



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Cíntia Azevedo dos Santos Silva

Renata de Andrade Cruz

PROJETO DE FINAL DE CURSO

Orientadora:

Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Fevereiro de 2012

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Cíntia Azevedo dos Santos Silva

Renata de Andrade Cruz

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau Engenheira Química.

Aprovado por:

Cleber Couto da Costa, D.Sc.

Daniele P. S. Dalto, M.Sc.

Maria Elizabeth Ferreira Garcia, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2012

Silva, Cíntia Azevedo dos Santos. Cruz, Renata de Andrade.

Estudo da influência da adição de nanopartículas em compósitos poliméricos/Cíntia Azevedo dos Santos Silva e Renata de Andrade Cruz. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

vii, 61 p; il.

(Projeto de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012. Orientadora: Verônica Maria de Araújo Calado

1. Compósitos reforçados por fibras. 2. Fibras de PEUAMM/UHMWPE. 3. Nanopartículas. 4. Projeto de Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Verônica Maria de Araújo Calado. I. Título.

Dedicamos este trabalho a nossos pais,

Alcides e Ediléia,

André Luiz e Lucia Helena.

“No fim tudo dá certo, e se não deu certo
é porque ainda não chegou ao fim.”

Fernando Sabino

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus, por nos conceder mais uma conquista em nossas vidas.

As nossas famílias, que amamos e amaremos sempre, pelo apoio, pela base e tudo que nos permitiu chegar até aqui.

A nossa orientadora, professora Verônica Maria de Araújo Calado, pela ajuda, tempo dedicado, confiança e amizade. Por ter participado não só desse projeto, mas de grande parte de nossa vida e realizações acadêmicas.

Aos amigos de faculdade por terem tornado essa trilha mais fácil e prazerosa, estando conosco durante todos estes anos de curso e compartilhando momentos bons e ruins, dentro e fora da faculdade. Em especial: Jéssica Santos, Humberto Izidoro, Cintia Chagas, Janaina Izabel, Lorraine Vianna, Luciana Gomes, Rodrigo Andrade, Sarah de Almeida, Tiago Sales; os quais esperamos ainda tê-los por muito mais tempo.

Aos colegas de faculdade, que de alguma forma estiveram presentes em nossas vidas acadêmicas.

A todo o pessoal do LabTeR, especialmente à técnica, Rosana Gouvea Mauricio, e ao estagiário Rodolfo Souza Tavares, que nos acompanharam e ajudaram durante todo nosso trabalho.

A pesquisadora Neuman Solange de Resende, que também nos guiou e ajudou neste e em outros trabalhos, e aos técnicos e alunos do NUCAT.

Enfim, agradecemos a todos que colaboraram para a realização desse trabalho e aos que colaboraram, direta ou indiretamente, para o nosso desenvolvimento profissional e pessoal durante esses anos.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Cíntia Azevedo dos Santos Silva

Renata de Andrade Cruz

Fevereiro, 2012.

Orientadora: Prof. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Os materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras surgiram na atualidade como materiais atrativos. Devido a suas excelentes propriedades, o Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM) e suas fibras vem se destacando como os mais modernos e eficientes materiais utilizados para obtenção de compósitos, especialmente em blindagem balística. Entretanto, a interação entre tais fibras e resinas comuns são muito fracas devido à diferença entre suas energias superficiais, comprometendo a eficiência das propriedades mecânicas dos compósitos. Com objetivo de contornar esse problema, estudos vêm sendo feitos; entretanto a maioria faz modificações na fibra, reduzindo suas propriedades mecânicas. Nesse projeto, a resina é modificada pela adição de nanopartículas de modo a reduzir sua energia superficial e facilitar a molhabilidade da fibra. Nanotubos de titanato e argila organofílica foram adicionados a três tipos de resina (epoxídica e duas resinas de poliuretano baseadas em polioli poliéster), e laminados com e sem fibra foram desenvolvidos para as diferentes matrizes formuladas. As modificações feitas foram observadas por meio das seguintes metodologias: microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), tensão superficial, ângulo de contato e ensaios de *pull-out*. Os resultados de MEV indicam que a adesão e molhabilidade entre as fibras de PEUAMM e as matrizes não foi boa mesmo com a adição das nanopartículas. Para os resultados de TGA, a adição de nanotubos de titanato à resina Epóxi não causou mudanças, enquanto as nanopartículas de argila organofílica induziram um aumento da estabilidade térmica do material. Para as resinas de poliuretano, em geral, ocorreram perdas de estabilidade térmica com a adição de nanopartículas. As curvas de DSC mostram preservação das propriedades do material (temperatura de transição vítrea e calor de reação) para adição de nanotubos de titanato na resina Epóxi. A modificação da matriz epoxídica mostrou-se efetiva para os dois tipos de nanopartículas, uma vez que a força máxima de arrancamento registrada nos ensaios de *pull-out* conseguiu ser aumentada em até 64%. Já no caso das resinas de poliuretano, o resultado foi o inverso.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1. Polímeros Reforçados por Fibras	3
2.2. Fibra de Polietileno de Ultra Alta Massa Molar.....	4
2.3. Resinas Poliméricas	9
2.3.1. Epóxi.....	9
2.3.2. Poliuretano.....	11
2.4. Nanopartículas.....	14
2.4.1. Nanotubos de Titanato	15
2.4.2. Argilas Organofílicas	17
3. Materiais e Métodos.....	19
3.1. Fabricação dos nanotubos de titanato.....	19
3.2. Modificações na Matriz.....	20
3.3. Fabricação de Compósitos.....	20
3.4. Corpos de prova para os ensaios de arrancamento (<i>Pull-out</i>).....	21
3.5. Métodos Analíticos.....	22
3.5.1. Análises Térmicas.....	22
3.5.2. Tensão Superficial e Ângulo de Contato	30
3.5.3. Ensaios de Arrancamento (<i>Pull-out</i>).....	33
3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
4. Resultados e Discussão.....	37
4.1. Termogravimetria	37
4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	39
4.3. Tensão Superficial e Ângulo de contato	40
4.4. Pull-out	41
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	42
5. Conclusão.....	45
6. Referências Bibliográficas.....	46
ANEXO – Figuras das análises	51

1. Introdução

Muitas das tecnologias modernas requerem materiais com combinações não usuais de propriedades que não podem ser atendidas por ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos. Tais combinações de propriedades de materiais foram, e continuam sendo, estendidas pelo desenvolvimento de materiais compósitos (Callister Jr., 2002, 5 ed.).

Os materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras, também conhecidos por plásticos reforçados com fibras, têm emergido nas últimas décadas como materiais atrativos, principalmente no que diz respeito a materiais estruturais. Dentre as características que os tornaram materiais promissores, podemos destacar: a elevada resistência mecânica específica (tensão/densidade), a alta rigidez específica (módulo de elasticidade/densidade), o baixo peso específico, bom amortecimento ao choque, além da oportunidade de modificar as propriedades através do controle da combinação fibra/matriz e do processo de fabricação (Beardmore & al, 1980).

Vários tipos de fibras vêm sendo aplicadas como reforço desses materiais, incluindo fibras de carbono, de vidro, de aramida e de polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM). As fibras de PEUAMM apresentam uma combinação de excelentes propriedades mecânicas, físicas e químicas, o que permite que tal material seja utilizado em várias aplicações de alta performance.

Devido as suas excelentes propriedades, como resistência ao impacto e à abrasão superiores a de qualquer outro termoplástico, o PEUAMM vem se destacando como um dos mais modernos e eficientes materiais utilizados para a obtenção de compósitos a serem empregados na confecção de artefatos de blindagem balística (Nogueira & al, 2006). Mas, para que as propriedades mecânicas de tais compósitos sejam efetivas, ou seja, exista efetiva transferência de carga da matriz para o reforço, bom molhamento entre a fibra e a matriz polimérica é requerido durante o processamento.

Infelizmente, a interação entre as fibras de PEUAMM e as resinas comuns é muito fraca, já que o componente principal dessas é o polietileno — material apolar, altamente cristalino com estruturas superficiais inertes. Portanto, é muito importante

pesquisar uma maneira para aumentar a molhabilidade entre tais fibras e a matriz (Neema & al, 2006).

Teoricamente, podem ser empregadas duas abordagens para melhorar a interação superficial entre as fibras de PEUAMM e uma matriz polimérica. O método mais comumente utilizado é o tratamento superficial da fibra. A segunda abordagem é a modificação da matriz polimérica (Zhamu & al, 2006).

Em geral, se a energia superficial de um sólido é maior do que a de um líquido, boas propriedades adesivas e de molhamento podem ser obtidas. Na prática, o ângulo de contato, θ , entre a fibra e a matriz polimérica pode ser reduzido aumentando a energia superficial de um sólido por meio de tratamentos superficiais ou diminuindo a energia superficial da matriz polimérica. Zhong e colaboradores seguiram essa lógica e propuseram a modificação da matriz epóxi pela introdução de nanofibras de carbono funcionalizado (r-GNFs). Com tal modificação, a energia média de descolamento interfacial dos compósitos de PEUAMM e nanoepóxi aumentou aproximadamente 27% em relação ao epóxi puro, mostrando, portanto, uma adesão melhorada entre tais fibras e a matriz (Neema & al, 2006; Zhamu & al, 2006; Zhong & al, 2009).

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi estudar a modificação da resina epóxi e de duas resinas de poliéster-poliol pela adição de nanopartículas – nanotubos de titanato (TTNT) e argila organofílica – e as possíveis melhorias na adesão das matrizes modificadas a fibras de PEUAMM. Tais nanopartículas podem ser obtidas por métodos mais simples e mais baratos se comparados ao de nanofibras de carbono funcionalizado.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Polímeros Reforçados por Fibras

Compósitos são materiais multifásicos que possuem propriedades diferenciadas com relação a cada uma das fases de forma isolada. Suas fases devem ser quimicamente diferentes e separadas por uma distinta interface (Callister Jr., 2002, 5 ed.).

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases. Uma denominada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. A fase dispersa normalmente é a que confere resistência mecânica ao compósito e a matriz representa o meio de transferência do esforço externo aplicado para a fase dispersa.

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa está na forma de fibra (Callister Jr., 2002, 5 ed.). Compósitos desse tipo são altamente influenciados pelo tamanho das fibras, arranjo ou orientação destas entre si e pela concentração e distribuição da fibra nos mesmos.

Em geral, apenas metais e polímeros são usados como materiais de matrizes porque alguma ductilidade é desejável. Entretanto, polímeros são usados como materiais matrizes na maioria das aplicações de compósitos, devido suas propriedades e facilidade de fabricação. Os polímeros matrizes comuns incluem quase todos os polímeros comerciais termoplásticos e termorrígidos (Callister Jr., 2002, 5 ed.).

Normalmente, os compósitos são produzidos pelo método tradicional de *wet/dry layup* ou pelo processo *prepreg*, no qual um polímero termorrígido ou termoplástico é usado como matriz. Materiais compósitos também podem ser fabricados por uma técnica mais recente, chamada de moldagem líquida (*liquid molding*) ou moldagem por transferência de resina (*resin transfer molding* - RTM) (Neema & al, 2006).

O desempenho desses compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades dos materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação fibra/matriz (adesão interfacial).

A adesão entre a fibra e a matriz é um dos principais fatores que determinam as propriedades físicas de um compósito. A mesma pode ser dada por encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, atração eletrostática, forças de van der Waals ou formação de ligações químicas mais fortes (Buradowski & Rezende, 2001).

Uma forte ligação na interface fibra/matriz é importante para uma eficiente transferência da carga aplicada sobre a matriz para as fibras, o que acarreta em um aumento da resistência do material compósito.

A força de adesão existente em uma interface é dada pelo trabalho termodinâmico de adesão que está relacionado à energia de superfície da fibra e da matriz (Clint, 2001; Dilsiz & Wightman, 2000).

Geralmente, se a energia superficial de um sólido é maior do que a de um líquido pode-se obter bom molhamento e adesão. De acordo com isso, uma boa adesão pode ser conseguida aumentando a energia superficial da fibra a partir de tratamentos superficiais ou diminuindo a energia superficial do polímero (Neema & al, 2006). A técnica mais comumente utilizada para mensurar essa molhabilidade é a utilização da medida de ângulo de contato.

2.2. Fibra de Polietileno de Ultra Alta Massa Molar

Uma variedade de polímeros de ultra alta massa molar vem sendo sintetizados por mais de 40-50 anos. Mas foi nos últimos anos que estes polímeros passaram a ter, de fato, um crescimento considerável de atenção, especialmente o Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PEUAMM/UHMWPE) (Visjager, 2001).

O Polietileno de Ultra Alta Massa Molar é um polímero que possui massa molar extremamente alta. Ele é produzido, na maioria das vezes, pela polimerização em lama do monômero eteno. O processo de polimerização pode ser em batelada ou contínuo, ocorre à baixa pressão (entre a pressão atmosférica e 30 kgf/cm²) e temperatura não superior a 200°C, e utiliza um catalisador Ziegler-Natta constituído por um composto de magnésio, um composto de titânio e um co-catalisador trialkil alumínio. Essa rota

permite que sejam produzidas cadeias essencialmente lineares, muito parecidas com as do Polietileno de Alta Densidade (PEAD), mas aproximadamente 15 vezes maiores do que estas. O PEUAMM atinge valores de massa molar viscosimétrica média em torno de 3×10^6 (ASTM-D4020), possui alta massa específica (0,93-0,94g/cm³), temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre -100°C e -125°C, temperatura de fusão (T_m) de 135°C e cristalinidade em torno de 45% (Coughlan & Hug, 1986, v.6; Coutinho, Mello & Santa Maria, 2003).

A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAMM propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tenso-fissuramento, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito (Coutinho, Mello & Santa Maria, 2003).

Os processos de transformação mais utilizados são a moldagem por compressão e extrusão, sendo então fabricadas peças semi-acabadas como chapas e tarugos, que poderão ser usinadas ou fresadas. O PEUAMM também pode ser utilizado na forma de fibras de altíssima resistência, como reforço pra materiais compósitos.

O processo utilizado para produzir muitas dessas fibras comerciais é o método de fiação por *gel spinning* — técnica antiga que começou a ser utilizada comercialmente apenas a partir dos anos 80. No mesmo, o PEUAMM é dissolvido em um solvente volátil para formar uma solução diluída isotrópica que é depois fiada em uma fieira (*spinneret*) e resfriada em água gelada para formar um gel, o qual será o precursor da fibra. Após extração do solvente, essas fibras são estiradas a quente para adquirirem alto módulo de elasticidade, produzindo então uma fibra muito leve, altamente orientada e altamente cristalina (Figura 1). Outra abordagem para a produção desta fibra é a extrusão a quente seguida por estiramento em múltiplo estágio de um polietileno de massa molar muito menor; tal fibra — produzida comercialmente apenas pela Hoechst Celanese — tem apenas 50% da força e 75% do módulo das fibras produzidas por *gel spinning*, mas dispensa a utilização de um

solvente volátil e potencialmente tóxico no seu processo, diminuindo significativamente o preço global da fibra (Peters, 1998).

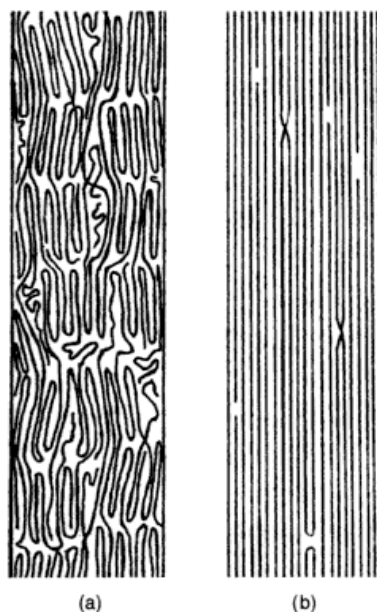


Figura 1 - Ilustração esquemática da diferença entre (a) fibras de polietileno convencionais e (b) fibras de PEUAMM. (Peters, 1998).

No final dos anos 70, Smith e Lemstra da DSM (Holanda) desenvolveram um processo com potencial para comercialização que resultava em uma fibra de cadeia estendida altamente orientada. Ao mesmo tempo, tanto Toyobo Inc., do Japão, e Allied Chemical Company, dos EUA, estavam trabalhando em uma abordagem semelhante. Entretanto, a DSM foi a primeira a patentear o processo e ambas, Toyobo e Allied, julgaram impossível contornar a patente básica apresentada pela DSM e assim, entraram em associação técnica com a DSM para produzir fibras de polietileno. Toyobo Inc. ligou-se à DSM para formar a *join-venture* Dyneema Vof e, então, produzir e comercializar a nova fibra. Nos EUA, a Allied-Signal é licenciada pela DSM/Stamicarbon para produzir e comercializar uma fibra similar (Peters, 1998).

No Brasil, o grupo Braskem desenvolveu e também vem produzindo, com seus próprios recursos tecnológicos, o PEUAMM – nome comercial UTEC® – e inaugurou no início de 2011 a planta piloto da fibra produzida a partir desse material. O projeto da Fibra UTEC® terá investimento de US\$10 milhões e a expectativa é iniciar a produção

em escala industrial em 2013 para suprir o potencial do mercado, estimado entre 1000 a 1500 toneladas/ano (Odebrecht, 2010).

Segundo a Braskem, o projeto – que conta com tecnologia 100% brasileira e pioneira no mundo – permite que o Brasil crie independência tecnológica em áreas estratégicas como o pré-sal e a Defesa Nacional, as quais podem ter transações de comercialização dificultada de acordo com os interesses do governo do país produtor.

As fibras produzidas com o PEUAMM são conhecidas como um dos materiais de mais alta performance disponíveis no mercado e têm como principais aplicações o segmento de proteção balística, segmento de cordas e cabos de alta performance, redes de pesca, luvas de proteção ao corte, tecidos reforçados de alta performance, entre outras. Esse material possui excelentes propriedades mecânicas, tais como alta força específica e alto módulo específico, e devido ao seu alto grau de orientação, estas fibras chegam a ser até 15 vezes mais fortes que o aço e cerca de 40% mais resistentes que fibras aramidadas convencionais (p/p) (UTEC - Braskem).

Tabela 1 - Comparação das propriedades físicas das principais fibras de reforço (Strong)

Fibra	Resistência à tração (10 ³ psi)	Módulo de elasticidade (10 ⁶ psi)	Alongamento (%)	Custo (\$/lb)	Valor da Força (T.Str/Cost)	Valor da Rigidez (T.Mod/Cost)	Massa Específica	Força Específica	Rigidez Específica
Fibra de Vidro ¹	500	12	4.9	1	500	12	2.6	192	4.6
Fibra de ² Carbono	600	35	1.6	12	50	3	1.8	333	19
Aramida ³	575	19	2.8	19	30	1	1.4	410	14
PEUAMM ⁴	422	16	2.9	20	21	.8	.97	435	16

¹ E-glass, ² Magnamite AS-4D, ³ Kevlar 49, ⁴ Spectra 1000

Por serem compostas por polietileno, as fibras apresentam apenas dois terços da densidade das fibras de aramida e aproximadamente metade da densidade das fibras de carbono (Tabela 1) e, como o polietileno é inerte, são estáveis à maior parte dos solventes orgânicos e a uma variedade de outras substâncias químicas. São também hidrofóbicas e, portanto, absorvem muito pouca umidade. As mesmas têm

temperatura de fusão relativamente baixa ($T_m = 147^\circ\text{C}$) e são limitadas ao uso em baixas temperaturas (100°C , em geral), mas toleraram uma curta exposição (≤ 30 min) a temperaturas próximas a T_m sem grandes perdas de propriedades (Peters, 1998). Tais fibras produzidas por *gel spinning* apresentam cristalinidade em torno de 60-85% (Mosleh, 1998).

