

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

**Efeito da organossilanização de argilas montmorilonita (Mt) nas
propriedades de nanocompósitos Mt/poliéster e Mt/poliéster/fibra
de vidro moldados por RTM**

DAIANE ROMANZINI

Tese para a Obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2016

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGE3M

**Efeito da organossilanização de argilas montmorilonita (Mt) nas
propriedades de nanocompósitos Mt/poliéster e Mt/poliéster/fibra
de vidro moldados por RTM**

DAIANE ROMANZINI

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, em colaboração com o Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2016

DAIANE ROMANZINI

Efeito da organossilanização de argilas montmorilonita (Mt) nas propriedades de nanocompósitos Mt/poliéster e Mt/poliéster/fibra de vidro moldados por RTM

Esta tese foi julgada adequada visando o Título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker (UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler (UFRGS)

Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin (UDESC)

Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor Dr. Sandro Campos Amico, pelo apoio e auxílio na idealização deste trabalho. Ao professor Dr. Ademir José Zattera, pela co-orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação, em especial às professoras Bluma G. Soares e Adriana A. Silva, que me auxiliaram no início do desenvolvimento do trabalho. Agradeço ao professor Dr. Giovanni Camino e ao professor Dr. Alberto Frache, por tornarem possível a realização do doutorado sanduíche no Instituto Politécnico de Torino, e orientarem as minhas atividades durante o período que estive na Itália. Aos técnicos Fabio Cuttica e Giusepina Iacono, aos meus companheiros de sala Silvia Santangeletta, Daniele Battegazzore e Samuele Collona e a todos os colegas do Instituto Politécnico de Torino, pelo apoio, aprendizado e pelos momentos de descontração e pausas para o café.

Aos bolsistas Alessandra Lavorati, Emanuel Henrique Portella e Vanessa Piroli, pelo auxílio na preparação dos compósitos, e aos colegas do PGEPROTEC, pela companhia nos estudos e aos amigos do LPOL/UCS pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos do LPOL Jorge Gomes, Damiani Büdke e Aline Gheller pelo auxílio nas etapas de processamento e análise dos materiais. Aos técnicos do LAPOL e aos colegas do GCOMP, pelo auxílio na realização de análises e pela companhia nos estudos.

Às minhas queridas amigas Cleide Borsoi e Lilian Vanessa Rossa Beltrame, companheiras de sala, pela troca de conhecimento e pela amizade que edificamos durante a graduação, no mestrado e agora no doutorado.

À minha família, pelo incentivo e apoio incondicional, e por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos. Ao meu marido, Robinson Sartori, que sempre apoiou as minhas decisões, inclusive a de realizar o doutorado sanduíche.

À Capes pela bolsa e fomento para realização deste trabalho e do doutorado sanduíche e à Elekeiroz pela doação da resina utilizada neste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

George Bernard Shaw

RESUMO

A motivação deste trabalho foi verificar a possibilidade de modificar argilas com silano para substituírem argilas comerciais ou o carbonato de cálcio, uma carga tradicional utilizada na indústria automotiva, para evitar a contração térmica e diminuir a flamabilidade destes compósitos, sem comprometer as propriedades mecânicas do material final. Portanto, este estudo tem como objetivo a modificação de argilas minerais com silanos viniltriétoxisilano (VTES) e γ -metacriloxipropiltrimetoxi-silano (MPS), e seu uso em compósitos bi e tricomponentes, em comparação com aqueles preparados usando argilas comerciais (Cloisite[®] 30B e Cloisite[®] 15A). Compósitos tricomponentes contendo poliéster / fibra de vidro / argila foram também analisados em comparação com compósitos preparados com carbonato de cálcio. As argilas foram dispersadas em resina por agitação mecânica e sonificação e os compósitos foram preparados por moldagem por transferência de resina (RTM). A funcionalização da Cloisite[®]Na foi confirmada pelo aparecimento de bandas características na análise de infravermelho e o aumento do espaçamento basal. As vantagens em utilizar as argilas modificadas com silano quando comparadas com as argilas comerciais em compósitos bicomponentes podem ser sumarizadas em: mais elevado módulo de armazenamento e melhor adesão com a resina poliéster com conseqüente maior temperatura de deflexão térmica e efetividade do reforço em altas temperaturas. No entanto, nanocompósitos preparados com as argilas organomodificadas Cloisite[®] 30B e Cloisite[®] 15A apresentaram melhor dispersão (tendência à esfoliação) e volatilização térmica retardada devido ao efeito barreira. Nos compósitos tricomponentes, o coeficiente de expansão térmica apresentou valores reduzidos para as amostras contendo silano. A decomposição térmica de todos os compósitos ocorreu em temperaturas inferiores em atmosfera de ar, e seu comportamento diferiu daquele exposto em nitrogênio. Os compósitos contendo argila apresentaram melhor performance ao fogo, com menor duração e crescimento mais lento, e melhores propriedades mecânicas em relação àqueles preparados com a carga tradicional usada na indústria (carbonato de cálcio). Portanto, para futuros estudos, indica-se trabalhar com argila comercial Cloisite[®] 30B e esta modificada com silano MPS.

ABSTRACT

The motivation of this work was to verify the possibility of modifying clays with silane to replace commercial clays or calcium carbonate, which is an automotive industry traditional filler, in order to avoid thermal contraction and reduce the flammability of these composites without compromising the mechanical properties of the final material. In order to avoid agglomeration and improve the interaction of Cloisite[®] Na⁺ montmorillonite (Mt) with an unsaturated polyester matrix, this study focused on the modification of clay minerals with vinyltriethoxysilane (VTES) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) silanes, and their use in two- and three-component composites in comparison with those prepared using commercial clays (Cloisite[®] 30B and Cloisite[®] 15A). Three component composites of polyester/glass fiber/clay were also analyzed in comparison with composites prepared with calcium carbonate filler. Clays were dispersed in the resin by mechanical stirring and sonication and the composites were prepared by resin transfer molding (RTM). Functionalization of Cloisite[®]Na was confirmed by the appearance of characteristic bands in the infrared analysis and the increase in basal spacing. The advantages of using silane-modified clays compared with commercial organic-modified clays in two-component composites can be summarized as higher storage modulus and improved adhesion to the polyester resin with associated higher thermal deflection temperature and reinforcement effectiveness at higher temperatures. However, nanocomposites prepared with organic modified clays showed better dispersion (tendency to exfoliate) and consequently delayed thermal volatilization due to the clay barrier effect. In three-component composites, the coefficient of thermal expansion showed reduced values for silane-modified samples. All the composites decomposed at lower temperatures in air and their degradation behavior differed from those exposed to nitrogen. The composites with clays showed improved fire performance, with shorter fire duration and slower fire growth, along with better mechanical properties than those with traditional calcium carbonate filler. Therefore, MPS modified and non-modified commercial Cloisite[®] 30B are indicated in future studies.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE	3
2.1	Objetivos	3
2.2	Estrutura da Tese	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	Nanotecnologia e nanocompósitos	5
3.2	Argilominerais	7
3.2.1	Estrutura dos argilominerais	8
3.2.2	Montmorilonita	8
3.3	Modificações de argila	10
3.3.1	Modificação de argila por troca de cátions	10
3.3.2	Modificação de argila com silano	11
3.4	Nanocompósitos polímero/argila	16
3.4.1	Polímeros termorrígidos utilizados em nanocompósitos	16
3.4.1.1	Resina Poliéster	17
3.4.1.2	Nanocompósitos poliéster/argila	18
3.4.2	Etapas para obtenção dos nanocompósitos	20
3.4.3	Morfologia dos nanocompósitos contendo argila	22
3.5	Compósitos tricomponentes	25
3.5.1	Compósitos poliéster / fibras de vidro / argila	26
3.5.2	Preparação dos compósitos tricomponentes por moldagem por transferência de resina (RTM).....	28
3.6	Propriedades de nanocompósitos e compósitos tricomponentes contendo argilas	29
3.6.1	Efeito da argila no processo de cura e reticulação	29
3.6.2	Morfologia dos nanocompósitos e propriedades óticas	30
3.6.3	Propriedades mecânicas	30
3.6.4	Propriedades térmicas	31
3.6.5	Flamabilidade.....	32
4	Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/ unsaturated polyester nanocomposites (Paper 1) . 34	
4.1	Introduction	36
4.2	Experimental	37

