2.3.2 Propriedades térmicas

A principal razão pela qual os polímeros sintéticos ainda não são os substitutos dos metais e cerâmicas é a inabilidade em manterem suas vantajosas propriedades físicas e químicas a elevadas temperaturas. Entre outras desvantagens estão sua alta capacidade de expansão térmica, fragilidade a baixas temperaturas, flamabilidade, além da pouca estabilidade térmica a elevadas temperaturas.

Considerando todos estes fatores, a análise térmica de materiais poliméricos tem se tornado muito importante em pesquisas científicas e tecnológicas aplicadas ao uso de materiais naturais e sintéticos.

As propriedades térmicas dos materiais poliméricos são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor, é fornecido ou liberado pelo material. A capacidade de transferir calor é medida pela condutividade térmica, a capacidade de armazenar calor é avaliada pelo calor específico e as alterações dimensionais, devido às mudanças de temperatura, estimadas pela expansividade térmica. Entre outras propriedades que podem ser observadas nos materiais poliméricos, quando sujeitos a variações térmicas, podem ser incluídas a temperatura de cristalização (Tc), temperatura de fusão (Tm) e a transição vítrea (Tg).

A análise térmica pode ser realizada através de uma série de técnicas que medem mudanças das propriedades físicas ou químicas dos materiais poliméricos em função da temperatura. Duas destas técnicas, que são utilizadas neste trabalho, são a Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC) e a Análise Termogravimétrica (TGA)[70].

2.3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC)

Toda substância que passa por uma mudança física ou química, consequentemente sofre uma variação correspondente em sua entalpia. Esta

variação na entalpia pode ser quantificada através de uma modificação controlada da temperatura. A técnica utilizada para visualizar tal efeito é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Para se realizar a análise, coloca-se a amostra no equipamento juntamente com um material de referência, o qual pode ser uma cápsula vazia. A amostra é então aquecida a uma taxa uniforme. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar e comparada com a temperatura da referência inerte, a qual está submetida ao mesmo programa linear de aquecimento. As temperaturas da amostra e da referência se manterão igualadas até que ocorra uma alteração física (cristalização ou fusão) ou química (decomposição ou degradação oxidativa)[33].

A técnica de MDSC é uma extensão dos DSC tradicionais, tendo como característica diferenciada seu controle de temperatura. Este tipo de técnica experimental fornece informações sobre os processos térmicos reversíveis e irreversíveis que ocorrem durante o processo de aquecimento ou resfriamento. Um evento térmico ou qualquer outro processo é dito reversível, do ponto de vista termodinâmico, quando é possível o retorno deste à condição anterior. Neste tipo de processo a variação de entropia entre os estágios deve ser zero, caracterizando um processo isentrópico.

A idéia de utilização de uma modulação de temperatura, ao invés de uma taxa constante de aquecimento, foi conceituada por Reading e colaboradores[71] e patenteada posteriormente pela empresa *TA Instruments* com o nome em língua inglesa de *Modulated Differential Scanning Calorimetry- MDSC.*

Os resultados obtidos no DSC modulado são provenientes de dois fatores:

- fator termodinâmico, associado a processos reversíveis e pode ser chamado de componente da capacidade calorífica.

- fator cinético, associado a processos irreversíveis (componente cinética).

As frações das duas componentes variam, dependendo da transição que está sendo avaliada e da história térmica da amostra. Após o tratamento matemático pela aplicação da transformada de Fourier aos sinais modulados, os eventos

cinéticos e termodinâmicos são separados. O fluxo de calor total é decomposto em fluxo de calor reversível, associado à componente termodinâmica e o irreversível associado à componente cinética[34,72-78]

$$\frac{dH}{dt} = Cp\ \frac{dT}{dt} + f(T,\ t) \qquad (7)$$

onde dH/dt = sinal do fluxo de calor, Cp = capacidade calorífica da amostra, dT/dt = taxa de aquecimento, f (T,t) = fluxo de calor, que é a função do tempo em uma determinada temperatura[80-84].

No DSC modulado a taxa de aquecimento é controlada de acordo com uma função de onda:

$$T = T_0 + \phi t + A_T \sin(\omega t) \qquad (2)$$

onde T_0 é a temperatura inicial de aquecimento, ϕ é a taxa linear de aquecimento, t é o tempo, A_T é a amplitude de modulação e P o período ($\omega/2\pi$).

2.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica, variações na massa de um material são medidas em função da elevação da temperatura ou em condições isotérmicas como função do tempo. A estabilidade térmica dos polímeros é usualmente estudada por análise termogravimétrica (TGA). Esta técnica também permite, através da realização de análises com diferentes taxas de aquecimento, determinar a energia de ativação envolvida no processo de degradação.

A redução da massa da amostra, devido à formação de produtos voláteis durante a degração a elevadas temperaturas, é monitorada em função da temperatura. Quando o aquecimento é feito sob atmosfera inerte ocorre degradação não oxidativa e sob atmosfera de oxigênio ocorre degradação oxidativa.

A incorporação da montmorilonita pode aumentar a estabilidade térmica da matriz polimérica restringindo a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero. O incremento na estabilidade térmica dos nanocompósitos é mais significativo em atmosfera de oxigênio[66], pois além da restrição a saída dos gases de composição, os silicatos dificultam a difusão do oxigênio para o interior do polímero[70].

2.3.3 Análise Mecânico Dinâmica (DMA)

Sólidos perfeitamente elásticos, quando submetidos a uma deformação, armazenam toda a energia sob forma de energia potencial. Na deformação de líquidos perfeitamente viscosos, toda a energia usada é dissipada sob forma de calor. Materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoelástico, intermediário entre sólido e líquido: parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob forma de calor. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura e da escala de tempo do experimento[70].

A análise dinâmico-mecânica é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando-se o módulo em duas componentes: a contribuição elástica (módulo de armazenamento) e a viscosa (módulo de perda) (Equação 3).

$$E' = E^* \cos \delta \qquad (3)$$

onde $E = (\sigma_0/\varepsilon_0)$ σ_0 = tensão inicial e ε_0 = deformação inicial e δ = ângulo de defasagem.

O módulo de armazenamento (E') é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda (E'') (Equação 4).

$$E'' = E * \text{sen}\,\delta \qquad (4)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação (5):

$$H = \pi E'' \varepsilon_m^2 \qquad (5)$$

onde ε_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.

Dividindo-se a equação (4) pela equação (3) tem-se a equação 6:

$$E''/E' = (E*\text{sen}\delta) / (E * \cos\delta) = \tan\delta \qquad (6)$$

onde tan δ é denominada fator de perda. A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) e a energia máxima armazenada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é dita amortecimento, atrito interno ou fator de perda (tanδ)[70].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

A resina epoxídica utilizada foi do tipo Éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA), comercialmente denominada de Araldite CY2333. Esta apresenta as seguintes características:

- viscosidade a 25 ^{o}C: 1300-1600 mPas

- densidade a 25 ^{o}C : 1,15 g/cm^{3}

- equivalente Epóxi: 230-240 g / Eq

- ponto de ebulição: aproximadamente 250^{o}C

- pressão de vapor a 20 C: < 0,01 Pa

- aspecto: líquido azul de odor fraco

O agente de reticulação utilizado foi o anidrido carboximetiltetraidroftálico (MTHPA) incluindo em sua composição uma quantidade de 1,6% de um agente iniciador, de nome comercial HY 2123. Algumas características do MTHPA utilizado são as seguintes:

- aspecto: líquido límpido castanho alaranjado

- viscosidade a 25 ^{o}C: 30-70 mPas

- pressão de vapor a 20 ^{o}C: <1 mmHg

- ponto de ebulição: aproximadamente 250^{o}C

A argila montmorilonita comercial Cloisite ® 30B (Southern Clay Products) e os nanotubos de dióxido de titânio (TiO_2), sintetizados pelo Laboratório de Catálise Molecular (UFRGS), foram utilizados como nanocargas. O banho de ultra-som

modelo USC-1400 e os agitadores mecânicos IKA-RW20 digital, utilizando a hélice tipo R1342, e Ultra Turrax IKA-T25 digital foram empregados para a dispersão das nanocargas diretamente na resina epoxídica líquida sem o uso de surfactante.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos nanocompósitos

A preparação dos nanocompósitos consistiu inicialmente na dispersão prévia de determinadas quantidades das nanocargas utilizadas (montmorilonita ou nanotubos de titânia) na resina epóxi DGEBA, empregando-se diferentes métodos. Posteriormente, foi adicionado o endurecedor (MTHPA), misturando-se 100:70 partes de DGEBA : MTHPA / 1.6% de agente catalítico / nanocarga. Após, os sistemas epóxi assim constituídos foram curados em estufa a 130 °C durante 2h, sendo estas as melhores condições de cura para o sistema DGEBA : MTHPA / 1,6% de agente catalítico.

A seguir, são descritas em mais detalhes as diferentes etapas de preparação dos nanocompósitos.

3.2.1.1 Incorporação da montmorilonita (MMT) nos sistemas epoxídicos

A montmorilonita (3% e 5% em peso) foi incorporada à resina epoxídica (DGEBA) utilizando diferentes métodos:

1) sob agitação de 500 rpm por 3, 6 ou 16 horas;

2) sob agitação de 500rpm e banho ultra-sônico de 25 kHz, por 3, 6 ou 16 horas, sendo que a temperatura do banho foi mantida constante em 60°C durante todo o processo de sonificação;

3) sob agitação de 2500 rpm por 4 horas, sendo que a temperatura do banho foi mantida constante em 60°C. Após este processo, a amostra foi separada em duas partes iguais, uma das partes foi imediatamente reticulada e a outra parte foi posta sob agitação em Ultra-Turrax T25 IKA ® digital em 24000 rpm por 30 min .

Em seguida, o agente de reticulação anidrido carboximetiltetraidroftálico com 1,6% de agente catalisador, foi misturado às amostras, e estas foram submetidas à cura em estufa na temperatura de 130°C por 2h. A relação peso de resina epoxídica/agente de reticulação foi fixada em 1:0,7. A Figura 15 representa esquematicamente os diferentes métodos de preparação empregados.

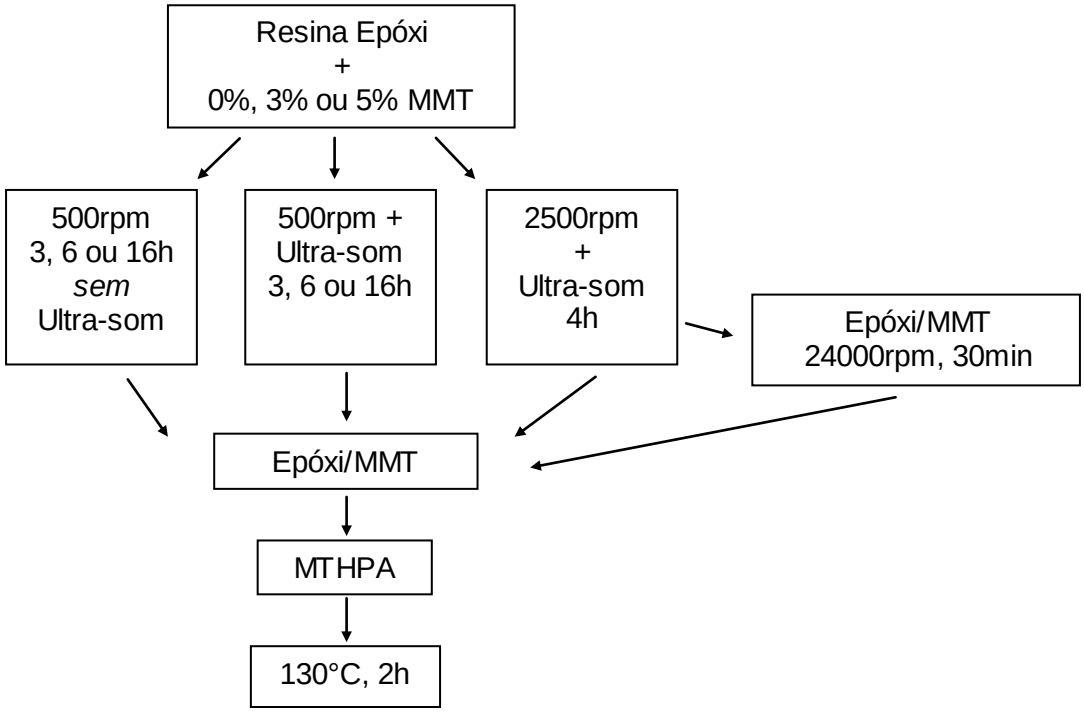


Figura 15: Métodos de preparação dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT.

3.2.1.2 Incorporação dos nanotubos de TiO_2 nos sistemas epoxídicos

Os nanotubos de dióxido de titânio foram sintetizados no Laboratório de Catálise Molecular de acordo com o procedimento descrito na literatura[79], estes foram incorporados (2% em peso) ao DGEBA por meio de agitação mecânica de 2500rpm por 4h, sob banho de ultra-som a 60°C. Após este processo, a amostra foi separada em duas partes iguais, uma das partes foi imediatamente reticulada e a

outra parte foi posta sob agitação em Ultra-Turrax T25 IKA ® digital em 24000 rpm por 5 minutos. Após, o agente de reticulação (MTHPA) foi adicionado ao sistema e vigorosamente misturado. Posteriormente as amostras foram curadas em estufa a 130°C por 2 h. A Figura 16 representa esquematicamente os diferentes métodos de preparação empregados.

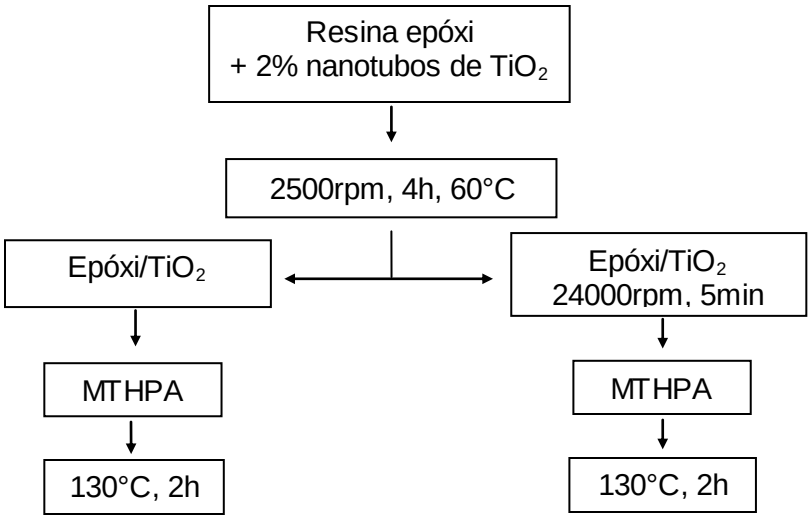


Figura 16: Métodos de preparação dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Difração de Raios X

As medidas de difração de raio-X foram realizadas em um difratômetro Siemens D500 equipado com radiação Cu Kα e funcionando com um comprimento de onda de 0,154nm. Os difratogramas foram obtidos com passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio do tipo JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80 kV. Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos foi utilizado o

ultramicrótomo LMC CXR. Primeiramente, utilizou-se uma lâmina de vidro para polir a superfície da amostra. Em seguida, com o auxílio de uma lâmina de diamante, obtiveram-se cortes ultrafinos com espessura de aproximadamente 70 nm, que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh.

3.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para obtenção de informações a respeito do perfil de decomposição térmica e verificar variações na estabilidade térmica e composição das amostras. O perfil de degradação térmica das amostras foi obtido por um equipamento Q50 TA TGA, operando em atmosfera de nitrogênio gasoso a uma vazão de 40 mL/min. As amostras (10-15 mg) foram aquecidas até 700 °C, a uma com taxa de aquecimento de 20 °C/min.

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC)

Estes ensaios foram realizados sob condições moduladas utilizando uma taxa média de aquecimento (ϕ) de 5ºC.min^{-1}, uma amplitude de modulação (A_T) de 1°C e um período de 60s (P) variando da temperatura de 10 ºC a 250 ºC.O equipamento utilizado nesses experimentos foi um DSC Q2000 da *TA instruments*.

3.3.5 Análise Mecânico Dinâmica (DMA)

As análises de DMA foram realizadas no instrumento Q800 AT DMA Multi-Frequency-Strain utilizando o modo de cantilever simples. O módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan\delta$) foram calculados em função da temperatura. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi estimada pelo valor máximo do pico da curva $\tan\delta$. A geometria dos corpos de prova foi de 17 mm (comprimento) x 13 mm (largura) x 3,5 mm (espessura). As análises foram realizados na faixa de

temperatura de 30°C a 150°C com taxa de aquecimento de 3°C/min e na frequência de 1Hz.

3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num espectrômetro Bruker modelo Alpha-P. Foram realizadas as análises da resina epoxídica líquida, bem como dos nanocompósitos, antes da adição do agente de reticulação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA/MMT

Neste trabalho, nanocompósitos de resina epoxídica foram preparados através da adição de 3 e 5% de argila MMT diretamente na resina epoxídica líquida sem a adição de surfactantes. A influência do modo de preparação da pré-mistura, como tempo e velocidade de agitação mecânica e uso de banho ultra-sônico sobre as propriedades morfológicas, térmicas, dinâmico-mecânicas e sobre a cinética de reticulação dos materiais foram avaliadas pelas seguintes técnicas: difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), calorimetria diferencial exploratória modulada (MDSC), análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA). A avaliação dos métodos de obtenção dos nanocompósitos foi realizada através das propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas de todos os sistemas estudados.

4.1.1 Estudo da reação de reticulação

O estudo da reação de reticulação de resinas epoxídicas foi realizado através da utilização da calorimetria diferencial exploratória modulada (MDSC), pois com esta técnica os eventos reacionais podem ser tratados com maior clareza, já que a utilização de gradientes de aquecimentos senoidais induz a separação do fluxo de calor em duas componentes: o fluxo reversível e o irreversível.

A estabilidade da senóide empregada no experimento foi determinada de acordo com a Figura de Lissajous, comumente utilizada na eletrônica. A simetria das elipses define se os parâmetros experimentais estão ou não de acordo para a realização da cura da resina. Na Figura 17 é apresentada a figura de Lissajous para a resina pura. Nesta, pode ser observado que os ciclos de modulação apresentaram estabilidade adequada, existindo uma boa sobreposição das elipses em uma estreita faixa de temperatura, sendo que estas se encontram centradas nos eixos. Além da

estabilidade de modulação, a adequação dos parâmetros de modulação deve ser avaliada através do número de ciclos de modulação de faixa de temperatura em que ocorre a transição.

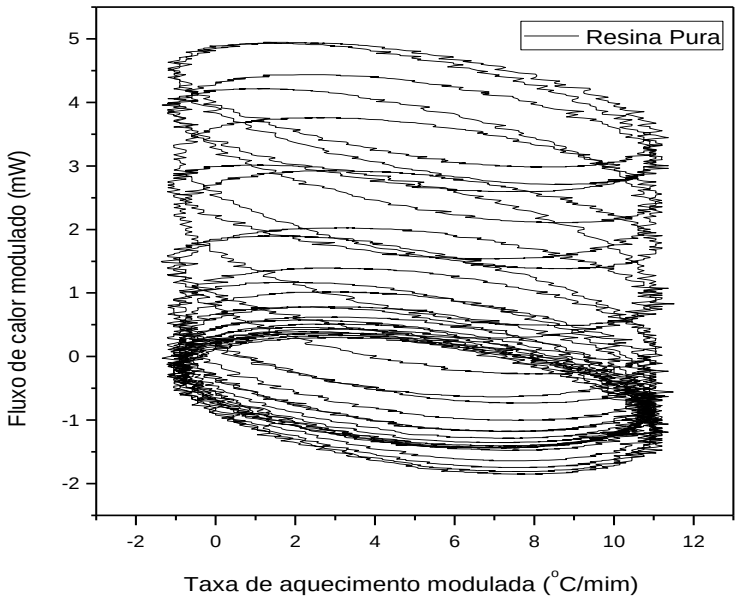


Figura 17: Gráfico de Lissajous para a resina pura

No início do processo de cura a resina encontra-se em forma de um líquido viscoso, porém com o avanço da reação as moléculas começam a se ligar umas com as outras dando origem a um sólido insolúvel e infusível. Durante estas etapas, transições líquido-sólido são observadas, como o ponto de gelificação. Após o ponto de gel observa-se a vitrificação da resina que nada mais é que um ponto no qual a resina comporta-se como vidro[35].

A MMT foi adicionada à resina epoxídica líquida e dispersa por agitação mecânica por 3 ou 16 horas, posteriormente o agente de reticulação MTHPA foi adicionado e a reação de cura foi estudada no MDSC. Conforme é possível observar na figura 18, todas as amostras apresentaram comportamento similar, ou seja, no fluxo reversível uma transição vítrea e na componente não reversível um evento exotérmico que está relacionada à reação de cura da resina epoxídica[85-87].