As fibras de PEUAMM apresentam pobres propriedades compressiva e *off-axis*, isso porque os cristalitos de polietileno são ligados apenas por ligações de van der Waals muito fracas (Peters, 1998).

Estas fibras podem ser usadas com a maioria das resinas comerciais, tais como vinilésteres, epóxis e poliésteres (Strong). Entretanto, devido à baixa energia superficial e à superfície quimicamente inerte da fibra de polietileno, a interação entre as fibras de PEUAMM e as matrizes poliméricas comuns é muito fraca, gerando então efeitos negativos sobre as propriedades mecânicas de seus compósitos. Assim, para aumentar a aplicabilidade das fibras de PEUAMM nos vários segmentos de engenharia, é necessária a utilização de medidas que melhorem a molhabilidade entre essas fibras e as matrizes poliméricas, promovendo o aumento da ligação na interface.

Para solucionar o problema de molhabilidade e adesão interfacial, várias técnicas, incluindo métodos físicos e químicos de tratamento superficial, vêm sendo aplicadas nas fibras de PEUAMM (Neema & al, 2006). Dentre os tratamentos aplicados às fibras, existem: oxidação por chama, ataque químico, plasma a baixa temperatura (ar atmosférico, metano, argônio, nitrogênio), desenovelamento de cadeia, implantação de íons nitrogênio, plasma a frio, abrasão a laser, tratamentos com feixe de íons de alta potência, feixe acelerado de átomos, sulfonação e tratamentos fosforilados. A maioria dessas técnicas mostra melhorias nas propriedades interfaciais; no entanto, podem levar a perdas de propriedades e integridade estrutural das fibras.

Tais tratamentos mostram eficácia no aumento, até certo ponto, da molhabilidade e adesão na interface fibra/matriz e estão disponíveis por empresas especializadas após a compra das fibras. As próprias empresas fabricantes da fibra podem sugerir essas fontes de serviço (Peters, 1998).

As fibras de PEUAMM estão disponíveis comercialmente como fibras Spectra® pela Honeywell (formalmente AlliedSignal Inc.) e Dyneema® pela Dyneema Vof. A Mitsui fabrica ou fabricou a Techmilon®; a Tenfor, a fibra Snia®; e a Hoechst Celanese, a fibra Certran® (denominada versão de menor módulo que as fibras Spectra®) (Gacén & Gacén, 2003; Peters, 1998; Strong). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades das diferentes fibras de PEUAMM.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas axiais de algumas fibras de polietileno de alta performance (Peters, 1998)

Fibra	Referência	Tipo de fibra	Massa específica	Módulo de elasticidade, GPa (Msi)	Resistência à tração, MPa (ksi)	Alongamento à ruptura, %
Dyneema SK60	Dyneema, 1987	<i>gel spinning</i>	0.97	87 (12.7)	2620 (380)	–
Hoechst Celanese fiber	Hoechst Celanese, 1993	<i>extrusão a quente</i>	0.96	55 (8.0)	1300 (189)	4
Spectra 900	Allied, 1993	<i>gel spinning</i>	0.97	86–103 (12.5–14.9)	2080–2400 (300–350)	3.6–3.7
Spectra 1000	Allied, 1993	<i>gel spinning</i>	0.97	128–171 (18.6–24.8)	2740–3000 (397–435)	2.8–3.1

A Fibra UTEC®, produzida no Brasil, possui o preço estimado de US\$ 50/kg, enquanto o preço da fibra Dyneema é de US\$ 65-70/kg (Cordebello, 2002).

2.3. Resinas Poliméricas

2.3.1. Epóxi

As resinas epóxi são provavelmente, logo após as resinas de poliésteres, as resinas termorrígidas mais utilizadas no mundo, isso devido ao seu conjunto de propriedades físicas, mecânicas e elétricas em único material. Tais resinas são atualmente extensivamente utilizadas como adesivos e como matrizes poliméricas de compósitos reforçados por fibras (Shaw, 1994).

Dentre as inúmeras propriedades das resinas epóxi, podemos destacar: excelente adesão a vários tipos de substratos e reforços; ausência de voláteis (subprodutos) na cura, que poderiam gerar defeitos no material; baixa contração

durante a cura, o que gera baixos níveis de tensões residuais no compósito; boas propriedades mecânicas e elétricas; boa resistência química e à corrosão/degradação em vários meios; estabilidade térmica; boa resistência à absorção de umidade; alta versatilidade.

De uma forma geral, as resinas epoxídicas são monômeros ou pré-polímeros que reagem com endurecedores visando-se formar materiais termorrígidos de alta performance e são caracterizados pela presença de um éter na forma de um pequeno anel cíclico de três membros comumente chamado de grupo epóxi, 1,2-epóxido, ou oxirano (Figura 2). As resinas comerciais são compostas ou misturas de compostos contendo mais de um grupo epóxi por molécula ou a combinação de grupos epóxido com grupos hidroxila (Kersting, 2004).

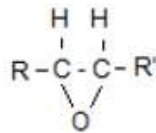


Figura 2 - Estrutura química geral do anel epóxi (Neto, 2009).

Uma grande variedade de tipos de resinas tem sido desenvolvidas, com uso potencial em várias aplicações sob uma variedade de condições. Entretanto, as resinas epóxi mais utilizadas são à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), isso devido à sua facilidade de processamento, baixa contração e boa fluidez (Figura 3) (Zacharuk & Becker, 2011). Algumas propriedades das resinas epóxi baseadas em DGEBA se encontram na Tabela 3.

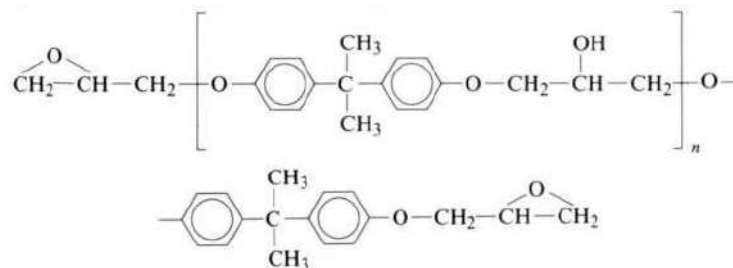


Figura 3 - Fórmula química da resina epóxi tradicional, fabricada a partir de DGEBA (Shaw, 1994).

Para compósitos reforçados por fibras, as resinas necessitam ter baixa viscosidade para maior facilidade de manuseio e fluxo. Sendo assim, a resina epóxi escolhida precisa ter “n” baixo (baixo grau de polimerização).

Tabela 3 - Algumas propriedades da resina epóxi (DGEBA) (Neto, 2009)

Propriedades da Resina Epóxi	Unidade	Valor
Resistência Mecânica (σ_R)	MPa	83
Módulo de Elasticidade (E)	GPa	2,5
Peso Específico (ρ)	kg.m ⁻³	1250
Capacidade Térmica	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	1050
Condutividade Térmica	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0,3

Geralmente tal resina é curada com poliaminas (alifáticas ou aromáticas), poliamidas, poliácidos, anidridos cíclicos ou lineares e endurecedores catalíticos (catalisadores); como agentes de cura ou endurecedores. Os endurecedores usados na mistura são os determinantes das propriedades finais, assim como do acabamento e do controle da reticulação dos produtos a base de resinas epóxi (Kersting, 2004; Neto, 2009).

2.3.2. Poliuretano

Os poliuretanos (PU) apresentam-se como uma classe bastante versátil de polímeros devido as diferentes características estruturais, o que resulta em numerosas aplicações e a interessantes propriedades deste material (Oliveira & al, 2006).

O processo de produção do poliuretano foi desenvolvido em 1937 pelo professor Otto Bayer e sua equipe. Ele é normalmente produzido pela reação de poliadição de um poliisocianato (no mínimo bifuncional) e um poliól (contendo dois ou mais grupos de hidrogênio reativos). Seu desenvolvimento comercial começou na Alemanha no final da década de 30 em espumas rígidas e adesivos, os elastômeros na década de 40 e na década de 50 houve o grande desenvolvimento comercial em espumas flexíveis, tintas e vernizes.

A reação geral de obtenção pode ser representada pela Figura 4:

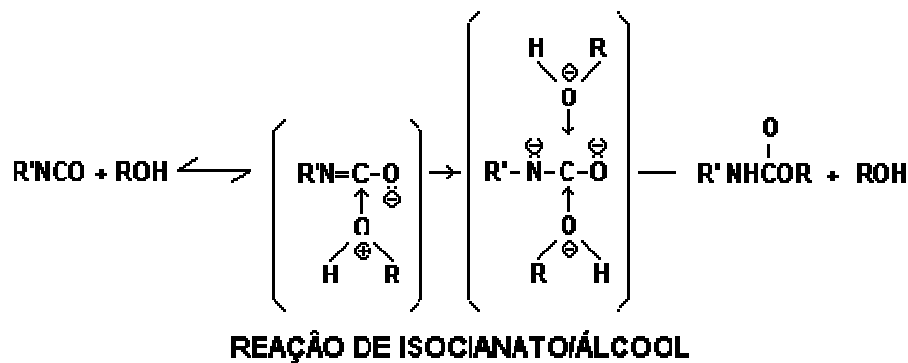


Figura 4 - Reação típica de formação do Poliuretano.

Os poliuretanos são obtidos, em geral, utilizando poliisocianatos e polióis como matérias primas, mas isto pode variar muito de acordo com a aplicação. As principais matérias primas são:

- Polióis: poliéteres, poliésteres, óleo de mamona, polibutadieno líquido hidroxilado.
- Isocianatos: tolueno diisocianato (TDI), difenilmetano diisocianato (MDI), hexametileno diisocianato (HDI), isoforona diisocianato (IPDI), 4,4 diciclohexilmetano diisocianato (HMDI), naftaleno 1,5 diisocianato (NDI), trifenilmetano 4,4,4 triisocianato (TPMTI), 1,4 fenilenodiisocianato (PDI).

Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Esta flexibilidade de escolha de reagentes permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo aos poliuretanos uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho.

A formulação de um poliuretano pode utilizar ainda outros componentes como: catalisadores, aditivos, inibidores, extensores de cadeia, formadores de ligações cruzadas, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, corantes, pigmentos e cargas sólidas e líquidas (Poliuretano).

É sabido que os poliuretanos são polímeros segmentados consistindo de segmentos flexíveis e rígidos alternados, que podem formar microdomínios separadamente devido a agregação de segmentos termodinamicamente incompatíveis. Tipicamente, os segmentos flexíveis se encontram em estado amorfo, o que governa as propriedades a baixas temperaturas e cristaliza somente a baixos níveis conteúdo de segmentos rígidos ou resfriamento prolongado, isto é, os segmentos flexíveis dão características elastoméricas ao polímero. Por outro lado, os segmentos rígidos, como ligações cruzadas termoreversíveis ou enchimentos de reforço, dotam excelentes propriedades mecânicas ao polímero. Na cadeia poliuretânica os segmentos flexíveis se devem ao polioliol, enquanto os segmentos rígidos se devem ao isocianato (Liu & al, 2011; Oliveira & al, 2006).

As propriedades mecânicas e adesivas desta resina dependem de sua natureza química, composição de polioliol, diisocianato, extensor de cadeia e das subseqüentes estruturas de microfase. Por isso, os poliuretanos são usados extensivamente em diversos campos mediante a adaptação de suas estruturas moleculares (Liu & al, 2011).

Normalmente, os polióis que dão origem às espumas flexíveis e elastômeros possuem peso molecular entre 1000 e 6000 e funcionalidade entre 1,8 e 3,0. Os polióis poliésteres foram os primeiros polióis usados no início do desenvolvimento dos poliuretanos. Eles são normalmente fabricados pela reação de policondensação de um diácido com excesso de um diol.

Os PUs baseados em poliésteres apresentam como vantagens sobre os de poliéteres certas características, como resistência estrutural à óleos, solventes e oxidação. Apresentam melhores propriedades, como: as resistências à tensão, ao rasgo, ao corte, à abrasão; adesão e estabilidade dimensional. Por outro lado, o grupo éster é mais sensível à hidrólise e a micróbios. As melhores propriedades mecânicas dos PUs a base de poliéster podem ser explicadas pela maior compatibilidade dos segmentos flexíveis polares de poliéster com os segmentos rígidos também polares, ocasionando uma separação de fases mais lenta e resultando na formação de blocos rígidos cristalinos pequenos, porém, melhor distribuídos na matriz polimérica.

Os isocianatos usados comercialmente têm ao menos dois grupos NCO por molécula que reagem com os polióis, água, extensores de cadeia e formadores de ligações cruzadas, formando os PUs.

O difenilmetano diisocianato (MDI) é o tipo de isocianato mais utilizado no mercado de PU. Sua química é mais complexa que a do TDI, permitindo um significativo grau de liberdade aos químicos no sentido de modificarem e aperfeiçoarem tipos diferentes de MDIs para atender às especificações desejadas para o PU. O MDI foi inicialmente desenvolvido para utilização nas aplicações em que a volatilidade do TDI causa problemas devido a toxicidade e consequentes problemas de higiene industrial (Vilar, 2004).

2.4. Nanopartículas

A Nanotecnologia vem sendo apresentada como uma revolução para este século em vista de suas infinitas possibilidades. Entre elas, está a aplicação tecnológica e industrial de materiais cujos constituintes apresentam tamanho na escala de nanômetros (10^{-9} m) em pelo menos uma das dimensões, ou seja, materiais nanoestruturados. Os constituintes de tais materiais são as nanopartículas.

O marco inicial da aplicação tecnológica das nanopartículas ocorreu no início do século XX com a produção das nanoesferas de negro de fumo, mas foi a partir das descobertas acadêmicas do fulereno C_{60} e dos nanotubos de carbono, que o desenvolvimento das nanopartículas tomou um novo impulso com o despertar e ávido interesses dos cientistas. Desde então, inúmeras publicações dão conta das mais variadas formas de nanopartículas, tais como nanotubos, nanocristais, nanofios, nanotiras, nanobastões, nanocintas, nanofolhas, nanofibras, nanoanéis e nanomolas (Figura 5).

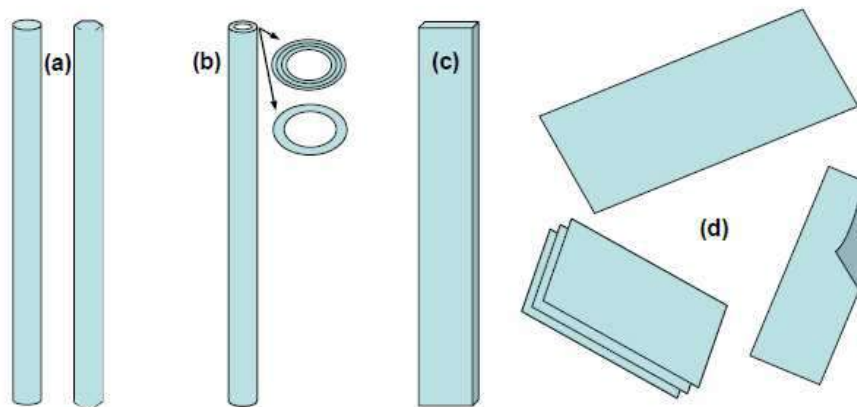


Figura 5 - Morfologia das nanopartículas: (a) nanofio/nanofibra/nanobastão; (b) nanotubo; (c) nanofita e (d) nanofolha (Junior, 2007).

Comparadas aos correspondentes sólidos maciços, as nanoestruturas apresentam uma enorme razão superfície/volume e, como consequência, uma proporção muito maior de átomos sub-coordenados (Junior, 2007).

2.4.1. Nanotubos de Titanato

O titânio — nono elemento mais abundante na Terra — tem atraído muita atenção nos últimos tempos devido às suas interessantes propriedades ópticas, elétricas, eletroquímicas e de catálise.

O TiO_2 , composto mais comum de titânio, pode ser encontrado na natureza em três fases estruturais: anatase (tetragonal), rutila (tetragonal) e brookita (ortorrômbica), que diferem no modo como as unidades octaédricas (bloco básico da estrutura do TiO_2) se arrajam.

Os titanatos podem ser derivados do TiO_2 , adicionando-se a sua estrutura átomos de outros elementos (em geral metais alcalinos). A maioria dos titanatos possui uma estrutura lamelar na qual os octaedros TiO_6 se arranjam formando camadas compactas, sendo que cátions dos metais alcalinos se acomodam entre tais camadas. Devido a sua estrutura lamelar, a troca iônica nos titanatos é bastante facilitada. Por exemplo, pode-se obter um titanato protônico do tipo $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a partir do titanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (Alves, 2009).

O interesse em nanotubos de titanato (TTNTs) cresceu bastante na última década devido ao seu alto potencial tecnológico em diversas áreas, tais como conversão de energia solar, sensor de hidrogênio, estocagem de lítio, fotocatalise, biocompatibilidade e catálise (Gómez & al, 2010).

A primeira síntese de nanotubos de óxidos de titânio foi relatada por Hoyer e colaboradores em 1996, por meio de elaborada técnica de replicação utilizando alumina nanoporosa e um molde polimérico. Já em 1998, Kasuga e colaboradores introduziram um tipo de nanotubo de titanato preparado sem o uso de moldes ou direcionadores, produzidos por meio de um método extremamente simples.

O método proposto baseia-se no tratamento hidrotérmico do dióxido de titânio em uma solução altamente alcalina (NaOH), seguido de lavagem com água e ácido diluído. Tal método gera nanotubos de titanato com morfologia bastante regular, com diâmetro de 7 a 10 nm, comprimentos de ordem de 100 nm e áreas específicas tão grandes quanto 400m²/g como resultado de suas porosidades interna e externa (Alves D. C., 2009; Gómez & al, 2010). A Figura 6 apresenta um esquema das etapas de obtenção dos nanotubos de titanato.

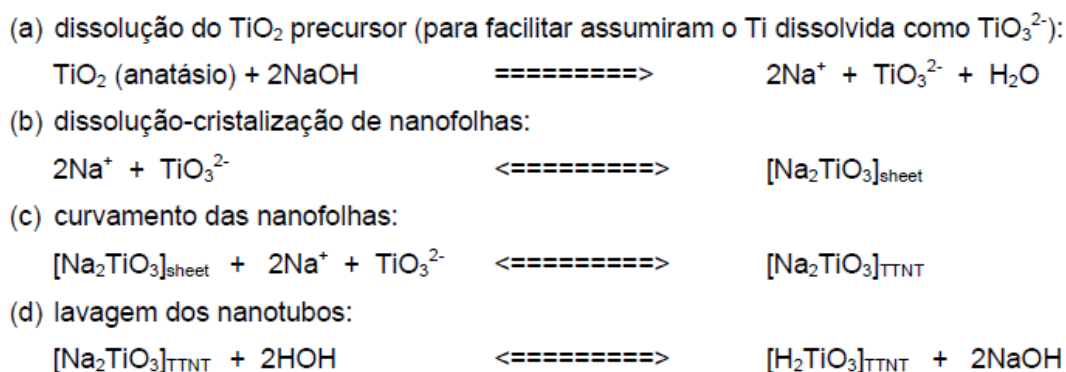


Figura 6 - Esquema do mecanismo de formação de TTNT em 4 etapas (Junior, 2007).

