



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

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

Prof^ª. Dra. Raquel Santos Mauler
Orientadora

Prof^ª. 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 Prof^a Dr^a 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 Prof^a Dr^a. 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 estudo 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 ABREVIACOES E SIMBOLOS | IX |
| ÍNDICE DE FIGURAS | X |
| ÍNDICE DE TABELAS | XIV |
| RESUMO | XV |
| ABSTRACT | XVI |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 CONSIDERAOES 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 ndice de refração..... | 26 |
| 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 27 |
| 2.3.1 Morfologia..... | 27 |
| 2.3.1.1 Difro 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 Explortria 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/ TiO ₂ | 80 |
| 4.1.4 Propriedades dinâmico-mecânicas | 83 |
| 5. CONCLUSÃO..... | 85 |
| REFERÊNCIAS | 87 |

LISTA DE ABREVIações E SIMBOLOS

| <i>Siglas</i> | <i>Significado</i> |
|------------------|--|
| DGEBA - | Éter diglicídico do bisfenol A |
| MDSC - | Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada |
| TGA- | Análise Termogravimétrica |
| T _g - | Transição vítrea |
| T _c - | Temperatura de cristalização |
| T _m - | Temperatura de fusão |
| T ₀ - | Temperatura inicial de aquecimento |
| φ - | Taxa média de aquecimento |
| A _T | Amplitude de modulação |
| P - | Período ($\frac{\omega}{2\pi}$) |
| ΔH - | Varição de Entalpia |
| NCP - | Nanocompósito polimérico |
| MTHPA - | Anidrido carboximetil tetraidroftálico |

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 $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra de resina pura. 46

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

Figura 22: Curvas de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - f(\alpha)$ 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 $\tan\delta$ 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 $\tan\delta$ 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 $\tan\delta$ 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/TiO₂. **76**

Figura 44: Curvas de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) - f(\alpha)$ em função de $1/T$ para amostra contendo 2% de TiO₂. **77**

Figura 45: Termogramas da resina e do nanocompósitos de resina epoxídica/TiO₂. **79**

Figura 46: Análise termogravimétrica da resina epoxídica e dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO₂. **80**

Figura 47: Imagem de MET dos nanocompósitos de resina epoxídica/TiO₂ **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 $\tan\delta$ 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 epícloridrina/bisfenol A na massa molecular média da resina epóxídica 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 decomposição da 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 inflamabilidade, 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 processamento¹.

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 formaldeído². Contudo, as propriedades da resina reticulada dependem da estrutura da resina e do agente de reticulação³ 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/inorgânica⁴⁻⁶.

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 mecânicas⁷⁻⁹ 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 resistência¹⁵, a rigidez¹⁶, a tenacidade à fratura^{17,18}, as propriedades de barreira¹⁹, estabilidade dimensional¹⁹ e a resistência ao fogo¹⁴ 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 reforço²⁰⁻²².

No caso das nanopartículas de titânia²³, propriedades ópticas como resistência à radiação ultravioleta e transparência²⁴ 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 reticulação¹.

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 reticulação²⁸. Para ser processada, uma resina termofixa não pode ter atingido elevado grau de reticulação, a fim de que possa ser fluida e moldável²⁹.

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 epoxídica².

A primeira resina epoxídica comercial foi o produto da reação de epicloridrina e bisfenol A¹, 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.