4.2.1 Materials.....	37
4.2.2 Preparation of the clay modified with ethanol-water or ethanol solution.....	38
4.2.3 Preparation of the nanocomposites	39
4.2.4 Characterization	39
4.3 Results and discussion.....	40
4.3.1 Silylation of the clays.....	40
4.3.2 Preparation of the nanocomposites polyester/clays	47
4.4 Conclusions	51
4.5 Acknowledgements	52
4.6 References	52
5 Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated polyester / montmorillonite nanocomposites (Paper 2).	55
5.1 Introduction	57
5.2 Experimental procedures.....	58
5.2.1 Preparation of the clay and the nanocomposites	58
5.2.2 Characterization	59
5.3 Results and Discussion	60
5.3.1 Clay influence on resin viscosity and cure.....	60
5.3.2 Morphology and mechanical properties.....	62
5.3.3 Flammability and thermal properties	67
5.3.4 Dynamic mechanical analysis	69
5.4 Conclusions	71
5.5 Acknowledgements	72
5.6 References	72
6 Thermal and fire retardancy studies of clay-modified unsaturated polyester / glass fiber composites (Paper 3).	74
6.1 Introduction	76
6.2 Experimental.....	77
6.2.1 Materials.....	77
6.2.2 Clay Preparation.....	77
6.2.3 Composite Preparation	77
6.2.4 Characterization	78
6.3 Results and Discussion	79
6.3.1 Thermal properties	79

6.3.2 Flammability	81
6.3.3 Mechanical, morphological and dynamic mechanical analysis	91
6.4 Conclusions	92
6.5 Acknowledgements	93
6.6 References	93
7 INTEGRAÇÃO DOS ARTIGOS	95
8 CONCLUSÕES	100
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Classificação de nanorreforços utilizados em polímeros	6
Figura 3.2 Estrutura da montmorilonita	9
Figura 3.3 Esquema da interface de compósitos resina poliéster/fibra de celulose modificada com MPS	12
Figura 3.4 Representação da condensação dos grupos do silano	13
Figura 3.5 Esquema ilustrando a silanização da Mt utilizando diferentes solventes	14
Figura 3.6 Possibilidades de interações entre silano e montmorilonita: (a) nas superfícies externas, (b) nas bordas e (c) nas superfícies internas.....	15
Figura 3.7 Estrutura química da resina poliéster ortoftálica.....	17
Figura 3.8 Morfologias de nanocompósitos polímero/argila.	23
Figura 3.9 Representação de (a) MET de um nanocompósito, (b) o conceito de compósito trifásico e (c) MEV de um compósito contendo fibras de vidro.	26
Figure 4.1 Chemical structure of (a) γ - methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) and (b) vinyltriethoxysilane (VTES).	38
Figure 4.2 FTIR spectra of the Na-Mt, Na-Mt-MPS _(E) and Na-Mt-MPS _(E/A) clays and the MPS silane.....	41
Figure 4.3 FTIR spectra of the Na-Mt, Na-Mt-VTES _(E) and Na-Mt-VTES _(E/A) clays and the VTES silane.....	42
Figure 4.4 TGA of the Na-Mt, Na-Mt-MPS(E) and Na-Mt-MPS(E/A) clays.	43
Figure 4.5 TGA of the Na-Mt, Na-Mt-VTES _(E) and Na-Mt-VTES _(E/A) clays.	44
Figure 4.6 XRD analysis of the silane-modified clays.	46
Figure 4.7 Diffractogram of the nanocomposites prepared with different clays.....	47
Figure 4.8 TEM of the (1) CNa, (2) CNa-MPS _(E/A) , (3) CNa-VTES _(E/A) , (4) C30B and (5) C15A samples with (a) 60k, (b) 100k and (c) 400k magnification.....	48
Figure 4.9 Reflectance as a function of wavelength for the various nanocomposites.....	49
Figure 5.1 DSC results for different clay/resin systems.	61
Figure 5.2 Transmission electron microscopy (TEM) of the CVTES, CMPS, C30B, and C15A samples.	63
Figure 5.3 Flexural strength and modulus of polyester/clay nanocomposites. Reference values: RP (62.8 \pm 6.5 MPa e 3437 \pm 66 MPa, respectively).	64

Figure 5.4 Impact strength of polyester/clay nanocomposites. Reference values RP (5.12 ± 0.85 kJ/m ²).....	65
Figure 5.5 Scanning electron microscopy (SEM) of the impact-fractured nanocomposites (magnification: 10000×).....	66
Figure 5.6 Linear burning rate of polyester/clay nanocomposites. Reference values: RP (19.5 ± 0.1 mm / min).....	67
Figure 5.7 Heat deflection temperature of polyester/clay nanocomposites. Reference values RP (95.9 ± 0.2 °C).....	68
Figure 5.8 Thermogravimetric analysis of the resin and the polyester/clay nanocomposites.	69
Figure 5.9 Storage modulus (E') of the resin and the polyester/clay nanocomposites with zoom at the glassy region.	70
Figure 6.1 TGA results for the composites (a) in nitrogen and (b) in air.	80
Figure 6.2 Sample appearance at the time to ignition (TTI).....	81
Figure 6.3 TGA and DTGA for 30B-Mt and 30B _(MPS) -Mt clays.....	82
Figure 6.4 Macroscopic cross-sectional view of: (a) P-GF, (b) P-Na-GF, (c) P-Na _(MPS) -GF (along with an optical micrograph and a scheme of the clay barrier effect), (d) P-30B-GF, (e) P-30B _(MPS) -GF and (f) CaCO ₃ -GF.....	83
Figure 6.5 Heat release rate (HRR) and temperature at the surface (T _{surface}) and at the bottom (T _{bottom}) for (a) the polyester resin (P) and (b) polyester/glass fiber composite (P-GF).....	84
Figure 6.6 Cone results for: (a) Heat release rate (HRR) and (b) Temperature at the surface (T _{surface}) for the three component composites.	86
Figure 6.7 Sample residue of the cone calorimeter test.....	87
Figure 6.8 Other parameters obtained from LOI test for: (a) polyester resin (P) and glass-fiber reinforced polyester resin (P-GF), (b) three-component composites.	88
Figure 6.9 Fire hazard for polyester resin (P) and the studied composites.....	89
Figure 6.10 Heat release rate for P-GF, P-30B-GF and P-30B _(MPS) -GF samples using applied heat flux of 35, 50 and 75 kW/m ²	90
Figure 6.11 Storage modulus (E') Loss modulus (E'') and tan delta for the studied composites.	91
Figura 7.1 Esquema representativo da integração dos artigos	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Classificação dos silicatos em camada	8
Tabela 3.2 Características dos silanos mais usados em compósitos	11
Tabela 4.1 Mass loss and silane grafted amount of the modified samples.....	45
Tabela 4.2 2θ values, basal spacing and interlayer space of the studied clays and 2θ values found for their respective nanocomposites.....	47
Tabela 4.3 L^* , a^* and b^* values for the nanocomposites prepared with modified clays.	50
Tabela 4.4 Nanocomposites CNa, C30B and C15A analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).	51
Tabela 5.1 Values of enthalpy, crosslink density, peak and onset temperature and mixture viscosity for the samples.	61
Tabela 5.2 Coefficient of effectiveness “C” (E’), T_g and peak height values (tan delta).....	71
Tabela 6.1 Effect of clay silylation on the coefficient of thermal expansion (CTE) of the samples.	79
Tabela 6.2 TGA results (T10%, T60% and residual weight at 600 °C).	81
Tabela 6.3 Forced combustion (cone calorimeter), linear burning rate and LOI results for the samples.	86
Tabela 6.4 Mechanical and dynamic mechanical properties of the composites.....	92

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Compósitos preparados por moldagem por transferência de resina (RTM) utilizando resina insaturada poliéster e fibra de vidro são amplamente utilizados no setor automotivo. Algumas cargas, como o carbonato de cálcio (CaCO_3), são comumente adicionadas à resina com objetivo de reduzir custo e melhorar algumas propriedades mecânicas. Estas micropartículas são geralmente difíceis de dispersar na resina, especialmente quando um alto teor é utilizado, trazendo inconvenientes para o compósito final. Em contraste, a incorporação de argila, em menores quantidades ($< 5\%$), permite ampliar a utilização dos compósitos reforçados com fibras, cujo foco original é aumentar as propriedades mecânicas, para aplicações multifuncionais em que propriedades térmicas, de barreira, flamabilidade, entre outras, possam ser combinadas com as propriedades mecânicas do reforço para oferecer maior oportunidade de avanço no design e nas funções dos materiais (CHIERUZZI et al., 2013; THOSTENSON et al., 2005).