Apesar de todos os trabalhos já publicados, os mecanismos de formação dos nanotubos de titanato ainda não foram totalmente elucidados. Sabe-se que a combinação de alta pressão e temperatura potencializam o caráter corrosivo dos íons OH⁻ em solução, propiciando a dissolução do TiO₂ que é convertido de algum modo nas

nanoestruturas. Alguns trabalhos sugerem que inicialmente pequenas camadas em forma de folhas se desprendem dos grãos de TiO_2 e depois se enrolam formando os tubos. Já outros autores acreditam que os tubos sejam formados diretamente a partir de íons de TiO_3^+ em solução (Alves, 2009).

2.4.2. Argilas Organofílicas

Argilas são matérias-primas formadas pela alteração de silicatos componentes de rochas, constituídas por aluminossilicatos hidratados (argilominerais), com resquícios de feldspato e quartzo. Bentonita é uma rocha com argilominerais do grupo da esmectita, onde o principal argilomineral é o montmorilonita (Gonzaga & al, 2005).

As argilas organofílicas são constituídas basicamente por esmectitas que são modificadas com substâncias orgânicas que apresentam afinidade química com sua estrutura cristalina, tornando-se hidrofóbicas. Tal argila apresenta energia superficial menor, sendo compatível com líquidos orgânicos ou polímeros.

A síntese de bentonitas, esmectitas ou montmorilonitas organofílicas é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Nesta técnica é feita a modificação superficial da argila bentonítica com a substituição de cátions trocáveis presentes na distância interlamelar da argila por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa.

A modificação superficial das argilas é uma área que tem recebido bastante atenção porque permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações.

O principal foco atual de modificação de argilas vem sendo direcionado à ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de esmectitas organofílicas para aplicação em nanocompósitos poliméricos. Entre os nanomateriais utilizados na preparação de nanocompósitos, 70% do volume utilizado é de argilas organofílicas. A popularização e a eficácia comprovada de bentonitas organofílicas na preparação dos nanocompósitos poliméricos se deve ao fato das bentonitas serem de origem natural e

terem baixo custo, a elevada razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento versus largura), boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila na matriz polimérica), resistência das partículas a solventes, às temperaturas empregadas em polimerização e às temperaturas e o atrito no processo de extrusão (Silva & Ferreira, 2008).

Recentemente, misturas de polímeros e argilas esmectitas organofílicas têm apresentado vantagens em comparação aos polímeros puros, demonstrando propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade intensificadas. Essas melhorias são alcançadas com baixos teores de partículas, tipicamente na faixa de 1-10% em peso, sendo decorrentes da grande área de contato entre polímero e argila, alta razão de aspecto e boa interação interfacial (Gai & Li, 2007; Silva & Ferreira, 2008).

3. Materiais e Métodos

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Resina Epóxi (DGEBA), nome comercial EPON 828, da Exxon;
- Resina de poliuretano baseada em poliol poliéster, nome comercial Urethan CP 9221, fornecida pela Ecoblaster;
- Resina de poliuretano baseada em poliol poliéster, nome comercial Urethan TQ 8020F, fornecida pela Ecoblaster;
- Endurecedores TETA (trietileno-tetramina), Uredur CP 9221 e Uredur TQ 7030F (MDIs), utilizados para as resinas Epóxi, Urethan CP 9221 e Urethan TQ 8020F, respectivamente;
- Argila bentonítica organofílica, fornecida pela Bentonisa;
- Nanotubos de titanato, produzidos no NUCAT/UFRJ;
- Fibras de Polietileno de Ultra Alto Massa Molar (PEUAMM), fornecidas pela Braskem sob o nome comercial de UTEC.

Para avaliar a influência das nanopartículas nas propriedades dos compósitos, trabalhou-se basicamente com quatro combinações de material, dadas a seguir:

- Resina
- Resina + fibra
- Resina + nanopartículas
- Resina + fibra + nanopartículas

Nos tópicos seguintes serão descritos os tipos de modificações realizadas nas resinas, e ainda os métodos analíticos utilizados para avaliar as propriedades dos compósitos.

3.1. Fabricação dos nanotubos de titanato

Os nanotubos de titanato utilizados nesse trabalho foram obtidos por meio de tratamento hidrotérmico de TiO_2 rica em anatásio em meio aquoso alcalino (NaOH), em estufa rotativa, seguido de lavagem com água e ácido diluído (HNO_3). Tal

procedimento foi realizado no Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, com o auxílio da pesquisadora Neuman Solange de Resende e técnicos do laboratório.

3.2. Modificações na Matriz

As resinas Epóxi, Urethan CP9221 e Urethan TQ8020F, utilizadas como matrizes poliméricas dos compósitos estudados, sofreram modificações pela adição de nanotubos de titanato ou argila organofílica. As nanopartículas foram adicionadas em proporções de 1, 2 e 5% em massa com relação à massa inicial de resina.

O procedimento utilizado para o preparo das matrizes foi o seguinte:

- Pesagem em béquer da massa de resina necessária para a fabricação do corpo de prova ou para a análise da resina não curada;
- Adição da massa correspondente de nanopartículas à resina para o teor desejado;
- Para garantir uma boa dispersão, a mistura era levemente misturada com um bastão de vidro e, em seguida, colocada em um banho de ultrassom por 1h;
- Após o tempo de dispersão, no caso de fabricação de corpos de provas, os respectivos endurecedores foram adicionados e misturados à matriz modificada nas seguintes proporções mássicas (recomendadas pelo fabricante): 13% TETA, 25% Uredur CP9221 e 16% Uredur TQ7030F;
- Por fim, o sistema com endurecedor era vertido em molde e deixado curar, ou, no caso da resina sem endurecedor, levada diretamente para análise.

3.3. Fabricação de Compósitos

Laminados dos diferentes sistemas resina/fibra/nanopartícula foram confeccionados para que fosse possível realizar as posteriores análises.

Tais amostras foram produzidas a partir de moldes constituídos por placas de vidro (8cm x 8cm), mangueiras de borracha ou adesivos isolantes (para vedar o sistema) e prendedores (Figura 7). O procedimento de preparo é descrito a seguir:

- Várias camadas de fibras, previamente limpas e alinhadas, foram pesadas e colocadas no molde, sendo o mesmo fechado com prendedores; *(Etapa não realizada em caso de fabricação de placas de resina pura ou resina/nanopartícula)*
- A mistura resina (modificada ou pura) e endurecedor, preparada conforme procedimento descrito no item 3.2, foi distribuída aleatoriamente e homogeneamente no interior do molde, o qual foi deixado com a parte superior aberta a fim de permitir a saída de possíveis bolhas;
- O sistema foi deixado à temperatura ambiente durante 24h ou mais para que então ocorresse a cura da resina;
- Após a cura, os laminados foram retirados do molde, ficando com dimensões aproximadas de 7cm x 7cm x 0,3cm.

Ao final do processo, as placas contendo fibras apresentavam um teor de 6 a 8% em massa de fibras.

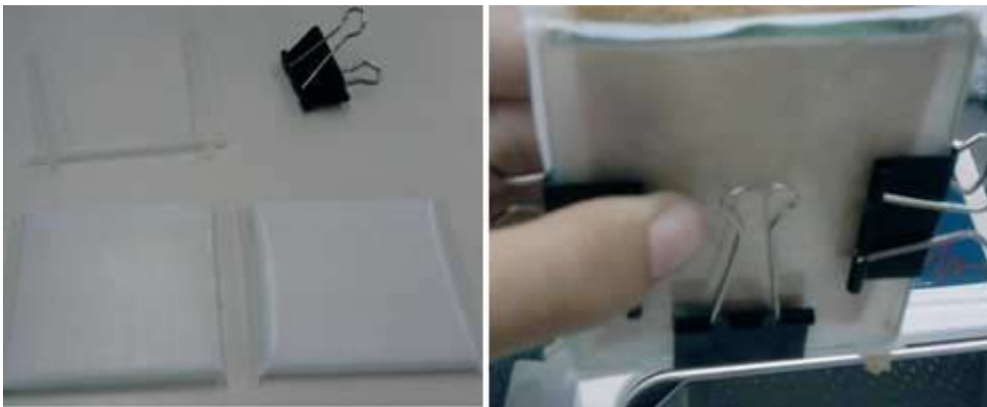


Figura 7 - Molde utilizado para a fabricação dos laminados.

3.4. Corpos de prova para os ensaios de arrancamento (*Pull-out*)

Foram feitos também corpos de prova cilíndricos específicos para ensaios de *pull-out*. Moldes cilíndricos de dimensões $D_i=20\text{mm}$ e $h=15\text{mm}$ foram preparados cortando pedaços de tubos de PVC de $\frac{1}{4}$ polegada (Figura 8). Em seguida, um filamento de fibras devidamente limpo e cortado (cerca de 5 cm) era preso ao molde, buscando-

se centralizar esse feixe. A matriz resinosa, já preparada de acordo com o procedimento do item 3.2 e adicionada de endurecedor, era então vertida no corpo de prova, e o sistema era deixado em repouso até a cura completa (algumas horas).

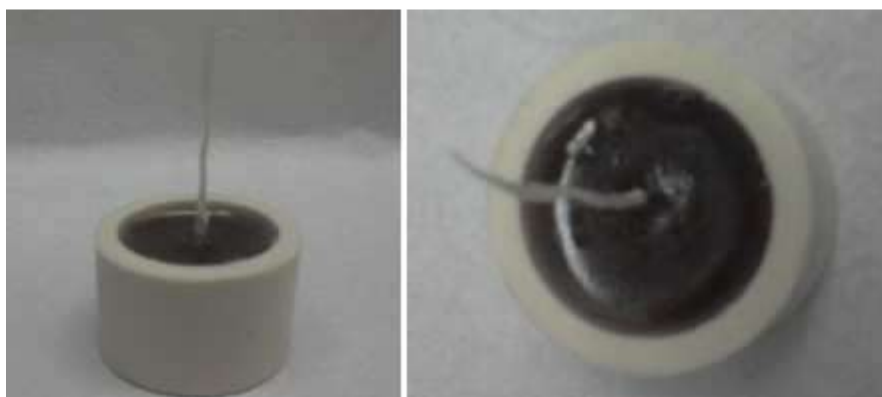


Figura 8 - Exemplo de corpo de prova produzido.

3.5. Métodos Analíticos

Diferentes técnicas analíticas foram utilizadas para verificação de alterações nas propriedades de molhabilidade e interações fibra/matriz. Além disso, foram também realizadas análises para o estudo dos efeitos causados pelo tempo e pela temperatura nas propriedades dos materiais, quando esses são expostos a processos de aquecimento e resfriamento.

Um pouco do embasamento teórico e as metodologias experimentais utilizadas serão descritas nos próximos itens.

3.5.1. Análises Térmicas

Os métodos de análise térmica medem variações de um determinado parâmetro ocorridas como uma função da temperatura, T (aquecimento ou resfriamento), ou como uma função do tempo, t , a uma temperatura constante (modo isotérmico) (Lucas, Soares, & Monteiro, 2001).

Tais análises são utilizadas para estudos de composição térmica, oxidação térmica, cinética de reação de cura e cristalização, diagrama de fases, determinação de calor específico, determinação de transição vítrea, de fusão, entre outros.

Como vantagens desses métodos analíticos estão: necessidade de pequena quantidade de amostra, variedade de resultados em um único gráfico, não exige preparo de amostra. Já suas desvantagens são: custo relativamente alto dos equipamentos e o fato de ser uma técnica destrutiva (Mothé & Azevedo, 2009).

As técnicas termoanalíticas empregadas com maior frequência na caracterização de polímeros são a termogravimetria (TG), a termogravimetria derivativa (DTG), a análise térmica diferencial (DTA), a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a análise termomecânica (TMA), a análise termodinâmico-mecânica (DTMA) e a análise termodielétrica (DETA) (Lucas, Soares, & Monteiro, 2001).

No trabalho apresentado, as técnicas de termogravimetria, termogravimetria derivativa e calorimetria diferencial de varredura foram utilizadas para a determinação das seguintes características dos compósitos elaborados: temperatura de degradação, temperatura de transição vítrea e calor de reação. Tais técnicas serão mais detalhadas a seguir.

TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros tantos materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais (Lucas, Soares, & Monteiro, 2001).

A termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura.

A análise pode ser do tipo isotérmica, semi-isotérmica ou não isotérmica. A termogravimetria não isotérmica é a mais utilizada, sendo esta a aplicada no presente

trabalho. Na mesma, a amostra é aquecida a uma variação de temperatura programada, preferencialmente em velocidade (razão) linear. A curva resultante indica a variação de massa da amostra analisada em função da temperatura utilizada na corrida.

Os resultados das curvas de variação de massa (percentual de massa) *versus* temperatura são denominados ou conhecidos como curva termólise, curva pirólise, termograma, curva de análise termogravimétrica; assim, sugerem-se curva(s) termogravimétrica(s) (Figura 9). Essas curvas apresentam informações sobre estabilidade térmica e composição da amostra original, estabilidade térmica e composição de algum composto intermediário que pode ter sido formado e ainda composição de resíduos, se houver.

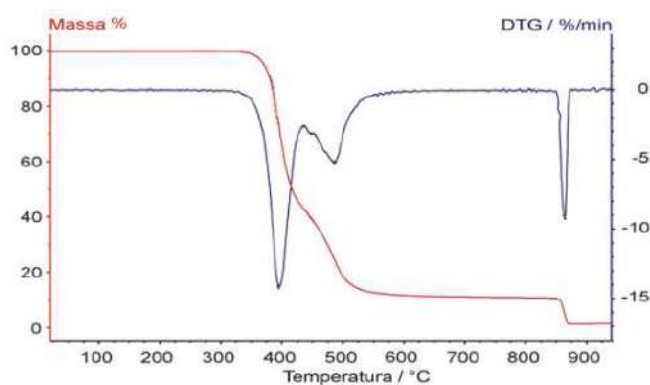


Figura 9 - Curva de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) (Wendhausen).

Tais curvas são de natureza empírica, pois vão depender principalmente da amostra (empacotamento e natureza da amostra, quantidade, tamanho de partícula) e tipo de equipamento usado (atmosfera do forno, geometria do forno e do amostrador, razão de aquecimento, registro e sensibilidade do mecanismo de registro). Daí a dificuldade de se fazerem comparações significativas entre diferentes laboratórios.

Em instrumentos acoplados a computadores, é possível se obter a derivada das curvas de termogravimetria. Portanto, a termogravimetria derivativa nada mais é que a derivada calculada a partir das curvas obtidas pela análise termogravimétrica e, dessa forma, as duas análises podem ser obtidas pela realização de um único

experimento. As curvas de DTG auxiliam a visualizar e esclarecer os passos das curvas de TGA, e são calculadas pela equação: $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$.

Isso indica que, na curva de termogravimetria derivativa, uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau de TGA, e a área dos picos é proporcional ao total de massa perdida pela amostra. O platô horizontal em uma curva de TGA corresponde ao platô horizontal na curva DTG pois $dm/dt = 0$. O máximo da curva de DTG é obtido quando a curva de TGA tem ponto de inflexão, isto é, a velocidade de variação de massa é maior.

Os principais parâmetros fornecidos pela DTG são: temperatura inicial de cada decomposição, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (máxima de pico da derivada originária do ponto de inflexão da curva TGA) e temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra, que é proporcional à área de cada pico da derivada (Mothé & Azevedo, 2009).

Procedimento Experimental

A temperatura de degradação dos sistemas e suas massas residuais foram determinadas por meio de ensaios em um analisador termogravimétrico (TGA) de baixa temperatura da Perkin-Elmer, modelo Pyris 1, localizado no Laboratório de Termoanálises e de Reologia, no LADEQ (Figura 10).



Figura 10 - TGA Perkin-Elmer, modelo Pyris 1.

As especificações do fabricante para o TGA são:

Faixa de temperatura: temperatura ambiente a 1000°C.

Taxa de varredura: 0,1°C/min a 200°C/min.

Precisão da temperatura: $\pm 2^\circ\text{C}$

Amostras de aproximadamente 10 mg dos corpos de prova foram colocadas no porta amostras do equipamento e as corridas eram realizadas com programação de temperatura de 30°C a 850°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Para manter ambiente inerte, foi utilizado gás nitrogênio nas regiões da balança e da amostra, com vazões de 40 mL/min e 20 mL/min, respectivamente.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

É uma técnica derivada da análise térmica diferencial, DTA. A calorimetria diferencial de varredura mede a diferença de energia necessária à substância e a um material de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra (Mothé & Azevedo, 2009).

A calorimetria diferencial de varredura pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade calorífica.

Esta técnica pode proporcionar informações sobre caracterização e medidas específicas, tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outras.

Os gráficos de DSC apresentam em sua abcissa a temperatura ou o tempo, e no eixo das ordenadas é indicado o fluxo de calor, como ilustrado na Figura 11. A área da curva é diretamente proporcional à variação de entalpia, descrita na equação 1, onde K é independente da temperatura.

$$\text{Área} = \Delta H_m / K \quad (1)$$

Em uma curva típica, usualmente, um pico vertical crescente (para cima) indica aumento de entalpia, correspondendo a um evento endotérmico, enquanto outra curva no sentido oposto indica um pico exotérmico (transições de primeira ordem). A mudança na linha de base significa uma mudança de fase, especialmente, a transição vítrea do material (T_g) (transições de segunda ordem).

As análises podem ser realizadas em modo isotérmico ou não isotérmico (assim como na termogravimetria), e podem existir dois tipos de equipamento de DSC: fluxo de calor e compensação de potência. No DSC tipo compensação de potência (utilizado neste trabalho), a amostra e a referência são aquecidas individualmente. O controle de temperatura é feito por meio de dois sistemas. O primeiro controla a temperatura média entre a amostra e a referência, de forma que o aquecimento ou resfriamento possa ser feito à razão controlada. O segundo garante que, se há diferença de temperatura entre a amostra e a referência, devido à absorção ou perda de calor, a potência nos aquecedores individuais é ajustada de forma a restaurar o equilíbrio.

Desta maneira, é mantida a mesma temperatura para a amostra e para a referência por meio de ajustes contínuos e automáticos da potência. Monitora-se, então, a diferença de potência, proporcional à diferença de calor transmitida para a amostra e referência. Assim, o calor envolvido em processos endotérmicos e exotérmicos é medido diretamente.

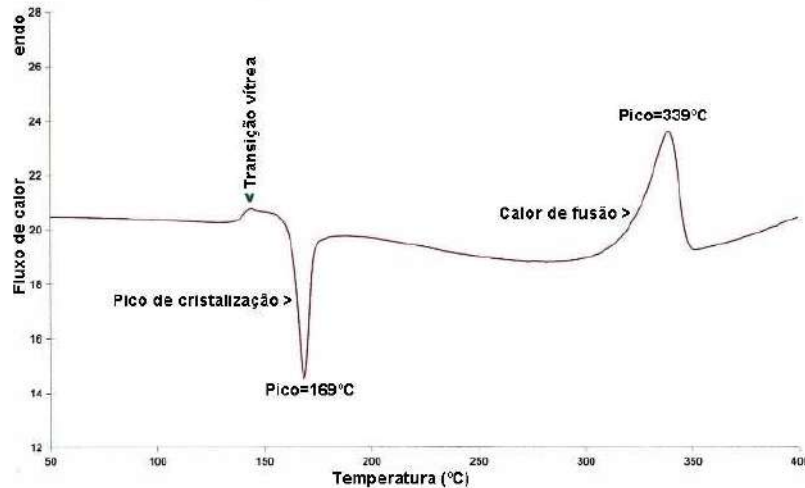


Figura 11 - Exemplo de curva de DSC; amostra de PEEK (Poliéter éter cetona) (Santana, 2009).