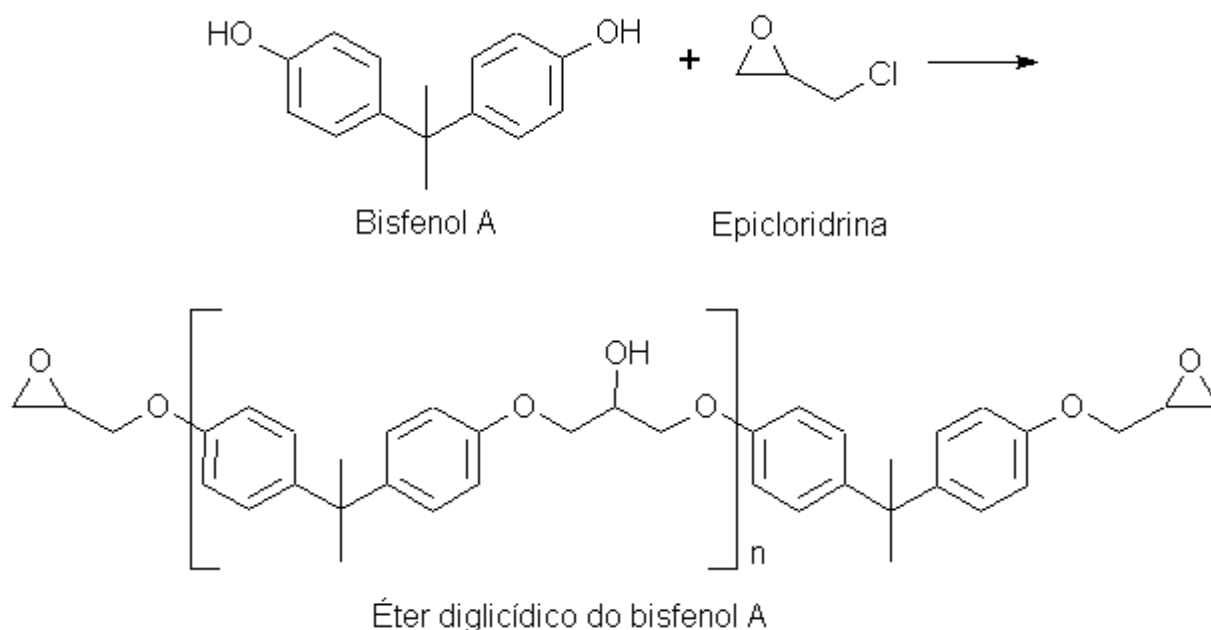


Figura 1: Reação de condensação do Bisfenol A com Epicloridrina resultando na formação de éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA).

Na Figura 1, “n” representa o número de meros da molécula. Dependendo 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 epoxídica líquida².

| <i>Epicloridrina/Bisfenol A</i> | <i>Massa Molecular (g/mol)</i> |
|--|---------------------------------------|
| 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 reticulação³⁰. 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 termofixa³¹.

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.