As argilas vêm sendo estudadas como reforço em nanocompósitos e estes podem apresentar aumento em propriedades mecânicas, como resistência e módulo em tração e flexão, e físicas, na estabilidade térmica e dimensional assim como na redução da permeabilidade a gases. Além disso, podem apresentar baixa flamabilidade e menor degradação por UV. Outro fator importante é que as argilas apresentam baixo custo e constituem um recurso abundante (CHIERUZZI et al., 2013; THOSTENSON et al., 2005).

Para se obter um compósito tricomponentes pela técnica de RTM, com uma adequada dispersão de argila, a afinidade entre a montmorilonita e a resina insaturada poliéster é vital. A modificação da superfície das partículas de argila facilita a compatibilidade. Os cátions inorgânicos localizados dentro das galerias (e.g. Na^+ , Ca^{2+}) são geralmente substituídos por cátions de amônio ou fósforo, tendo pelo menos um grupo alquila de cadeia longa e, possivelmente, outro grupo substituto (BORDES et al., 2009). Outra possibilidade de modificação química é a funcionalização da argila com organossilanos, que têm também a habilidade de interagir com a matriz polimérica (HE et al., 2013; MISHRA et al., 2012). De acordo com Xie et al. (2010), os silanos que apresentam em sua estrutura química o grupo funcional metacrilato podem exibir elevada reatividade com a matriz poliéster insaturada. Neste estudo, as argilas Cloisite Na^+ e Cloisite 30B são modificadas com os silanos γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS) e viniltriethoxissilano (VTES).

Atualmente, os estudos relacionados a nanocompósitos contendo poliéster insaturada e argila focam nas suas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas (ex. resistência à tração, e à flexão em Chieruzzi et al. (2013) e Seki et al. (2013); resistência ao impacto em Albdiry et al. (2013); módulo de armazenamento e de perda em Olier et al. (2013)), e em propriedades físicas (ex. entalpia e coeficiente de expansão térmica em Chieruzzi et al. (2013)), entre outras. Além disso, desde que a Comunidade Europeia propôs a restrição do uso de retardantes de chamas contendo halogêneos, outros retardantes de chamas livre têm sido estudados, sendo que a resina poliéster pode ser modificada com hidróxidos de camada dupla (PEREIRA et al., 2009), compostos contendo fósforo (BAI et al., 2014), reforços baseados em hidróxidos e fosfatos (HAPUARACHCHI et al., 2009), e argilas organomodificadas (NAZARÉ et al., 2006).

Portanto, os poucos estudos presentes na literatura relacionados à silanização da argila sódica com metacriloxi e vinilsilanos encorajou o desenvolvimento de um método baseado em estudos relacionados (BERTUOLI et al., 2014; GIANNI et al., 2008; HE et al., 2013; SILVA et al., 2011; SU et al., 2013) para se obter argila modificada com silano para emprego em compósitos bicomponentes, contendo poliéster/argila, e tricomponentes, com poliéster/argila/fibra de vidro, pela técnica de RTM.

Outra motivação deste trabalho foi verificar a possibilidade destas argilas modificadas com silano substituírem argilas comerciais ou o carbonato de cálcio, uma carga tradicional, como reforço em compósitos tricomponentes utilizados na indústria automotiva, com base em propriedades de interesse da indústria automotiva, tais como evitar a contração térmica e diminuir a flamabilidade destes compósitos, sem comprometer as propriedades mecânicas do material final. O produto resultante seria utilizado em aplicações específicas, e o valor agregado devido a este diferencial (material inflamável, por exemplo), justificaria alguma diferença de custo pela substituição do carbonato de cálcio, que é uma carga de baixo valor, por uma argila. A importância do trabalho em termos científicos está relacionada ao estudo da incorporação das argilas modificadas com silanos em resina poliéster e como estas influenciam o processo de reticulação da resina, as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos formados e o comportamento ao fogo dos compósitos tricomponentes.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

2.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver nanocompósitos poliéster/montmorilonita e compósitos poliéster/fibra de vidro/montmorilonita moldados por RTM utilizando argilas modificadas com silanos e argilas organomodificadas (comerciais), para serem utilizadas em compósitos para aplicações multifuncionais.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a morfologia e sua relação com as propriedades óticas dos nanocompósitos obtidos a partir das argilas Cloisite Na⁺ modificadas com γ -metacriloxipropiltrimetoxi-silano (MPS) e viniltriétoxissilano (VTES).
- Relacionar a influência da adição das argilas modificadas na viscosidade e no processo de reticulação da resina e o impacto nas propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas, térmicas e de flamabilidade dos nanocompósitos obtidos.
- Relacionar os resultados obtidos para nanocompósitos com argila modificada com silanos com aqueles preparados com sais de amônio quaternário, considerando-se propriedades que são influenciadas pela dispersão ou pela adesão.
- Avaliar a influência da organossilanização nas propriedades térmicas e no comportamento ao fogo dos compósitos tricomponentes obtidos.
- Comparar as características dos compósitos com argilas em relação àqueles com carbonato de cálcio.

2.2 Estrutura da Tese

Os Capítulos 1 e 2 englobam, respectivamente a introdução e os objetivos desta tese. No Capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica relacionada a nanotecnologia e nanocompósitos, destacando-se entre os tipos de nanocargas mais utilizadas, a montmorilonita, cujos métodos mais conhecidos de compatibilização com resinas poliméricas são a modificação química por troca de cátions ou a silanização. Na sequência, os estudos mais recentes sobre nanocompósitos poliéster/Mt foram apresentados, assim como as etapas para obtenção e a

morfologia esperada. Quando se trata de compósitos tricomponentes contendo poliéster/fibra de vidro/Mt, a técnica de moldagem por transferência de resina foi a escolhida para sua preparação. Além disso, apresenta-se os trabalhos sobre o efeito de argilas no processo de cura e na reticulação, morfologia e propriedades óticas, assim como nas propriedades térmicas, mecânicas e de flamabilidade.

No Capítulo 4 é apresentado o primeiro artigo publicado, cujo título é “*Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites*”. Neste, foi investigada a modificação da argila montmorilonita (Mt) sódica Cloisite[®]Na com os silanos γ -metacriloxopropiltrimetoxissilano (MPS) e viniltriethoxissilano (VTES) e a obtenção de nanocompósitos contendo resina poliéster e argila montmorilonita modificada. Inclui também a comparação morfológica com os nanocompósitos preparados com as argilas comerciais Cloisite[®]30B e Cloisite[®]15A.

No Capítulo 5 é apresentado o segundo artigo publicado, com o título: “*Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated polyester/montmorillonite nanocomposites*”. Neste, foi avaliada a influência das diferentes argilas (modificadas com silanos, Cloisite[®]30B e Cloisite[®]15A) no processo de cura e reticulação da resina poliéster insaturada. Além disso, as características relacionadas à performance mecânica, térmica e de flamabilidade dos nanocompósitos preparados com resina poliéster e as argilas modificadas com silanos foram investigadas e correlacionadas com os resultados obtidos para aqueles preparados com as argilas comerciais Cloisite[®]30B e Cloisite[®]15A.

O Capítulo 6 apresenta o terceiro artigo publicado, com o título: “*Thermal and fire retardancy studies of unsaturated polyester/glass fiber/modified clay composites*”. Neste, estudou-se o efeito das argilas Mt modificadas com silano e com sais de amônio quaternário (Cloisite 30B) nas propriedades térmicas e flamabilidade de compósitos tricomponentes poliéster/fibra de vidro/Mt, além das suas propriedades mecânicas. Além disso, uma comparação com um compósito baseado em uma carga utilizada comumente pela indústria (carbonato de cálcio) foi realizada.

A integração entre os artigos publicados é apresentada no Capítulo 7, as conclusões gerais do trabalho no Capítulo 8 e as sugestões para trabalhos futuros no Capítulo 9. Por fim, segue a lista de referências utilizadas.

CAPÍTULO 3

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanotecnologia e nanocompósitos

Em 1959, Richard Feynman perguntou “o que poderia acontecer se pudéssemos organizar os átomos da maneira que desejássemos?”. Esta foi a origem teórica da criação da moderna nanotecnologia e nanociência. O desenvolvimento do microscópio de força atômica (AFM) e o microscópio de varredura por tunelamento (STM) pela IBM na década de 80 foi outro marco. Entre 1980 e 1990, a síntese de nanotubos de carbono e fulereno estimularam o interesse em nanotecnologias. Em 1992, surgiu a primeira revista científica de nanomateriais *Nanostructured Materials* e por volta de 1997 muitas companhias produtoras de nanomateriais foram criadas (KE & STROEVE, 2005).