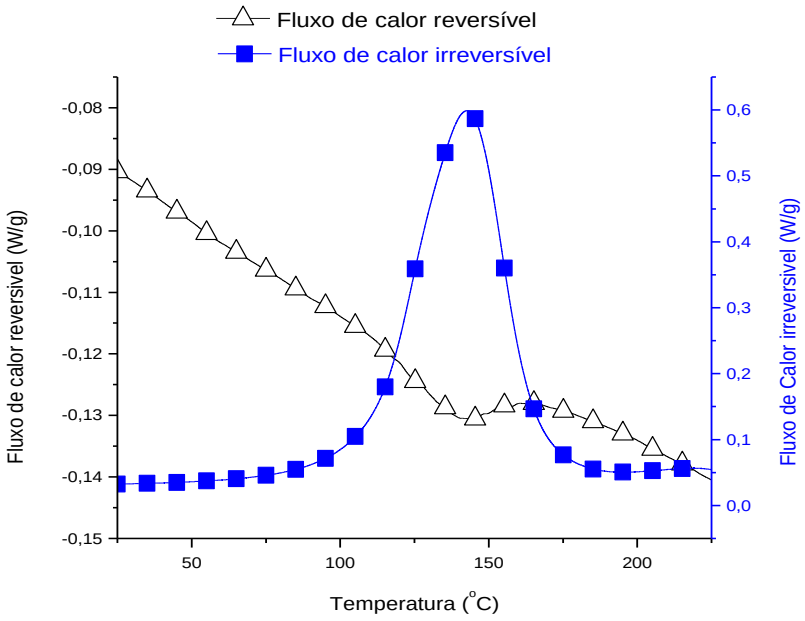


Figura 18: Termograma da resina epoxídica pura

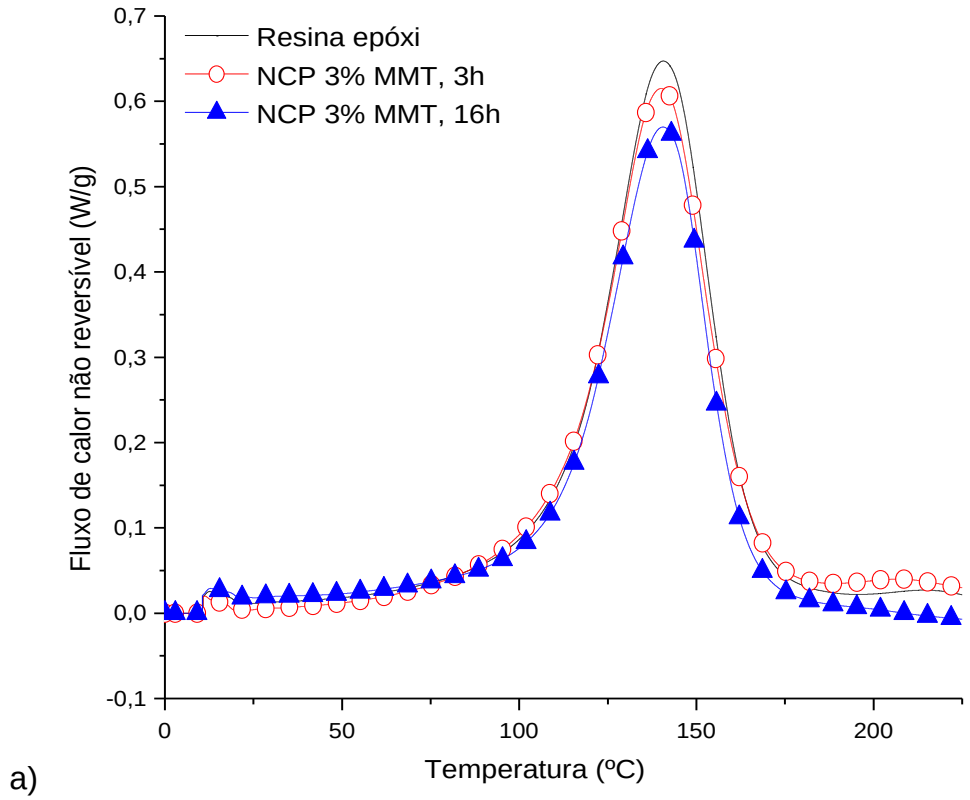
Os valores de entalpia de reação, tempo e temperatura de taxa máxima de reação são apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Valores de entalpia de reação, tempo e de temperatura de velocidade máxima de reação.

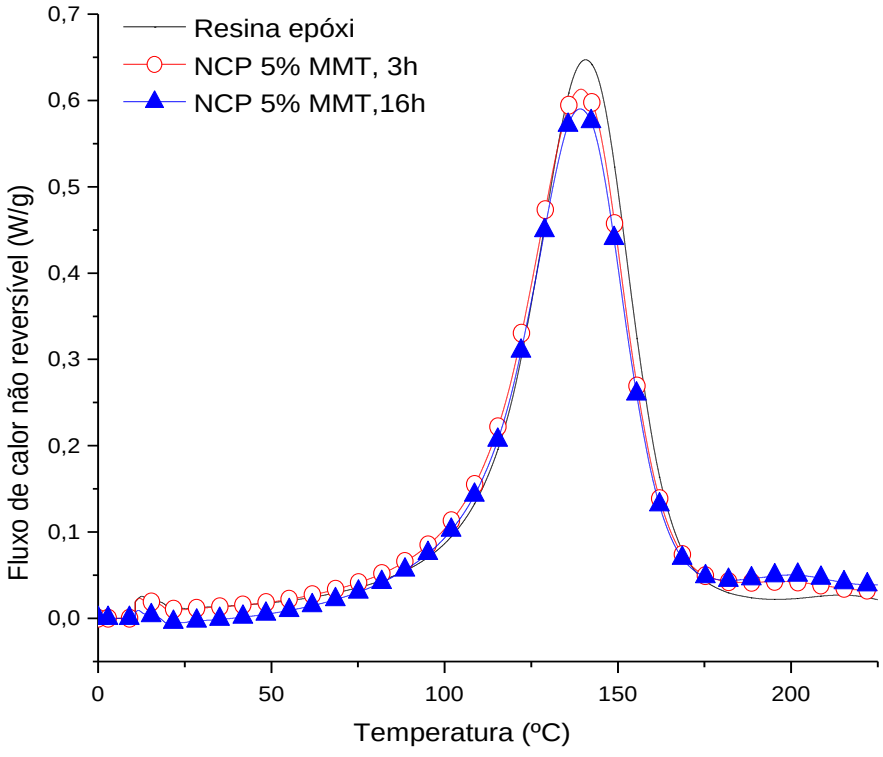
AMOSTRA	ΔH (J/g)	tempo* (min)	T**
Resina epoxídica	278	30,8	140,7
3%MMT, 3h	270	30,7	140,0
5%MMT, 3h	273	30,5	139,3
3%MMT, 16h	251	30,7	140,6
5%MMT, 16h	258	30,5	139,0

* tempo até a velocidade máxima de reação do sistema ** Temperatura de velocidade máxima de reação.

A temperatura máxima da reação de reticulação, que corresponde ao máximo do pico da curva do fluxo de calor irreversível, não foi alterada significativamente com a adição da MMT. Porém com a adição de MMT na resina epoxídica, houve uma diminuição na energia relacionada com a formação de ligações cruzadas (ΔH), que é estimada pela área abaixo do pico exotérmico formado pelo fluxo de calor irreversível no intervalo de 50ºC a 200ºC (Figura 19).



a)



b)

Figura 19: Termogramas da resina epoxídica e dos nanocompósitos preparados sob diferentes tempos de agitação mecânica: a) 3% MMT e b) 5% MMT.

O grau de conversão (α) em função do tempo ou temperatura de um experimento não-isotérmico pode ser dado por[88]:

$$\alpha = \frac{\int_{T_0}^{T} (dH/dT)dT}{\int_{T_0}^{T\infty} (dH/dT)dT} \qquad (8)$$

Na equação, T é a temperatura em cada instante, T_0 é a temperatura inicial e T_∞ a temperatura final do processo de cura. dH/dT é o fluxo de calor.

A equação geral que descreve a taxa de conversão ($\frac{d\alpha}{dt}$) em uma reação cinética de estado sólido é representada por[88,89]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\, f(\alpha) \qquad (9)$$

No qual $k(T)$ é uma constante específica, é dada como função da conversão e $f(\alpha)$ representa uma função que descreve a conversão da reação. Substituindo a equação de Arrhenius na equação 9, conforme procedimento adotado na literatura[89,90], obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad (10)$$

Os parâmetros como energia de ativação (E_a) e o fator de freqüência (A) podem ser estimados através da relação de Arrhenius, em que R e T são a constante dos gases e a temperatura absoluta, respectivamente.

Como a temperatura da amostra pode ser controlada mediante determinada razão de aquecimento constante ($\phi = \frac{dT}{dt}$), o grau de conversão da reação pode ser analisado como uma função da temperatura. No experimento modulado a taxa de

aquecimento é controlada por uma função senoidal e uma linear. Nesse caso, existe uma dependência da temperatura e do tempo de aquecimento em relação à razão de aquecimento linear (ϕ) utilizada no experimento. Portanto, a equação geral que descreve a taxa da reação em um experimento não-isotérmico é expressa como[88-90]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \qquad (11)$$

Diversos métodos foram desenvolvidos para a estimativa da energia de ativação baseados em reações do estado sólido. Entretanto, os parâmetros cinéticos estimados por diferentes métodos se assemelham quando avaliados em escalas semelhantes. Por outro lado, a resolução da equação geral (eq. 11) geralmente é realizada por meio de aproximações diferenciais ou integrais.

Dentre os métodos integrais e diferenciais mais utilizados na estimativa de parâmetros cinéticos, destacam-se os métodos de Kissinger, de Coats-Redfern, de Friedman, de Freeman-Carroll, de Flynn-Wall-Ozawa e o de Vyazovkin.

Para esse estudo a equação 11 foi rearranjada, resultando em uma equação na forma linear:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - \ln f(\alpha) = \ln\left(\frac{A}{\phi}\right) - \frac{Ea}{RT} \qquad (12)$$

A equação 12 pode ser resolvida através do uso de uma regressão linear através do conhecimento das $f(\alpha)$ apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Expressões algébricas para $f(\alpha)$ freqüentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido [89,91,92].

Mecanismo	$f(\alpha)$
A_2, nucleação e crescimento unidimensional	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A_3, nucleação e crescimento bidimensional	$[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A_4, nucleação e crescimento tridimensional	$[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$
R_1, contração unidimensional	α
R_2, contração de área	$[1-(1-\alpha)]^{1/2}$
R_3, contração de volume	$[1-(1-\alpha)]^{1/3}$
D_1, difusão unidimensional	α^2
D_2, difusão bidimensional (eq. de Valensi)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D_3, difusão tridimensional (eq. de Jander)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D_4, difusão tridimensional (eq. de Ginstling–Brounshtein)	$[1-(2/3)\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$
F_1, primeira ordem	$-\ln(1-\alpha)$
F_2, segunda ordem	$1/(1-\alpha)$
F_3, terceira ordem	$1/(1-\alpha)^2$

As Figuras 20-23 mostram as curvas de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - \ln f\ \alpha$ em função de $1/T$ para as amostras de resina pura e com adição de 3 e 5% de MMT dispersa durante 3h. O método cinético foi aplicado do início da reação até a máxima velocidade de reação, ou seja, o máximo do pico exotérmico formado pelo fluxo de calor irreversível.

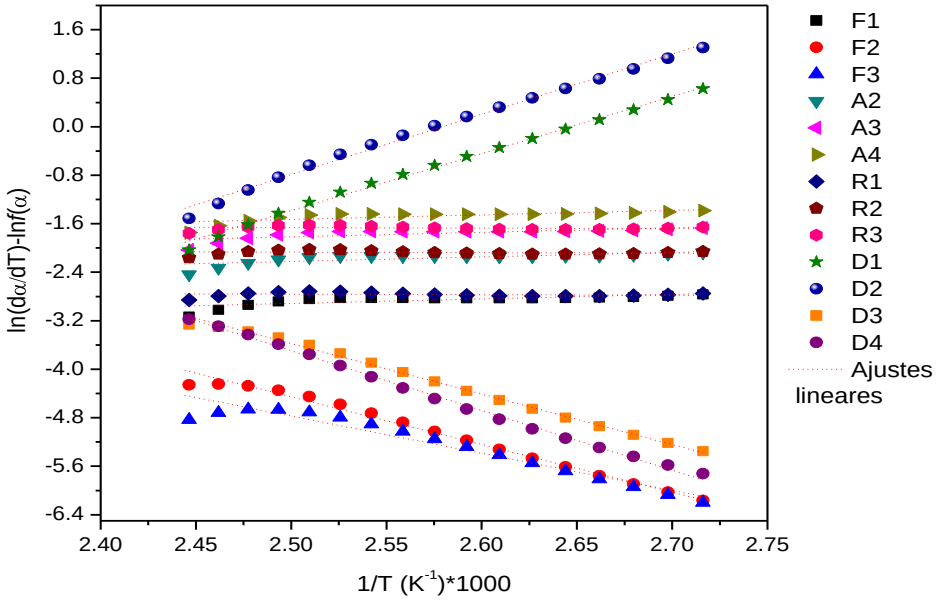
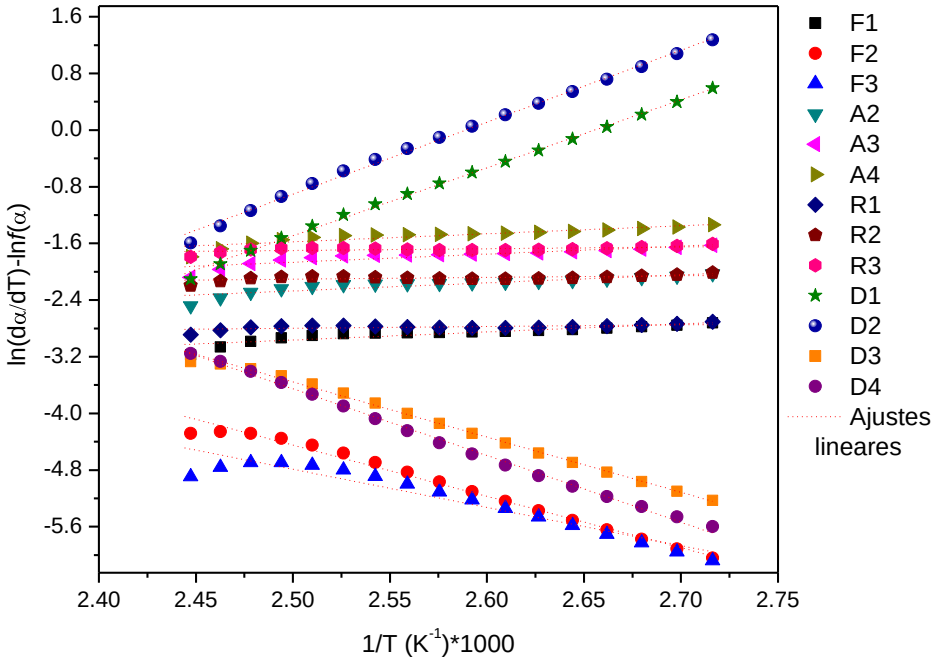
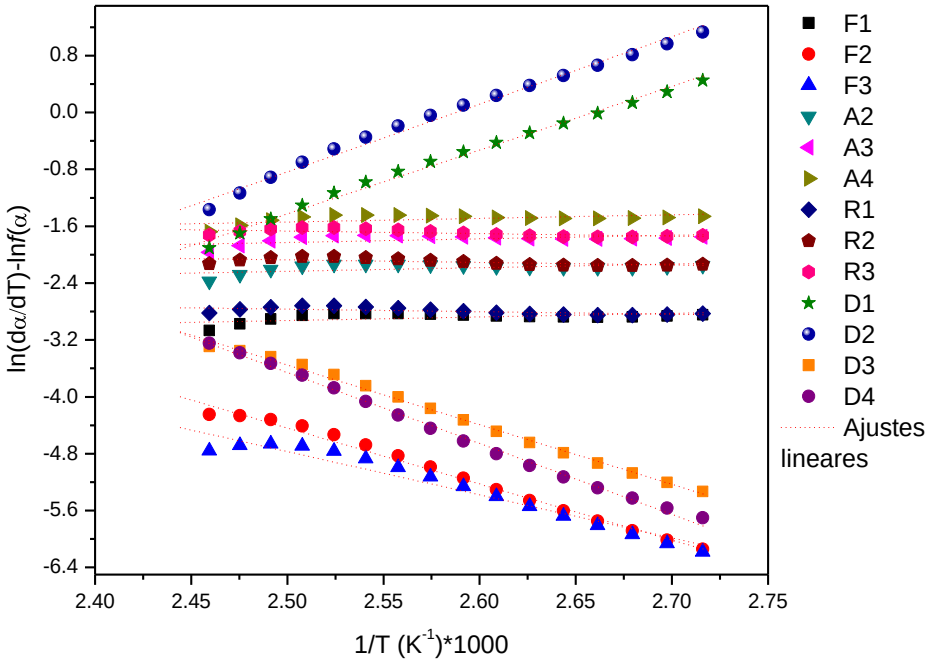


Figura 20: Curvas de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - \ln f\ \alpha$ em função de $1/T$ para amostra de resina pura.

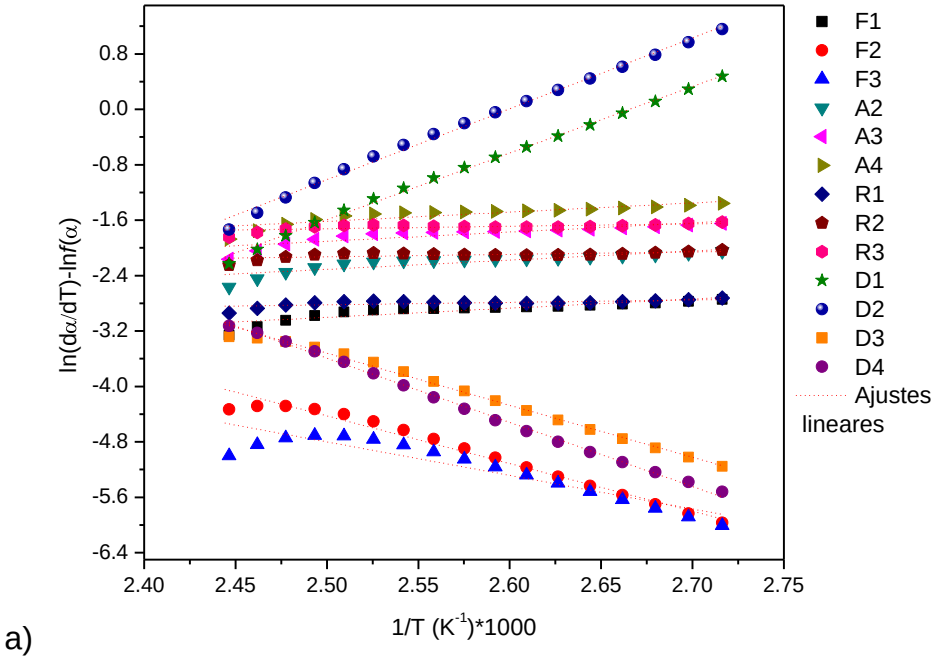


a)

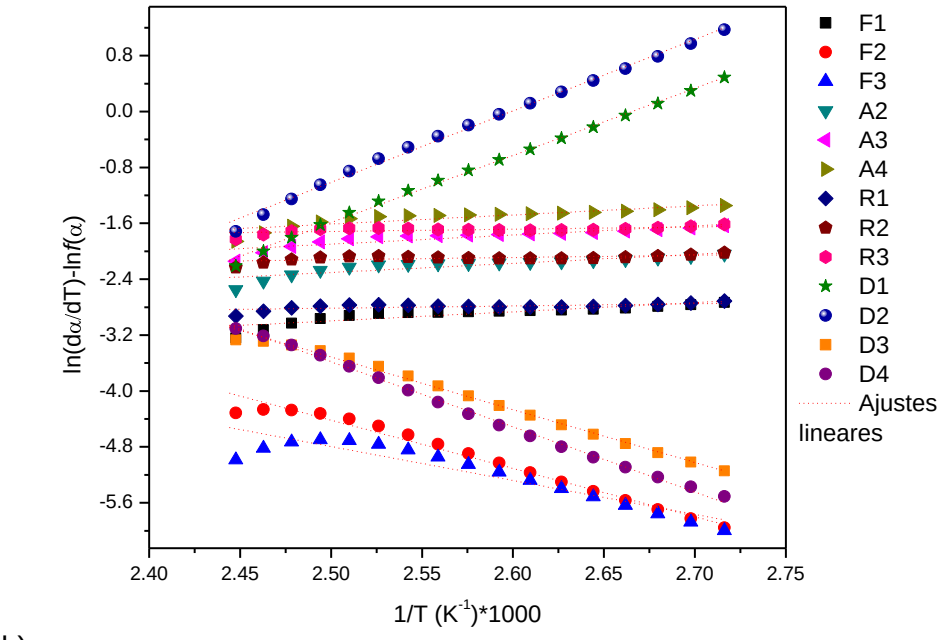


b)

Figura 21: Curvas de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - \ln f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra contendo 3% de MMT processada por: a) 3h e b) 16h.



a)



b)

Figura 22: Curvas de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - \ln f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra contendo 5% de MMT processada por: a) 3h e b) 16h.

Todas as curvas apresentaram perfil semelhante. Para todas as amostras foi observado um desvio nas curvas dos modelos F2 e F3. A determinação da energia de ativação e os modelos que melhor descrevem as reações de reticulação foram determinados com base no coeficiente de correlação (R^2).

As tabelas 6-8 apresentam os resultados da aplicação do método cinético para os sistemas epoxídicos.

Tabela 6: Constantes cinéticas para resina pura.