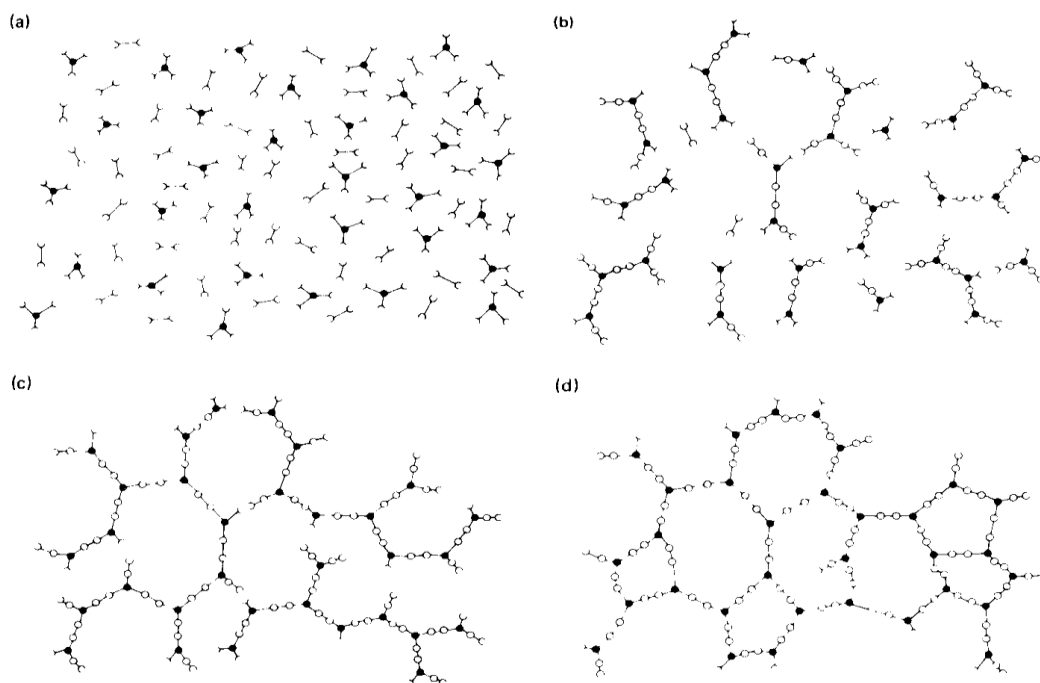


Figura 2: Representação esquemática do processo de reticulação. Começa com estágio (a) de monômeros, prossegue via crescimento linear com ramificação para o estágio (b), continuando com formação de um gel não totalmente reticulado para o estágio (c), e, finalmente, estágio (d), completamente reticulado³².

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 vitrificação³¹.

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 (T_g) 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 reação³⁵.

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 aplicações³².

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 reticulação³⁵. 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 amina³²

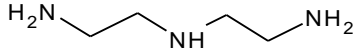
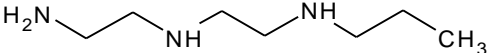
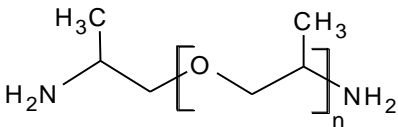
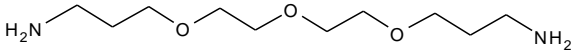
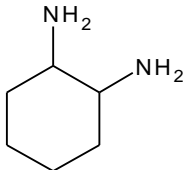
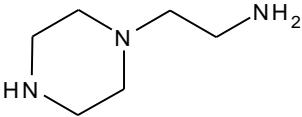
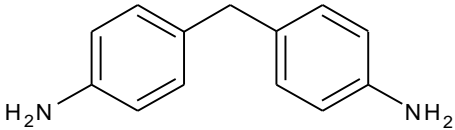
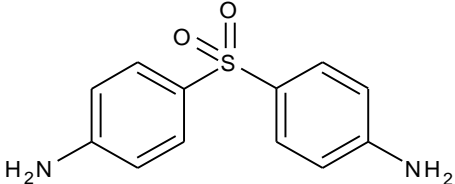
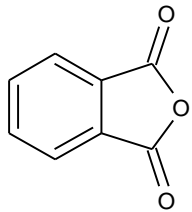
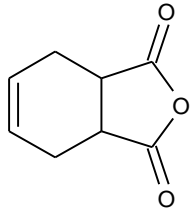
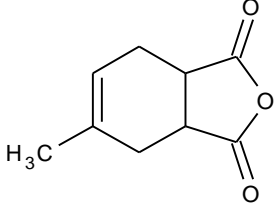
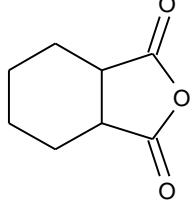
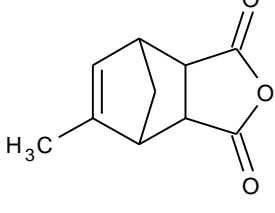
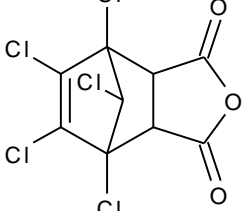
| Fórmula Estrutural | Nome | Abreviações |
|---|-------------------------------------|-------------|
| Alifática | | |
|  | Dietilenotriamina | DETA |
|  | Trietilenotetramina | TETA |
|  | Poli(oxipropileno diamina) | |
|  | Poli(glicol)amina | |
| Cicloalifática | | |
|  | 1,2-diaminociclohexano | 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 carboxílicos³²

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

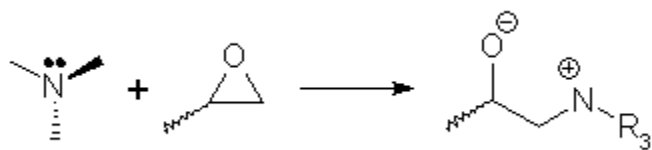
2.1.3 Mecanismo de reticulação

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, trióis, 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 terciárias³⁵.