A nanotecnologia pode ser brevemente definida como a criação, processamento, caracterização e utilização de materiais, dispositivos e sistemas com dimensões da ordem de 0,1 a 100 nm, exibindo significativa modificação nas propriedades físicas, químicas e biológicas devido à sua estrutura nanométrica (KUMAR et al., 2009; THOSTENSON et al., 2005). Em química, as nanoestruturas têm sido associadas a colóides, micelas, moléculas de polímeros e, mais recentemente, aos nanotubos de carbono, nanobastões e pontos quânticos semicondutores. Em física e engenharia elétrica, a nanociência está frequentemente associada ao comportamento quântico e ao comportamento de elétrons e fótons em estruturas nanométricas. A biologia e a bioquímica também têm interesse em nanoestruturas, tais como componentes de células (KUMAR et al., 2009).

Os recentes avanços na produção de materiais nanoestruturados com propriedades diferenciadas têm estimulado os pesquisadores a criar materiais de engenharia multifuncionais ao projetar estruturas em escala nanométrica, ocasionando uma rápida evolução na pesquisa na área de nanocompósitos (THOSTENSON et al., 2005).

Compósitos são uma combinação de dois ou mais materiais com diferentes propriedades físicas e químicas. A fase contínua é chamada de matriz enquanto a outra é a fase dispersa. As fases são ligadas por uma interface e há uma quantidade considerável de reforço incorporada (normalmente > 10 vol.%). Dependendo do processamento, pode-se incorporar até 60 a 70 vol.% de reforço (KE & STROEVE, 2005). Já os nanocompósitos são novos materiais que combinam componentes em que ao menos uma das dimensões está em escala nanométrica, nos

quais se espera aumentar drasticamente as propriedades pela incorporação de pequenas quantidades (menos de 10% em massa) de nanorreforço na matriz (BORDES et al., 2009; KUMAR et al., 2009).

A característica morfológica que é de fundamental importância no entendimento da relação estrutura-propriedade dos nanocompósitos é a razão entre área superficial / volume do reforço (THOSTENSON et al., 2005). Suas dimensões geométricas específicas e a razão de aspecto afetam em parte as propriedades finais do material. Argilas de silicatos lamelares proporcionam uma área superficial com a matriz polimérica elevada, maior que $700 \text{ m}^2/\text{g}$, que governa as propriedades do material. O comportamento final pode ser considerado melhorado se houver boa dispersão do reforço no polímero e forte e extensa interação polímero/nanorreforço (BORDES et al., 2009). Se estas condições não forem atendidas, o efeito nas propriedades pode ser muito menor do que o previsto teoricamente (SUAVE et al., 2009).

Os nanorreforços utilizados em materiais poliméricos podem ser classificados de acordo com sua morfologia, conforme mostrado na Figura 3.1. Os nanorreforços podem ser classificados em nanocamadas (ex. argila, grafite); nanotubos, que podem ser acicular, ou materiais fibrosos (ex. whiskers ou nanotubos de carbono); e nanopartículas, que podem ter forma esférica (ex. sílica e outras partículas orgânicas e inorgânicas). Estes são caracterizados por apresentar uma, duas ou três dimensões em escala nanométrica, respectivamente (BORDES et al., 2009; CHIU & LIN, 2012; KUMAR et al., 2009).

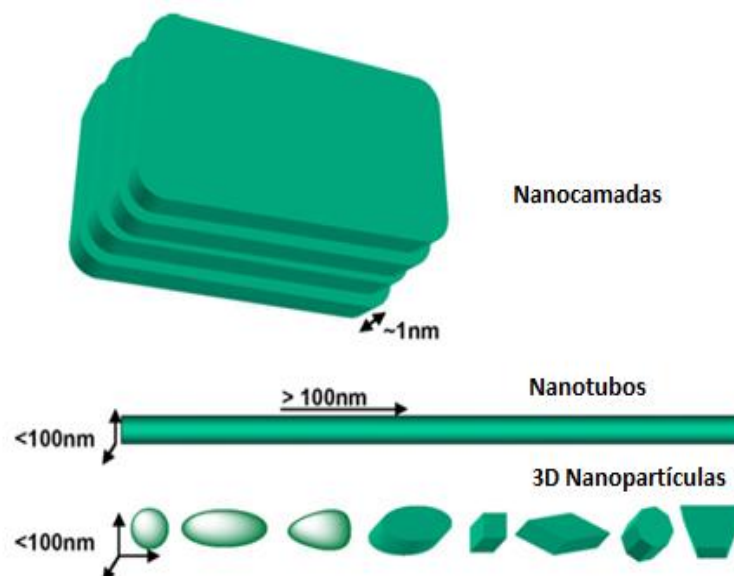


Figura 3.1 Classificação de nanorreforços utilizados em polímeros (KUMAR et al., 2009).

Nas últimas décadas, os reforços que ganharam maior atenção foram as argilas e os nanotubos de carbono. Mais recentemente, as folhas de grafeno vêm sendo estudadas em

aplicações em que as argilas não atendem pela baixa condutividade térmica e elétrica nem os nanotubos de carbono pelo alto custo (KUILLA et al., 2010; KUMAR et al., 2009).

3.2 Argilominerais

Argilominerais têm sido utilizados desde a idade da pedra na agricultura (solos), cerâmicas e como materiais para construção, devido principalmente a sua fácil disponibilidade na superfície do planeta. O crescimento do entendimento em mineralogia e em estrutura e propriedades dos argilominerais vem sendo acompanhado pelo rápido avanço em processamento e modificação destas argilas para muitos usos comerciais (ZHOU & KEELING, 2013). Argilominerais, tais como a montmorilonita (LIU et al., 2012), a caulinita (CHENG et al., 2012), a mica (VLASVELD et al., 2005; VLASVELD et al., 2007), a vermiculita (FERNÁNDEZ et al., 2013; MOUZDAHIR et al., 2009) e paligorsquitas (XU et al., 2012; ZHAO et al., 2006) estão sendo amplamente utilizadas não apenas em nanocompósitos, mas também em catálise, como adsorventes, em biomateriais, em sensores, como material antibacteriano, como pesticidas, entre outros (LIU, P., 2007; ZHOU & KEELING, 2013).

Em sistemas nanocompósitos, há um considerável número de trabalhos publicados que seguiram aquele apresentado pelo grupo de pesquisa da Toyota (DHAKAL et al., 2006; JAWAHAR et al., 2006; KANDARE et al., 2008). Estudos demonstraram que a dispersão em escala nanométrica de estruturas em camadas como as argilas (alumino silicatos) em matriz polimérica resultaram em aumento das propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos (BHARADWAJ et al., 2002). A motivação para se utilizar argila como reforço em matrizes poliméricas é normalmente focada no aumento da resistência, do módulo e de outras propriedades mecânicas e físicas, da estabilidade térmica e dimensional, assim como na redução da permeabilidade a gases e no coeficiente de expansão térmica. Também pode reduzir a inflamabilidade e aumentar a resistência à degradação por UV (CHIERUZZI et al., 2013; THOSTENSON et al., 2005).

Estas vantagens podem ser justificadas pela elevada razão de aspecto (200 – 1000) e módulo de elasticidade (170 GPa) destas partículas (CHIERUZZI et al., 2013). Outras características que a tornam atrativas para uma grande variedade de aplicações são a capacidade de inchamento e delaminação, o tamanho das partículas na faixa de micro para nano escala e as fortes interações eletrostáticas das partículas naturalmente carregadas (ZHOU & KEELING, 2013).

3.2.1 Estrutura dos argilominerais

Baseado na sua estrutura em camadas, os argilominerais podem ser categorizados como 1:1, 2:1 ou 2:2. Cada camada que forma um argilomineral pode ser constituída de uma ou duas folhas de silicato tetraédrico (Si-O) e uma ou duas folha de óxido ou hidróxido de metal octaédrico (M-O ou M-OH). O tipo 1:1 consiste em uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, como para caulinita e haloisite (ZHOU & KEELING, 2013). O tipo 2:1 consiste em duas folhas de silicato tetraedricamente coordenados unidas por uma folha octaédrica de alumina. O tipo 2:2 é composto por quatro folhas, em que as folhas tetraédricas (sílica) e octaédricas (alumina ou magnésio) são alternadas no arranjo (KE & STROEVE, 2005). As argilas mais utilizadas no campo dos nanocompósitos pertencem à família dos silicatos em camada 2:1, também chamados de 2:1 filossilicatos (vermiculita, montmorilonita, saponita) (ZHOU & KEELING, 2013). A Tabela 3.1 apresenta a classificação dos silicatos em camada de acordo com o tipo da unidade estrutural do silicato.