A calorimetria diferencial de varredura é uma das técnicas mais empregadas para medir a temperatura de transição vítrea dos diversos materiais, além de fornecer informações sobre a compatibilidade da mistura entre dois ou mais polímeros. A temperatura de transição vítrea de um polímero é a temperatura na qual as cadeias moleculares começam a adquirir energia suficiente para vencer as forças atrativas e mover-se de forma translacional e vibracional.

As vantagens da DSC são: rápido tempo de análise (usualmente 30 minutos); fácil preparo da amostra; pode ser aplicado para sólidos e líquidos; larga faixa de temperatura; medidas quantitativas. As desvantagens e limitações são: redução da sensibilidade quando a linha base está em inclinação ou curvatura; necessidade de elevar razões de aquecimento para aumentar a sensibilidade, mas reduz a resolução; algumas transições observadas são complexas e apresentam dificuldade para interpretação (Mothé & Azevedo, 2009).

Procedimento Experimental

Para determinação da temperatura de processamento e cura, da temperatura de transição vítrea e do calor de reação da resinas com e sem modificações, foram

realizadas corridas de calorimetria diferencial de varredura no modo não isotérmico. O equipamento utilizado foi um DSC da Perkin-Elmer, modelo Diamond, localizado no Laboratório de Termoanálises e Reologia (Figura 12).



Figura 12 - Calorímetro Perkin-Elmer, modelo Diamond.

As especificações do equipamento são:

Faixa de temperatura: -170°C a 730°C , com precisão de $0,01^{\circ}\text{C}$;

Taxa de aquecimento/resfriamento: $0,01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

Sensibilidade do calorímetro: $0,2 \mu\text{W}$.

Foram usados cadinhos de alumínio para as amostras de teste e de referência, fabricados pela própria Perkin-Elmer. Os ensaios foram feitos com pequenas amostras retiradas dos laminados fabricados sem fibras, em temperatura ambiente, pesando-se de 5 a 10mg em uma balança Perkin-Elmer, Modelo AD-6, com precisão de 0,001mg. Foi utilizado nitrogênio como o gás inerte durante a corrida, com vazão de 20mL/min.

A programação utilizada foi a seguinte:

- Isotherma de -20°C por 2min;
- Aquecimento de -20°C a 200°C com taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

- Isoterma de 200°C por 2min;
- Resfriamento de 200°C a -20°C com taxa de 10°C/min;
- Isoterma de -20°C por 10min;
- Aquecimento de -20°C a 200°C com taxa de 10°C/min.

3.5.2. Tensão Superficial e Ângulo de Contato

A tensão superficial surge nos líquidos como resultado do desequilíbrio entre as forças agindo sobre as moléculas da superfície em relação àquelas que se encontram no interior da solução. As moléculas de qualquer líquido localizadas na interface líquido-ar realizam um número menor de interações intermoleculares comparadas com as moléculas que se encontram no interior do líquido. A força resultante que atrai as moléculas da superfície de um líquido para o seu interior torna-se o principal obstáculo para a formação de bolhas, gotas e a nucleação de cristais em líquidos. Como estas forças de coesão tendem a diminuir a área superficial ocupada pelo líquido, observamos freqüentemente gotas adotarem a forma esférica. Pela mesma razão ocorre a formação dos meniscos, e a conseqüente diferença de pressões através de superfícies curvas ocasiona o efeito denominado capilaridade. A esta força que atua na superfície dos líquidos dá-se o nome de tensão superficial e, geralmente, quantifica-se a mesma determinando-se o trabalho necessário para aumentar a área superficial.

São diversos os métodos que podem ser empregados para a determinação da tensão superficial e estes são classificados em estáticos, dinâmicos e de desprendimento (ou separação). Dentre os métodos estáticos destacam-se o da ascensão capilar, o da placa de Wilhelmy e do anel de DuNoüy (Beringh & al, 2004).

No método da placa, também conhecido como método de Wilhelmy, o aparato de medição utilizado é uma placa de platina de geometria determinada, pendurada verticalmente (Figura 13). A superfície da placa é rugosa para melhorar sua molhabilidade. Nesta técnica, a placa é abaixada até que entre em contato com a superfície do líquido, ficando na interface do mesmo. Este contato faz com que o líquido suba na borda inferior da placa, formando um menisco, e a “puxe” levemente

para dentro dele, realizando uma força sobre ela. A “força de Wilhelmy” resulta do molhamento da placa, e é proporcional a tensão superficial do líquido (Krüss, 2001-2005; Carole Moules, 2003).

A tensão superficial de um líquido é calculado pela medida da força a partir da equação 2.

$$\sigma = \frac{P_w}{l_w \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

σ = tensão superficial

P_w = força medida (Wilhelmy)

l_w = comprimento molhado

θ = ângulo de contato entre a tangente da linha molhada e a superfície da placa

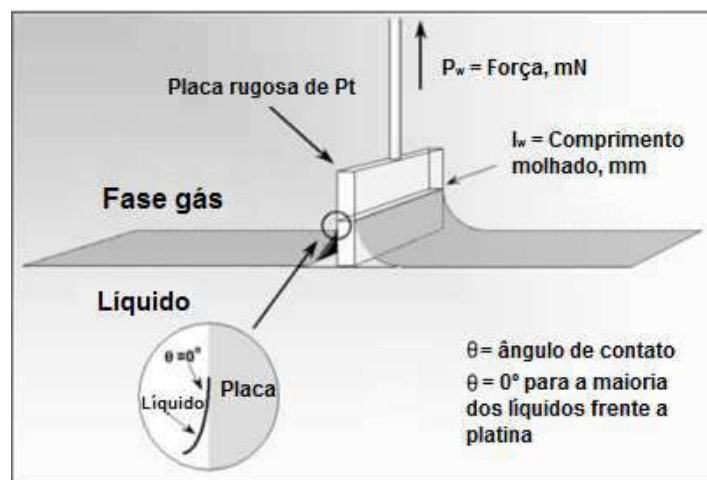


Figura 13 - Diagrama esquemático do método da placa (Krüss, 2001-2005).

Em geral, as discussões sobre a importância da tensão superficial restringem-se a sua relação com a molhabilidade. Assim, quanto menor a tensão superficial maior a facilidade para um líquido se espalhar.

A molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre um sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. O ângulo de contato representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade, o qual depende essencialmente da estrutura química da superfície e da sua rugosidade. Desta forma,

tal valor pode ser útil como medida de limpeza de superfícies ou para identificar se um tratamento químico foi executado com sucesso, caso estudado neste trabalho (site do Laboratório de filmes finos, USP).

O ângulo de contato igual a 0° é um caso extremo de máxima afinidade química entre a superfície e o líquido e, portanto, haverá espalhamento completo do líquido no sólido. O ângulo de contato igual a 180° é o outro caso extremo, onde líquido não apresenta qualquer interação com a superfície. Quando o ângulo de contato é menor que 90° podemos considerar que a superfície é molhada pelo líquido.

Há diversas maneiras de medir o ângulo de contato. No nosso caso, a determinação do ângulo de contato entre as resinas e a superfície da fibra foram obtidos a partir do princípio do método da placa. Nesse método, o líquido com tensão superficial conhecida e uma “placa” do material a ser analisado é utilizada no lugar da placa de platina. Assim, com o registro da força obtida na análise, o ângulo de contato é calculado a partir da equação do método da placa (equação 2) (Krüss, 2001-2005).

Procedimento Experimental

Para medidas de tensão superficial e ângulo de contato, utilizou-se um tensiômetro KRÜSS, modelo K100, localizado no LADEQ (Figura 14).

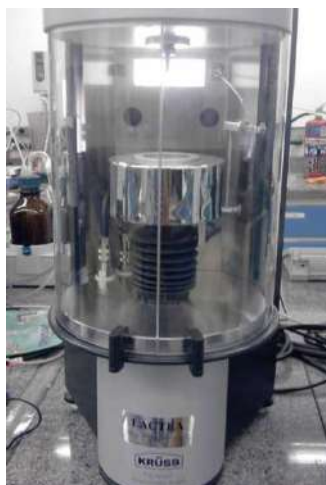


Figura 14 - Tensiômetro KRÜSS, modelo K100.

A tensão superficial foi medida através do método da placa. Primeiramente, fez-se uma calibração com água; em seguida foram feitas as medições dos valores de tensão superficial para as resina não curadas estudadas. Tomou-se ao menos 3 medições de cada, utilizando como valor final de tensão superficial a média dos valores medidos em cada análise.

Para a determinação do ângulo de contato entre as resinas e a fibra de PEUAMM, foi utilizado um pedaço de fibra limpa que foi então pendurada no suporte do equipamento. A fibra era em seguida mergulhada no recipiente contendo a resina estudada para realizar as medições.

Os seguintes parâmetros foram ajustados no equipamento para as análises:

Ciclos = 1

Velocidade de detecção = 6mm/min

Sensibilidade = 0,001g

Velocidade de medição = 3mm/min

Diferença de posição = 0,2mm

Profundidade de imersão máx. = 5mm

Profundidade de imersão mín. = 1mm

3.5.3. Ensaio de Arrancamento (*Pull-out*)

Os ensaios de arrancamento, ou *Pull-out*, foram realizados tendo em vista a determinação da resistência de aderência fibra/resina. Tais ensaios efetuam o arrancamento mecânico do feixe de fibras de dentro da matriz polimérica.

Uma curva típica de pull-out, força vs. deslocamento, é mostrada na Figura 15. Quatro regiões distintas estão identificadas com números romanos. A Região I corresponde a faixa linear elástica com rápida taxa de subida de carga. À medida que a carga aumenta para além da região linear, um grau de não-linearidade é observado e este intervalo é designado como Região II, que define o ponto inicial de

descolamento de fibra. A resposta de pico é alcançada na Região III sob condições de descolamento parcial, em que a força de pull-out atinge um valor máximo (P_{au}). A força máxima de pull-out depende do comprimento incorporado, do diâmetro da fibra e do tempo de cura, sendo a mistura constante. Na Região IV, a carga cai para um valor fixo e permanece constante depois disso. O comportamento de arrancamento na região pós-pico é regulada pela resistência ao cisalhamento de atrito da interface e continua até que a fibra é completamente descolada da interface (Silva F. d., 2010).

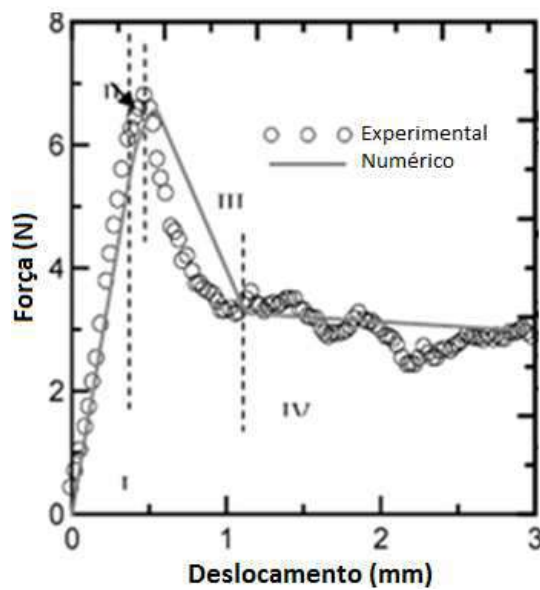


Figura 15 - Curva típica de pull-out (Silva F. d., 2010).

Procedimento Experimental

Os corpos de prova cilíndricos, preparados de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4, foram testados em um equipamento de ensaio universal Shimadzu servo-controlador, com capacidade de 350kN, localizado no Laboratório de Estruturas (LABEst) do Programa de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ (Figura 16).



Figura 16 - Equipamento de ensaio universal Shimadzu servo-controlador.

No experimento, os corpos de prova ficam fixados em uma extremidade do equipamento, enquanto o feixe de fibras se encontra preso à parte superior móvel do mesmo; a velocidade de arrancamento utilizada durante os ensaios foi de 1mm/min.

3.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O MEV se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em

particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV. Pode-se afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais (Maliska, [20??]).

Procedimento Experimental

Os laminados fabricados foram caracterizados através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se o microscópio de transmissão e varredura Jeol 2000 FX, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LABMIC), do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ (Figura 17).



Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol 2000 FX.

As amostras a serem analisadas eram cortadas manualmente, fixadas em placa metálica e, por não serem compostas de materiais condutores, foram levadas para metalização (banho de ouro). Depois de metalizadas, elas puderam então ser visualizadas no microscópio eletrônico (corte transversal), sendo utilizadas resoluções de 150 ou 200x e 500x para a obtenção de imagens.

4. Resultados e Discussão

4.1. Termogravimetria

As figuras 18-20 apresentam as curvas das análises de TGA para os laminados produzidos sem as fibras, comparando os resultados das resinas puras com os das resinas modificadas com 1% de nanotubos e 2 e 5% de argila organofílica. Na tabela 4 encontram-se as perdas mássicas (ΔY), as temperaturas de degradação e os resíduos (m_{final}) para cada amostra analisada. Os termogramas que geraram tais resultados encontram-se em anexo.

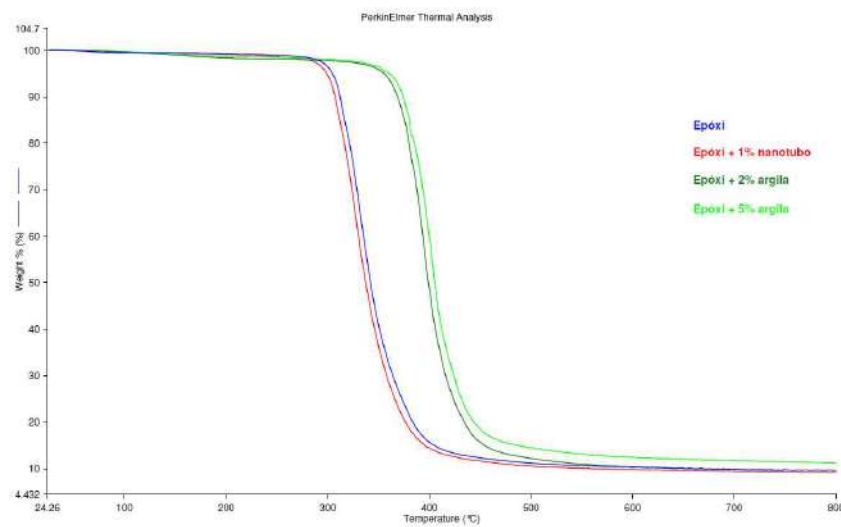


Figura 18 - Comparativo de curvas de TGA para a resina Epóxi com diferentes proporções de nanopartículas.

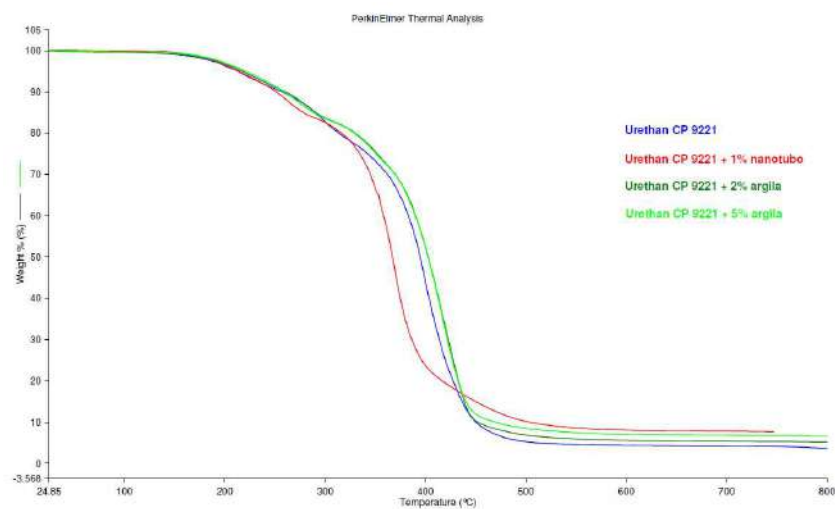


Figura 19 - Comparativo de curvas de TGA para a resina Urethan CP 9221 com diferentes proporções de nanopartículas.

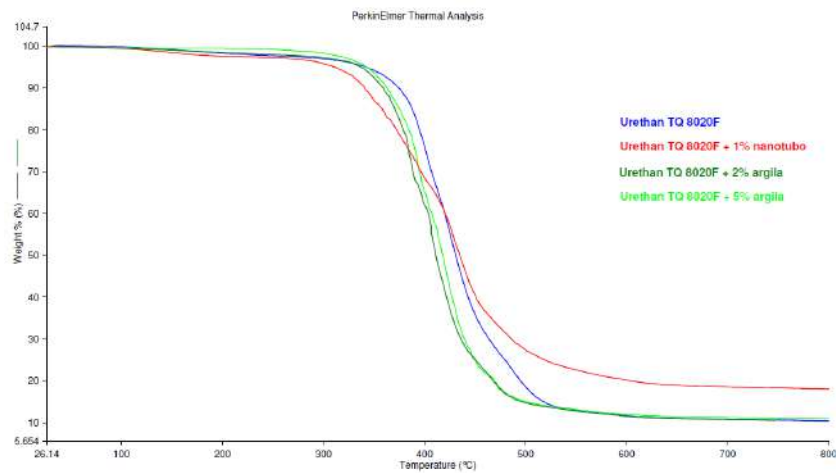


Figura 20 - Comparativo de curvas de TGA para a resina Urethan TQ 8020F com diferentes proporções de nanopartículas.

Tabela 4 – Resultados do TGA

Laminado	Resina (%)	Endurecedor (%)	Nanopartícula (%)	m _{amostra} (mg)	Delta Y (%)	T _{degradação (Onset, °C)}	m _{final} (% a 800°C)
Epóxi	100	13	0	19,952	90,362	304,17	9,648
Epóxi + 1% nanotubo	100	13	1	19,442	90,860	300,14	9,137
Epóxi + 2% argila	100	13	2	13,086	1,764 88,645	365,80	9,577*
Epóxi + 5% argila	100	13	5	10,579	1,427 87,386	366,43	11,188
Urethan CP 9221	100	25	0	16,218	21,965 74,362	229,32 370,02	3,659
Urethan CP 9221 + 1% nanotubo	100	25	1	10,014	16,344 75,962	224,15 334,92	7,695**
Urethan CP 9221 + 2% argila	100	25	2	10,962	16,925 77,851	229,92 369,52	5,205
Urethan CP 9221 + 5% argila	100	25	5	11,058	16,914 76,405	228,22 360,65	6,660
Urethan TQ 8020F	100	16	0	10,385	2,404 87,233	154,98 374,51	10,412
Urethan TQ 8020F + 1% nanotubo	100	16	1	5,863	2,409 79,516	121,66 323,91	18,044
Urethan TQ 8020F + 2% argila	100	16	2	8,177	1,944 87,467	132,14 350,33	10,585***
Urethan TQ 8020F + 5% argila	100	16	5	7,423	89,050	350,62	10,935

*a 748,19°C; **a 747,10°C; ***a 747,71°C.