Catalítico (uso de iniciadores):



Co-reativo (comonômero):

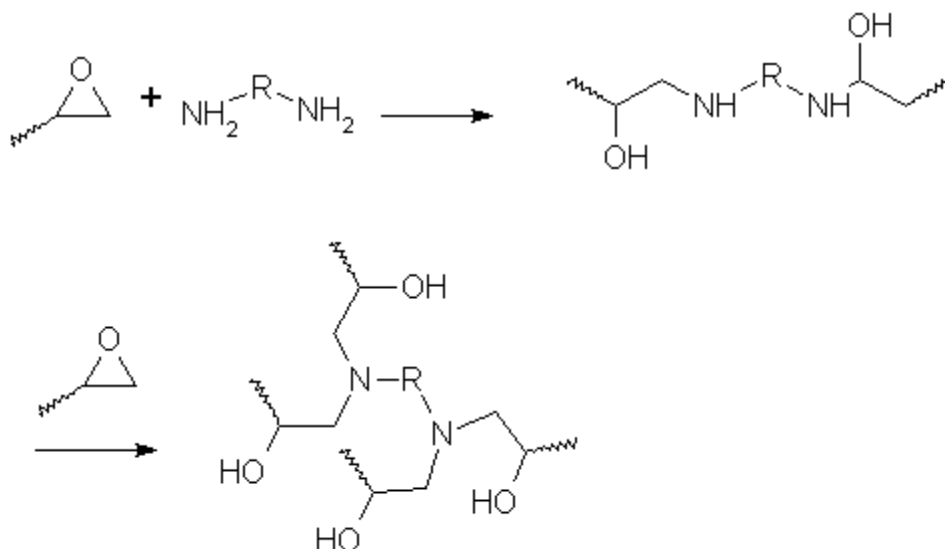


Figura 3: Agentes de reticulações: catalíticos e co-reativos³⁵.

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.