Tabela 3.1 Classificação dos silicatos em camada (adaptado de KE & STROEVE, 2005).

Tipo da unidade	Família da argila	Exemplos de argila
1:1	Caulinita	Caulinita, perlita, etc.
	Septocloritas	Amesita, crisotila
2:1	Esmectitas	Bentonita, montmorilonita, saponita, hectorita.
	Hidromica	Ilita, glauconita
	Vermiculita	Vermiculita
2:2	Clorita	Clorita
Mistura entre estrutura em cadeia e em camada	Saponita	Sepiolita, poligorsquita, talco

3.2.2 Montmorilonita

Dentre os silicatos em camadas 2:1 mais utilizados em nanocompósitos termorrígidos, a montmorilonita (Mt) é a mais popular devido à alta razão de aspecto, alta capacidade de expansão entre camadas, abundância na natureza e baixo custo (SILVA et al., 2011). Os Estados Unidos são o maior produtor, consumidor e exportador de bentonita, em que a maior parte é de

montmorilonita. Sua produção é de aproximadamente 4 Mton por ano de um total de 9,6 milhões de toneladas produzidos globalmente. O consumo médio anual nos EUA é de 3 Mton (KE & STROEVE, 2005) enquanto no Brasil o consumo de bentonita mantém-se próximo a 240 mil ton/ano. A reserva mundial é de 1360 Mton, sendo que os Estados Unidos possuem mais de 50% deste total. Em 2007, as reservas oficiais brasileiras medidas e indicadas alcançaram 41,4 e 27,5 Mton, respectivamente (COELHO, 2009). A Figura 3.2 apresenta a estrutura da montmorilonita.

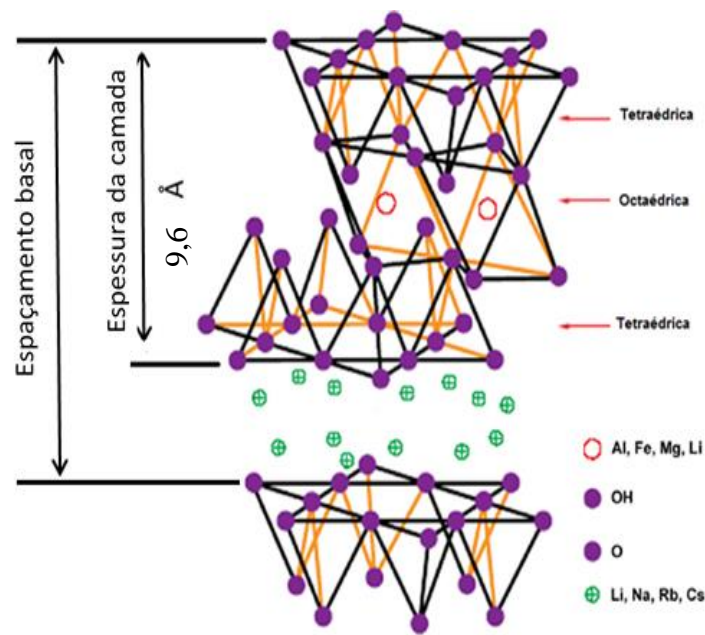


Figura 3.2 Estrutura da montmorilonita (adaptado de PAVLIDOU & PAPASPYRIDES, 2008).

Como apresentado na Figura 3.2, a montmorilonita é um material cristalino e sua estrutura consiste de duas folhas de silicato tetraedricamente coordenado unidas por uma folha octaédrica compartilhada com átomos de alumínio ou hidróxido de magnésio. Sua estrutura química é $M_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ onde M indica os íons monovalentes trocáveis e x indica o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3) (ALEXANDRE & DUBOIS, 2000). A substituição isomórfica pode ocorrer dentro da folha uma vez que o Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , e o Mg^{2+} por Li^+ . Plaquetas carregadas negativamente são contrabalanceadas por álcalis e cátions de metais alcalinos (e.g. Na^+ , Ca^{2+}) localizados nas galerias, o que aumenta o caráter hidrofílico do sistema (BHARADWAJ et al., 2002; BORDES et al., 2009).

As camadas da Mt são planares e têm aproximadamente 1 nm de espessura. Seu comprimento varia de dezenas de nanômetros a mais de 1 μm , dependendo da camada de

silicato, com área superficial entre 700-800 m²/g. A lacuna entre as camadas é chamada de camada intermediária ou galeria (BHARADWAJ et al., 2002; BORDES et al., 2009).

A soma da espessura da camada (9,6 Å) e da camada intermediária é chamada de espaçamento basal. A quantidade total de cátions nas galerias da argila se refere à capacidade de troca de cátions (CEC) da Mt, que é medida por unidade de mmol/100 g de Mt. Quanto maiores os valores da carga positiva, mais forte é a capacidade de hidratação, inchamento e dispersão (AZEEZ et al., 2013).

3.3 Modificações de argila

A falta de afinidade entre o silicato hidrofílico e o polímero hidrofóbico causa aglomeração do mineral na matriz polimérica (THOSTENSON et al., 2005). Para obter melhor afinidade do par argilas organofílicas/matriz e melhorar suas propriedades finais, comumente faz-se a troca de cátions inorgânicos localizados dentro das galerias por sais de amônio. No entanto, este tipo de modificação pode não fornecer uma ligação eficiente. Outra possibilidade de modificação química é a funcionalização da argila com silanos, que pode aumentar o espaçamento basal e facilitar a interação com o polímero (SILVA et al., 2011).

3.3.1 Modificação de argila por troca de cátions

A incorporação de sais de amônio na superfície da argila ocorre pela troca com cátions inorgânicos localizados dentro das galerias (Na⁺, Ca²⁺, etc) em que os sais incorporados têm pelo menos um grupo alquilo de cadeia longa e, possivelmente, outro grupo substituído (BORDES et al., 2009; SILVA et al., 2011). As argilas resultantes são chamadas de silicatos em camadas organomodificados. Com esta modificação, é possível melhorar a dispersão e interação da matriz com o nanorreforço, o que irá afetar a nanoestrutura do material e, consequentemente, as propriedades do nanocompósito (BORDES et al., 2009).

Os nanocompósitos modificados por estas argilas são conhecidos por exibir aumento de resistência mecânica e térmica, diminuição da permeabilidade a gases e inflamabilidade (MISHRA et al., 2012). Ruban et al. (2014) estudaram nanocompósitos de resina poliéster insaturada e argila organomodificada com íons tetra-deciltrimetilamônio. O nanocompósito obtido apresentou estrutura intercalada, com aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) de 71 °C (resina pura) para 79 °C (nanocompósitos contendo 5% em massa de argila). A resistência à flexão e à tração também apresentaram valores máximos neste teor.

3.3.2 Modificação de argila com silano

Recentemente, a silanização tem-se mostrado eficiente na modificação da superfície de argilas. O grupo Si-OH presente no silano irá condensar com a hidroxila presente na superfície da argila e introduzir grupos funcionais específicos (ex. NH₂, SH) que irão reagir com a matriz polimérica. Desta forma, uma rede irá se formar entre a argila, o silano e o polímero via ligação covalente (HE et al., 2013). Os silanos mais utilizados estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Características dos silanos mais usados em compósitos (adaptado de XIE et al., 2010).

Estrutura	Funcionalidade	Abreviação	Matriz Compatível
(RO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -NH ₂	Amino	APS	Epóxi Poliétileno Poliacrilato Policloreto de vinila
(RO) ₃ Si-CH=CH ₂	Vinil	VTS	Poliétileno Polipropileno Poliacrilato
(RO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -OOC(CH ₃)C=CH ₂	Metacril	MPS	Poliétileno Poliéster
(RO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -SH	Mercapto	MRPS	Borracha natural Policloreto de vinila
(RO) ₃ Si-(CH ₂) ₃ -O-CH ₂ CHCH ₂ O	Glicidoxi	GPS	Epóxi Borracha butílica

R = metil ou etil

Os silanos são agentes de acoplamento que possuem estrutura química genérica R_(4-n)-Si-(R'X)_n (n = 1 ou 2), onde R é um radical alcoxi, X representa a organofuncionalidade, e R' é um grupo alquil conectando o átomo de silício e a organofuncionalidade. A organofuncionalidade do silano, tipicamente grupos amino, mercapto, glicidoxi, vinil ou metacriloxi, interage com a matriz polimérica e seus modos de interação dependem da compatibilidade com o polímero (XIE et al., 2010). De acordo com Xie et al. (2010), os silanos com grupo funcional metacrilato podem apresentar alto nível de reatividade com a matriz de poliéster insaturada.