Resina Epoxídica	Tempo de mistura	A (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	Mecanismo	R^2
		8,42E-02	-6,19	A2	0,5657
		1,26E-01	-6,19	A3	0,5657
		1,68E-01	-6,19	A4	0,5657
		3,92E-01	0,72	R1	0,0481
		7,83E-01	0,72	R2	0,0481
		1,18E+00	0,72	R3	0,0481
100	0 h	7,46E-11	-78,30	D1	0,9960
		3,58E-11	-82,72	D2	0,9935
		1,57E+08	69,29	D3	0,9964
		6,40E+09	**82,02**	**D4**	**0,9973**
		4,21E-02	-6,19	F1	0,5657
		1,98E+07	65,35	F2	0,9903
		1,91E+05	50,96	F3	0,9458

Através da metodologia aplicada para a determinação da cinética de reação foi possível determinar o fator de freqüência (A) e a energia de ativação, bem como o mecanismo de reação de reticulação para o sistema epoxídico/MMT. O mecanismo de reação encontrado para a resina pura e nanocompósitos foi o D4 - difusão tridimensional.

Tabela 7: Constantes cinéticas para o nanocompósito com 3% de MMT.

Resina/MMT	Tempo de mistura	A (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	Mecanismo	R^2
		3,02E-02	-9,44	A2	0,8058
		4,53E-02	-9,44	A3	0,8058
		6,04E-02	-9,44	A4	0,8058
		1,64E-01	-2,05	R1	0,3759
		3,29E-01	-2,05	R2	0,3759
		4,93E-01	-2,05	R3	0,3759
97/3	3h	4,24E-11	-79,82	D1	0,9982
		1,85E-11	-84,53	D2	0,9965
		4,09E+07	64,76	D3	0,9968
		2,17E+09	**78,29**	**D4**	**0,9974**
		1,51E-02	-9,44	F1	0,8058
		4,37E+06	60,28	F2	0,9890
		2,99E+04	44,85	F3	0,9276
		1,51E-01	-4,22	A2	0,2702
		2,26E-01	-4,22	A3	0,2702
		3,01E-01	-4,22	A4	0,2702
		7,72E-01	2,99	R1	0,3327
		1,54E+00	2,99	R2	0,3327
		2,32E+00	2,99	R3	0,3327
97/3	16h	2,19E-10	-74,58	D1	0,9914
		9,90E-11	-79,18	D2	0,9877
		1,87E+08	69,80	D3	0,9946
		8,99E+09	**83,03**	**D4**	**0,9973**
		7,53E-02	-4,22	F1	0,2702
		2,12E+07	65,51	F2	0,9862
		1,65E+05	50,47	F3	0,9301

Tabela 8: Constantes cinéticas para o nanocompósito com 5% de MMT.

Resina/MMT	Tempo de mistura	A (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	Mecanismo	R^2
		1,82E-02	-11,00	A2	0,7782
		2,73E-02	-11,00	A3	0,7782
		3,63E-02	-11,00	A4	0,7782
		1,23E-01	-2,94	R1	0,4523
		2,46E-01	-2,94	R2	0,4523
		3,69E-01	-2,94	R3	0,4523
95/5	3h	3,71E-11	-79,93	D1	0,9974
		1,42E-11	-85,05	D2	0,9952
		2,08E+07	62,40	D3	0,9939
		1,58E+09	**77,03**	**D4**	**0,9981**
		9,09E-03	-11,00	F1	0,7782
		1,74E+06	57,14	F2	0,9796
		7,39E+03	40,24	F3	0,8767
		9,66E-03	-10,82	A2	0,7810
		2,90E-02	-10,82	A3	0,7810
		3,86E-02	-10,82	A4	0,7810
		1,34E-01	-2,68	R1	0,7810
		2,68E-01	-2,68	R2	0,7810
		4,01E-01	-2,68	R3	0,7810
95/5	16h	3,74E-11	-79,91	D1	0,9975
		1,41E-11	-85,07	D2	0,9953
		2,38E+07	62,81	D3	0,9945
		1,88E+09	**77,58**	**D4**	**0,9978**
		9,66E-03	-10,82	F1	0,7810
		1,93E+06	57,48	F2	0,9807
		7,81E+03	40,40	F3	0,8787

A adição de carga, independente da quantidade, não alterou o mecanismo de reação (D4). Os valores de energia de ativação praticamente não apresentaram variação, situando-se em torno de 80 kJ/mol. O possível aumento de viscosidade e o

pseudo confinamento das espécies ativas no interior das galerias provocaram a diminuição da quantidade de reações efetivas.

O tempo decorrido até o pico máximo da curva de reação de reticulação não foi alterado significativamente com a adição da MMT (Figura 23).

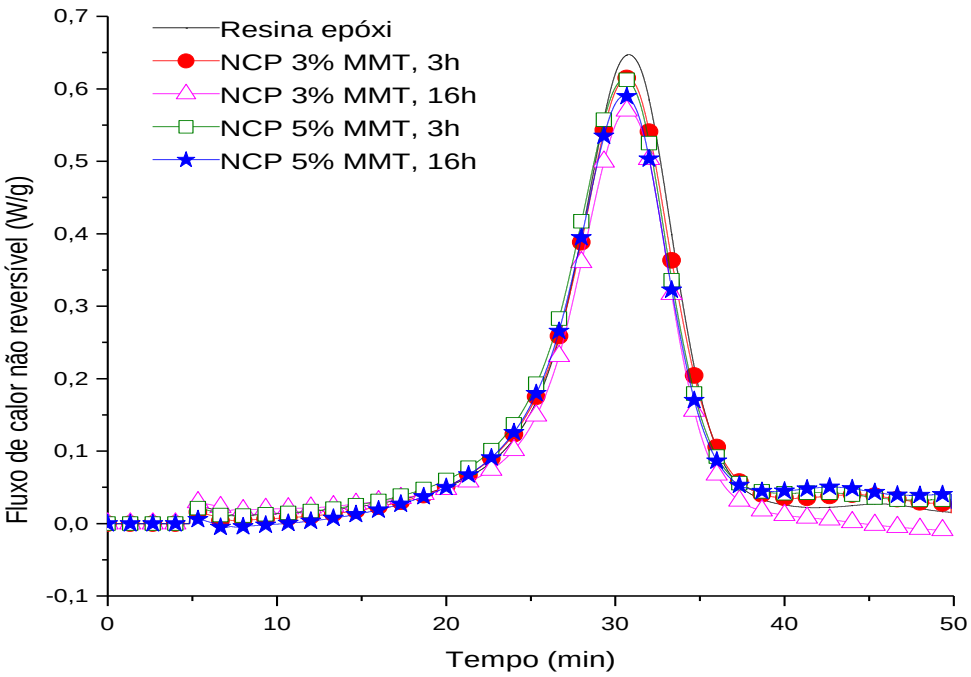


Figura 23: Termogramas da resina epoxídica e dos nanocompósitos preparados com diferentes teores de MMT e sob diferentes tempos de agitação mecânica.

.

4.1.2 Estabilidade térmica

As análises termogravimétricas foram realizadas para investigar o comportamento dos nanocompósitos durante o aquecimento sob atmosfera inerte. A degradação térmica da matriz polimérica pode ser melhorada ou inibida pela adição de MMT, dependendo da dispersão desta na matriz. Quando ocorrer a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de MMT a estabilidade térmica será melhorada. Este comportamento é devido ao efeito do labirinto das lamelas de MMT e à adsorção físico-química dos produtos de degradação na superfície dos silicatos e que retardam a saída dos gases de decomposição[88,93].

Nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os valores de temperatura máxima de decomposição dos nanocompósitos preparados com os diferentes tempos e velocidades de agitação mecânica, e com o uso de banho ultra-sônico na preparação destes.

Tabela 9: Temperatura máxima de decomposiçãoda resina pura e dos nanocompósitos de MMT preparados com e sem banho ultra-sônico.

AMOSTRA	**Tempo de dispersão (h)**	**T* ºC**
Pura	0	415
	Com ultra-som, 500rpm	
3%MMT	3	414
5%MMT	3	413
3%MMT	6	417
5%MMT	6	414
3%MMT	16	416
5%MMT	16	409
	Sem ultra-som, 500rpm	
3%MMT	3	445
5%MMT	3	429
3%MMT	6	446
5%MMT	6	443
3%MMT	16	424
5%MMT	16	420

* Temperatura de máxima decomposição

As curvas de análise termogravimétrica (Figura 24) mostraram uma única etapa de decomposição, indicando que os sistemas são estáveis até aproximadamente 200°C. Com a incorporação de 3% e 5% de MMT na matriz epoxídica, observou-se um aumento na estabilidade térmica que pode estar relacionado à restrição à saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero. Observou-se, também, que os nanocompósitos preparados com maior tempo de agitação obtiveram um menor incremento na estabilidade térmica em relação aos nanocompósitos preparados com menores tempos de agitação mecânica. Provavelmente ocorre uma menor densidade de ligações cruzadas na matriz com maior dispersão de MMT, que dificulta a mobilidade das moléculas e

afeta a capacidade de reação no meio, visto que a adição de MMT afeta a viscosidade e reduz a probabilidade de colisões entre os pontos reativos.

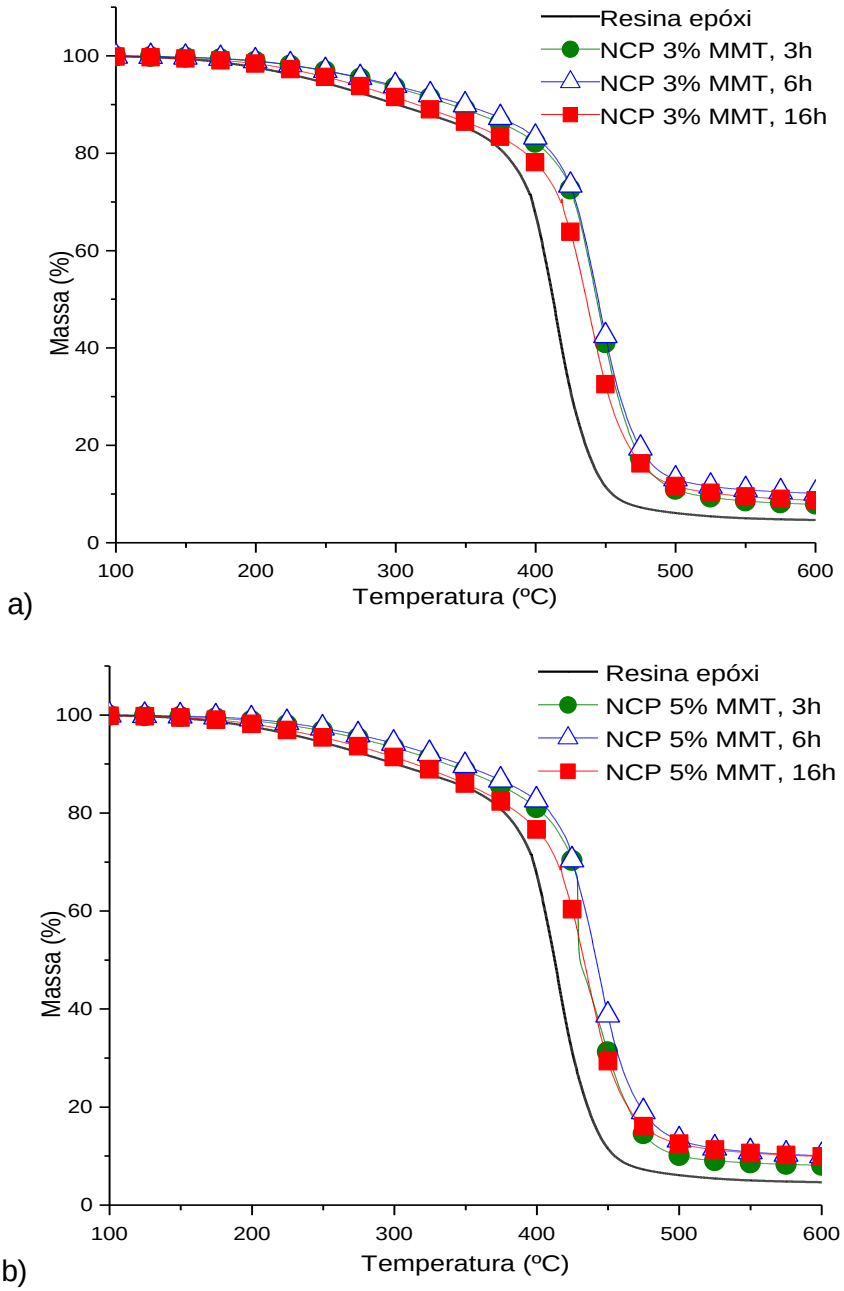


Figura 24: Análise termogravimétrica da resina epoxídica pura curada e dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT sob diferentes tempos de agitação mecânica: a) com 3% de MMT e b) com 5% de MMT.

A incorporação de 3% e 5% de MMT na matriz epoxídica, sob agitação mecânica e banho ultra-sônico, não alterou significativamente a estabilidade térmica. Isto pode estar relacionado a uma menor dispersão da MMT em relação aos

nanocompósitos preparados sem o uso de banho ultra-sônico. O efeito do banho ultra-sônico nos dois teores de MMT é avaliado na Figura 25.

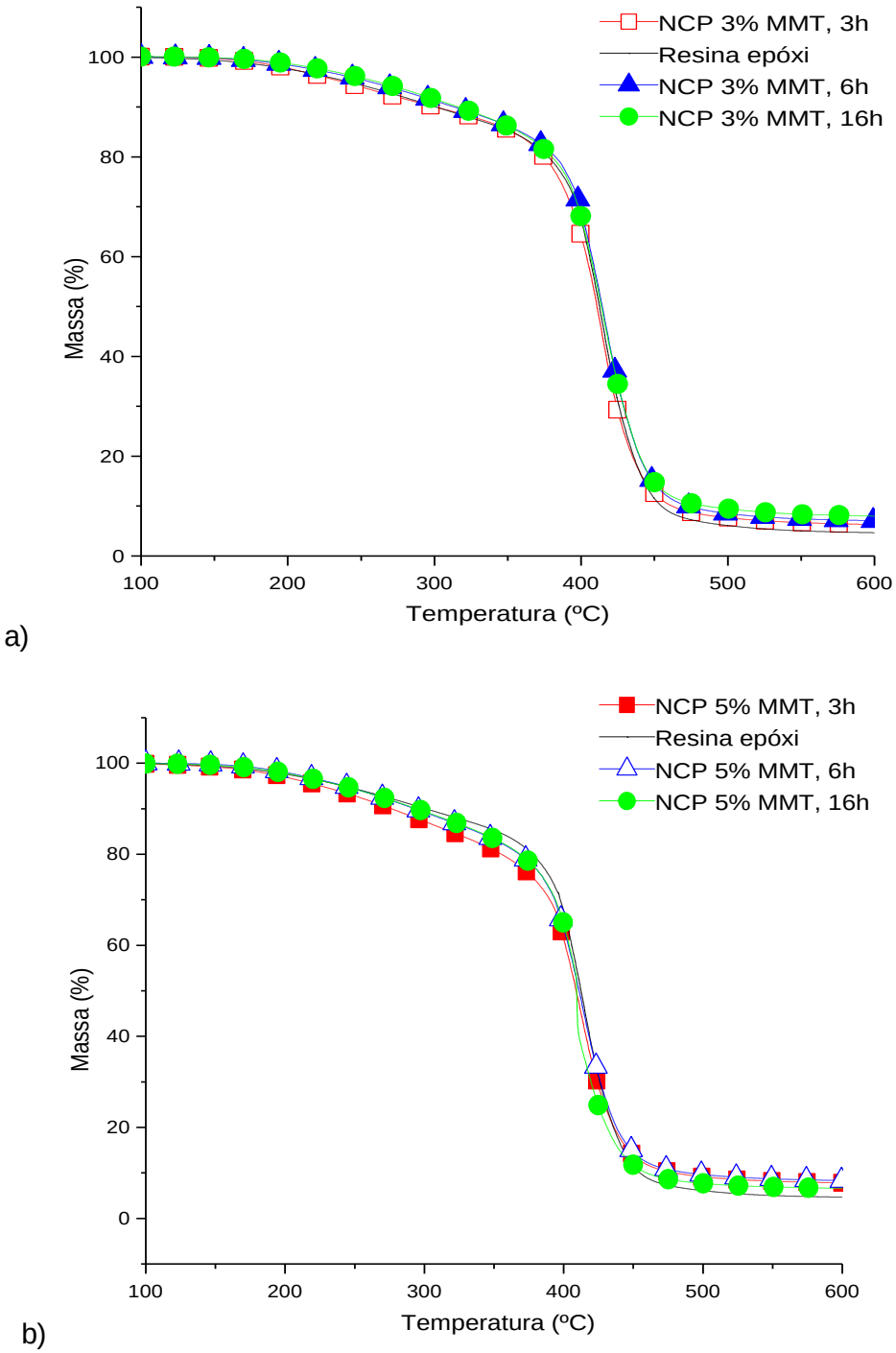


Figura 25: Análise termogravimétrica da resina epoxídica pura curada e dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT com uso de banho ultra-sônico: a) com 3% de MMT e b) com 5% de MMT.

O aumento na estabilidade térmica está relacionado à restrição a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero pelas folhas da argila quando bem dispersa[88], porém o uso do banho ultra-sônico pode facilitar a mobilidade das

moléculas aumentando a capacidade de reação do meio e a probabilidade de colisões entre pontos reativos, facilitando a reação de cura extra galeria, ou seja, fora das folhas da MMT, diminuindo a dispersão da MMT na matriz epoxídica[94].

As curvas de TGA da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos quando misturadas em diferentes velocidades mostraram-se estáveis até aproximadamente 200°C e com uma única etapa de decomposição (Figura 26).

Os valores das temperaturas máximas de decomposição destes nanocompósitos são tabelados a seguir:

Tabela 10: Temperatura de máxima decomposição da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos de MMT.

AMOSTRA	Agitação	T (ºC)
	2500rpm por 4h	
Pura		415
3%MMT		444
5%MMT		442
	2500rpm por 4h + 24000rpm por 30 min	
3%MMT		443
5%MMT		442

Com a incorporação de 3% e 5% de MMT na matriz epoxídica observa-se um aumento na estabilidade térmica que pode estar relacionado à restrição a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero, como já mencionado.

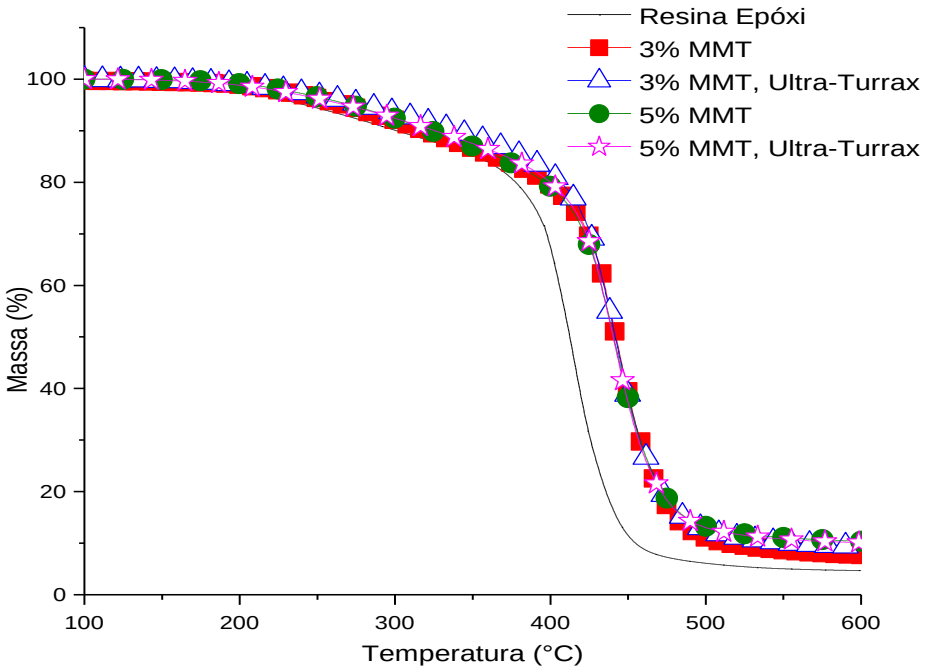


Figura 26: Análise termogravimétrica da resina epoxídica pura curada e dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT sob diferentes velocidades de agitação mecânica e com diferentes teores de MMT.

4.1.3 Morfologia dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi a técnica utilizada para investigar a morfologia dos nanocompósitos e a dispersão da MMT na matriz de resina epoxídica, sob diferentes condições experimentais.

As imagens de MET mostram as diferentes morfologias existentes nos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT. Com esta técnica foi possível relacionar a morfologia dos nanocompósitos com as respostas térmicas e dinânico-mecânicas destes. A influência do teor de MMT, do uso de banho ultra-sônico, de diferentes tempos e velocidades de agitação mecânica tornaram-se evidentes nas imagens de MET dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT.

As Figuras 27-28 apresentam as imagens de MET dos nanocompósitos preparados a partir de diferentes tempos de agitação mecânica para a dispersão da MMT.