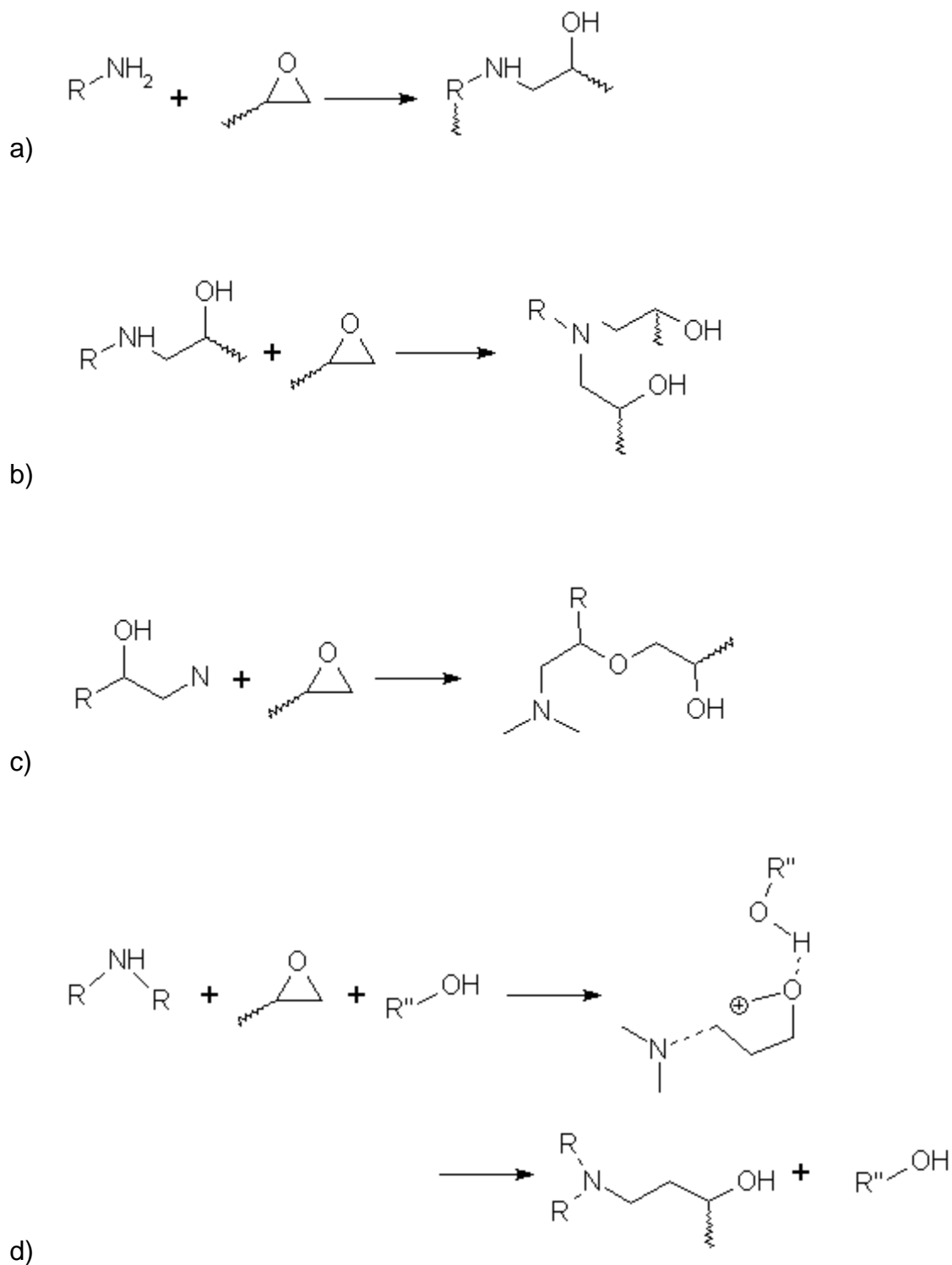


Figura 4. Reações de aminas com o anel epóxi³⁵.

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 epóxico.

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 reticulada³⁵.

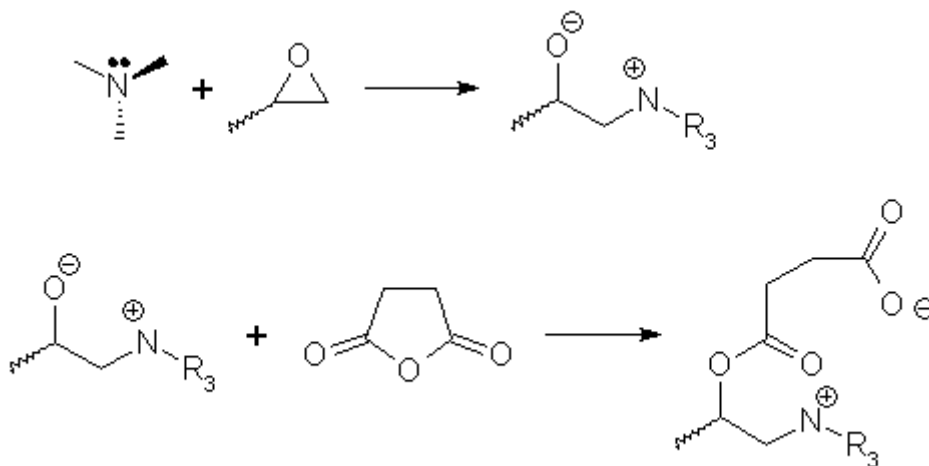


Figura 5. Mecanismo da reação de reticulação do sistema resina epóxica/anidrido/amina terciária³⁵.