Dos resultados, observa-se que não houve grandes alterações na temperatura de degradação e nem na massa residual com a adição de nanotubos de titanato na resina epóxi. Entretanto, podemos notar que, com a adição de argila, a temperatura de degradação aumentou cerca de 20%, e a porcentagem de resíduos inorgânicos aumentou levemente. Isto significa que a adição de argila causou um aumento na estabilidade do material.

Para as resinas Urethan CP 9221 e Urethan TQ 8020F, notam-se dois estágios de degradação. A adição de nanotubos de titanato provocou uma redução da temperatura de degradação em ambos os casos (2 e 11% para Urethan CP 9921, 26 e 16% para Urethan TQ 8020F). Observa-se também uma maior porcentagem de resíduos inorgânicos nas amostras com nanotubos. Para Urethan CP 9221, não existe diferença entre os sistemas com adição de argila e sem nanopartículas. Já para Urethan TQ 8020F, a adição de argila causou redução (17 e 7%, respectivamente) nas temperaturas de degradação dos dois estágios.

4.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A Figura 21 mostra a sobreposição das curvas de DSC para a resina epóxi pura e com adição de 1% de nanotubos de titanato. Na tabela 5, observam-se a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de processamento e cura (Onset) e o calor de reação calculado pelo software (ΔH) e corrigido para a massa de resina da amostra (ΔH corrig.).

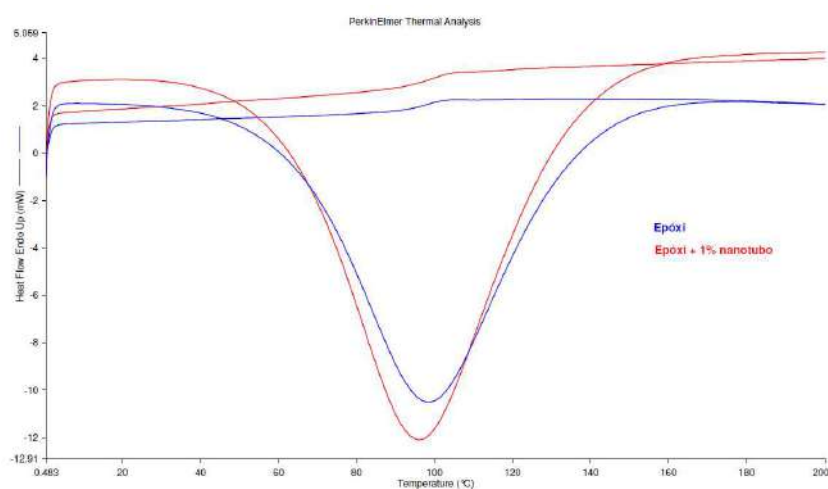


Figura 21 - Comparativo de curvas de DSC para a resina Epóxi.

Tabela 5 – Resultados do DSC

Laminado	Resina (%)	Endurecedor (%)	Nanopartícula (%)	m _{amostra} (mg)	T _g (°C)	Onset (°C)	ΔH (J/g)	ΔH corrig. (J/g)
Epóxi	100	13	0	8,484	97,69	62,87	-423,428	-478,471
Epóxi + 1% nanotubo	100	13	1	10,360	99,00	62,01	-427,725	-487,608

Os resultados indicam que a adição de 1% de nanotubos não alterou o calor de reação de cura da resina epóxi e nem sua T_g.

As curvas de DSC das outras amostras (epóxi com argila organofílica a 2 e 5% e todas as de resinas de poliuretano) apresentaram comportamento muito diferente do esperado. Acredita-se que tal fato possa estar relacionado a problemas no equipamento na época das análises.

4.3. Tensão Superficial e Ângulo de contato

Na tabela 6, observa-se os resultados dos ensaios de tensão superficial e ângulo de contato realizados com as resinas não curadas.

Tabela 6 - Resultado do Tensiômetro para três sistemas

Amostra	Tensão superficial ± DP* (mN/m)	Ângulo de contato ± DP* (fibra/resina)°
Epóxi	45,79 ± 0,85	(81,86 ± 6,50)°
Urethan CP 9221	35,30 ± 0,47	(74,96 ± 6,62)°
Urethan TQ 8020F	35,17 ± 1,86	(95,29 ± 8,27)°

*DP = desvio-padrão

Não foi possível realizar as análises de tensão superficial com as resinas modificadas. Assim, pode-se dizer apenas que, para essa caracterização, a resina Urethan CP9221 representa o melhor sistema uma vez que apresenta o menor ângulo de contato.

4.4. Pull-out

As tabelas 7-9 mostram o resultado da força máxima de arrancamento da fibra de PEUAMM nas resinas com e sem modificação. Tais valores foram obtidos por meio das curvas do teste de *Pull-out* (em anexo) e representam a média da força máxima realizada para deslocar as fibras das matrizes em cada corpo de prova.

Tabela 7 - Comparação do teste de pull-out para a matriz epóxi

Amostra	Número de réplicas	Força máx. de pull-out \pm DP (N)
Epóxi	3	64,23 \pm 8,00
Epóxi + 1% nanotubo*	3	105,56 \pm 5,57
Epóxi + 5% argila	2	70,33 \pm 0,85

*Uma das curvas foi descartada.

Tabela 8 - Comparação do teste de pull-out para a matriz Urethan CP9221

Amostra	Número de réplicas	Força máx. de pull-out \pm DP (N)
Urethan CP9221*	3	34,22 \pm 3,62
Urethan CP9221 + 1% nanotubo	3	1,46 \pm 0,33
Urethan CP9221 + 5% argila	3	-

*Uma das curvas foi descartada.

Tabela 9 - Comparação do teste de pull-out para a matriz Urethan TQ8020F

Amostra	Número de réplicas	Força máx. de pull-out \pm DP (N)
Urethan TQ8020F	3	35,84 \pm 2,30
Urethan TQ8020F + 1% nanotubo	3	4,20 \pm 0,15
Urethan TQ8020F + 5% argila	3	-

Apesar dos corpos de prova das amostras Urethan CP9221 e Urethan TQ8020F com argila terem sido preparados, não foi possível obter um valor para a força máxima de pull-out. Ao adicionar o endurecedor à mistura modificada, ocorreu uma formação

excessiva de bolhas, comprometendo a interação entre a fibra e a resina. Assim, o feixe de fibras se descolava da matriz mesmo exercendo uma leve força manualmente.

Da tabela 7, é possível dizer que a adição de nanotubos de titanato aumentou a força média de pull-out em aproximadamente 64% em relação à resina epóxi pura. Já a adição de argila aumentou a força média de pull-out em aproximadamente 9%.

A partir das tabelas 8 e 9, observa-se que a força média de pull-out reduziu drasticamente com a adição de nanopartículas nas resinas Urethan. Tal fato pode ser atribuído à grande formação de bolhas observada nessas resinas quando os corpos de prova foram preparados.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os compósitos manufacturados das resinas Urethan foram analisados no microscópio eletrônico de varredura. Já as amostras dos compósitos preparados com a matriz epóxi, por serem termorrígidas, apresentaram grande dificuldade para serem cortadas e visualizadas.

As figuras 22-27 apresentam as imagens obtidas através de tais análises.

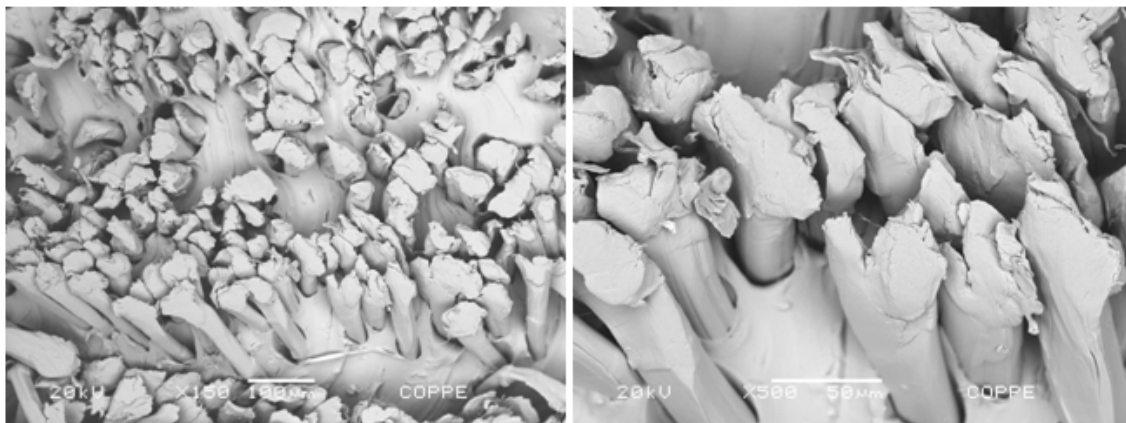


Figura 22 - MEV do laminado de Urethan CP 9221 + fibras, nos aumentos de 150x e 500x.

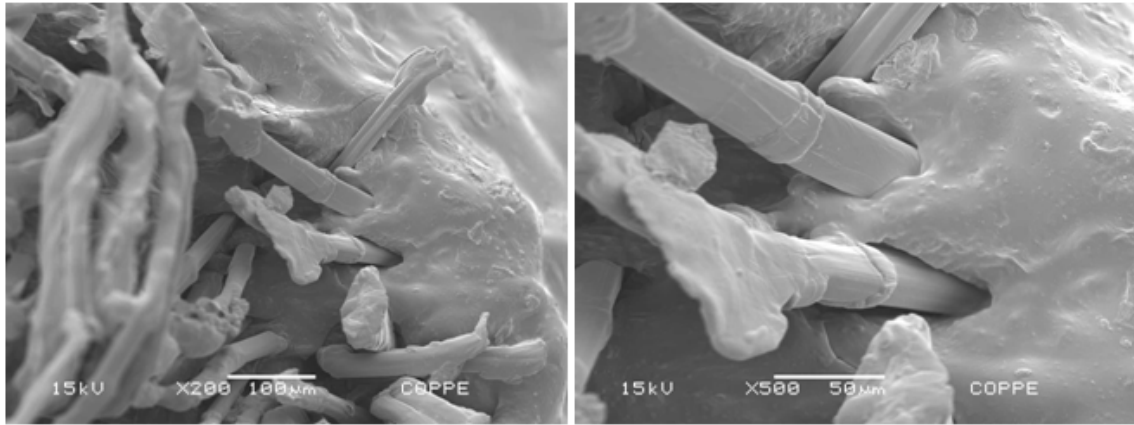


Figura 23 - MEV do laminado de Urethan CP 9221 + 1% nanotubo + fibras, nos aumentos de 200x e 500x.



Figura 24 - MEV do laminado de Urethan CP 9221 + 5% argila + fibras, nos aumentos de 150x e 500x.

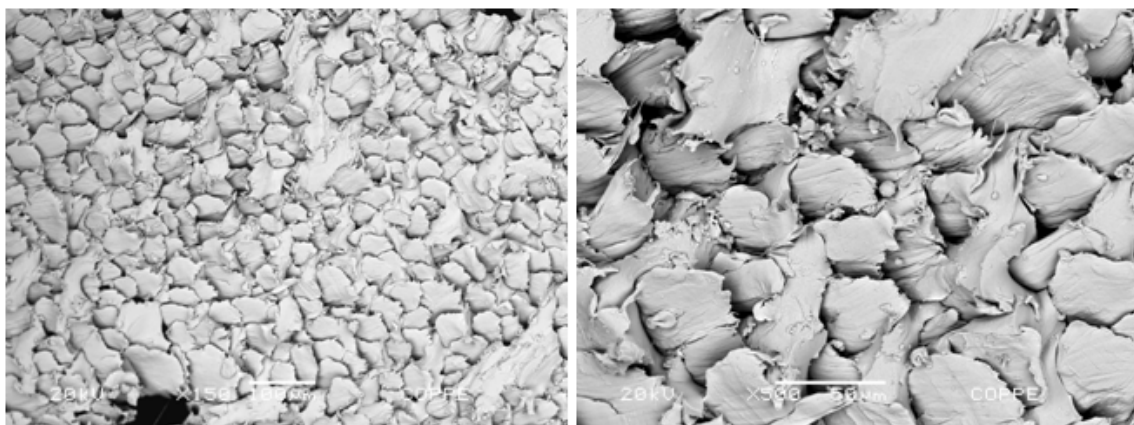


Figura 25 - MEV do laminado de Urethan TQ 8220F e fibras, nos aumentos de 150x e 500x.

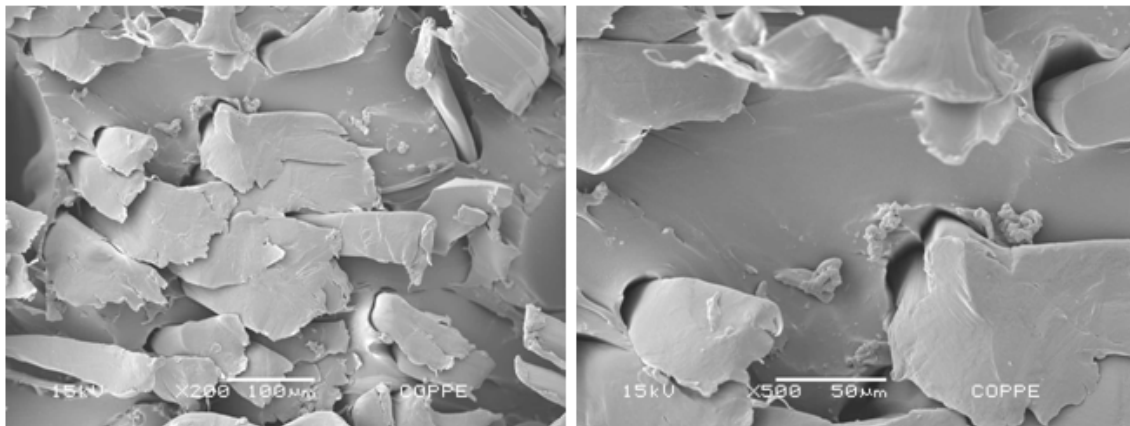


Figura 26 - MEV do laminado de Urethan TQ 8020F + 1% nanotubo + fibras, nos aumentos de 200x e 500x.

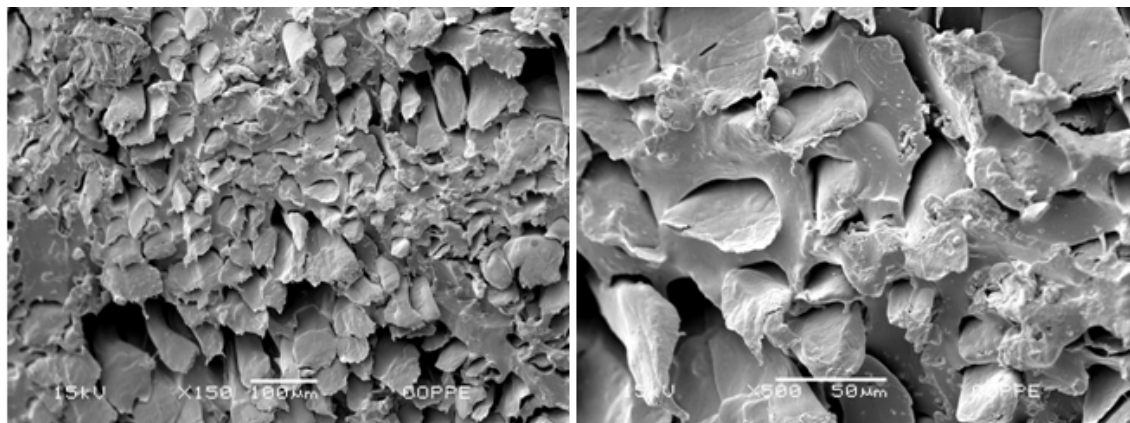


Figura 27 - MEV do laminado de Urethan TQ 8020F + 5% argila + fibras, nos aumentos de 150x e 500x.

Os resultados das microscopias apresentadas mostram que não existe interação visível entre as fibras e as matrizes descritas. Os espaços vazios ao redor das fibras confirmam tal fato, indicando então que a adição de nanopartículas nessas condições não teria aumentado a molhabilidade das fibras de PEUAMM nas matrizes Urethan.

5. Conclusão

Este trabalho teve como objetivo aumentar a molhabilidade e a adesão entre as matrizes e a fibra de PEUAMM, promovendo melhorias na interação das mesmas para a produção de compósitos efetivos.

A modificação realizada na resina Epóxi pela adição de nanotubos de titanato foi efetiva. Os resultados dos ensaios de *pull-out* mostraram uma grande melhoria na adesão, enquanto os ensaios de TGA e DSC indicam que tal adição não afetou negativamente as propriedades da matriz, e conseqüentemente as qualidades do compósito foram mantidas. Infelizmente, devido a empecilhos, não foi possível observar tal adesão através de ensaios de microscopia e nem constatar a redução do ângulo de contato. Para a adição de argila, a adesão não conseguiu ser melhorada significativamente; apenas se conseguiu aumentar a estabilidade térmica do compósito.

No caso das resinas Urethan, muitos problemas podem ter sido causados devido a grande formação de bolhas durante a cura, uma vez que não foi encontrado a tempo um método eficaz de remoção das mesmas. A adição de nanopartículas nas resinas agravava tal fato. Em geral, a adição tanto de nanotubos de titanato quanto de argila organofílica não trouxe melhorias na adesão entre os materiais, como foi mostrado nos ensaios de *pull-out* e através da microscopia. Além disso, o TGA mostra uma perda de estabilidade do material ao se agregar nanopartículas no compósito, o que pode ser significativo ou não, dependendo da aplicação. Entretanto, a resina Urethan CP 9921 indicou uma propensão maior a “molhar” a fibra, uma vez que seus valores de tensão superficial e ângulo de contato foram os menores.

A utilização de um misturador a vácuo durante o preparo das resinas para a confecção dos laminados poderia reduzir o entrave da geração de bolhas.

6. Referências Bibliográficas

Alves, A. L., Nascimento, L. F., & Suarez, J. C. (v. 14, n.2 de 2004). Comportamento balístico de compósito de Polietileno de Altíssimo Peso Molecular: efeito da radiação gama. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* , pp. 105-111.

Alves, D. C. (março de 2009). Nanotubos de Titanatos aplicados como sensores de gás. *Dissertação de Mestrado* . Minas Gerais, Brasil: Universidade Federal de Minas Gerais.

Beardmore, & al. (208, 4446 de 1980). Fiber-reinforced composites: engineered structural materials. *Science* , pp. 832-840.

Beringh, J. L., & al. (vol. 27, n 3 de Maio/Junho de 2004). Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. *Química Nova* .

Buradowski, L., & Rezende, M. C. (v.11 de 2001). Modificação da rugosidade de fibras de carbono por método químico para aplicação em compósitos poliméricos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* , pp. 51-57.

Callister Jr., W. D. (2002, 5 ed.). *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. Rio de Janeiro: LTC.

Carole Moules, C. L. (04 de 2003). CDCA-100 Dynamic Contact Angle Tensiometer - Static and Dynamic Surface Tension of Coatings.

Clint, J. H. (v.6 de 2001). Adhesion and components of solid surface energies. *Colloid & Interface Science* , pp. 28-33.

Cordebello, F. S. (vol. 12, n 4 de Outubro/Dezembro de 2002). Polímeros do futuro - tendências e oportunidades. *Polímeros* .