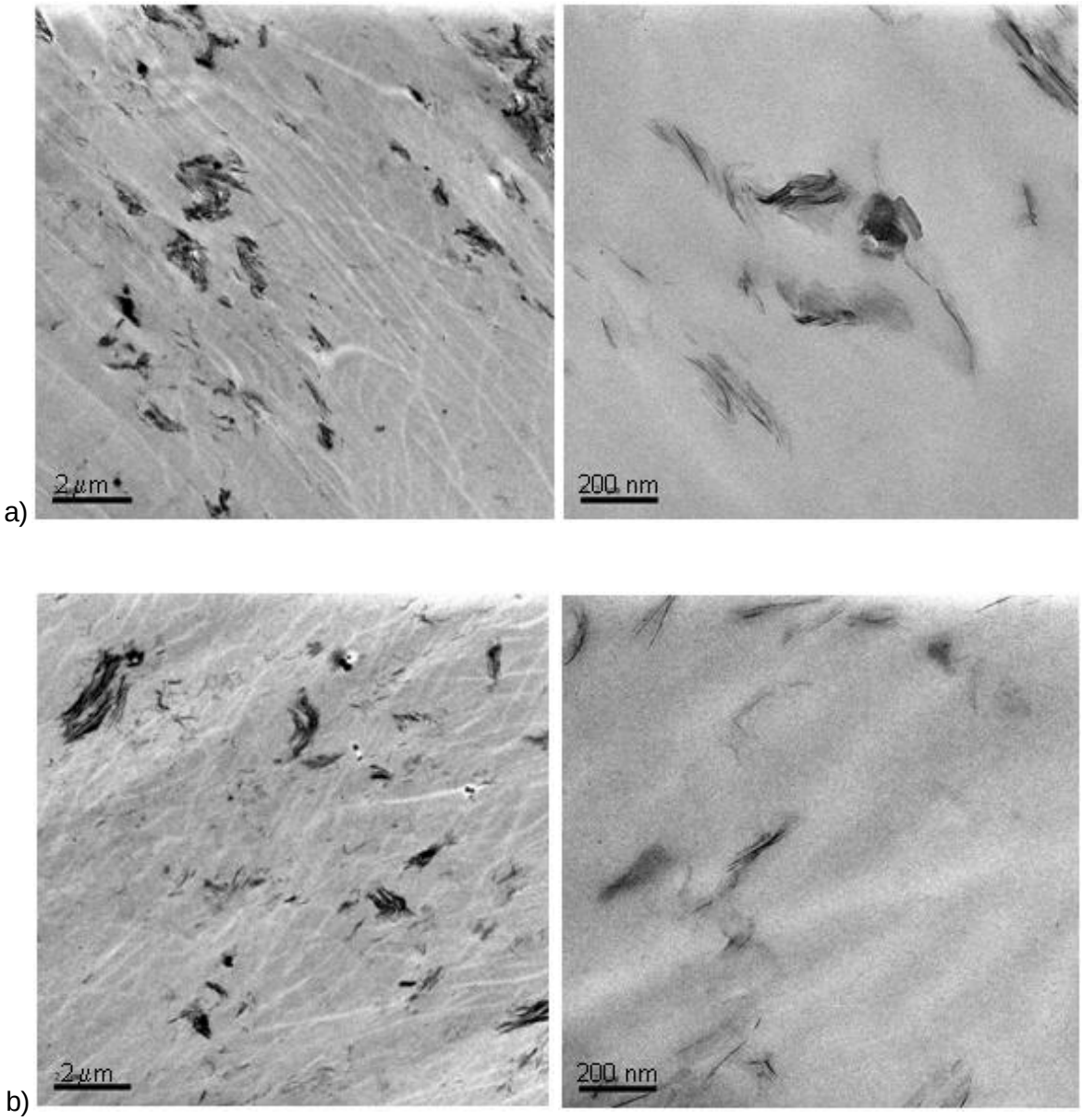


Figura 27: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com a adição de 3% MMT sob agitação de 500 rpm: a) 6h e b) 16h.

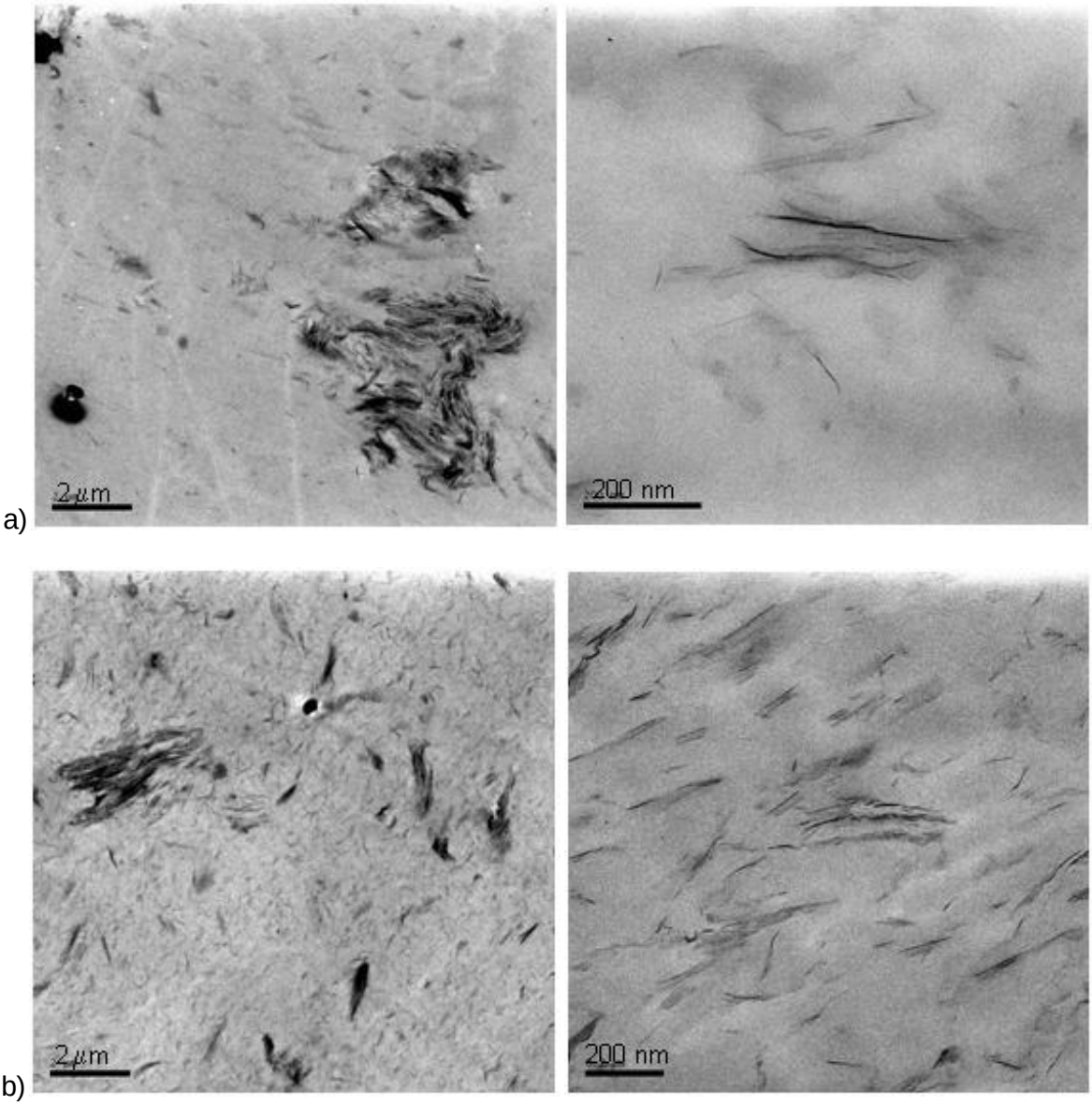


Figura 28: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com a adição de 5% MMT sob agitação de 500 rpm: a) 6h e b) 16h.

As imagens de MET dos nanocompósitos preparados com 16 h de agitação indicaram uma melhoria na dispersão da MMT na matriz epoxídica. O aumento na distribuição e redução do tamanho dos agregados de MMT demonstra que ocorreu delaminação da MMT em folhas individuais ou que houve redução do número de camadas dos aglomerados e/ou agregados, com aumento no tempo de dispersão da MMT.

O teor de MMT influencia em sua capacidade de delaminação e uniformidade na matriz, ou seja, quanto maior o teor de argila maior será a viscosidade do meio, aumentando as forças cisalhantes e assim aumentando a

esfoliação das folhas da argila na matriz epoxídica. Os sistemas com 5% de MMT (Figura 28) apresentaram maior homogeneidade que os sistemas com 3% de MMT (Figura 27), pois com maior quantidade de carga, maior o seu volume por área, e melhor a sua distribuição na matriz epoxídica.

Para estudar o efeito das condições de pré-mistura de intercalação/esfoliação destes nanocompósitos, as amostras foram curadas e submetidas à análise de DRX[70]. Os espectros de DRX para estas amostras são mostrados na Figura 29. A redução na intensidade do pico indica que a quantidade e o tamanho de aglomerados de MMT diminuíram ou, em outras palavras, a dispersão foi melhorada por uma maior distância interlamelar, ou ainda por esfoliação da MMT. A melhoria de dispersão e de intercalação/esfoliação com o aumento do tempo de agitação mecânica da pré-mistura pode ser compreendida através de uma melhor difusão da resina epoxídica entre as camadas da MMT, fazendo com que as galerias da MMT estejam mais expandidas na etapa de cura.

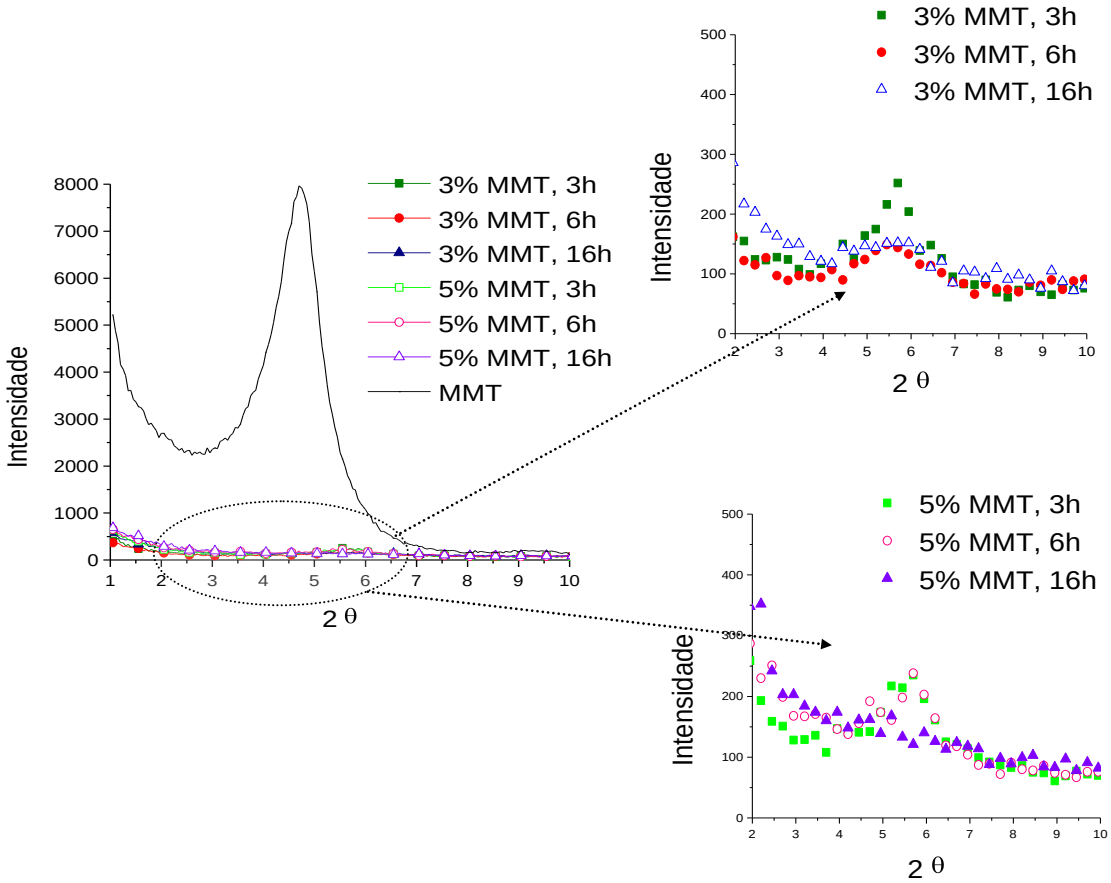


Figura 29: Curvas de difração de raio-X da montmorilonita e dos nanocompósitos preparados sem diferentes teores de MMT.

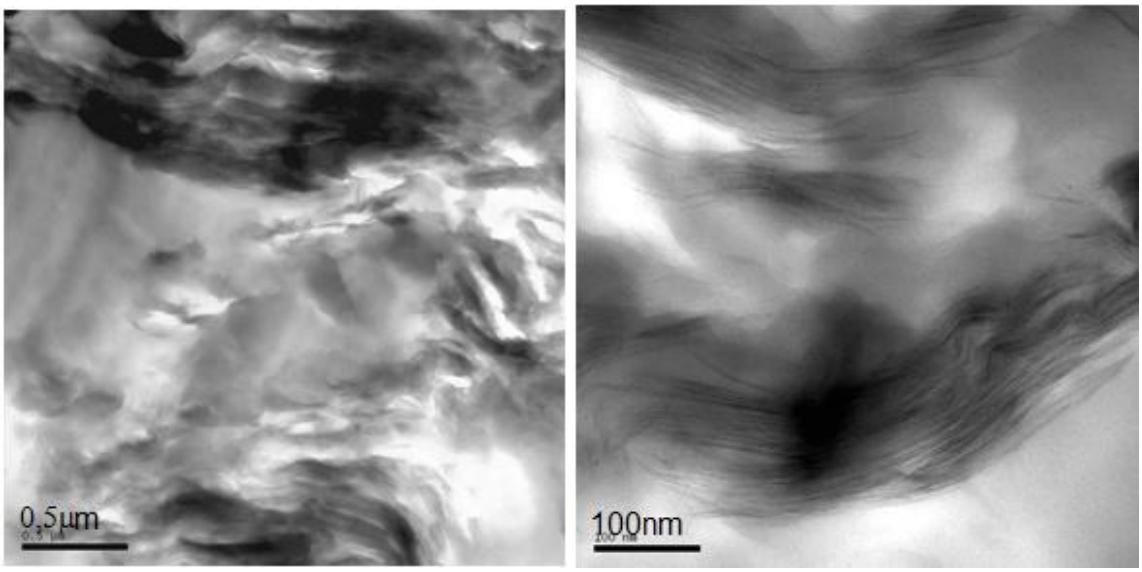
È possível observar que o maior tempo de agitação mecânica e o maior teor de MMT aumentam a sua dispersão na matriz de resina epoxídica. Conforme observado nas imagens de MET e nos difratogramas, o nanocompósito que apresentou melhor dispersão da MMT na matriz foi o preparado com 5% de MMT com agitação mecânica por 16h.

O efeito do uso de banho ultra-sônico na dispersão da MMT na resina epoxídica é apresentado nas imagens 30 e 31.

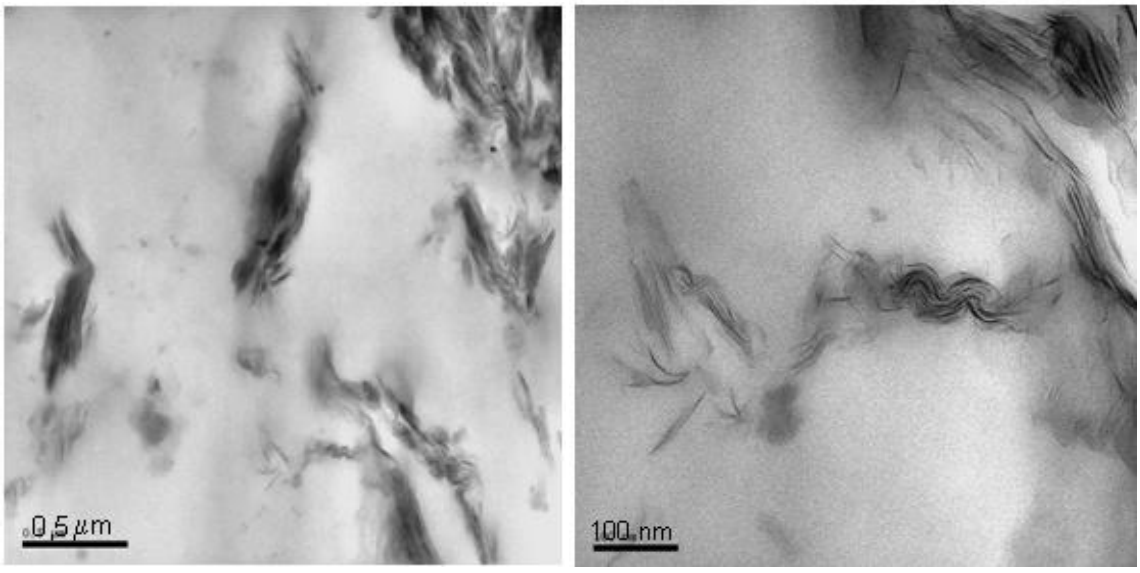
Os nanocompósitos com 3% e 5% de MMT, preparados com maiores tempos de agitação mecânica, indicaram uma melhoria da dispersão na matriz epoxídica (Figuras 30c e 31c), melhorando o nível de intercalação e esfoliação dos nanocompósitos. Porém, em relação aos nanocompósitos preparados sem o uso do banho ultra-sônico, eles apresentaram uma menor dispersão da MMT na matriz epoxídica. De forma análoga ao sistema sem o uso de banho ultrasônico, um menor tempo de agitação mecânica acarreta em uma menor dispersão da MMT.

Do mesmo modo, o teor de MMT possui influência na sua dispersão na matriz, logo os nanocompósitos com 5% de MMT apresentaram maior dispersão na matriz epoxídica.

a)



b)



c)

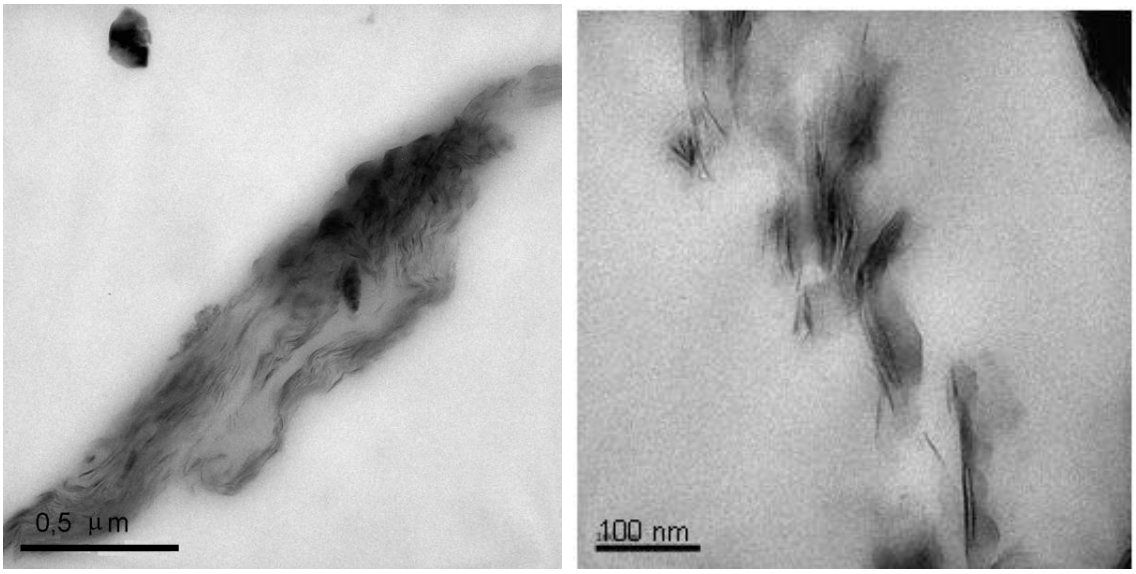


Figura 30: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com uso de banho ultra-sônico com a adição de 3% MMT sob agitação e 500rpm: a) 3h, b) 6h e C)16 h.