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 epicloriglicina e bisfenol A³⁰ (Figura 6);

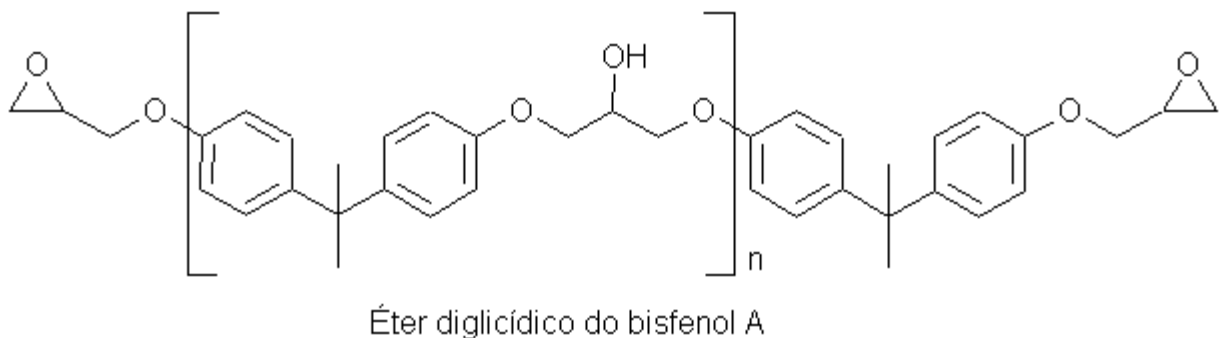


Figura 6. Resina epoxídica à base de Bisfenol A³⁵.

- ✓ 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 conseqüentemente 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 material³⁰;

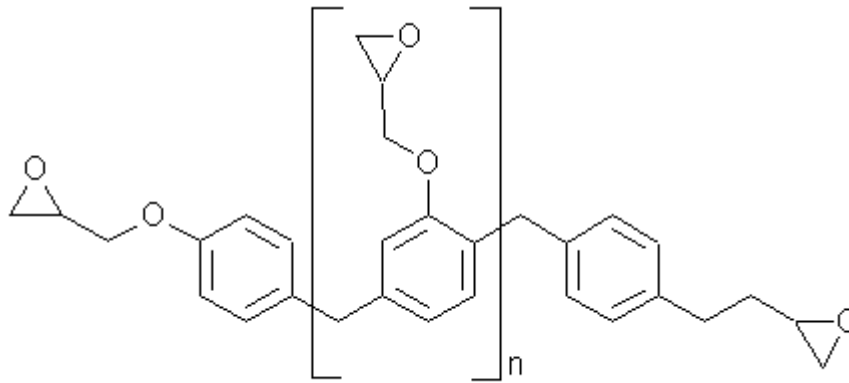


Figura 7. Resina epoxídica à base de Bisfenol F e/ou Novolac³⁰.

✓ Resinas epoxídicas bromadas

As resinas epoxídicas bromadas são resinas à base de epícloridrina, bisfenol A e tetrabromobisfenol A, sendo que as quatro moléculas adicionais de bromo neste último reagente conferem às resinas a característica de serem auto-extinguíveis³⁰ (Figura 8);

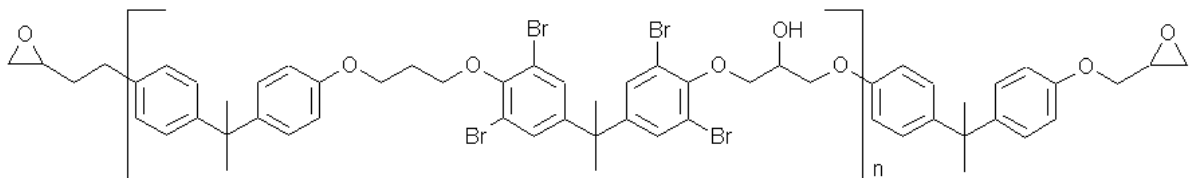


Figura 8. Resina epoxídica bromada³⁰.

✓ 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 flexibilidade³⁰ (Figura 9);

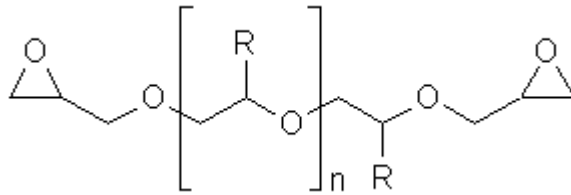


Figura 9. Resina epoxídica flexível³⁰.

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 propriedades³⁶. 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 nanômetros^{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.