Coughlan, J. J., & Hug, D. P. (1986, v.6). Ultra High Molecular Weight Polyethylene. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (pp. 490-494). New York: John Wiley & Sons.

Coutinho, F. M., Mello, I. L., & Santa Maria, L. C. (2003). Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, 1-13.

Dilsiz, N., & Wightman, J. P. (v.164 de 2000). Effect of acid-base properties of unsized and sized carbon fibers on fiber/epoxy matrix adhesion. *Colloids and Surfaces*, pp. 325-336.

Gacén, J., & Gacén, I. (nº 71 de junho de 2003). Fibras de alta tecnologia. *Química Têxtil*, p. 17.

Gai, J., & Li, H. (vol. 105 de 2007). Influence of organophilic montmorillonite and polypropylene on the rheological behaviors and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 1200-1209.

Gómez, C. E., & al. (495 de 2010). Pt nanoparticles on titania nanotubes prepared by vapor-phase impregnation-decomposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 458-461.

Gonzaga, A. C., & al. (2005). Preparação de argila organofílica para uso como carga nanométrica. *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. Campinas, São Paulo, Brasil.

Junior, E. M. (agosto de 2007). Estudo de titanatos nanoestruturados obtidos por tratamento hidrotérmico de óxido de titânio em meio alcalino. *Tese de Doutorado*. Natal, RN, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Júnior, W. F., & al. (v.1, 1 de 2006). Comportamento sob impacto balístico de um sistema compósito para blindagem. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, pp. 12-18.

Kersting, D. d. (2004). Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de Materiais Compósitos pelo Processo de Pultrusão. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Escola de Engenharia.

Krüss. (2001-2005). Tensiometer K100 - Instruction Manual v02-05. Hamburg.

Laboratório de filmes finos - USP. Fonte: <http://fap.if.usp.br/~lff/ca.html>.

Liu, X., & al. (v. 22 de 2011). Preparation and properties of waterborne polyurethanes with natural dimer fatty acids based polyester polyol as soft segment. *Progress in Organic Coatings* , pp. 612-620.

Lucas, E. F., Soares, B. G., & Monteiro, E. (2001). *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers.

Maliska, A. M. ([20??]). *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Acesso em 11 de 2011, disponível em http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf.

Mosleh, M. (1998). An UHMWPE Homocomposite for Joint Prostheses. In: J. J. Jacobs, & T. L. Craig, *Alternative Bearing Surfaces in Total Joint Replacement* (pp. 256-264). American Society for Testing and Materials.

Mothé, C. G., & Azevedo, A. D. (2009). *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: Artliber.

Neema, S., & al. (v. 299 de 2006). Wettability of nano-epoxies to UHMWPE fiber. *Journal of Colloid and Interface Science* , pp. 332-341.

Neto, C. J. (2009). *Termografia Aplicada a Detecção e Dimensionamento de Descontinuidades em Tubulações de Material Compósito*. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Nogueira, C. L., & al. (15 a 19 de novembro de 2006). Propriedades térmicas de fibras de polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE) para fabricação de compósitos resistentes ao impacto balístico. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* . Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

Odebrecht. (13 de dezembro de 2010). Acesso em 21 de novembro de 2011, disponível em *Odebrecht*: <http://www.odebrecht.com/sala-imprensa/noticias/noticia-detalhes-191>.

Oliveira, V. M., & al. (novembro de 2006). Síntese de resinas PU utilizando diferentes polióis. *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

Peters, S. T. (1998). *Handbook of Composites*. London: Chapman & Hall.

Poliuretano. Acesso em dezembro de 2011, disponível em <http://www.hobbys.com.br/centraldeveleiros/resinas.htm>.

Salehi-Khojin, A., Stone, J. J., & Zhong, W.-H. (41 de 2007). Using functionalized graphitic nanofibers: improvement of interfacial adhesion between UHMWPE fiber and epoxy matrix. *Journal of Composite Materials*, p. 1163.

Santana, R. C. (2009). Fonte: Análise instrumental aplicada a polímeros: http://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/analise_instrumental/aula2p.html.

Shaw, S. J. (1994). Rubber Toughened Engineering Plastics. In: A. A. Collyer, *Rubber Modified Epoxy Resins* (pp. 165-207). London: Chapman & Hall.

Silva, A. R., & Ferreira, H. C. (v.3.3 de 2008). Esmeclíticas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, pp. 1-11.

Silva, F. d. (vol. 15, n 2 de 2010). A multi-scale investigation of the mechanical behavior of durable sisal fiber cement composites. *Matéria (Rio de Janeiro)*.

Strong, A. B. *Polymeric reinforcing fibers - Kevlar, Spectra, and others*. Acesso em 11 de 2011, disponível em <http://strong.groups.et.byu.net/pages/articles/articles/fibers.pdf>.

UTEC - Braskem. Acesso em junho de 2011, disponível em Braskem: www.utec.com.br.

Vilar, W. (dezembro de 2004). *Química e Tecnologia do Poliuretanos*. Fonte: <http://www.poliuretanos.com.br/>.

Visjager, J. F. (2001). Ultra-High Molecular Weight Polymers Processing and Properties of Polyethylene and Poly(tetrafluorethylene). Engineering Eindhoven University of Technology.

Wendhausen, P. A. *Análises Térmicas*. Acesso em agosto de 2011, disponível em <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>.

Zacharuk, M., & Becker, D. (v.21, nº1 de 2011). Estudo da Reação entre Polietileno Glicol e Resina Epoxídica na Presença de N,N-dimetilbenzilamina. *Polímeros* , pp. 73-77.

Zhamu, A., & al. (66 de 2006). Experimental study on adhesion property of UHMWPE fiber/nano-epoxy by fiber bundle pull-out test. *Compositess Science and Technology* , pp. 2736-2742.

Zhong, W., & al. (69 de 2009). Cosmic radiation shielding tests for UHMWPE fiber/nano-epoxy composites. *Composites Science and Technology* , pp. 2093-2097.

ANEXO - Figuras das análises

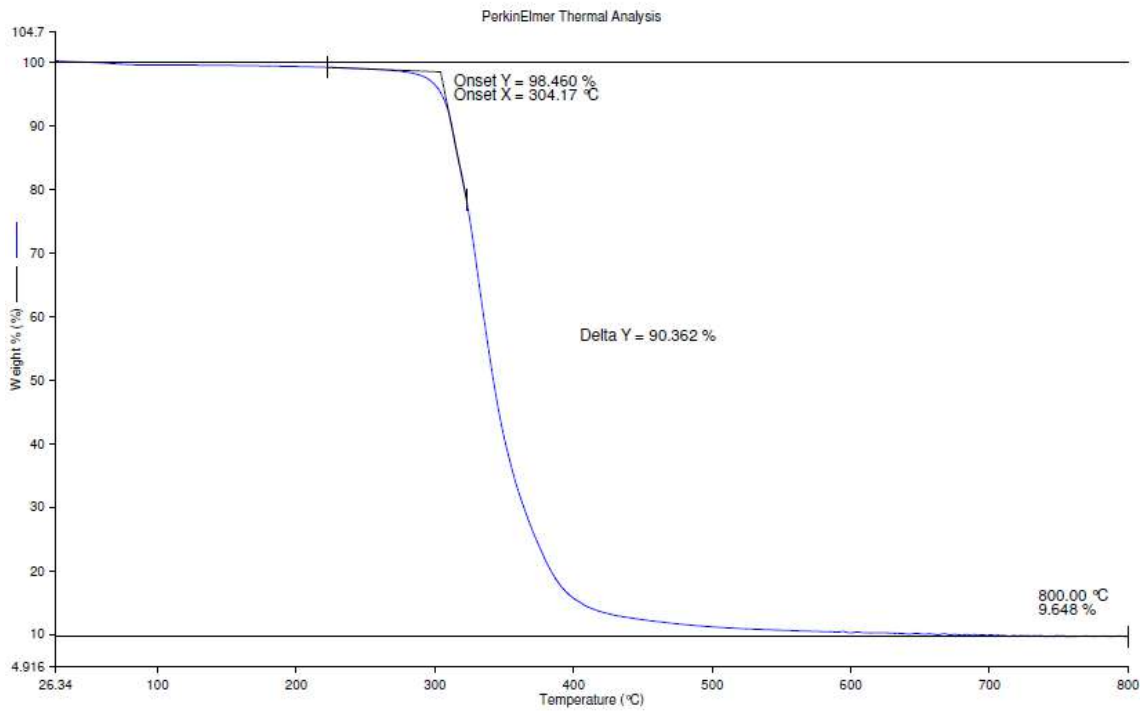


Figura 28 - Termograma Epóxi + 13% TETA.

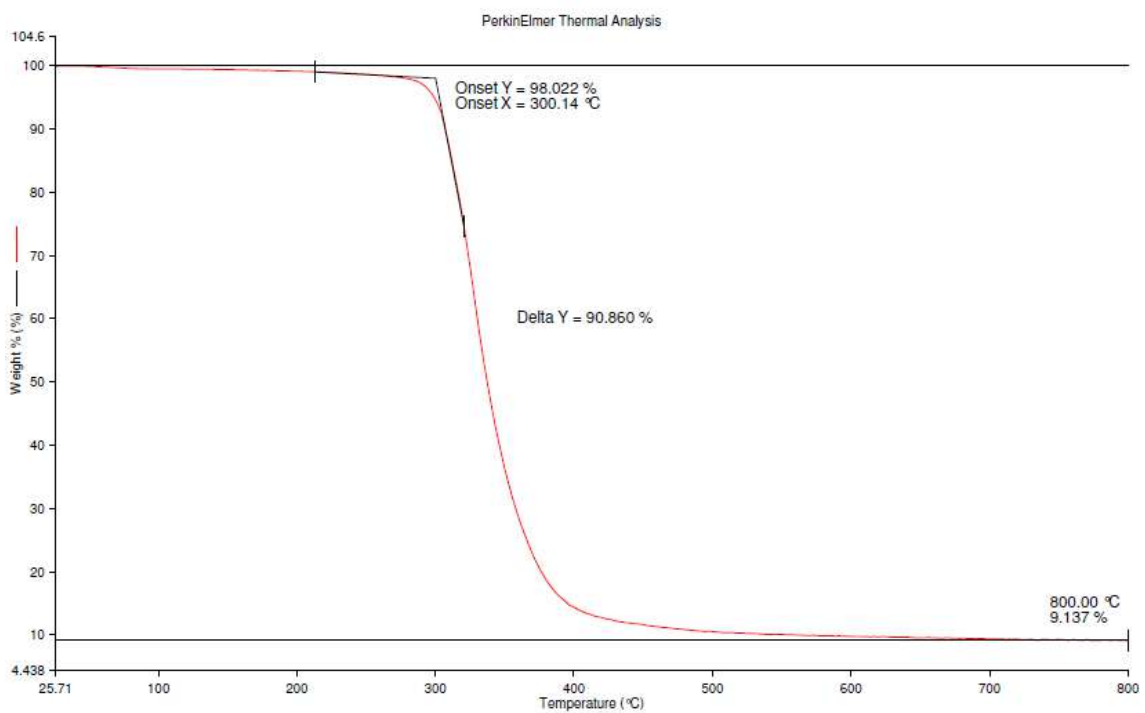


Figura 29 - Termograma Epóxi + 1% TTNT + 13% TETA.

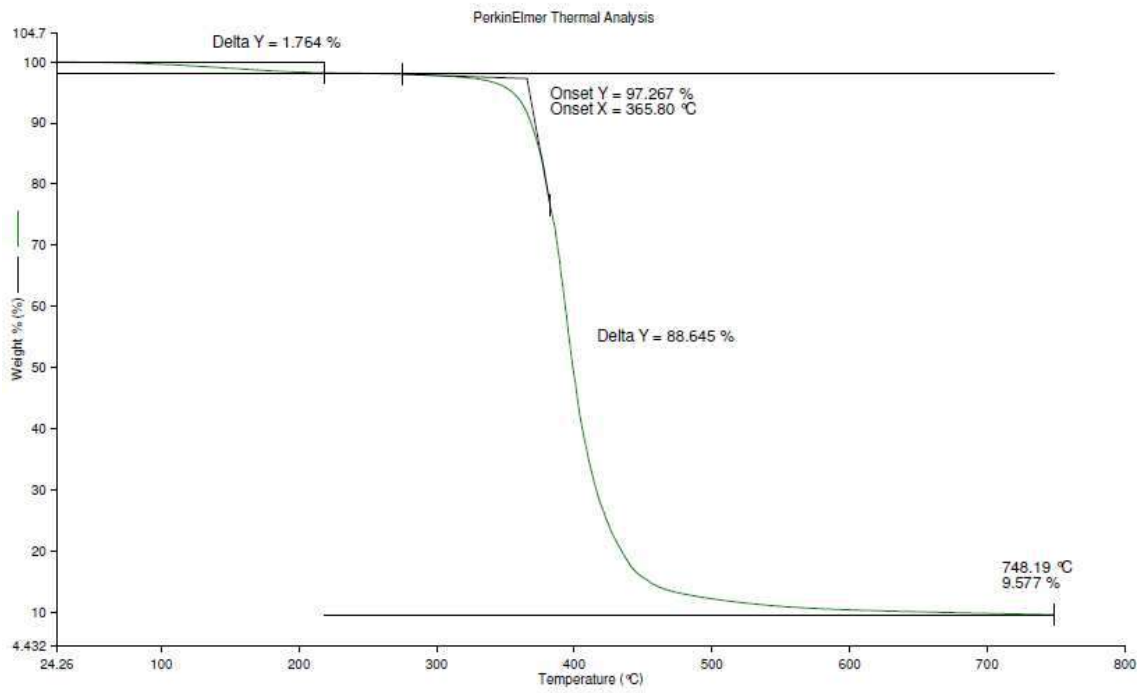


Figura 30 - Termograma Epóxi + 2% argila + 13% TETA.

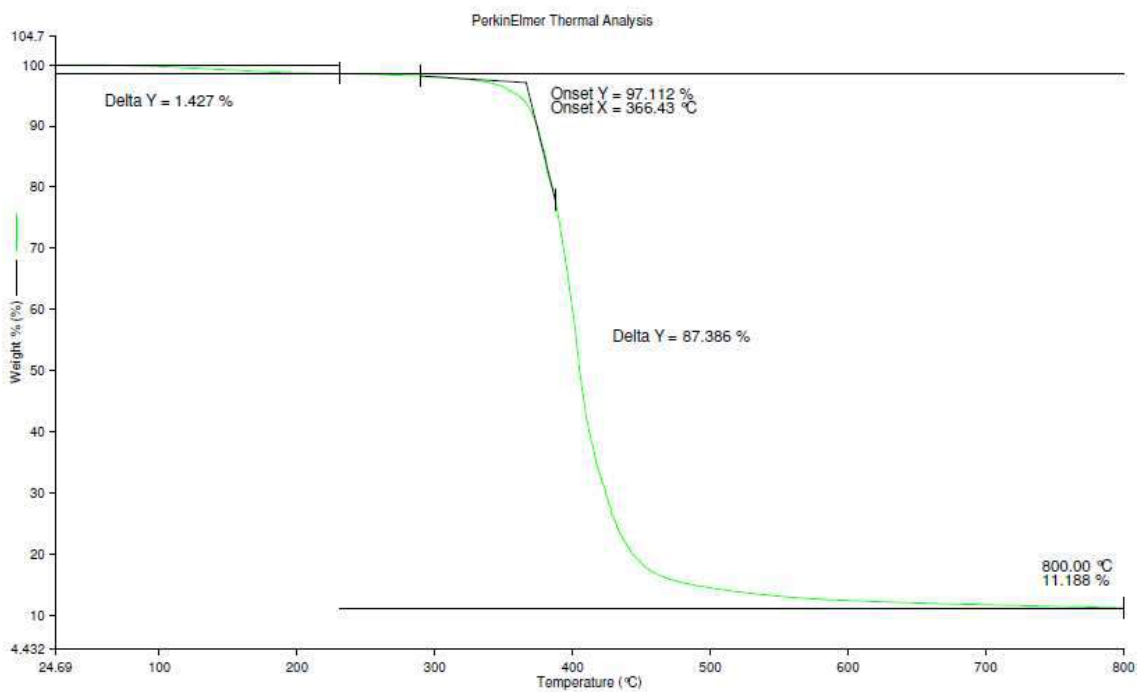


Figura 31 - Termograma Epóxi + 5% argila + 13% TETA.

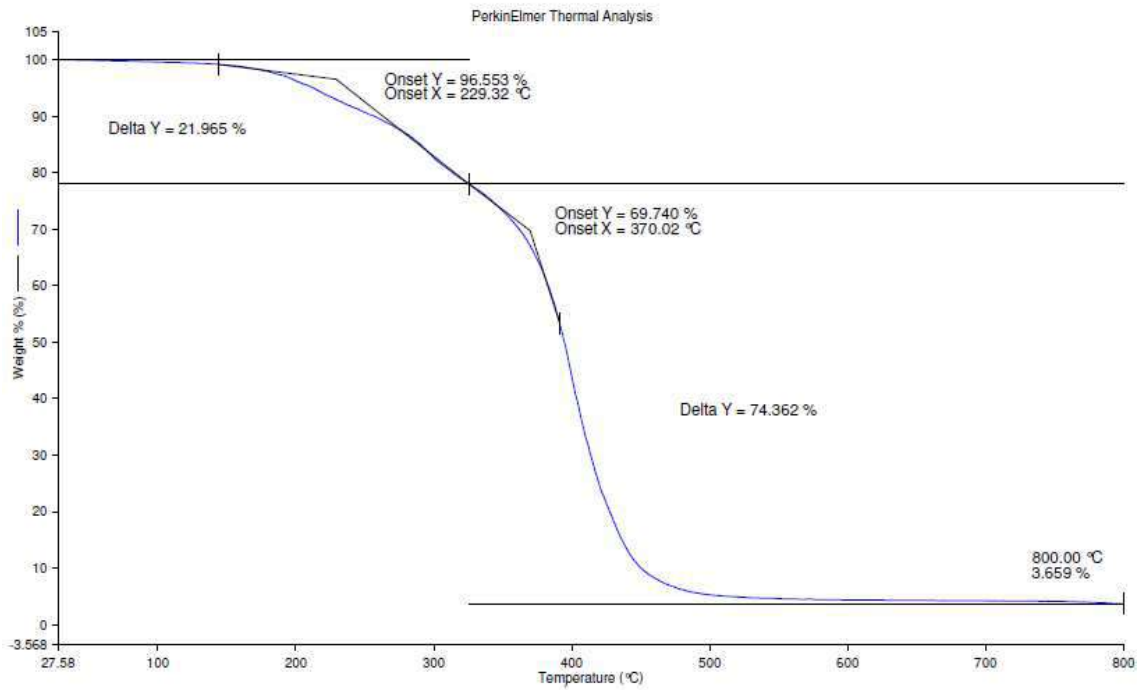


Figura 32 - Termograma Urethan CP9221+ 25% Uredur CP9221.