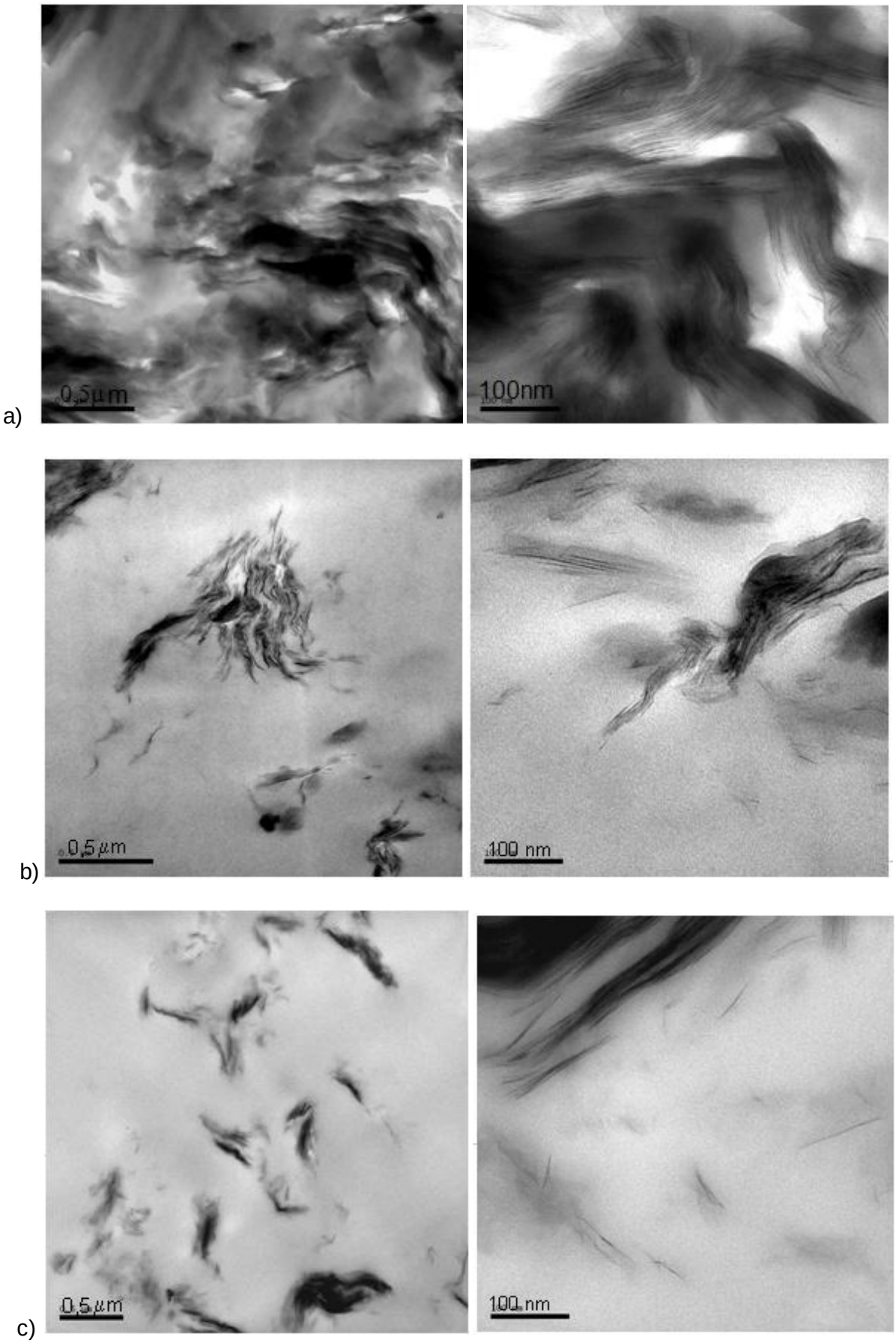


Figura 31: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com uso de banho ultra-sônico com a adição de 5% MMTsob agitação e 500rpm: a) 3h, b) 6h e c) 16 h.

O efeito das condições de pré-mistura na intercalação/esfoliação dos nanocompósitos foi também estudado pela análise de DRX.

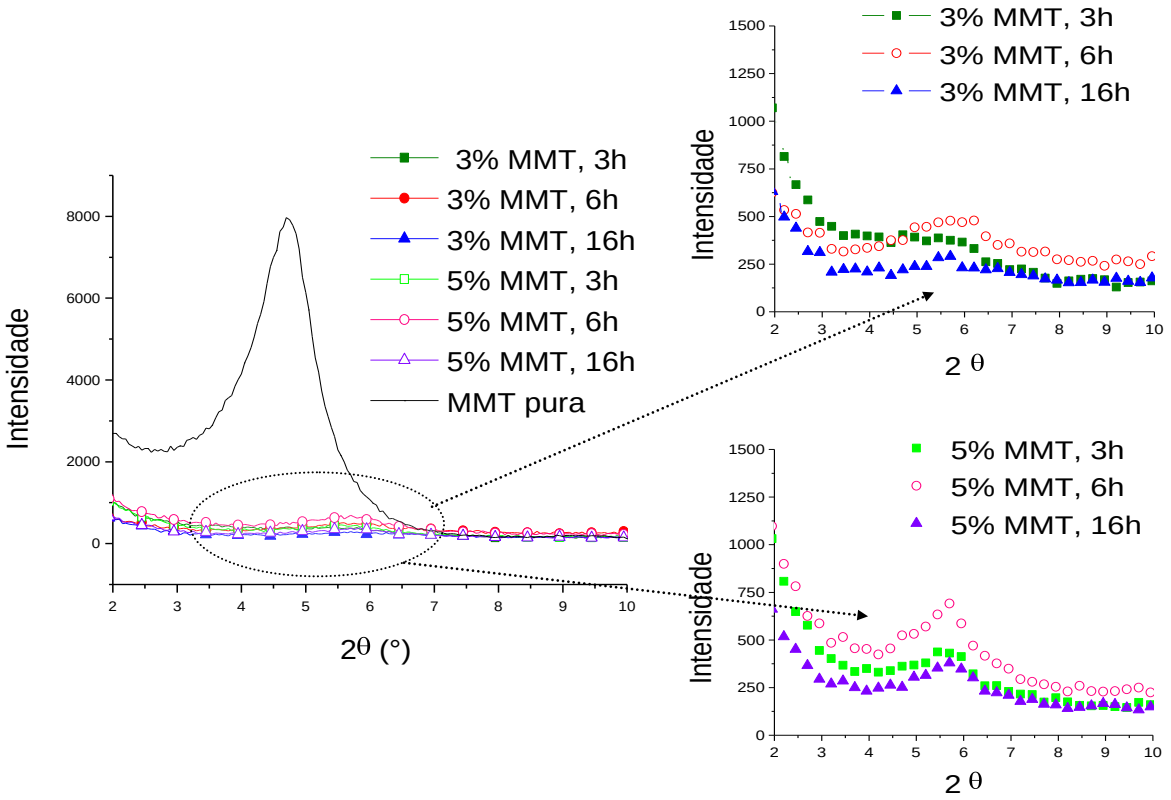


Figura 32: Curvas de difração de raio-X da montmorilonita e dos nanocompósitos preparados com uso de ultra-som sob diferentes tempos de agitação mecânica.

De forma análoga aos nanocompósitos preparados sem o uso de banho ultra-sônico, foi possível observar uma redução na intensidade do pico característico da MMT, indicando uma boa dispersão da MMT na matriz epoxídica. Porém estes picos são mais intensos que os picos encontrados nos nanocompósitos preparados sem o uso do banho ultra-sônico, o que está de acordo com as imagens de MET. A melhoria na dispersão da MMT com aumento no teor de MMT na matriz epóxidica pode ser devido ao aumento na viscosidade do sistema e, conseqüentemente, ao aumento nas forças cisalhantes, atuando na separação das lamelas da argila.

As imagens de MET dos nanocompósitos preparados com maiores velocidades de agitação mecânica (uso do Ultra Turrax) indicaram uma melhoria na dispersão da MMT na matriz epoxídica, com a redução do tamanho dos agregados de MMT (Figura 33b e 34b). De forma análoga, nos nanocompósitos preparados

com diferentes tempos de agitação mecânica e/ou com o uso de banho ultra-sônico, foi possível observar que com aumento no teor de MMT na matriz houve uma melhor homogeneidade do sistema. Este fato pode ser devido ao aumento na viscosidade do sistema com a adição de MMT,aumentando assim as forças cisalhantes.

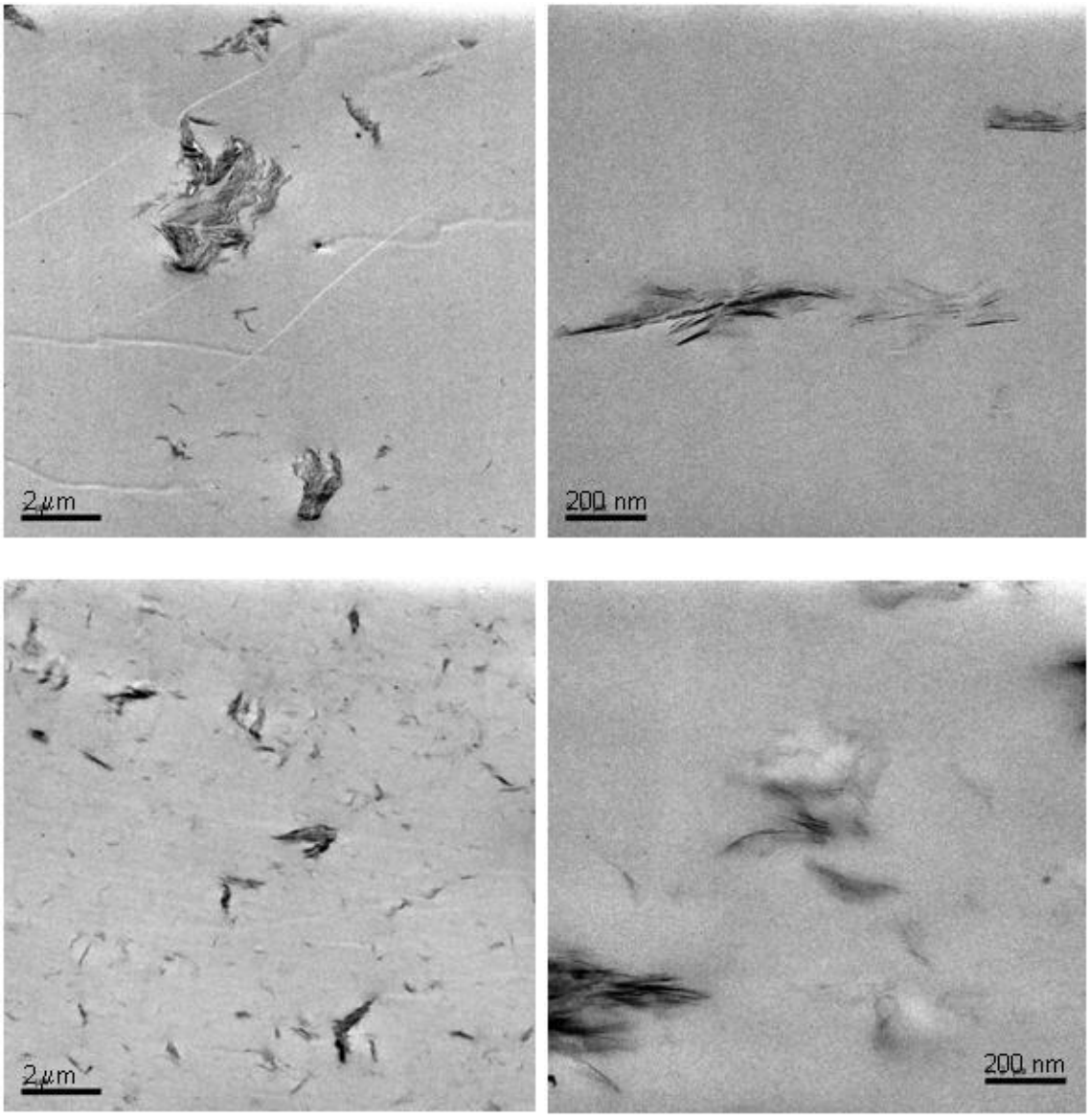
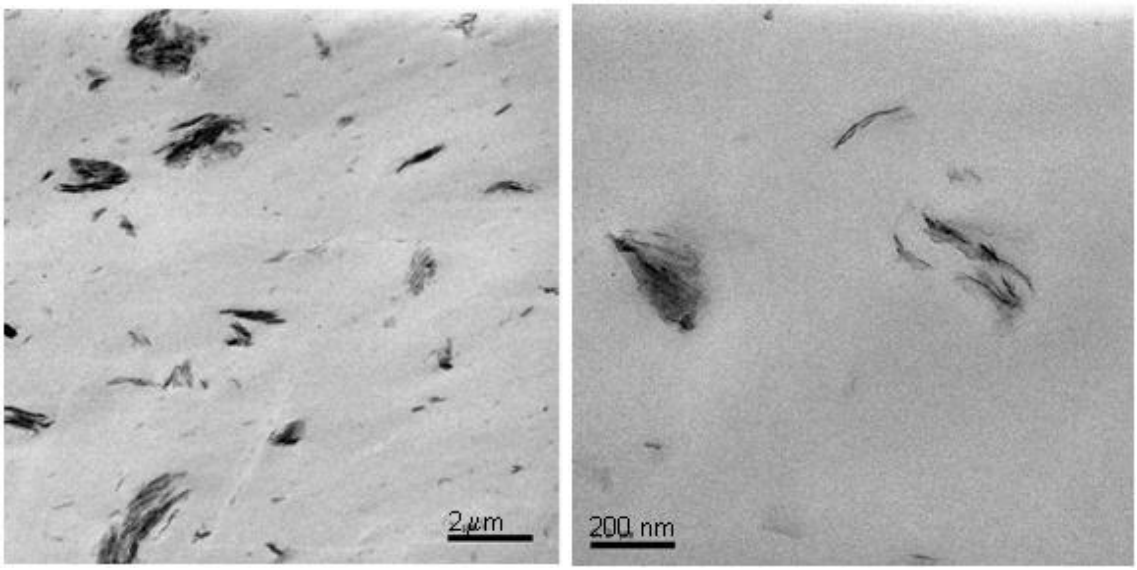


Figura 33: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com adição de 3% de MMT: a) sob agitação de 2500rpm por 4h b) sob agitação de 2500rpm por 4h + agitação de 24000rpm no ULTRA TURRAX por 30 min.

a)



b)

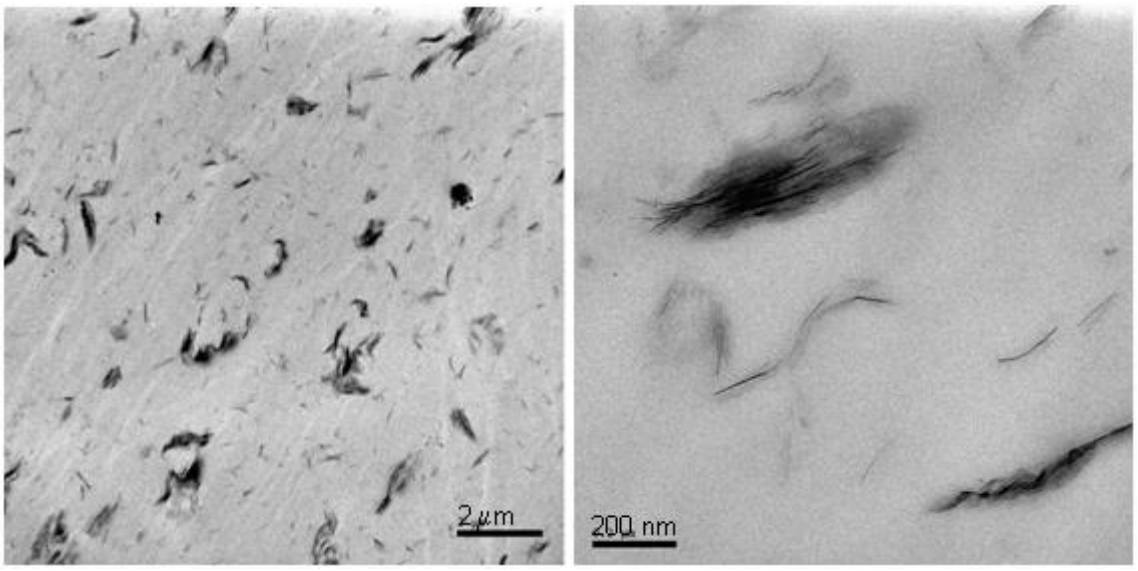


Figura 34: Imagens de MET dos nanocompósitos preparados com adição de 5% de MMT a) sob agitação de 2500rpm por 4h, b) sob agitação de 2500rpm por 4h + agitação de 24000rpm no ULTRA TURRAX por 30 min.

Os espectros no Infravermelho das resinas não curadas com diferentes teores de MMT e tempos de agitação são apresentados nas figuras 35 e 36.

A banda de baixa intensidade entre 3600 e 3400 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupo –OH. Foram observadas absorções em 2968 cm^{-1}, 2920 cm^{-1}, 2917 cm^{-1} e 2876 cm^{-1}referentes aos estiramentos dos grupos CH_3 e CH_2. A banda em 1722 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo –C-O-C. As bandas em 1241 cm^{-1} e 1037 cm^{-1} referem-se ao estiramento -C-O-C- dos grupos éteres presentes no grupo epóxido. A absorção em 825 cm^{-1} indica o padrão de aromático 1,4 dissubstituído.

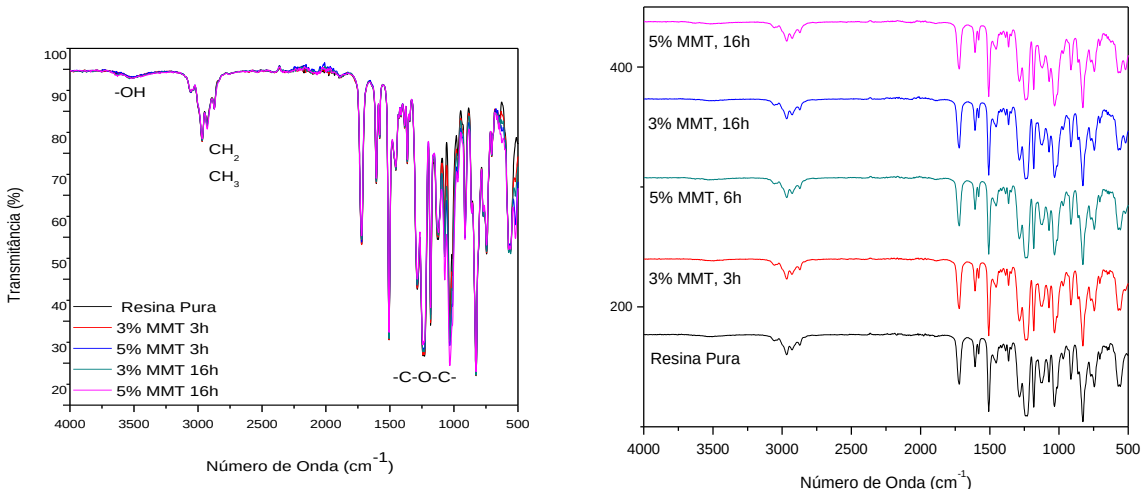


Figura 35: Sobreposição dos espectros de Infravermelho da resina não curada pura com diferentes teores de MMT e diferentes tempos de agitação.

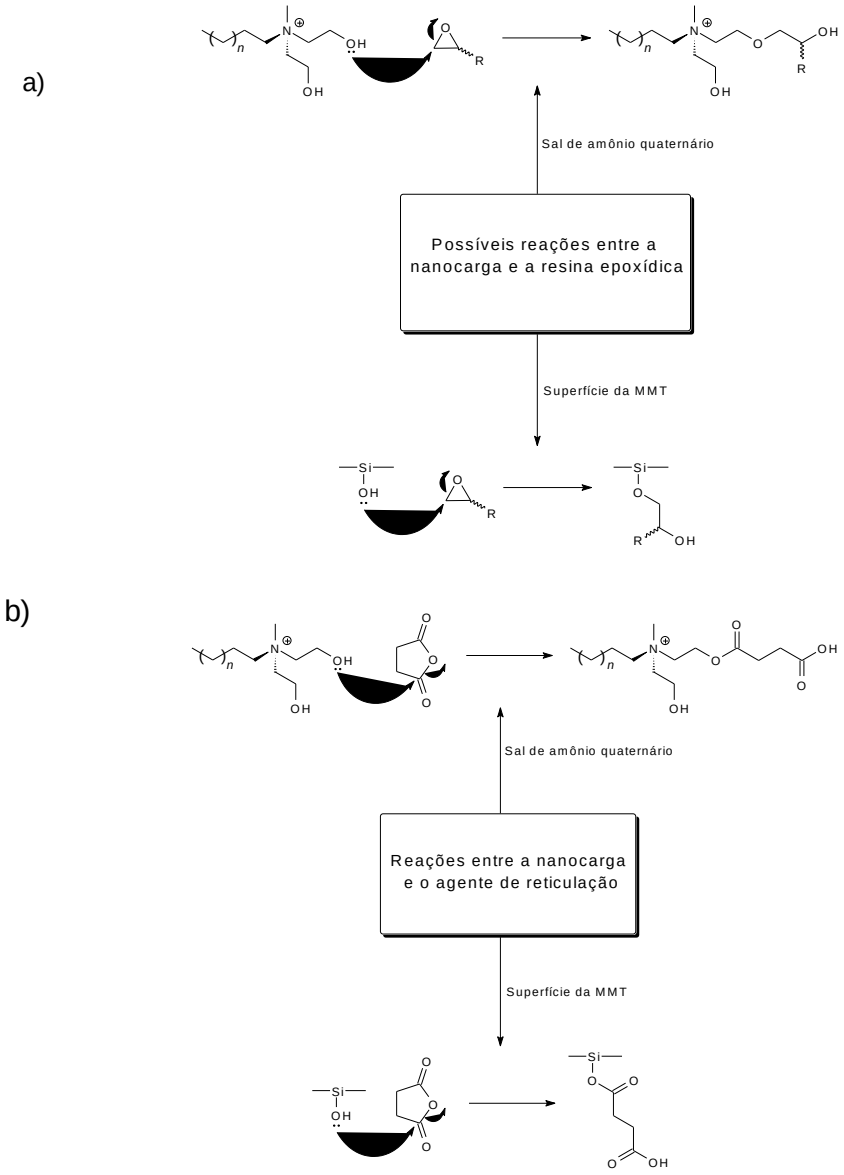


Figura 36: Possíveis reações entre a MMT: a) e a resina epoxídica, b) e o agente de reticulação.