Não foram encontrados na literatura estudos relacionados à modificação de argila montmorilonita com MPS para utilização com resina poliéster e fibra de vidro. Abdelmouleh

et al. (2005), por exemplo, estudaram compósitos com fibras de celulose tratadas com diferentes silanos, conforme mostrado na Figura 3.3. Os autores concluíram que houve aumento da resistência à flexão de compósitos de resina poliéster quando adicionada fibra de celulose modificada com metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS), quando comparado a outros silanos (hexadeciltrimetoxissilano (HDS) e mercaptopropiltrimetoxissilano (MRPS)). O aumento da resistência na presença do MPS foi atribuído a sua habilidade, através da dupla ligação metacrílica, de participar da polimerização com o estireno e a resina insaturada para formar uma ligação covalente contínua entre a fibra e a matriz poliéster, aumentando assim a ligação interfacial entre as duas fases e a eficiência na transferência de tensão entre a matriz e a fibra.

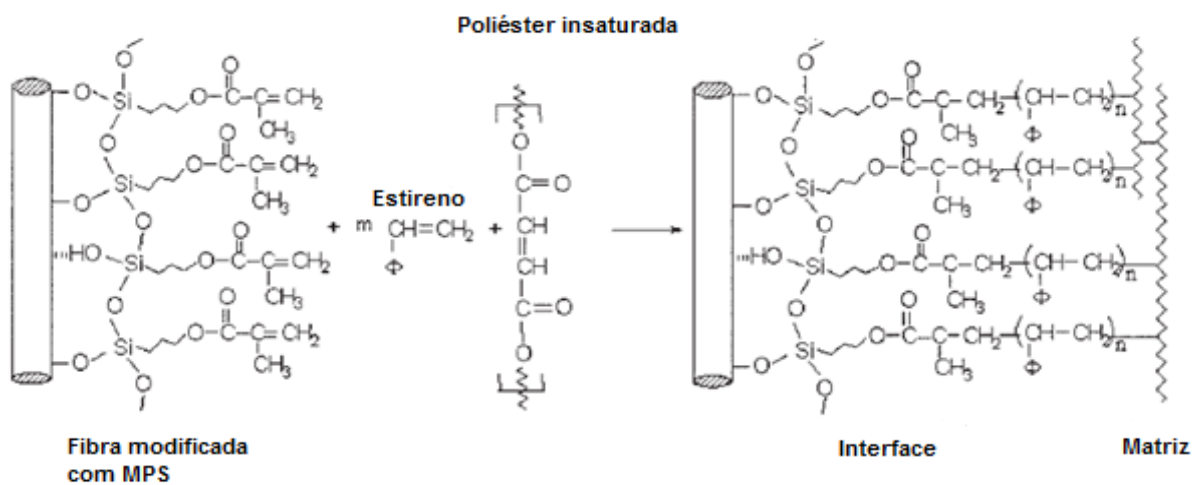
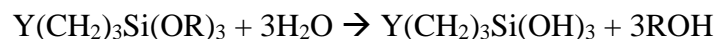


Figura 3.3 Esquema da interface de compósitos resina poliéster/fibra de celulose modificada com MPS (ABDELMOULEH et al., 2005).

Nas reações de grafitação, inicialmente ocorre a reação de hidrólise entre o silano e água formando o silanol, apresentada a seguir:



A condensação do silanol pode ocorrer entre eles (autocondensação) e/ou com grupos hidroxila (OH) presentes na montmorilonita (Figura 3.4). Os grupos reativos (hidroxilas) estão localizados nas bordas das argilas ou em defeitos estruturais localizados na camada interlamelar e na superfície externa (GIANNI et al., 2008).

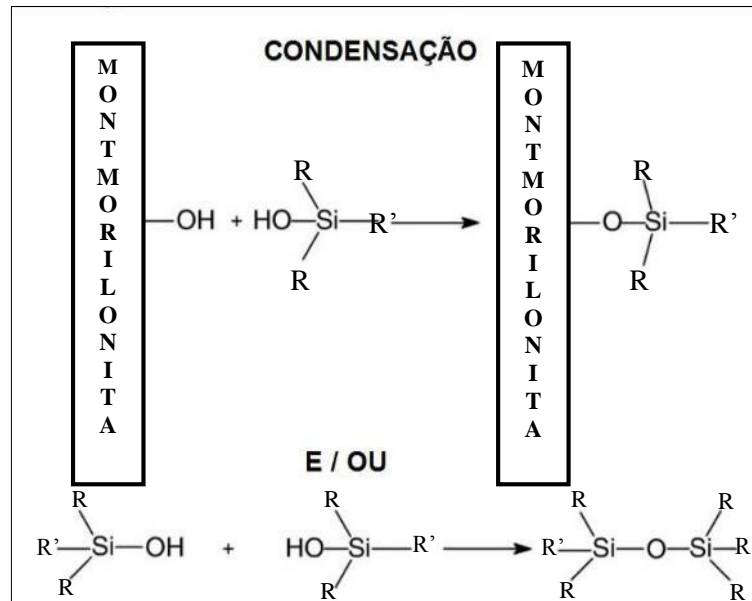


Figura 3.4 Representação da condensação dos grupos do silano (adaptado de GIANNI et al., 2008).

Se a autocondensação for mais rápida que as reações de grafitação, o MPS e ou VTES podem não estar mais disponíveis para as reações com a superfície inorgânica. Métodos para suprimir a autocondensação do silano trifuncional incluem trabalhar em condições anidras e com pH de 4,5 (POSTHUMUS et al., 2004). Para o viniltrimetoxisilano, também é indicado trabalhar em pH ácido (ALBDIRY & YOUSIF, 2013). Oliveira Jr. (2006) observou que a adição do alcoxissilano MPS ocasionou uma ligeira redução do pH quando presente na solução aquosa. Tal fato se deve provavelmente à presença de grupos Si-OH (de caráter levemente ácido) formados por hidrólise.

Portanto, o sucesso da silanização depende de vários fatores como as características do silano (número de grupos funcionais e configuração do silano) e as condições de reação (polaridade do solvente, pH e temperatura da reação). Uma maior temperatura de ebulição do solvente e/ou do silano é outro fator a se considerar na promoção da reação de grafitação.

A polaridade do solvente é outro fator importante. Su et al. (2013) estudaram a dependência da natureza do solvente (polar e apolar) na estrutura e propriedade de inchamento da argila. O silano aminopropiltriétoxissilano (APTES) estudado intercalou rapidamente nos espaços da camada interlamelar da Mt com ambos os solventes (Figura 3.5).

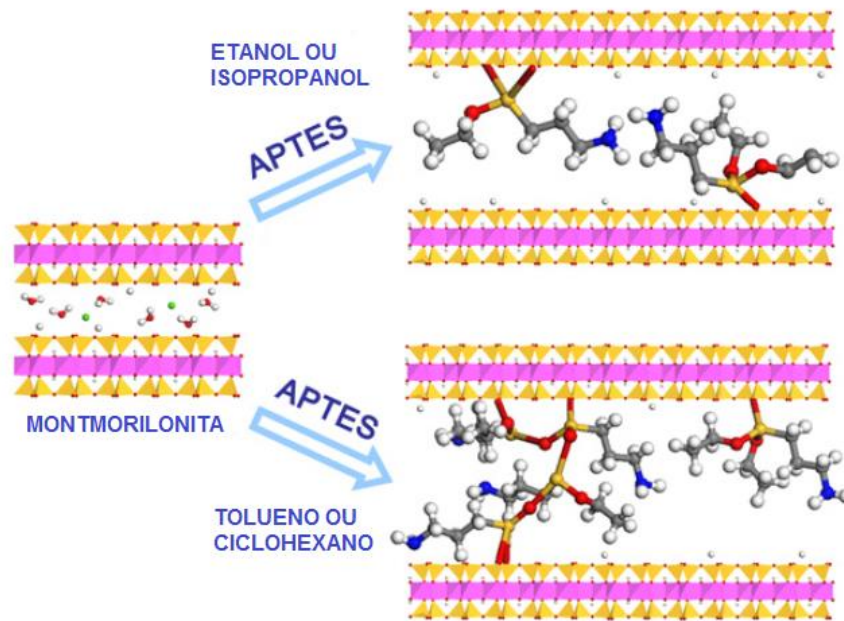


Figura 3.5 Esquema ilustrando a silanização da Mt utilizando diferentes solventes (SU et al., 2013).