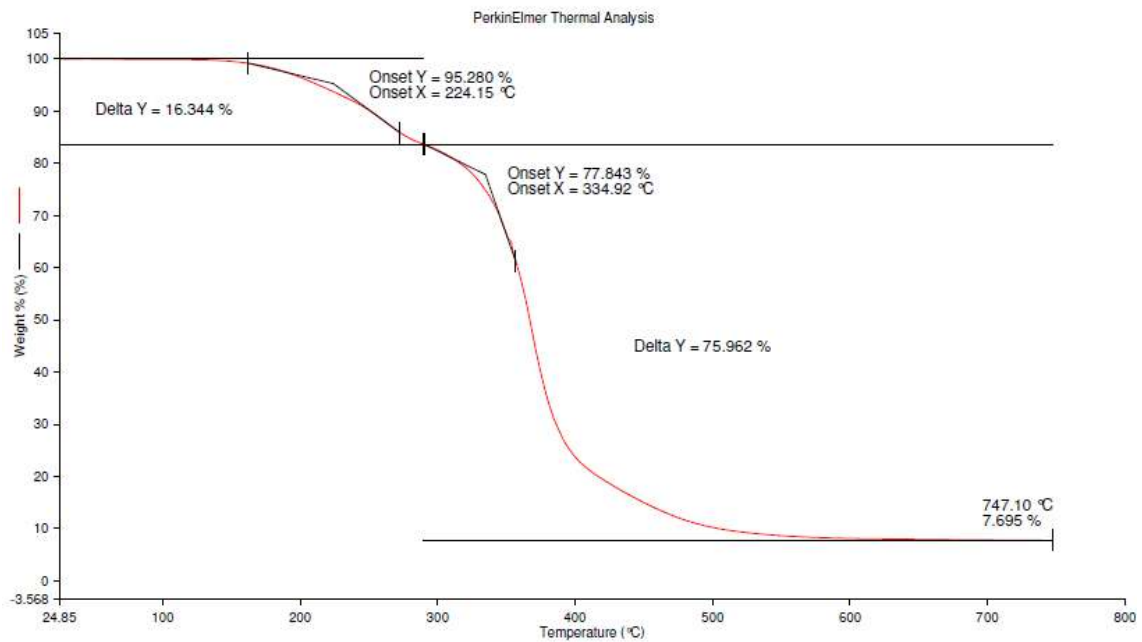


Figura 33 - Termograma Urethan CP9221+ 1% TTNT + 25% Uredur CP9221.

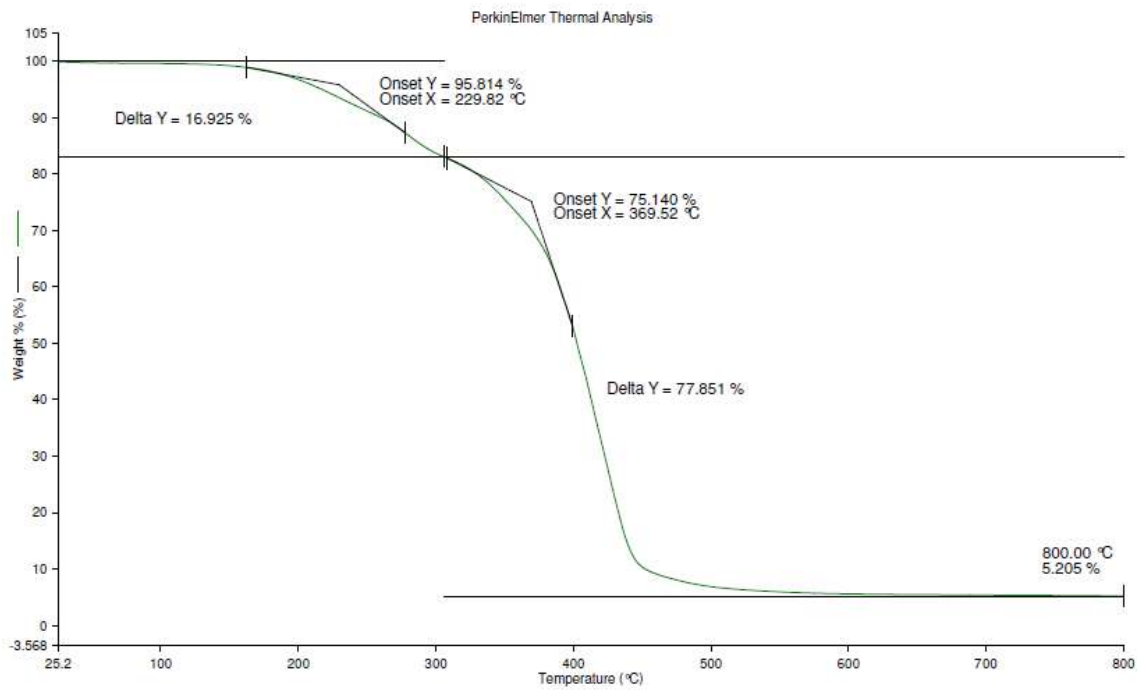


Figura 34 - Termograma Urethan CP9221+ 2% argila + 25% Uredur CP9221.

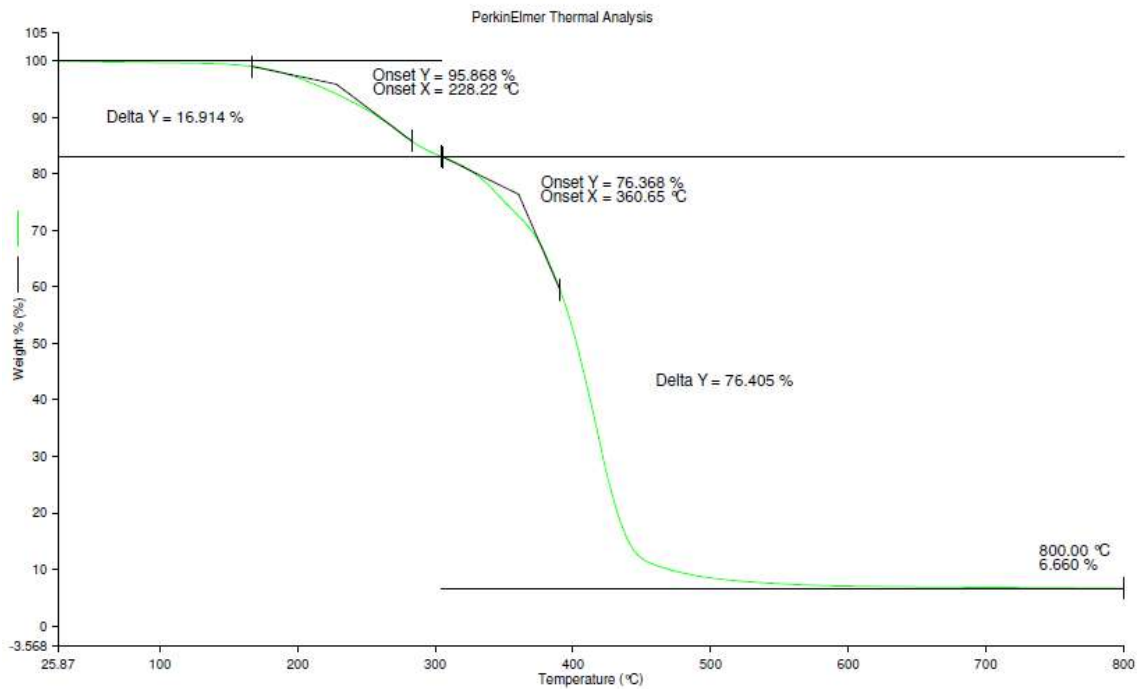


Figura 35 - Termograma Urethan CP9221+ 5% argila + 25% Uredur CP9221.

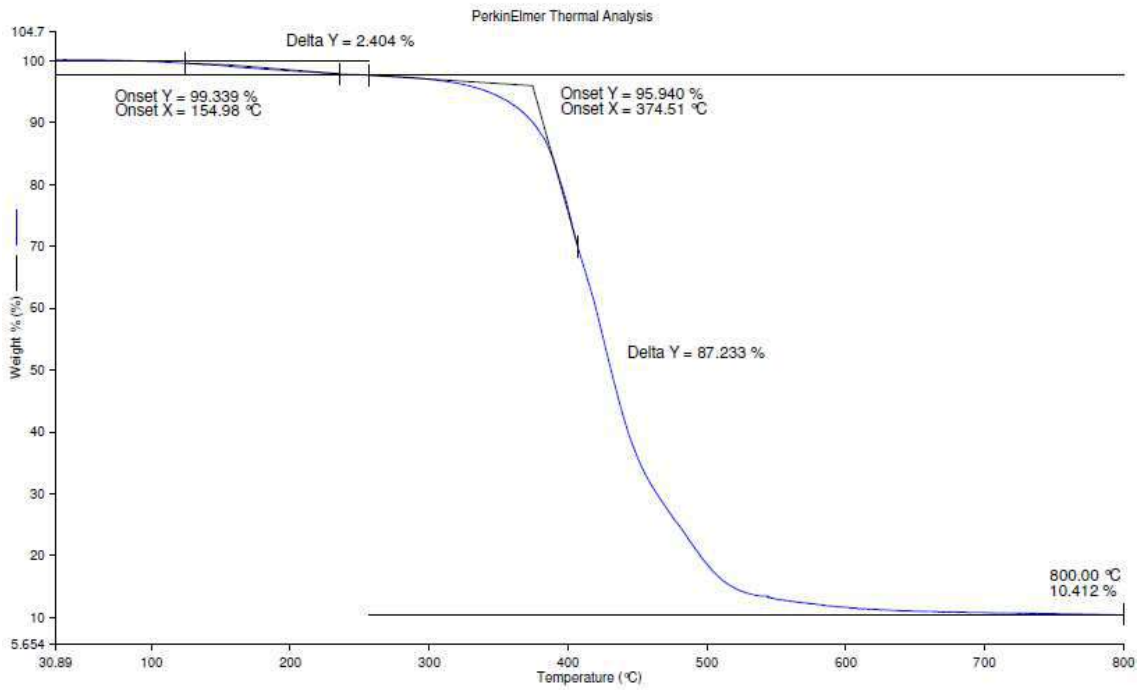


Figura 36 - Termograma Urethan TQ8020F + 16% Uredur TQ7030F.

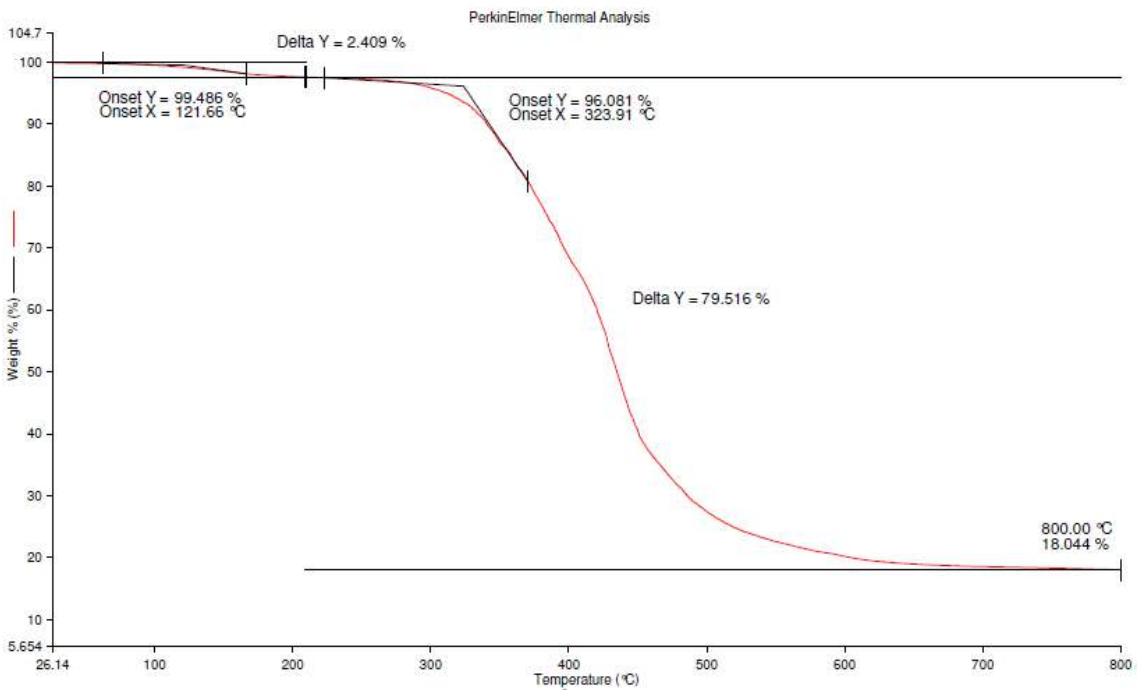


Figura 37 - Termograma Urethan TQ8020F + 1% TTNT + 16% Uredur TQ7030F.

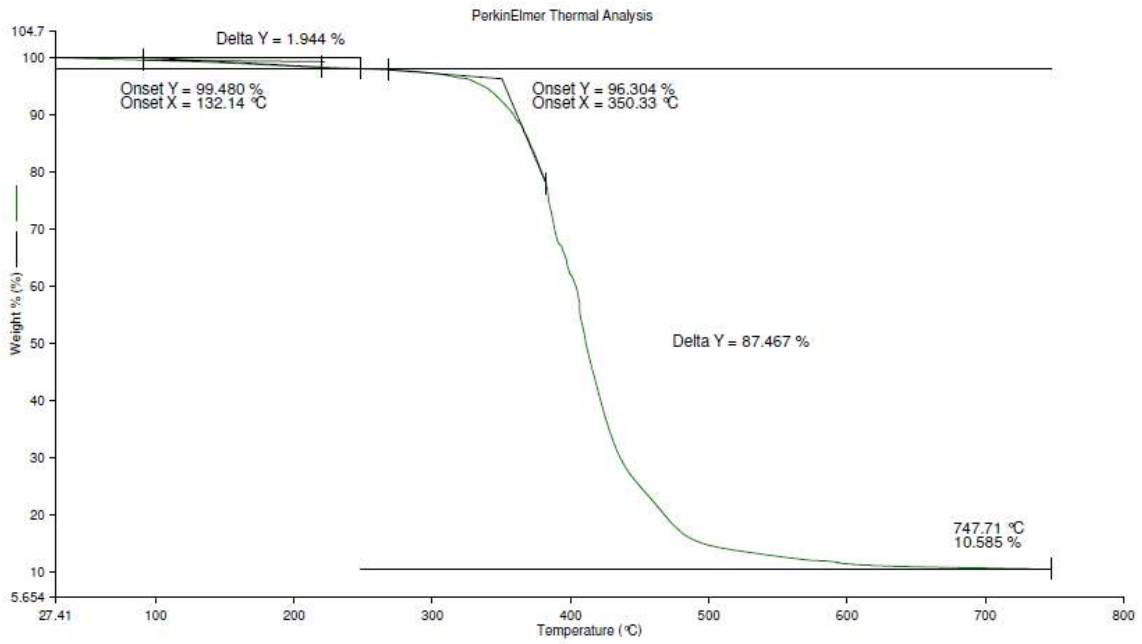


Figura 38 - Termograma Urethan TQ8020F + 2% argila + 16% Uredur TQ7030F.

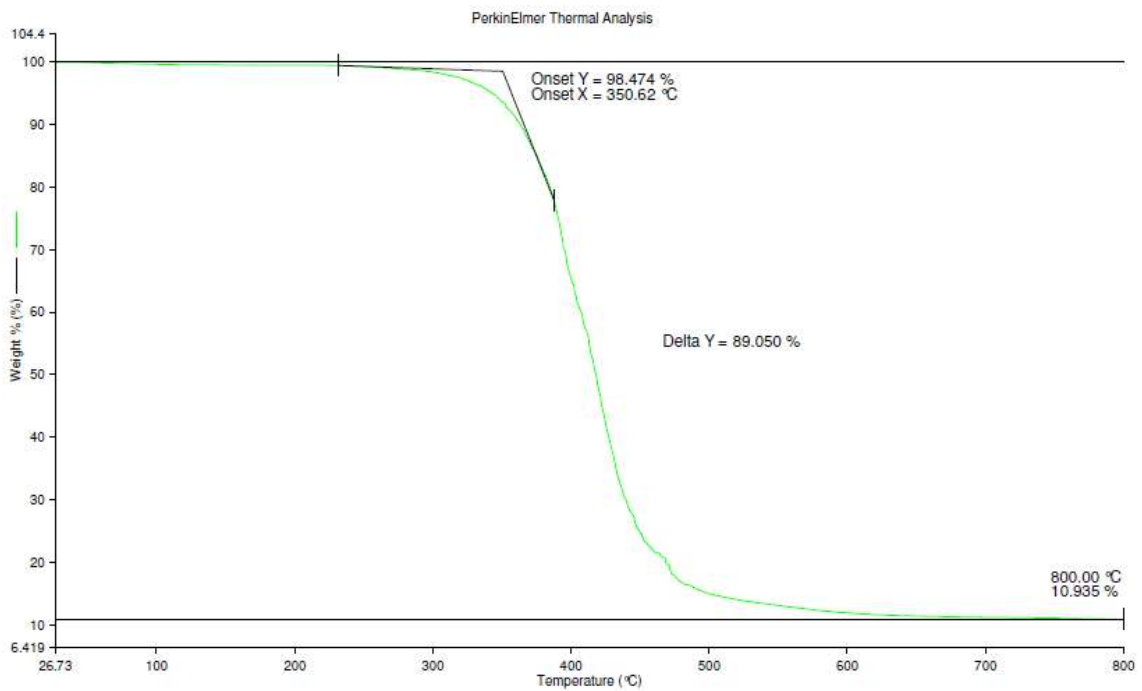


Figura 39 - Termograma Urethan TQ8020F + 5% argila + 16% Uredur TQ7030F.

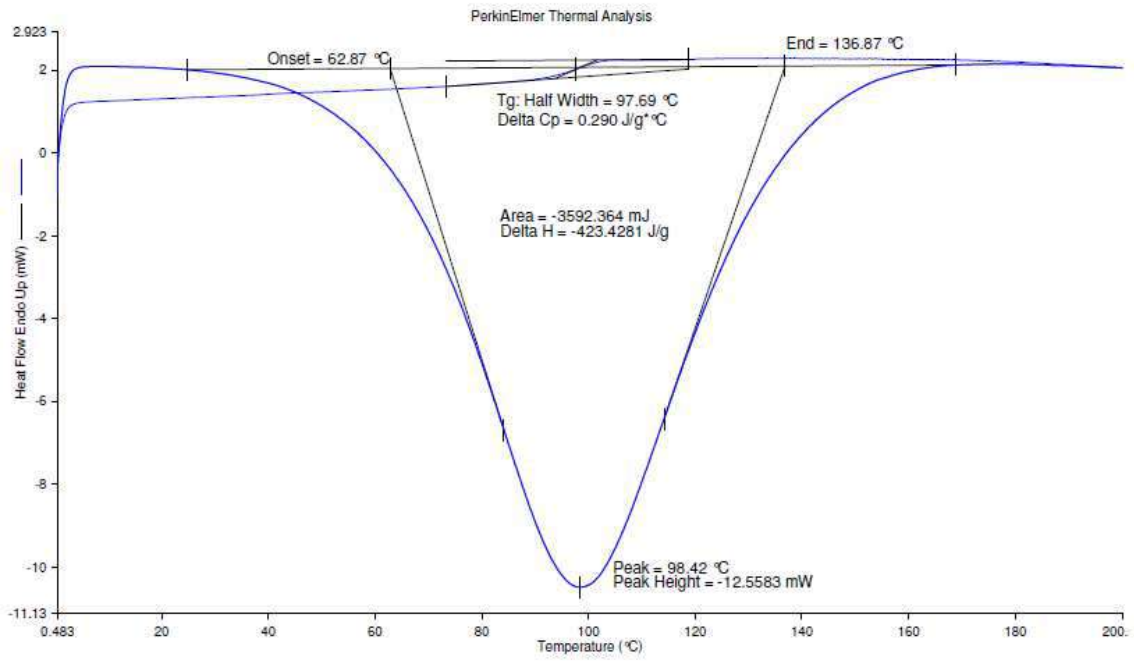


Figura 40 - Curva DSC Epóxi + 13% TETA.