As bandas apresentadas são características dos grupos presentes na molécula da resina epoxídica líquida, concordando com resultados encontrados na literatura. Portanto, é possível concluir que não houve ligação química entre a argila montmorilonita e a matriz epoxídica, pois não ocorreu o surgimento de uma nova banda de absorção no espectro, conforme evidenciado nos espectros sobrepostos da Figura 35.

4.1.4 Propriedades dinâmico-mecânicas

As propriedades macroscópicas do material podem ser relacionadas com as relaxações moleculares associadas às mudanças conformacionais e deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares através de análises dinâmico-mecânicas. As propriedades dinâmico-mecânicas da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Propriedades dinâmico-mecânicas da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos de MMT com e sem banho ultra-sônico.

AMOSTRA	Tempo de dispersão	T_g* (°C)	E' (MPa)
Pura	0h	80,84	2715
	Com ultra-som		
Pura	3h	83	2499
Pura	16h	80	2508
3%MMT	3h	80	2459
5%MMT	3h	79	1666
3%MMT	6h	84	2554
5%MMT	6h	86	3072
3%MMT	16h	82	2076
5%MMT	16h	86	2259
	Sem ultra-som		
3%MMT	3h	75	1617
5%MMT	3h	75	1824
3%MMT	6h	76	1111
5%MMT	6h	76	1171
3%MMT	16h	78	1422
5%MMT	16h	78	1326

* A T_g foi estimada utilizando o pico da curva do tanδ.

Os valores de T_g foram obtidos a partir do pico máximo das curvas de tanδ, onde é possível observar que houve uma diminuição nas T_g dos nanocompósitos mesmo com aumento no tempo de agitação mecânica (Figura 37). Como já foi citado anteriormente, a presença da MMT pode estar dificultando a formação de ligações cruzadas, flexibilizando a matriz epoxídica.

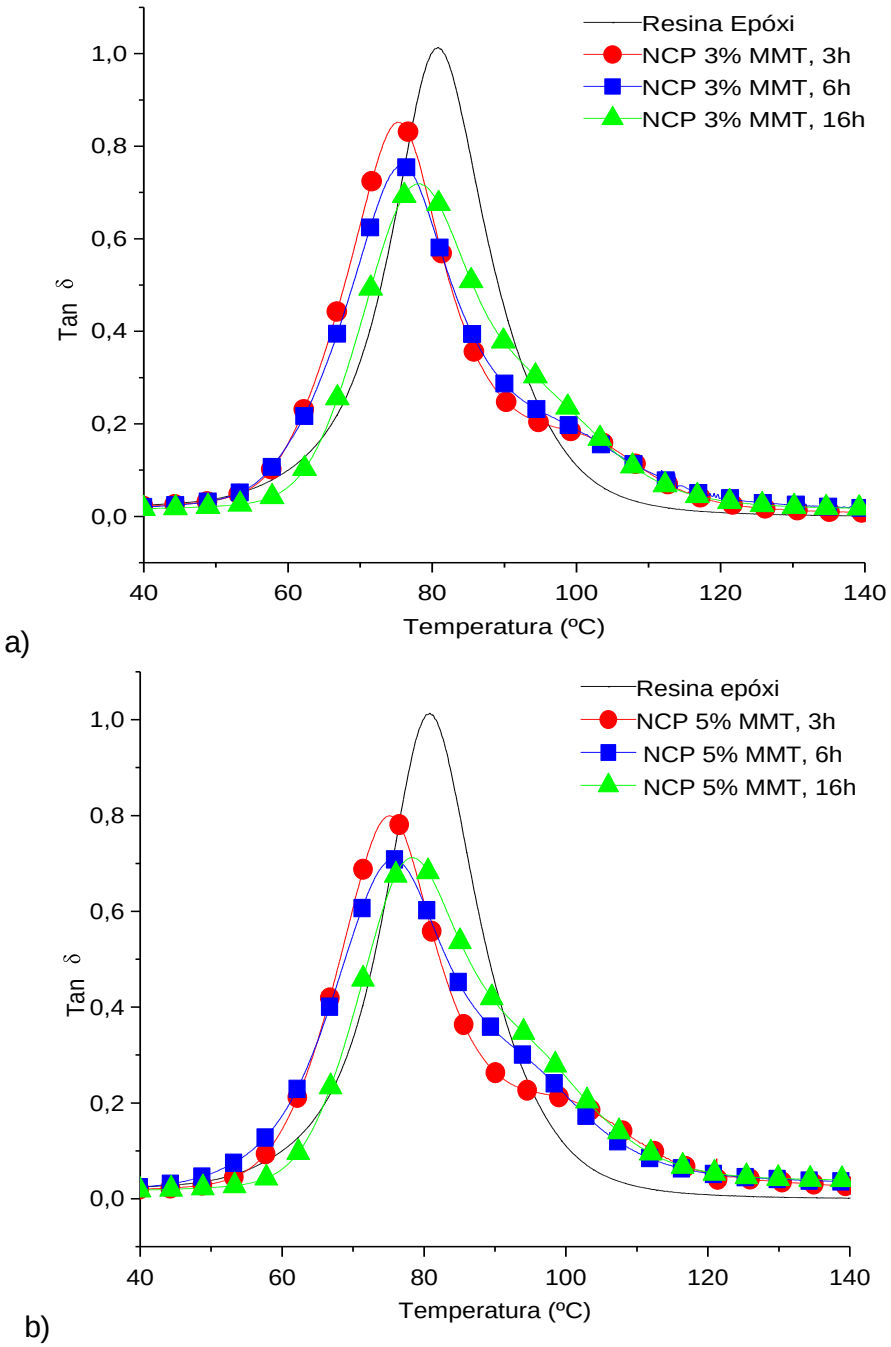


Figura 37: Curvas de tanδ versus temperatura, para a resina epoxídica pura e nanocompósitos preparados sob diferentes tempos de agitação mecânica: a) 3% MMT e b) 5% MMT

Em concordância com os resultados encontrados as curvas de tanδ, os módulos de armazenamento dos nanocompósitos diminuíram, provavelmente devido à menor densidade de ligações formadas e também ao surgimento de regiões ricas MMT que atuam na dissipação de energia (Figura 38). Conforme observado nas imagens de MET, a estrutura geral dos nanocompósitos é uma mistura de camadas de MMT organofílica intercalada e esfoliada.

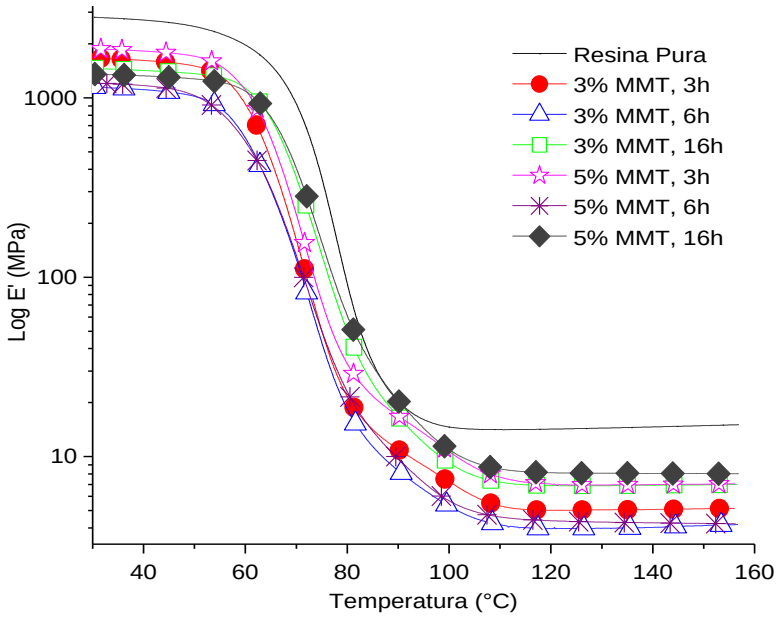


Figura 38: Módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos preparados com diferentes tempos de agitação mecânica.

As T_g dos nanocompósitos preparados com diferentes tempos de agitação e sob banho ultra-sônico, aumentaram com a adição da MMT e com aumento no tempo de agitação mecânica (Figura 39). O aumento da T_g pode ser devido restrição dos movimentos dos segmentos próximos à interface da resina epoxídica/MMT. A interação entre a MMT e matriz epoxídica, provavelmente, dificulta a mobilidade nos segmentos de polímero perto da interface resultando no aumento da T_g. O maior tempo do uso do banho ultra-sônico pode influenciar nas propriedades dinâmico-mecânicas ao favorecer a reação de cura.

Na Tabela 11, é possível notar que a T_g de nanocompósitos com 5% de MMT com 6 e 16 h de agitação mecânica foi aumentada de 80,84°C (resina epoxídica pura) para 85,9°C. Por outro lado, o nanocompósito com 5% em peso de

MMT, com três horas de agitação mecânica diminui a T_g para 78,6°C. Este fato sugere que o baixo tempo de agitação mecânica poderá produzir regiões com aglomeração de MMT e estas regiões possam atuar como defeitos no sistema. O aumento do tempo de agitação mecânica possibilita uma maior dispersão da MMT, refletindo em um aumento nos valores da T_g nanocompósitos. Estes fatos foram comprovados pelas imagens de MET.

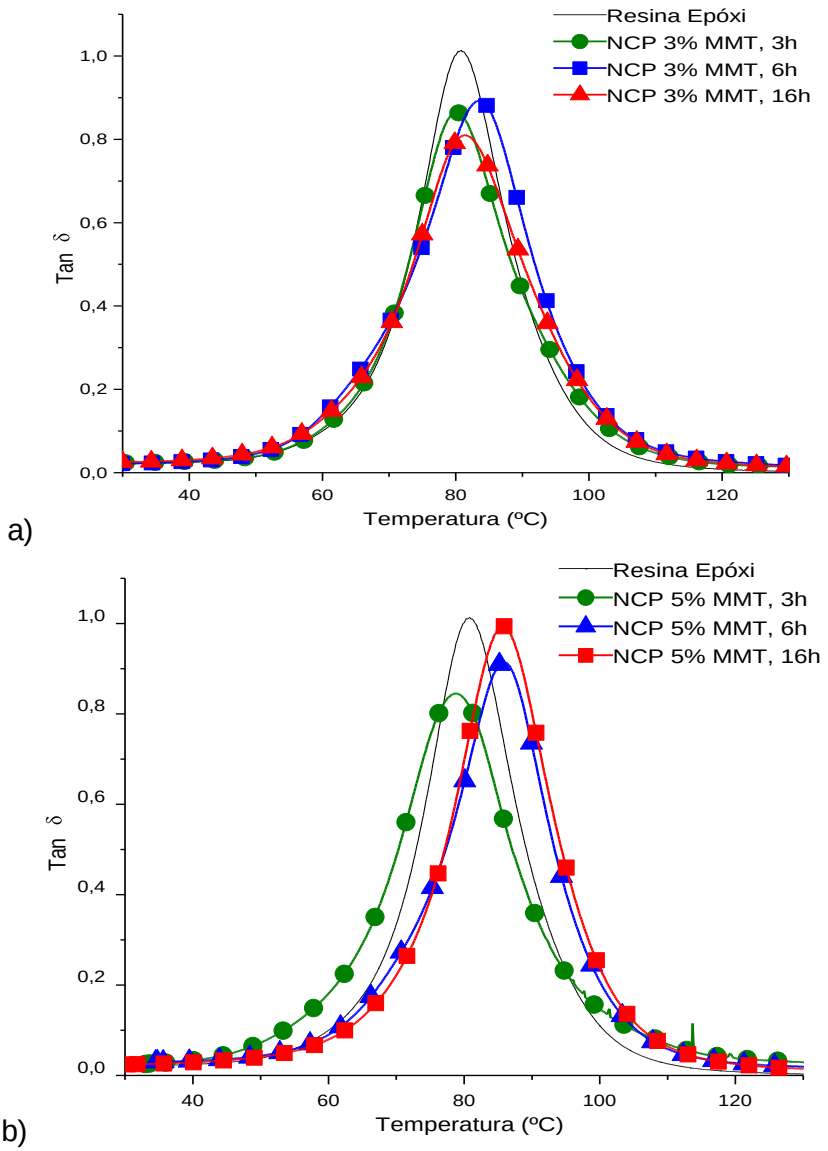
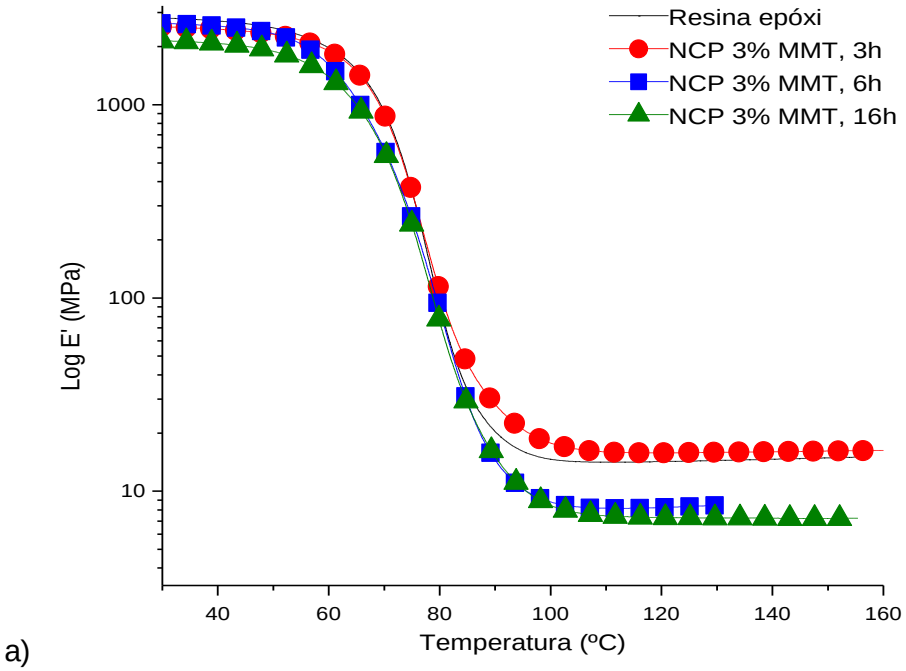


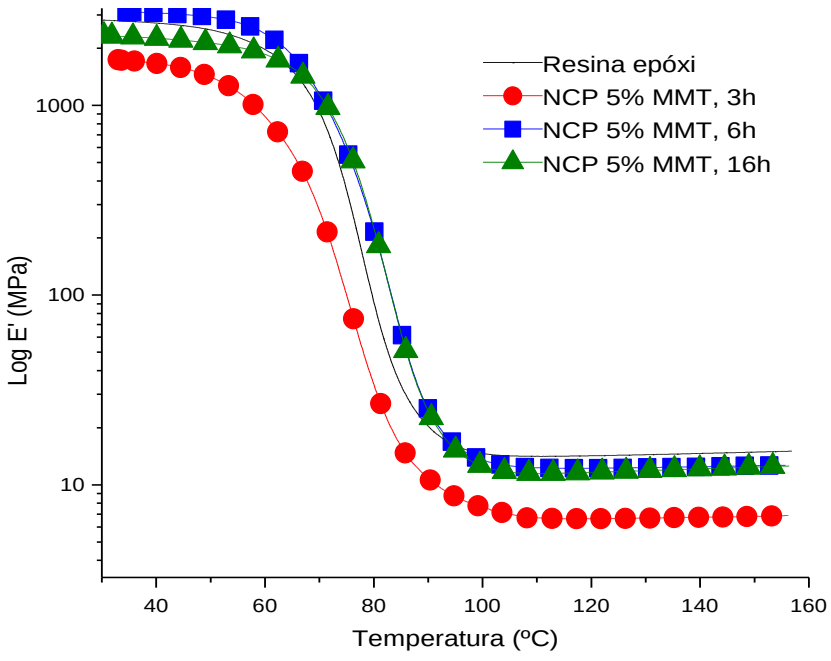
Figura 39: Curvas de tanδ versus temperatura da resina epoxídica pura e nanocompósitos preparados com diferentes tempos de agitação mecânica e com uso de banho ultra-sônico: a) 3% MMT e b) 5% MMT.

Os módulos de armazenamento dos nanocompósitos diminuíram devido à menor densidade de ligações formadas e também o surgimento de

agregados/aglomerados de MMT que podem estar atuam na dissipação de energia, conforme já citado (Figura 40). Porém a diminuição nestes módulos é menos intensa que nos nanocompósitos preparados sem o uso do banho ultra-sônico, isto porque a dispersão da MMT é maior sem o uso do ultra-som, como evidenciado nas imagens de MET e nas curvas de difração de raio-X.



a)



b)

Figura 40: Módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos obtidos pela técnica de DMTA, com uso de banho ultra-sônico

A Tabela 12 mostra os valores das T_g e dos módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e nanocompósitos preparados com diferentes velocidades de agitação mecânica e teores de MMT.

Tabela 12: Propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos preparados com diferentes velocidades de agitação mecânicas e teores de MMT.

AMOSTRA	Agitação	T_g* (°C)	E' MPa
Pura		81	2715
	2500 rpm por 4h		
3%MMT		77	2381
5%MMT		78	1577
	2500 rpm por 4h + 24000 rpm por 30 min		
3%MMT		78	1775
5%MMT		76	1463

* A T_g foi estimada utilizando o pico da curva do tanδ.

Na Tabela 12 é possível observar que houve uma pequena diminuição nas T_g dos nanocompósitos mesmo com aumento na velocidade de agitação mecânica, isto pode estar relacionado a uma menor densidade de ligações cruzadas devido a adição da MMT, que dificulta a reticulação da matriz epoxídica, como já descrito anteriormente (Figura 41).

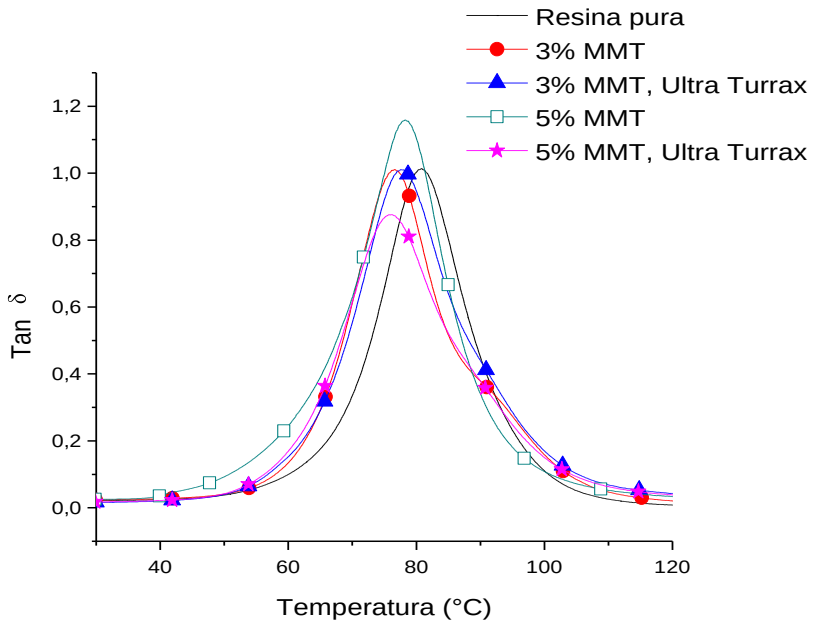


Figura 41: Curvas de tanδ versus temperatura da resina epoxídica pura e nanocompósitos preparados com diferentes teores de MMT e velocidades de agitação mecânica.

Os valores dos módulos de armazenamento dos nanocompósitos, com diferentes velocidades de agitação mecânica diminuíram com adição e com aumento no teor de MMT ao sistema epoxídico, as regiões com aglomeração de MMT podem estar atuando como defeitos no sistema, conforme observado nas imagens de MET a morfologia destes nanocompósitos é uma mistura de camadas de MMT organofílica intercalada e esfoliada, estando relacionado também à menor densidade de ligações formadas (Figura 42).

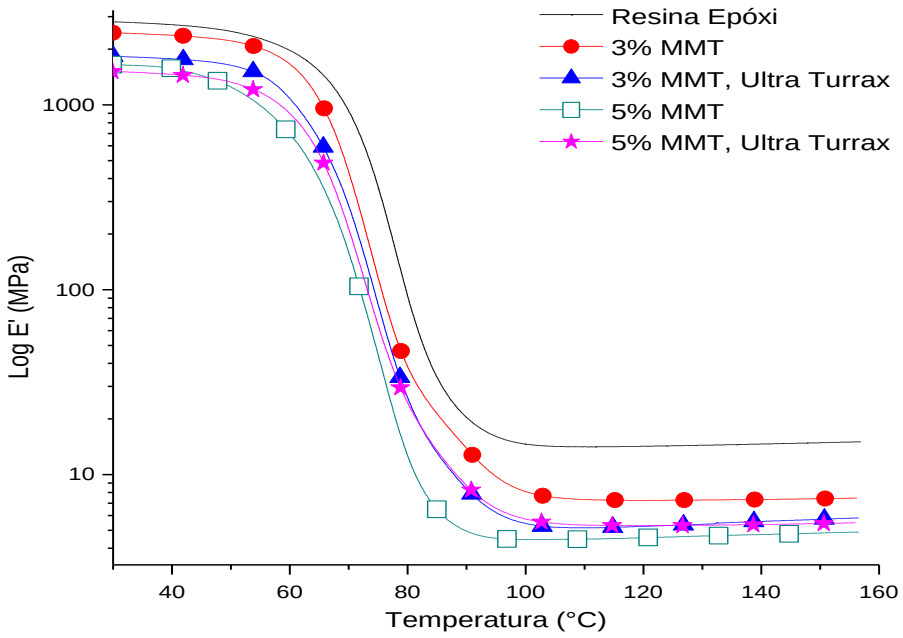


Figura 42: Módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos preparados com diferentes velocidades de agitação mecânica.