Conforme indicado na Figura 3.5, os solventes não polares com baixa constante dielétrica facilitam a intercalação, hidrólise e condensação das moléculas do silano, resultando em alto teor de silano incorporado, com a formação de oligômeros de polisiloxano nos espaços interlamelares. Estes oligômeros se ligam às camadas da Mt via ligação covalente, levando a um efeito de “travamento”, diminuindo a habilidade da argila em aumentar o espaçamento basal. No entanto, a ligação de hidrogênio entre grupos do APTES e os solventes polares levam a um menor teor incorporado e um menor grau de condensação entre as moléculas do silano, com habilidade de inchamento igual à da Mt pura.

Em relação ao tempo do processo de silanização, Daniel et al. (2008) estudaram a grafitação de dimetiloctilmetoxisilano a 24 h, 48 h e 72 h e verificaram que o aumento na quantidade de silano grafitado ocorreu até 24 h. Após este tempo, as moléculas de silanos grafitizadas à argila se desprenderam e reagiram com água ou metanol devido à hidrólise inicial da molécula do silano.

A Figura 3.6 apresenta diferentes possibilidades de interações entre silano hidrolisado e a montmorilonita pura. As interações entre o silano hidrolisado e a montmorilonita pura podem ocorrer em todas as superfícies externas, internas e nas bordas. A Mt pode ser rapidamente silanizada a partir de condições não muito severas, tais como à temperatura ambiente, sem precisar de pré-intercalação (HE et al., 2013). A grafitação na superfície interna resulta em aumento significativo do espaçamento basal, já a grafitação na superfície externa geralmente

não apresenta aumento e nas bordas há um aumento pouco pronunciado do espaçamento basal (SILVA et al., 2011).

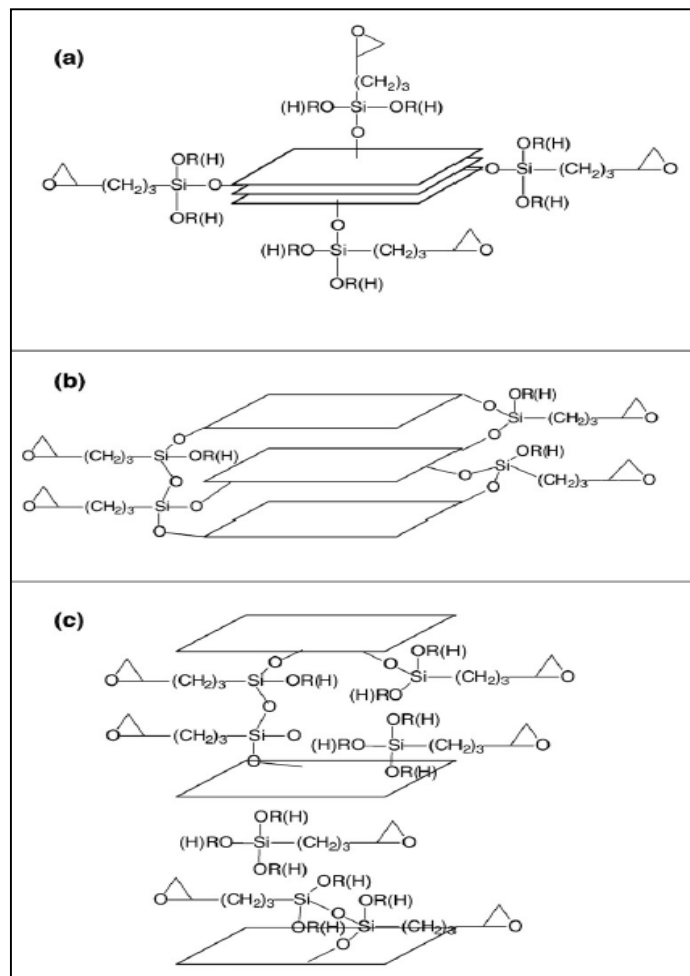


Figura 3.6 Possibilidades de interações entre silano e montmorilonita: (a) nas superfícies externas, (b) nas bordas e (c) nas superfícies internas (adaptado de GIANNI et al., 2008).

Com o objetivo de evitar a situação apresentada na Figura 3.6(b), Sen et al. (2010) estudaram nanocompósitos contendo resina poliéster insaturada e argila montmorilonita modificada com sal de cetiltrimetilamonio, com viniltrimetoxissilano, ou com ambos, primeiramente realizando a troca catiônica, e em seguida a silanização. Os resultados mostraram que a amostra modificada com silano praticamente não apresentou aumento do espaçamento basal em relação à argila Mt. No entanto, a amostra que foi duplamente modificada apresentou valor de espaçamento basal superior à Mt e igual à amostra modificada com cetiltrimetilamonio. A maior estabilidade térmica e melhores propriedades dinâmico-mecânicas foram obtidas para um teor de 3% em massa da argila duplamente modificada.

3.4 Nanocompósitos polímero/argila

Os nanocompósitos de matriz polimérica têm se tornado uma área importante de pesquisa e desenvolvimento. Dentre eles, os nanocompósitos esfoliados contendo argila tem predominado na literatura, especialmente com relação às suas propriedades térmicas e mecânicas (PAUL e ROBESON, 2008). Embora a intercalação de polímeros em silicatos em camadas seja conhecida desde meados de 1950, o interesse atual em nanocompósitos poliméricos contendo silicatos em camada foi estimulado, inicialmente, pelo relatório do grupo de pesquisa da Toyota, em que quantidades muito pequenas de Mt em nylon 6 resultaram em melhorias acentuadas de propriedades térmicas e mecânicas, e em segundo lugar, pela observação de Giannelis e colaboradores, de que é possível fundir polímeros e misturá-los com os silicatos em camadas, sem adição de solventes. Desde então, esforços estão sendo realizados a níveis globais, para permitir aplicações industriais destes materiais, usando quase todos os tipos de matrizes poliméricas. Na verdade, nanocompósitos foram obtidos a partir de muitos polímeros termoplásticos, e também termorrígidos (PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008).

3.4.1 Polímeros termorrígidos utilizados em nanocompósitos

As argilas, principalmente as organomodificadas, têm sido extensivamente utilizadas em sistemas termorrígidos incluindo epóxi, poliuretano, poliéster e em elastômeros e termoplásticos, tais como polipropileno, poliamida, poliestireno, entre outros (PAUL E ROBESON, 2008).

As argilas têm sido efetivas como reforço quando se trata da resina epóxi. Ha et al. (2007) estudaram montmorilonita modificada com aminopropiltrimetoxisilano e concluíram que para os nanocompósitos produzidos com epóxi e Mt modificada, houve aumento na resistência à tração e no módulo, enquanto aqueles produzidos com Mt pura apresentaram aumento apenas no módulo elástico. Shokrieh et al. (2012) avaliaram o efeito da argila modificada Cloisite 30B nas propriedades mecânicas da epóxi. Foi relatado aumento de módulo (em tração e em flexão), na resistência à compressão e na tenacidade à fratura de 12,5%, 13,3%, 7,4% e 25,5%, respectivamente. No entanto, as resistências à tração e à flexão diminuíram.

Alguns estudos foram realizados com outras resinas termorrígidas, tais como furanos (RIVERO et al., 2011) e éster cianato (LIN et al., 2013). As resinas poliésteres contendo argila serão discutidas detalhadamente a seguir.

3.4.1.1 Resina Poliéster

Com aproximadamente 60 anos de história no desenvolvimento comercial, o uso de resinas poliésteres continua crescendo globalmente devido à versatilidade destas resinas em aplicações industriais (baixa viscosidade, baixo custo e facilidade de cura à temperatura ambiente). No Brasil, a primeira fábrica de resina poliéster surgiu em 1954, sendo o setor automotivo o grande responsável pelo consumo desta resina.