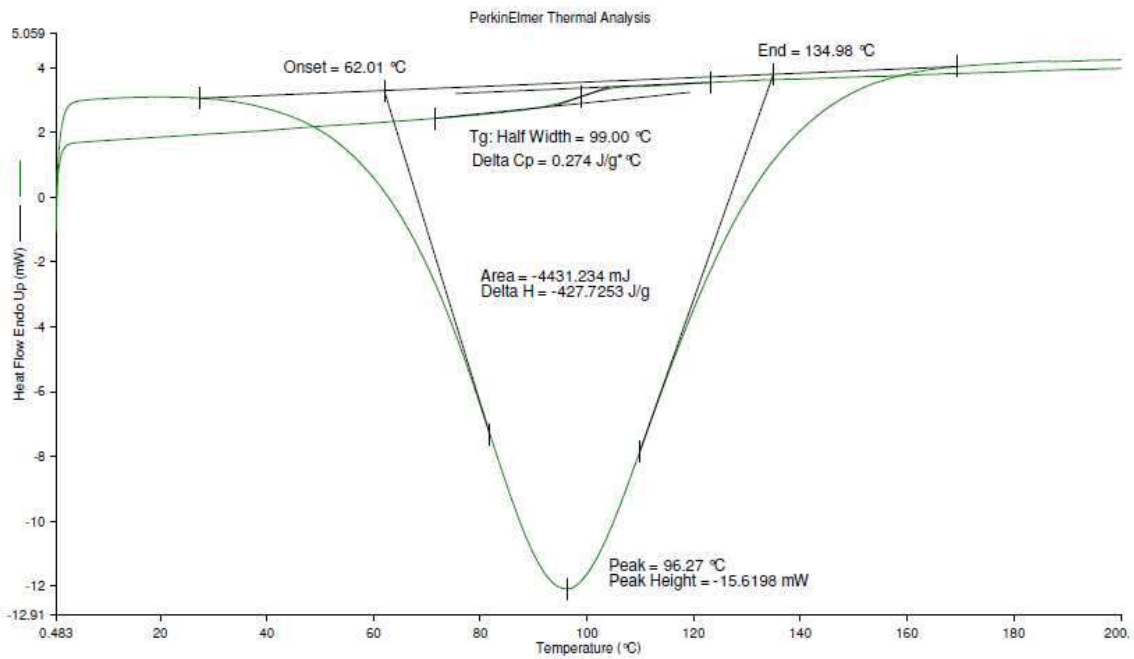


Figura 41 - Curva DSC Epóxi + 1% TTNT + 13% TETA.

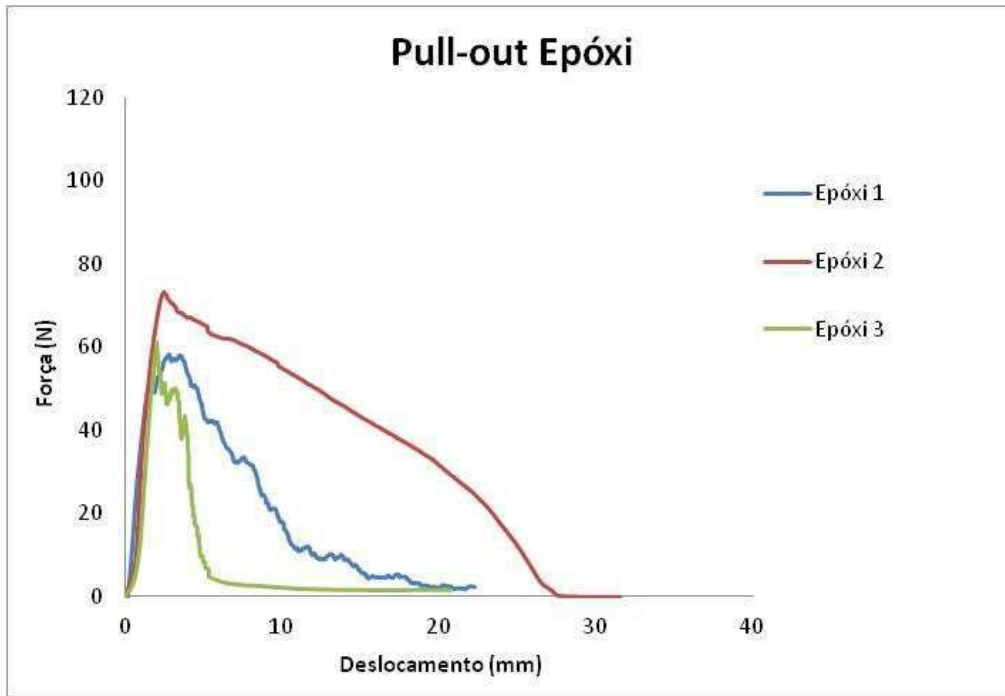


Figura 42 - Curvas de pull-out para a resina epóxi.

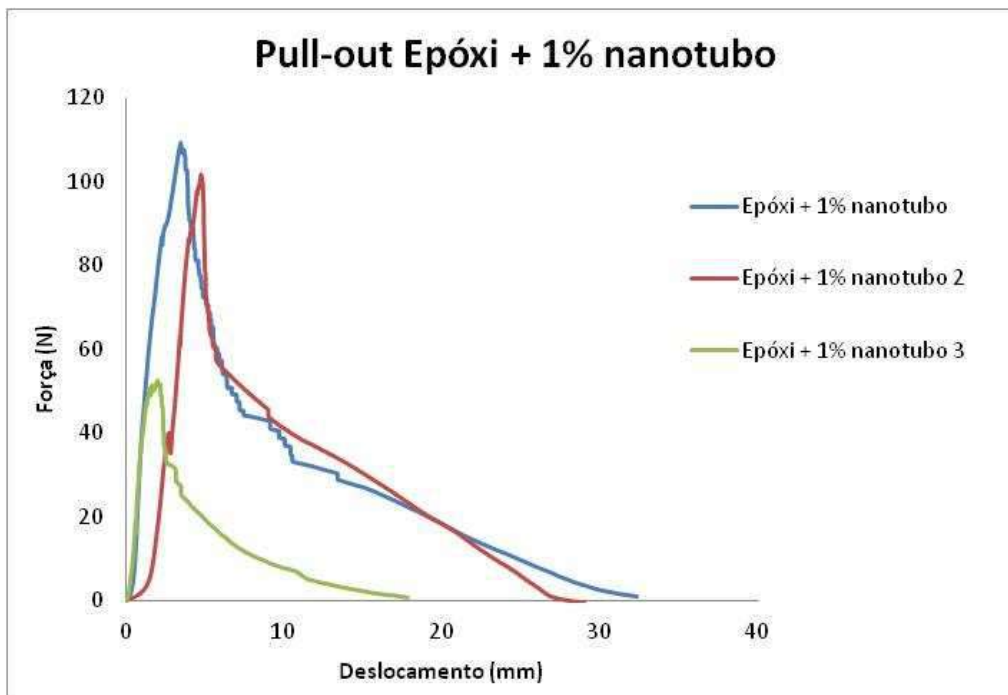


Figura 43 - Curvas de pull-out para a resina epóxi + 1% TTNT.

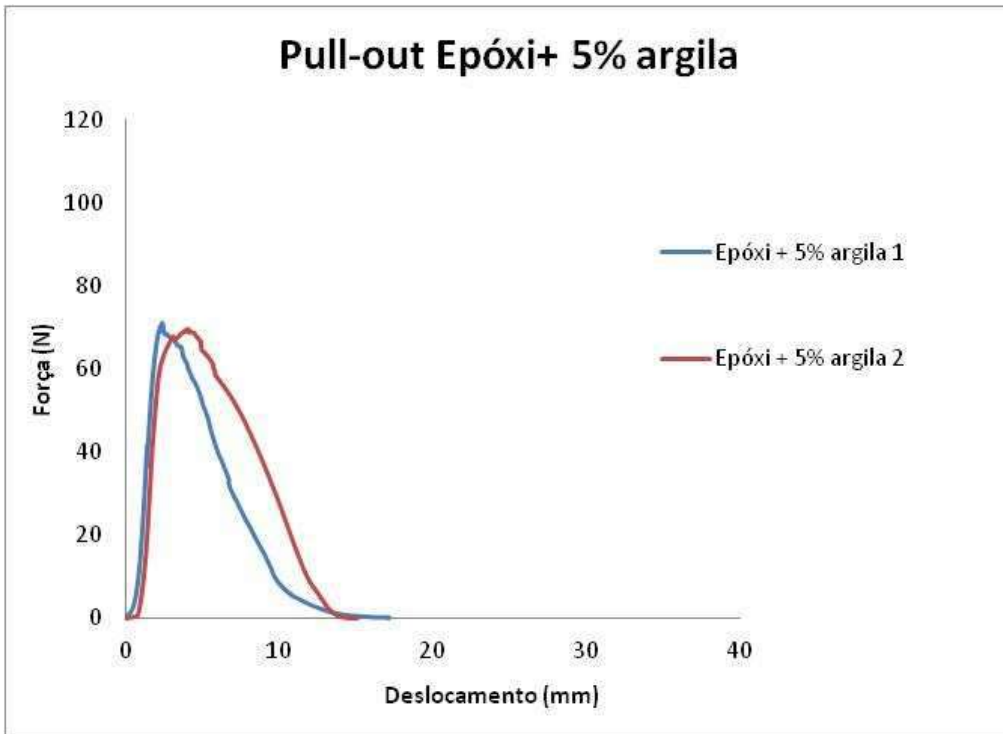


Figura 44 - Curvas de pull-out para a resina epóxi + 5% de argila.

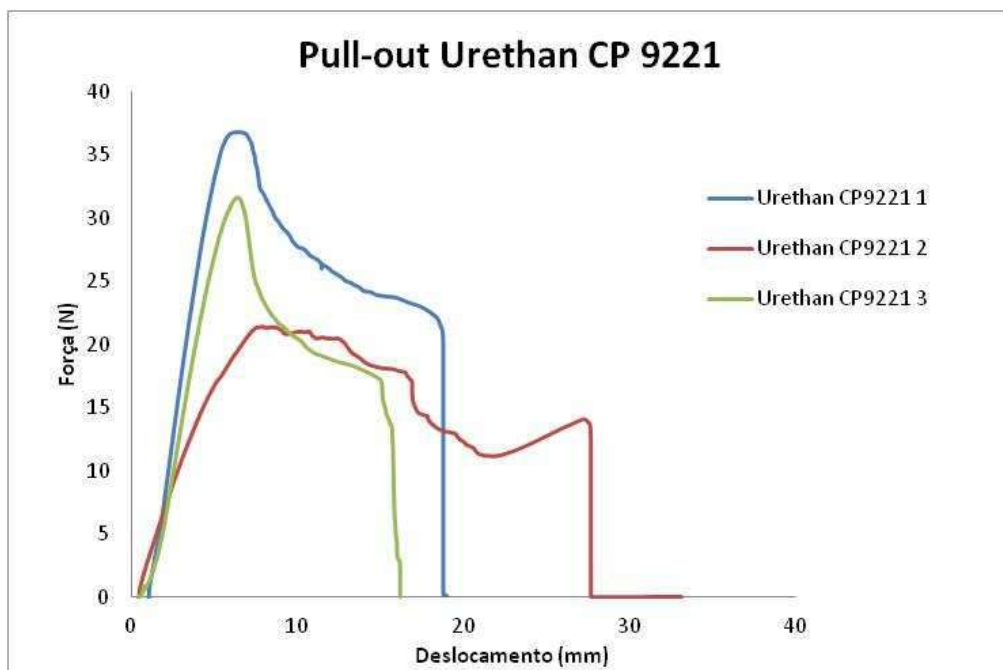


Figura 45 - Curvas de pull-out para a resina Urethan CP9221.

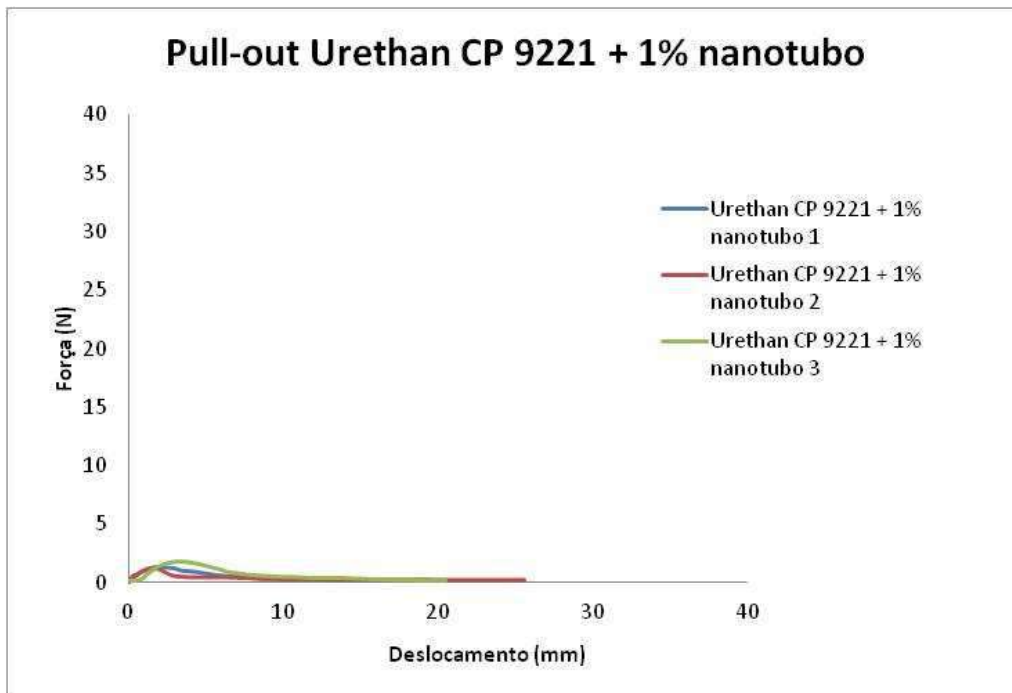


Figura 46 - Curvas de pull-out para a resina Urethan CP9221 + 1% TTNT.

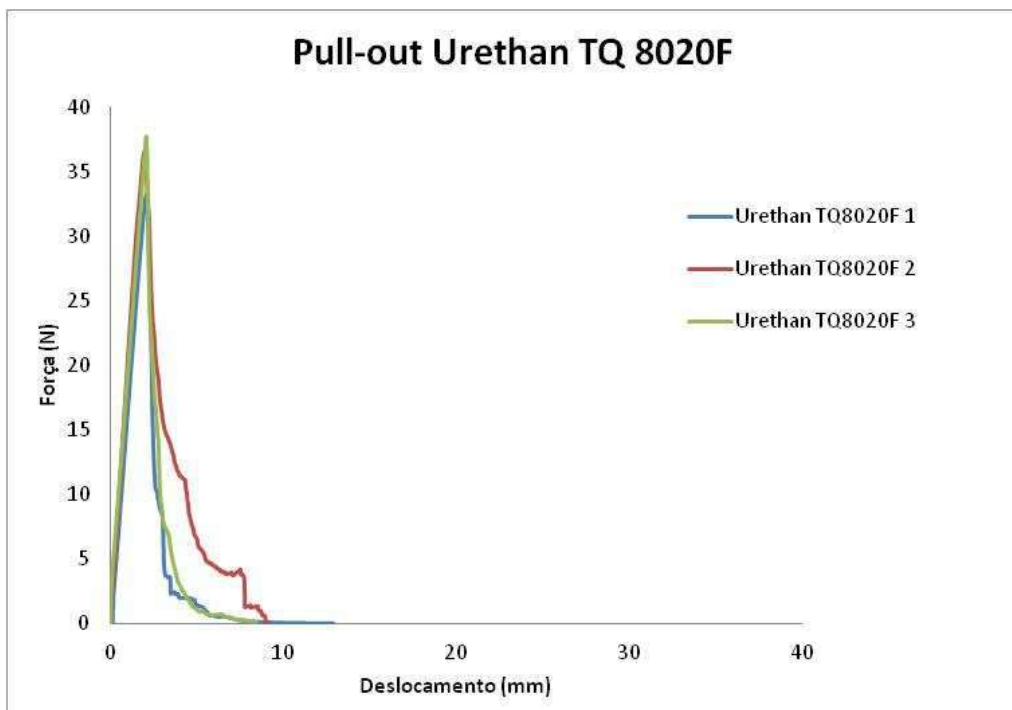


Figura 47 - Curvas de pull-out para a resina Urethan TQ8020F.

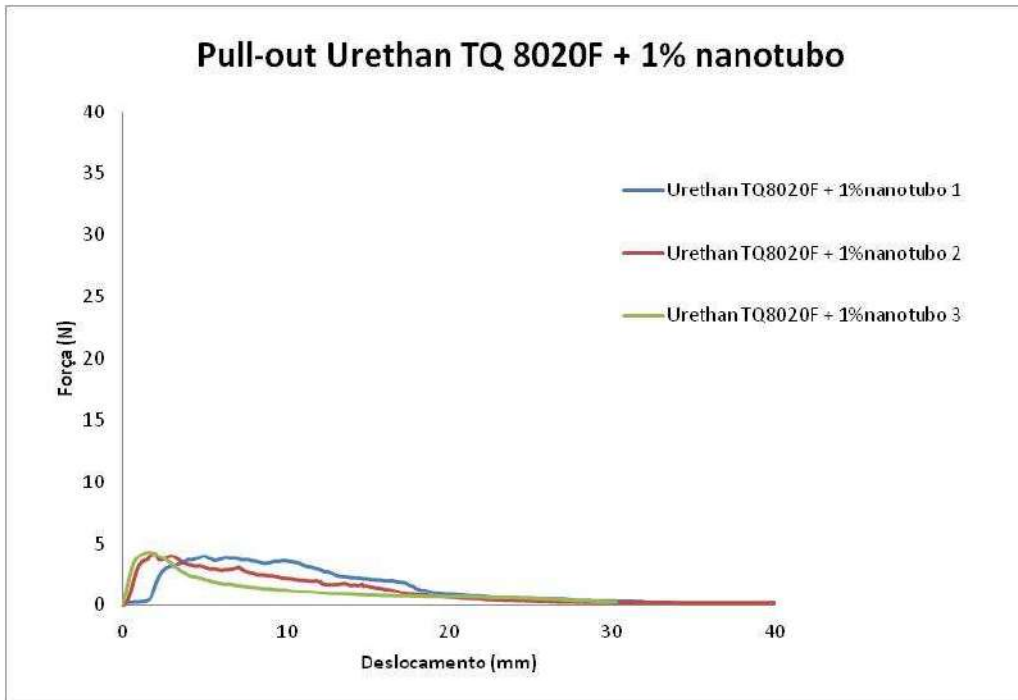


Figura 48 - Curvas de pull-out para a resina Urethan TQ8020F + 1% TTNT.