4.2 NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA/NANOTUBOS DE TiO_2

Os nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2 foram preparados com a adição de 2% em peso de nanotubos de TiO_2 sob agitação mecânica e sob ultra-sônico. O comportamento durante a cura, bem como as propriedades finais destes nanocompósitos foram avaliados e são apresentados a seguir:

4.2.1 Estudo da reação de reticulação

O estudo da cinética da reação de reticulação do sistema resina epoxídica/nanotubos de TiO_2, foi realizado utilizando a técnica de calorimetria diferencial exploratória modulada (MDSC). A partir dos termogramas gerados foi avaliada a influência da nanocarga na reação, comparando-se o comportamento de reticulação da resina epoxídica e do nanocompósito com a adição de 2% de nanotubos de dióxido de titânio. Conforme citado ateriormente, a estabilidade da senóide empregada no experimento foi determinada de acordo com a Figura de Lissajous.

Todas as amostras apresentaram comportamento similar, ou seja, no fluxo reversível uma transição vítrea e na componente não reversível um evento exotérmico que está relacionado à reação de condensação e crescimento da cadeia polimérica.

Os valores de entalpias de reação, tempo e temperatura de velocidade máxima de reação são apresentados na tabela 13.

Tabela 13: Valores de entalpias de reação, tempo e de temperatura de taxa máxima de reação.

AMOSTRA	ΔH (J/g)	tempo* (min)	T** (°C)
Resina epoxídica	278	30,8	141
NCP 2% nanotubos de TiO_2	262	30,9	141

* tempo até a velocidade máxima de reação do sistema
** Temperatura de máxima reação.

A temperatura de máxima reação de reticulação, temperatura esta correspondente ao máximo do pico da curva do fluxo de calor irreversível, não foi alterada significativamente com a adição dos nanotubos de dióxido de titânio. Porém, com a adição destes nanotubos à resina epoxídica houve uma diminuição na energia relacionada com a formação de ligações cruzadas (ΔH), que é estimada pela área abaixo do pico exotérmico formada do fluxo de calor irreversível de 50 ºC a 200 ºC (Figura 43).

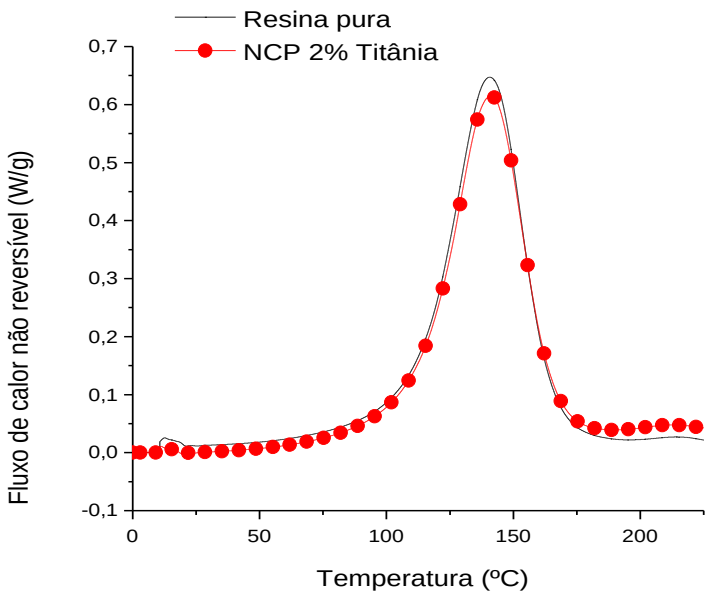


Figura 43: Termogramas da resina epoxídica e do nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2.

Para esse estudo foi utilizada a equação (12):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - f(\alpha) = \ln\left(\frac{A}{\phi}\right) - \frac{E_a}{RT} \qquad (12)$$

A equação (12) pode ser resolvida através do uso de uma regressão linear e do conhecimento das $f(\alpha)$ apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14: Expressões algébricas para $f(\alpha)$ freqüentemente utilizadas em reações cinéticas no estado sólido [89,91,92].

Mecanismo	$f(\alpha)$
A_2, nucleação e crescimento unidimensional	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A_3, nucleação e crescimento bidimensional	$[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A_4, nucleação e crescimento tridimensional	$[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$
R_1, contração unidimensional	α
R_2, contração de área	$[1-(1-\alpha)]^{1/2}$
R_3, contração de volume	$[1-(1-\alpha)]^{1/3}$
D_1, difusão unidimensional	α^2
D_2, difusão bidimensional (eq. de Valensi)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
D_3, difusão tridimensional (eq. de Jander)	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D_4, difusão tridimensional (eq. de Ginstling–Brounshtein)	$[1-(2/3)\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$
F_1, primeira ordem	$-\ln(1-\alpha)$
F_2, segunda ordem	$1/(1-\alpha)$
F_3, terceira ordem	$1/(1-\alpha)^2$

A Figura 44 mostra as curvas de $\ln(\frac{d\alpha}{dT}) - f(\alpha)$ em função de $1/T$ para a amostra com adição de 2% de nanotubos de TiO_2. O método cinético foi aplicado do início da reação até a máxima velocidade de reação, ou seja, o máximo do pico exotérmico formado pelo fluxo de calor irreversível.

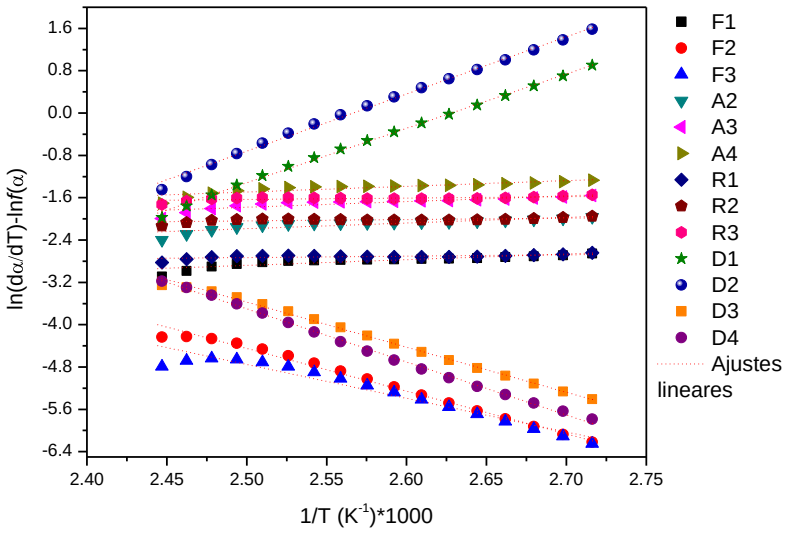


Figura 44: Curvas de $\ln(\frac{d\alpha}{dT}) - f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra contendo 2% de TiO_2

Todas as curvas apresentaram perfil semelhante. Foi observado um desvio nas curvas dos modelos F2 e F3. A determinação da energia de ativação e os modelos que melhor descrevem as reações de reticulação foram determinadas com base no coeficiente de determinação (R^2).

A tabela 15 apresenta os resultados da aplicação do método cinético para o nanocompósitos com 2% de TiO_2.

Tabela 15: Constantes cinéticas para amostra com titânia.

Resina/TiO_2	Tempo de mistura	A (min^{-1})	E_a (kJ/mol)	Mecanismo	R^2
		1,91E-02	-8,95	A2	0,7852
		5,72E-02	-8,95	A3	0,7852
		7,63E-02	-8,95	A4	0,7852
		1,69E-01	-2,18	R1	0,4247
		3,38E-01	-2,18	R2	0,4247
		5,07E-01	-2,18	R3	0,4247
98/2	4 h	8,84E-12	-85,61	D1	0,9983
		4,36E-12	-89,95	D2	0,9967
		2,55E+08	70,90	D3	0,9971
		9,69E+09	**83,42**	**D4**	**0,9983**
		1,91E-02	-8,95	F1	0,7852
		3,48E+07	67,19	F2	0,9914
		3,73E+05	53,12	F3	0,9510

Através da metodologia aplicada para a determinação da cinética de reação foi possível determinar o fator de freqüência (A), a energia de ativação bem como o mecanismo de reação de reticulação para o sistema epoxídico/TiO_2. O mecanismo de reação encontrado para este nanocompósito foi o D4 - difusão tridimensional. novamente a adição da carga não altera o mecanismo de reação, e o valor de energia praticamente não apresenta variação, em torno de 80 kJ/mol.

O tempo decorrido até o pico máximo da curva de reação de reticulação não foi alterado significativamente com a adição dos nanotubos de dióxido de titânio (Figura 45).

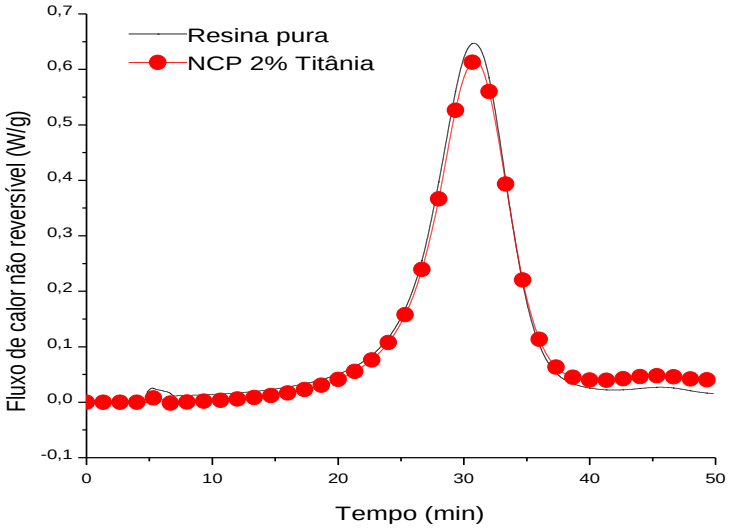


Figura 45: Termogramas da resina epoxídica e do nanocompósito de resina epoxídica/TiO_2.

4.2.2 Estabilidade térmica

Análises termogravimétricas foram realizadas para investigar o comportamento dos nanocompósitos durante o aquecimento sob atmosfera inerte. Pois a degradação térmica da matriz polimérica pode ser melhorada ou inibida pela adição de nanopartículas, dependendo da dispersão e das forças interfaciais destas com a matriz. Este comportamento pode ser devido ao efeito labirinto dos nanotubos de dióxido de titânio e à adsorção físico-química dos produtos de degradação à superfície dos nanotubos que retardam a saída dos gases de decomposição[88,93].

As temperaturas máximas de decomposição da resina pura e dos nanocompósitos são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16: Temperatura máxima de decomposição dos nanocompósitos de nanotubos de dióxido de titânio e da resina epoxídica

Nanocompósitos curados com Anidrido	T* (°C)
Resina Pura	415
NCP 2% TiO_2, Ultra Turrax	425
NCP 2% TiO_2	438

* Temperatura máxima de decomposição;

As análises termogravimétricas da resina epoxídica e dos nanocompósitos demonstraram apenas uma única etapa de decomposição (Figura 46)

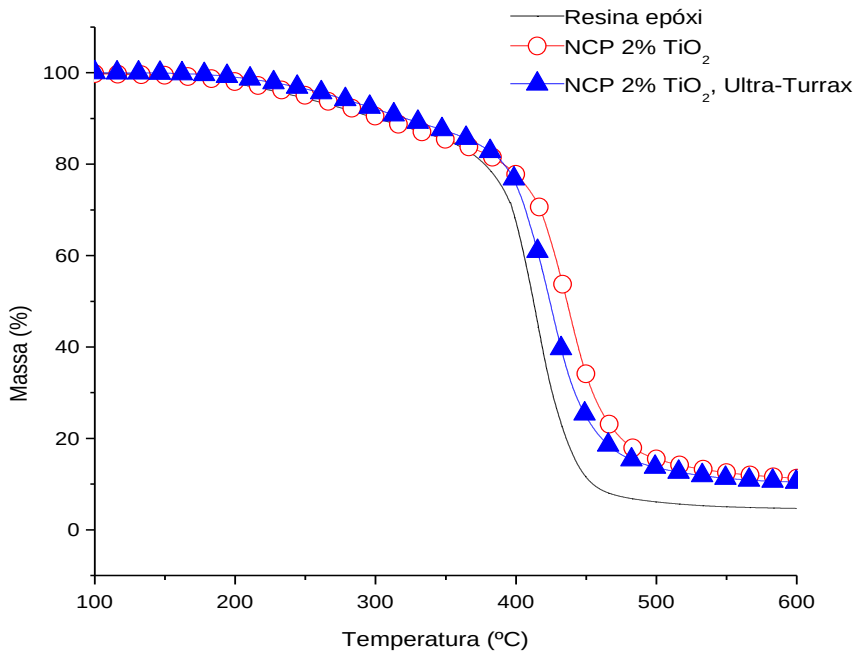


Figura 46: Análise termogravimétrica da resina epoxídica e dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2.

Com a incorporação de 2% de nanotubos de dióxido de titânio na matriz epoxídica observou-se um aumento da temperatura de decomposição máxima que pode estar relacionado à restrição a saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero.

4.2.3 Morfologia dos nanocompósitos de resina epoxídica/ TiO2

Com as imagens de microscopia (MET) foi possível observar o nível de dispersão, ou seja, a morfologia dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2. A

influência de diferentes velocidades de agitação mecânica tornaram-se evidentes nas imagens de MET dos nanocompósitos de resina epoxídica/ TiO_2. (Figura 47).

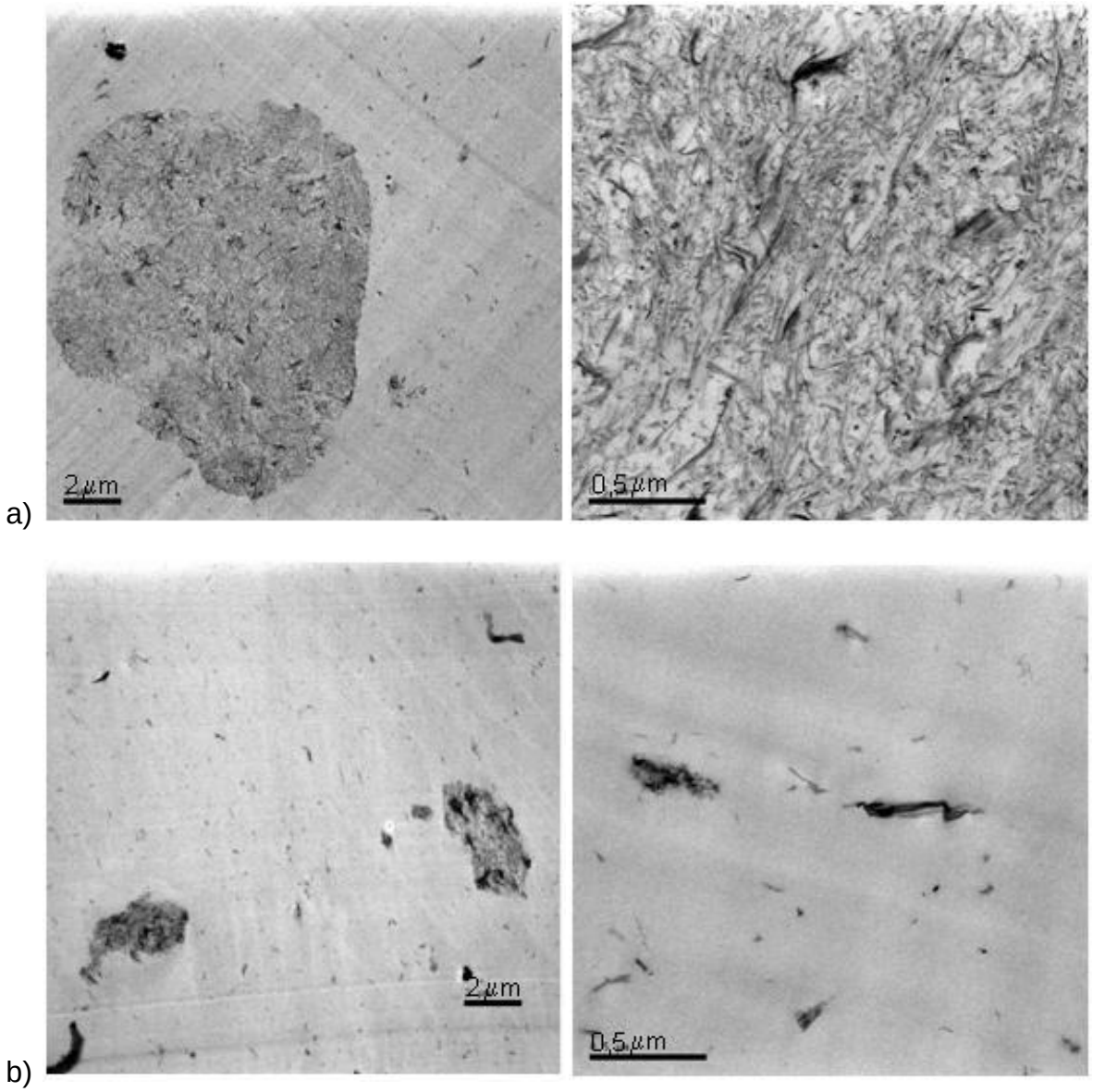


Figura 47: Imagem de MET dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO_2 preparados sob agitação mecânica de a) 2500 rpm por 4 h e b) 2500rpm por 4 h + 24000 rpm por 30 min.

Como pode ser visto a partir das imagens de MET, o aumento na velocidade de agitação mecânica de 24000 rpm com uso do Ultra-Turrax, melhorou significativamente a dispersão dos nanotubos de TiO_2 na matriz epoxídica. É evidente que os aglomerados presentes nas amostras sem a utilização de Ultra-Turrax são maiores.

Nas curvas de DRX das amostras é possível observar o desaparecimento dos picos em 25,3 e 37,8 nos nanocompósitos, indicando que a quantidade de nanotubos aglomerada diminuiu ou, em outras palavras, a dispersão foi melhorada. A melhoria da dispersão com o aumento da velocidade de agitação mecânica pode ser compreendida através do aumento das forças cisalhantes que atuam no sistema durante a pré-mistura (Figura 48).

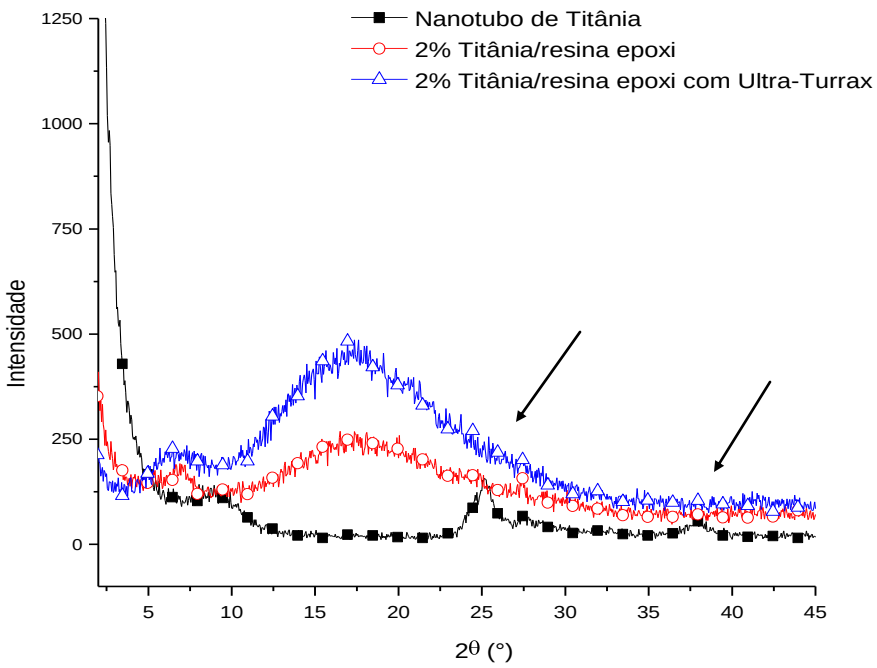


Figura 48: Curvas de Difração de Raio-X dos nanotubos e nanofitas de TiO_2 e dos nanocompósitos de resina epoxídica/ TiO_2

Nos espectros de infravermelho (Figura 49) as bandas apresentadas são características dos grupos presentes na molécula da resina epoxídica líquida, concordando com resultados encontrados na literatura. Portanto, como não houve alterações nos sinais característicos da resina epoxídica com a presença da Titânia, é possível concluir que não houve a formação de ligações químicas entre a matriz e os nanotubos de TiO_2.