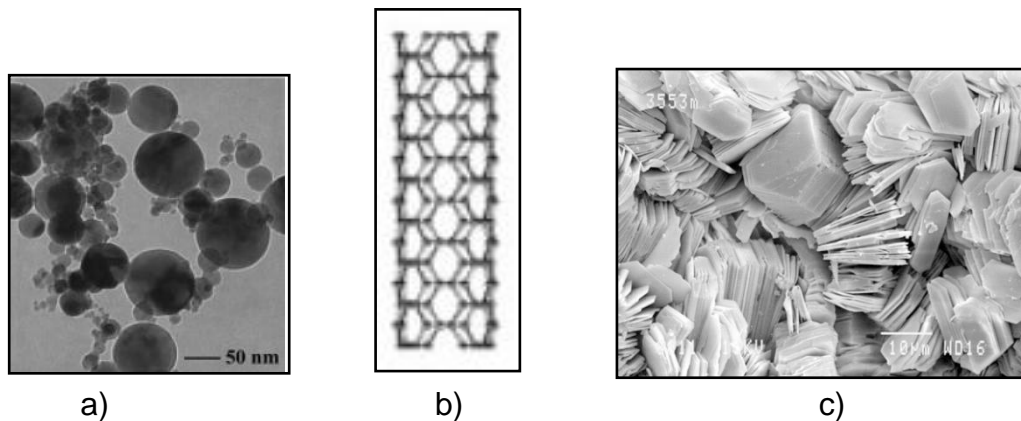


Figura 10: Exemplos de nanocargas: a) isodimensional, b) tubular e c) lamelar³⁹

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 folhas⁴⁰.

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 laterais⁴⁰.

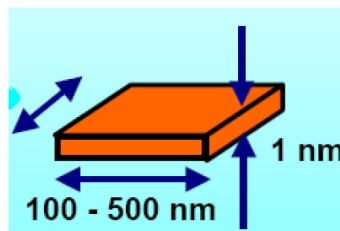


Figura 11: Razão de Aspecto da MMT⁴⁰.

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 distância 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 processamento⁴⁰.

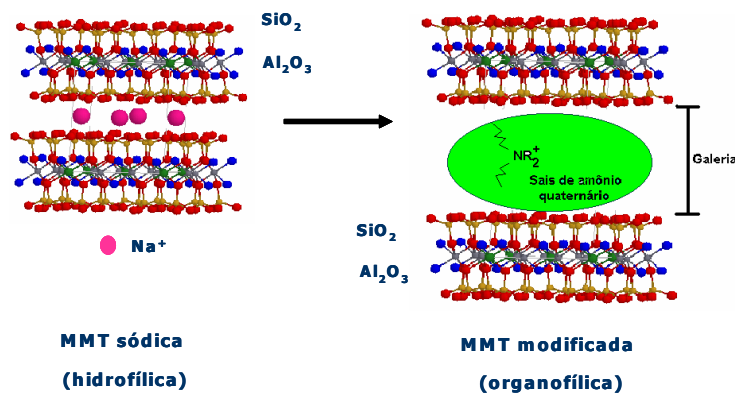


Figura 12. Estrutura molecular da montmorillonita (MMT) contendo íon sódio (Na^+) e sal de amônio quaternário⁴⁰.

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 montmorillonita 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 pintura⁴⁵ e do protetor solar⁴⁶ 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 fotocatalise⁴⁷, 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 controladas⁵⁰. As propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, dos nanocompósitos são relativas às propriedades individuais de cada componente, da morfologia e propriedades superficiais⁵⁰. A força interfacial entre a matriz polimérica e a carga desempenha um papel importante no controle da microestrutura e propriedades dos nanocompósitos⁵³. 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 aglomerados⁵⁴.

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 Giannelis⁵⁵ 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 al¹⁸. 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).

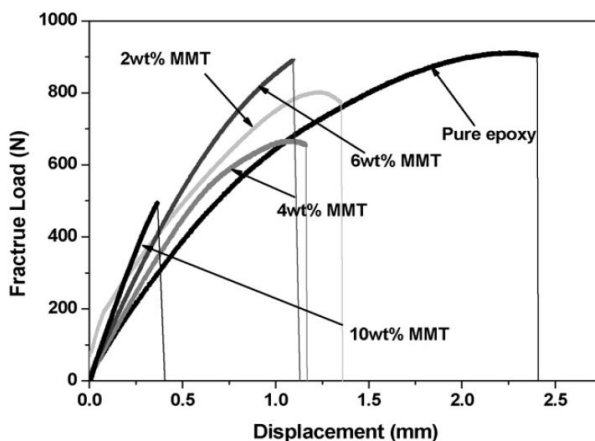


Figura 13: Curvas de tensão x deformação dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT¹⁸.

Riedl et al⁵⁶ 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 T_g .

Evora et al⁵⁷ 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 TiO₂, houve um aumento na tenacidade à fratura de 57, 42 e 41%, respectivamente, comparados ao poliéster puro. A amostra contendo 1% de nanopartículas TiO₂ apresentou o valor mais elevado de tenacidade à fratura (0.95 MPam^{1/2}).

Nakane et al⁵⁸ estudaram as propriedades de filmes de nanocompósitos de PVB/TiO₂. Com a adição de TiO₂ 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 TiO₂. Os autores concluíram que os nanocompósitos PVB/TiO₂ 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 al⁵⁹ 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 al⁶⁰ 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/m² (resina pura) para 460J/m² para os nanocompósitos de resina epoxídica contendo 13% v/v de nanosílica⁶¹.

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 difusão⁶² (Figura 14).

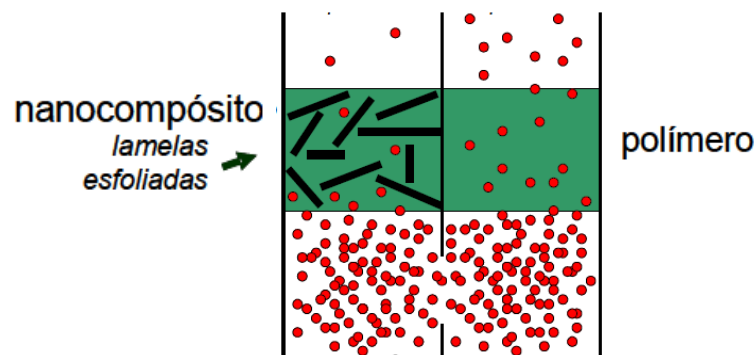


Figura 14: Representação do caminho tortuoso para a difusão de gases em nanocompósitos poliméricos.

Sun et al⁶³ 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 al⁶⁷ obtiveram nanocompósitos de MMT-modificada/resina epoxídica com um alto grau de esfoliação da argila e observaram melhoria na estabilidade térmica.

Wang et al⁵⁹ 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 melhoria de propriedades ópticas⁵¹.

Chang et al²⁴ 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 as 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 X⁷⁰.

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 $1^\circ < 2\theta < 10^\circ$ e também identificar a distribuição da argila na matriz polimérica, através da lei de Bragg:

$$d = \frac{\lambda \cdot n}{2 \cdot \text{sen } \theta} \quad (1)$$

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 argila⁷⁰.

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 T_g , 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, inflamabilidade, 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 (T_c), temperatura de fusão (T_m) e a transição vítrea (T_g).

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, conseqüentemente 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 iguais 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 colaboradores⁷¹ 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}

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

onde dH/dt = sinal do fluxo de calor, C_p = capacidade calorífica da amostra, dT/dt = taxa de aquecimento, $f(T,t)$ = fluxo de calor, que é a função do tempo em uma determinada temperatura⁸⁰⁻⁸⁴.

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

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

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 ($\frac{\omega}{2\pi}$).

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 degradação 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 oxigênio⁶⁶, pois além da restrição a saída dos gases de composição, os silicatos dificultam a difusão do oxigênio para o interior do polímero⁷⁰.

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 experimento⁷⁰.

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).

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

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).

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

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

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

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:

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

onde $\text{tan } \delta$ 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 ($\text{tan } \delta$)⁷⁰.