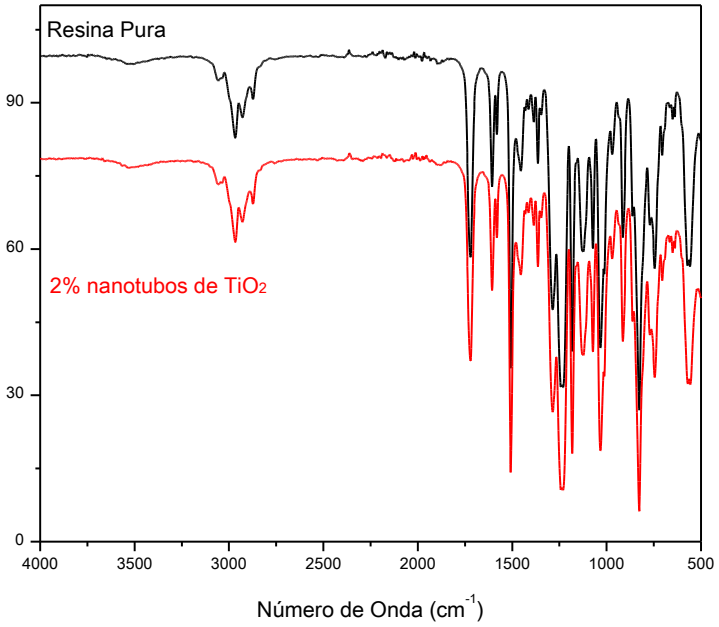


Figura 49: Espectros de Infravermelho da resina líquida pura e com a adição de 2% de nanotubos de dióxido de titânio.

4.1.4 Propriedades dinâmico-mecânicas

As propriedades dinâmico- mecânicas dos nanocompósitos, bem como da resina pura são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17: Propriedades dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos e da resina epoxídica

Nanocompósitos de resina epoxídica	**Velocidade de agitação**	**E' (MPa)**	**T_g* (°C)**
Resina Pura		2772	81
2% TiO_2	2500 rpm	2309	80
2% TiO_2	2500 rpm + 24000 rpm por 30 min	1716	76

* A T_g foi estimada utilizando o pico da curva do tanδ.

As análises DMA mostram que a T_g do nanocompósito preparado sem o uso do Ultra Turrax diminuiu com a adição dos nanotubos (Figura 50). As regiões com aglomeração de nanotubos podem estar atuando como defeitos no sistema, conforme visto na Figura 47a. Já nos nanocompósitos preparados com o uso do Ultra Turrax, a T_g não foi alterada significativamente.

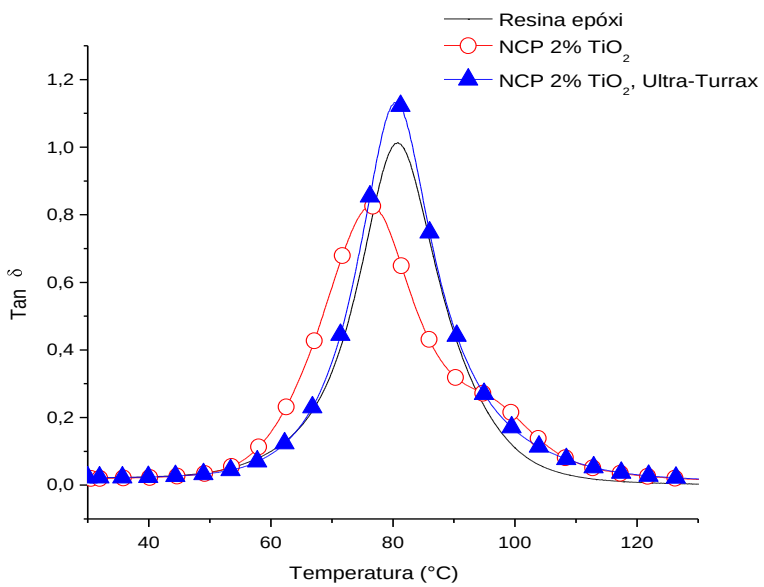


Figura 50: Curvas de tanδ da resina epoxídica e dos nanocompósitos com TiO_2.

Os resultados dos módulos de armazenamento dos nanocompósitos (Figura 51) diminuíram principalmente nos nanocompósitos preparados sem a agitação de 24000 rpm (uso do Ultra-Turrax), fato este que pode estar relacionado à menor densidade de ligações formadas e ao surgimento de aglomerados de nanotubos de dióxido de titânio, conforme visto na Figura 47a, que podem estar atuando na dissipação de energia, e estas regiões com aglomerações podem agir como defeitos no sistema.

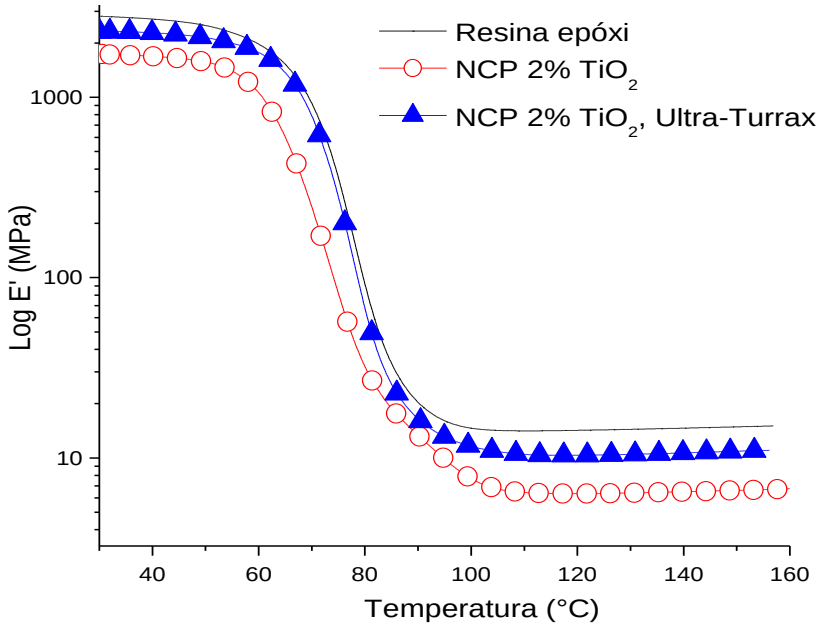


Figura 51: Módulos de armazenamento da resina epoxídica pura e dos nanocompósitos de TiO_2.

5. CONCLUSÃO

A adição das nanocargas à resina epoxídica resultou em uma diminuição na energia relacionada com a formação de ligações cruzadas (ΔH), podendo estar relacionada com pseudo confinamento das espécies ativas e provocando assim a diminuição da quantidade de reações efetivas. A energia de ativação da matriz epoxídica não foi alterada com a adição das nanocargas;

As curvas termogravimétricas de todos os sistemas epoxídicos estudados apresentaram uma única etapa de decomposição e estes sistemas mostraram-se estáveis até aproximadamente 200 °C;

Com a incorporação de 3% e 5% de MMT na matriz epoxídica observou-se um aumento na estabilidade térmica que pode estar relacionado a restrição à saída dos voláteis formados pela decomposição do polímero. Porém, a incorporação de 3% e 5% de MMT na matriz epoxídica sob banho ultra-sônico não alterou significativamente a estabilidade térmica. O uso do banho ultra-sônico pode facilitar a mobilidade das moléculas, aumentando a capacidade de reação do meio e a probabilidade de colisões entre pontos reativos, facilitando a reação de cura extra galeria e diminuindo a dispersão da MMT na matriz epoxídica. Entretanto, com a incorporação de 2% de nanotubos de dióxido de titânio na matriz epoxídica foi observado um aumento na estabilidade térmica com o uso de banho ultra-sônico;

A análise da morfologia por microscopia eletrônica de transmissão e dos difratogramas de raios-X dos nanocompósitos com MMT indicaram que o aumento no tempo de agitação mecânica causou uma melhoria no nível de dispersão da argila;

Os nanocompósitos com MMT preparados com uso de banho ultra-sônico apresentaram uma pior dispersão da MMT na matriz epoxídica, quando comparados aos nanocompósitos processados sem o uso do banho de ultra-som;

Verificou-se que maiores velocidades de agitação mecânica (uso do Ultra Turrax) contribuíram para melhorar a dispersão das nanocargas na matriz epoxídica,

tanto no caso da MMT, como dos nanotubos de dióxido de titânio, ocorrendo aumento na distribuição e redução do tamanho dos aglomerados;

O teor de MMT influenciou em sua capacidade de delaminação e uniformidade na matriz, sendo que os sistemas com 5% de MMT apresentaram maior homogeneidade que os sistemas com 3% de MMT;

Nas análises de infravermelho foi possível demonstrar que não houve ligação química entre as nanocargas e a matriz epoxídica, pois não ocorreu o surgimento de uma nova banda de absorção no espectro;

Os valores de T_g e dos módulos de armazenamento dos nanocompósitos obtidos diminuíram em relação a matriz epoxídica, mesmo com aumento do tempo e da velocidade de agitação mecânica. Este fato pode ser relacionado a uma menor densidade de ligações cruzadas devido a adição da MMT e também ao surgimento de regiões ricas de MMT, que podem estar contribuindo para a dissipação de energia. Porém, as T_g dos nanocompósitos, preparados sob banho ultra-sônico, aumentaram com a adição de maiores teores de MMT e com aumento no tempo de agitação mecânica. Provavelmente, a interação entre a MMT e matriz epoxídica dificulte a mobilidade nos segmentos de polímero perto da interface, resultando no aumento da T_g;

Com a adição dos nanotubos dióxido de titânio na matriz epoxídica, a T_g do nanocompósito preparado sem o uso do Ultra Turrax diminuiu. É possível que as regiões com aglomeração de nanotubos possam estar atuando como defeitos no sistema. Quando preparado com o uso do Ultra Turrax, a T_g não foi alterada significativamente. Em concordância, os módulos de armazenamento dos nanocompósitos com diferentes velocidades de agitação mecânica diminuíram. As regiões com aglomeração de nanotubos podem também estar atuando na dissipação de energia.

REFERÊNCIAS

(1) Kotsilkova, R.; Pissis, P.; Silvestre, C.; Cimmino, S.; Duraccio, D. *Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications*; Smithers Rapra Technoloy Limited: Livesey, Shropshire, UK, 2007.

(2) Mark, F. H. In *Encyclopedia of Polymer Science and technology*; 3rd ed.; Wiley-Interscience: 2004; Vol. 9, p 678-804.

(3) Kornmann, X.; Lindberg, H.; Berglund, L. A. *Polymer* **2001**, *42*, 4493-4499.

(4) Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. D. *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 1119-1198.

(5) Ajayan, M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V. *Nanocomposite Science and Technology*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2003.

(6) Alexandre, M.; Dubois, P. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, *28*, 1-63.

(7) Battistella, M.; Cascione, M.; Fiedler, B.; Wichmann, M. H. G.; Quaresimin, M.; Schulte, K. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2008**, *39*, 1851-1858.

(8) Bozkurt, E.; Kaya, E.; Tanoglu, M. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 3394-3403.

(9) Burmistr, M. V.; Sukhyy, K. M.; Shilov, V. V.; Pissis, P.; Spanoudaki, A.; Sukha, I. V.; Tomilo, V. I.; Gomza, Y. P. *Polymer* **2005**, *46*, 12226-12232.

(10) Carrasco, F.; Pagès, P. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 1000-1007.

(11) Chattopadhyay, D. K.; Panda, S. S.; Raju, K. V. S. N. *Progress in Organic Coatings* **2005**, *54*, 10-19.

(12) Hsueh, H.-B.; Chen, C.-Y. *Polymer* **2003**, *44*, 5275-5283.

(13) Camino, G.; Tartaglione, G.; Frache, A.; Manferti, C.; Costa, G. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *90*, 354-362.

(14) Gilman, J. W. *Applied Clay Science* **1999**, *15*, 31-49.

(15) Ha, S. R.; Ryu, S. H.; Park, S. J.; Rhee, K. Y. *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *448*, 264-268.

(16) Asmussen, E.; Peutzfeldt, A. *Dental Materials* **1998**, *14*, 44-50.

(17) Ávila, A. F.; Morais, D. T. S. *Composite Structures* **2009**, *87*, 55-62.

(18) Ha, S. R.; Rhee, K. Y.; Kim, H. C.; Kim, J. T. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *313-314*, 112-115.

(19) Salahuddin, N. A. *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, *15*, 251-259.

(20) Becker, O.; Varley, R.; Simon, G. *Polymer* **2002**, *43*, 4365-4373.

(21) Calcagno, C. I. W.; Mariani, C. M.; Teixeira, S. R.; Mauler, R. S. *Polymer* **2007**, *48*, 966-974.

(22) Chen, J.-S.; Poliks, M. D.; Ober, C. K.; Zhang, Y.; Wiesner, U.; Giannelis, E. *Polymer* **2002**, *43*, 4895-4904.

(23) Bittmann, B.; Haupert, F.; Schlarb, A. K. *Ultrasonics Sonochemistry*, *In Press, Corrected Proof*.

(24) Chang, C. C.; Chen, W. C. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 3419-3427.

(25) Schmidt, D.; Shah, D.; Giannelis, E. P. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, *6*, 205-212.

(26) Paul, D. R.; Robeson, L. M. *Polymer* **2008**, *49*, 3187-3204.

(27) Sinha Ray, S.; Okamoto, M. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1539-1641.

(28) Pascault, J.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R. J. J.

(29) Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*; 4th ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2005.

(30) Irfan, M. H. *Chemistry and technology of thermosetting Polymers in Constructio Applications*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, 1998.

(31) Fink, J. K. In *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*; William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2005, p 139-240.

(32) Alcântara, R. M., Universidade Federal de Santa Catarina.

(33) Cascaval, C. N.; Rosu, D.; Mustata, F.; Ciobanu, C. *Thermochimica Acta* **2002**, *383*, 119-127.

(34) Van Mele, B.; Van Hemelrijck, A.; Van Assche, G. *Journal of Thermal Analysis* **1997**, *49*, 443-447.

(35) Bikales, M. In *Encyclopedia of Ploymer Science and Engineering*

2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1989; Vol. 6.

(36) Gârea, S.-A.; Iovu, H.; Bulearca, A. *Polymer Testing* **2008**, *27*, 100-113.

(37) Kickelbick, G. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 83-114.

(38) Koerner, H.; Misra, D.; Tan, A.; Drummy, L.; Mirau, P.; Vaia, R. *Polymer* **2006**, *47*, 3426-3435.

(39) Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*; 4th ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, 2006.

(40) de Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Valenzuela Díaz, F. R. *Applied Clay Science* **2008**, *42*, 8-24.

(41) Balakrishnan, S.; Start, P. R.; Raghavan, D.; Hudson, S. D. *Polymer* **2005**, *46*, 11255-11262.

(42) Dal Castel, C.; Bianchi, O.; Oviedo, M. A. S.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S.; Oliveira, R. V. B. *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29*, 602-606.

(43) Dal Castel, C.; Pelegrini Jr, T.; Barbosa, R. V.; Liberman, S. A.; Mauler, R. S. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *41*, 185-191.

(44) Santos, K. S.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S.; Mauler, R. S. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2009**, *40*, 1199-1209.

(45) Taskaya, L.; Chen, Y.-C.; Jaczynski, J. *LWT - Food Science and Technology*, *43*, 401-408.

(46) Newman, M. D.; Stotland, M.; Ellis, J. I. *Journal of the American Academy of Dermatology* **2009**, *61*, 685-692.

(47) Ananpattarachai, J.; Kajitvichyanukul, P.; Seraphin, S. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *168*, 253-261.

(48) Chau, J. L. H.; Lin, Y.-M.; Li, A.-K.; Su, W.-F.; Chang, K.-S.; Hsu, S. L.-C.; Li, T.-L. *Materials Letters* **2007**, *61*, 2908-2910.

(49) Chau, J. L. H.; Tung, C.-T.; Lin, Y.-M.; Li, A.-K. *Materials Letters* **2008**, *62*, 3416-3418.

(50) Guan, C.; Lu, C. L.; Liu, Y. F.; Yang, B. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 1631-1636.

(51) Liu, Y.; Lü, C.; Li, M.; Zhang, L.; Yang, B. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *328*, 67-72.

(52) Wetzel, B.; Rosso, P.; Haupert, F.; Friedrich, K. *Engineering Fracture Mechanics* **2006**, *73*, 2375-2398.

(53) Sanchez, C.; Ribot, F. *New Journal of Chemistry* **1994**, *18*, 1007-1047.

(54) Dagani, R. *Chem. Eng. News* **1999**, *77*, 25.

(55) Messersmith, P. B.; Giannelis, E. P. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1719-1725.

(56) Riedl, B.; Ait-Kadi, A.; Feng, W. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 1827-1835.

(57) Evora, V. M. F.; Shukla, A. *Materials Science and Engineering A* **2003**, *361*, 358-366.

(58) Nakane, K.; Kurita, T.; Ogihara, T.; Ogata, N. *Composites Part B: Engineering* **2004**, *35*, 219-222.

(59) Wang, B.; Qi, N.; Gong, W.; Li, X. W.; Zhen, Y. P. *Radiation Physics and Chemistry* **2007**, *76*, 146-149.

(60) Kaynak, C.; Nakas, G. I.; Isitman, N. A. *Applied Clay Science* **2009**, *46*, 319-324.

(61) Johnsen, B. B.; Kinloch, A. J.; Mohammed, R. D.; Taylor, A. C.; Sprenger, S. *Polymer* **2007**, *48*, 530-541.

(62) Zanetti, M.; Camino, G.; Reichert, P.; Mulhaupt, R. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 176-180.

(63) Sun, L.; Boo, W. J.; Clearfield, A.; Sue, H. J.; Pham, H. Q. *Journal of Membrane Science* **2008**, *318*, 129-136.

(64) Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K.; Banerjee, J. R. *Thermochimica Acta* **2007**, *453*, 75-96.

(65) Macan, J.; Brnardic, I.; Orlic, S.; Ivankovic, H.; Ivankovic, M. *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 122-127.

(66) Zhang, Z.; Gu, A.; Liang, G.; Ren, P.; Xie, J.; Wang, X. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1986-1993.

(67) Tan, H.; Han, J.; Ma, G.; Xiao, M.; Nie, J. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 369-375.

(68) Imai, Y.; Terahara, A.; Hakuta, Y.; Matsui, K.; Hayashi, H.; Ueno, N. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 630-638.

(69) Chang, W.-L.; Su, H.-W.; Chen, W.-C. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 2749-2759.

(70) Júnior, S. V. C. *Técnicas de caracterização de polímeros*; Artliber: São Paulo, 2004.

(71) Reading, M.; Luget, A.; Wilson, R. *Thermochimica Acta* **1994**, *238*, 295-307.

(72) Hourston, D. J.; Song, M.; Hammiche, A.; Pollock, H. M.; Reading, M. *Polymer* **1996**, *37*, 243-247.

(73) Hourston, D. J.; Song, M.; Hammiche, A.; Pollock, H. M.; Reading, M. *Polymer* **1997**, *38*, 1-7.

(74) Luyt, A. S.; Vosloo, H. C. M.; Reading, M. *Thermochimica Acta* **1998**, *320*, 135-140.

(75) Reading, M. *Thermochimica Acta* **1997**, *292*, 179-187.

(76) Song, M.; Hammiche, A.; Pollock, H. M.; Hourston, D. J.; Reading, M. *Polymer* **1995**, *36*, 3313-3316.

(77) Song, M.; Hammiche, A.; Pollock, H. M.; Hourston, D. J.; Reading, M. *Polymer* **1996**, *37*, 5661-5665.

(78) Song, M.; Pollock, H. M.; Hammiche, A.; Hourston, D. J.; Reading, M. *Polymer* **1997**, *38*, 503-507.

(79) Wang, D.; Zhou, F.; Liu, Y.; Liu, W. *Materials Letters* **2008**, *62*, 1819-1822.

(80) Coleman, N. J.; Craig, D. Q. M. *International Journal of Pharmaceutics* **1996**, *135*, 13-29.

(81) De Meuter, P.; Rahier, H.; Van Mele, B. *International Journal of Pharmaceutics* **1999**, *192*, 77-84.

(82) Gmelin, E. *Thermochimica Acta* **1997**, *304-305*, 1-26.

(83) Kawakami, K.; Ida, Y. *Thermochimica Acta* **2005**, *427*, 93-99.

(84) Marcus, S. M.; Blaine, R. L. *Thermochimica Acta* **1994**, *243*, 231-239.

(85) Verdonck, E.; Schaap, K.; Thomas, L. C. *International Journal of Pharmaceutics* **1999**, *192*, 3-20.

(86) Royall, P. G.; Craig, D. Q. M.; Doherty, C. *International Journal of Pharmaceutics* **1999**, *192*, 39-46.

(87) Wei, C.-L.; Chen, M.; Yu, F.-E. *Polymer* **2003**, *44*, 8185-8193.

(88) Hatakeyama, T.; Quinn, F. X. *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*; 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Weinheim, Germany, 1999.

(89) House, J. E. *Principles of Chemical Kinetics*; 2nd ed.; Elsevier Inc.: Oxford, 2007.

(90) Bianchi, O.; Fiorio, R.; Martins, J. N.; Zattera, A. J.; Schuracchio, C. H.; Canto, L. B. *Journal of Elastomers and Plastics* **2009**, *41*, 175.

(91) Wang, H.; Yang, J.; Long, S.; Wang, X.; Yang, Z.; Li, G. *Polymer Degradation and Stability* **2004**, *83*, 229-235.

(92) Chen, Y.; Wang, Q. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 280-291.

(93) Hatakeyama, T.; Zhenhai, L. *Handbook of Thermal Analysis*; John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, 1998.

(94) Wang, J.; Qin, S. *Materials Letters* **2007**, *61*, 4222-4224.

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