Esta resina é obtida pela reação de condensação entre ácidos orgânicos dicarboxílicos e glicóis, originando moléculas de cadeias lineares e longas. As resinas poliésteres insaturadas podem ser classificadas em: ortoftálicas, tereftálicas, isoftálicas ou bisfenólicas. A primeira resina poliéster comercial a ser utilizada foi a ortoftálica, que apesar de apresentar resistência térmica e química limitadas, é a de menor custo dentre as resinas poliésteres, e desta forma ocupa uma grande área do mercado, incluindo aplicações em peças automotivas. Por estes motivos foi a escolhida para utilização neste estudo. A resina poliéster ortoftálica (Figura 3.7) é composta por ácidos ftálico e maleico ou seus anidridos e glicol. Essa resina apresenta hidroxilas e carboxilas suscetíveis à hidrólise, o que torna suas propriedades químicas inferiores em comparação às demais resinas poliésteres (ANDRADE, 2008; OLLIER et al., 2013).

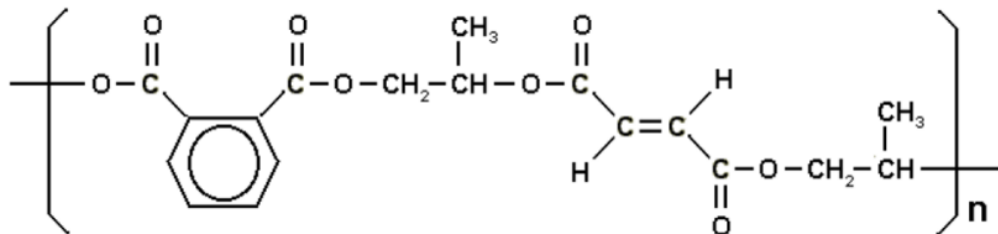


Figura 3.7 Estrutura química da resina poliéster ortoftálica (adaptado de ANDRADE, 2008).

As resinas, após serem sintetizadas, são diluídas em solvente reativo (estireno) e a mistura líquida resultante será processada. Para a cura acontecer à temperatura ambiente, o sistema resina e estireno precisa ser ativado por iniciadores (peróxidos) e aceleradores (LIMA, 2008). Resinas poliésteres insaturadas curam por um mecanismo de radical livre. A elevada geração de radicais livres necessária para curar a resina à temperatura ambiente necessita de um iniciador, tal como o peróxido de metiletilcetona. Duas transições macroscópicas distintas são responsáveis pela passagem do estado líquido para o estado sólido: formação do gel (*molecular gelation*) e vitrificação. O tempo de gel é definido pelo tempo em que ligações covalentes se conectam formando uma rede tridimensional infinita. A vitrificação ocorre quando a velocidade

das reações de reticulação se reduzem drasticamente, alcançando a temperatura de cura (JANKOVIC, 2010; NETO & PARDINI, 2006). A reticulação e a cura das resinas poliésteres podem ser afetadas pelo comportamento químico das argilas, por modificações de superfície, pela quantidade e grau de dispersão, entre outros (LIN et al., 2013).

Em contraste com algumas outras resinas termorrígidas, nenhum subproduto é formado durante a reação de cura, portanto as resinas podem ser moldadas e laminadas em baixas pressões e temperaturas (AZIZ et al., 2005). A cura é geralmente seguida de uma ou duas pós-curas em altas temperaturas. Bureau et al. (2001), Delahaye et al. (1998) e Hsiao et al. (2006) estudaram condições de cura para a resina poliéster e indicaram a utilização de duas pós-curas (6 h a 80 °C e 2 h a 120 °C), onde a primeira pós-cura garante que nenhuma modificação química posterior irá ocorrer e a segunda pós-cura elimina a tensão mecânica. Um ciclo otimizado visa alcançar um alto grau de conversão da resina e minimizar o tempo total necessário para a cura completa.

Resinas poliéster são geralmente reforçadas com fibras de vidro curtas ou contínuas e também com partículas minerais. Os compósitos com resina poliéster têm sido amplamente usados na indústria em setores como marítimo, automotivo e de construção devido ao seu baixo custo, alta resistência química, boa processabilidade e boa tendência a reticular quando curadas, apresentando propriedades mecânicas satisfatórias (OLLIER et al., 2013).

3.4.1.2 Nanocompósitos poliéster/argila

Resinas poliésteres insaturadas são geralmente dissolvidas em monômero estireno. A resina poliéster é um polímero linear de cadeia longa contendo ligações duplas reativas. O estireno, que também apresenta ligações duplas entre carbono e carbono, atua como agente de cura, ligando as moléculas de poliéster nos seus pontos de insaturação. Durante a reticulação, o iniciador decompõe-se e cria radicais livres no sistema. Os aumentos do número de radicais livres formam moléculas com longas cadeias pela conexão entre o monômero estireno e a resina insaturada poliéster por ambas reações, inter e intramolecular. Em um nanocompósito, durante o mecanismo típico de reticulação e cura da resina poliéster, o monômero estireno, as cadeias insaturadas de poliéster e a argila atuam simultaneamente na formação do nanocompósito (SUH et al., 2000).

Suh et al. (2000) estudaram o mecanismo de formação de nanocompósitos poliéster (UP) e argila montmorilonita e sua dependência com os métodos de fabricação, embora pesquisas anteriores já houvessem relatado a obtenção de nanocompósitos poliéster/Mt

(KORNMANN et al., 1998). De acordo com os autores, como o monômero de estireno se move mais facilmente que as cadeias não curadas da resina, pode haver uma alta concentração de monômeros nas galerias da Mt. Se a polimerização ocorre nestas condições, a densidade de ligações cruzadas decresce devido à baixa concentração de estireno nas cadeias lineares de UP não curada. Quando o estireno foi adicionado posteriormente, este se difunde pelas galerias da Mt e a reação de reticulação ocorre de forma homogênea dentro e fora das camadas do silicato, alcançando a densidade de ligação cruzada da resina pura.

A argila também pode interferir no processo de cura e reticulação atuando como iniciador para a polimerização, conforme relatado por Harrane et al. (2006), estudando a argila MMT Maghnite modificada por troca catiônica. Achilias et al. (2010) também estudou o efeito catalítico utilizando MMT modificada com sal de amônio quaternário. No entanto, em nanocompósitos preparados com PMMA/MMT, este efeito é retardado. Isso significa que nem todos os modificadores orgânicos atuam como agentes catalíticos. As argilas modificadas organicamente também podem atuar como copromotor durante a polimerização entre a resina instaurada poliéster e o estireno, reduzindo o tempo de indução das reações (BEHESHTY et al., 2006).

Outros estudos avaliaram o efeito da argila na contração (XU & LEE, 2004), na resistência ao desgaste (JAWAHAR et al., 2006), na nanoindentação (DHAKAL et al., 2006), nas propriedades térmicas e de absorção de água (AL-MALAH & ABU JKAYIL, 2007) e como aditivo retardante de chamas (KANDARE et al., 2008). Bharadwaj et al. (2002) estudaram a relação estrutura-propriedade de nanocompósitos poliéster/Mt Cloisite 30B e confirmaram a formação de nanocompósitos pelas técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), sendo que a melhor morfologia foi obtida pela dispersão intercalada/esfoliada da argila na matriz. Um fato importante verificado é que, embora tenha sido evidenciada a formação de estruturas de nanocompósitos, o módulo em tração, o módulo de perda e o de armazenamento exibiram uma progressiva redução com o aumento do teor de argila.

Em 2013, os principais estudos relacionados a nanocompósitos poliéster/argila focaram na sua obtenção e na avaliação de propriedades mecânicas em tração, flexão (SEKI et al., 2013; CHIERUZZI et al., 2013) e impacto (ALBDIRY & YOUSIF, 2013), na entalpia e no coeficiente de expansão térmica (CHIERUZZI et al., 2013), na modificação com sal de amônio e de fósforo quaternário para avaliação das propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas (OLLIER et al., 2013) e na modificação da argila com silano VTMS para avaliação do coeficiente de fricção e da taxa de desgaste (ALBDIRY & YOUSIF, 2013).

Como exemplo, Albdiry & Yousif (2013) investigaram a correlação da performance tribológica e da estrutura morfológica de resina poliéster e haloisite nanotubo (HNT) não tratado e tratado com o viniltrimetoxisilano (VTMS). Para isso, o coeficiente de fricção e a taxa de desgaste específico foram avaliados e os mecanismos de desgaste e a morfologia da superfície dos nanocompósitos foram determinadas por observação com MEV. Os nanocompósitos reforçados com silano-HNT apresentaram menor taxa de desgaste específico em comparação com aqueles sem tratamento. Por outro lado, a adição das partículas (tratadas e não tratadas) reduz a taxa de desgaste específica. O coeficiente de fricção tende a ser menor para os nanocompósitos reforçados com haloisite tratado com silano devido à estrutura homogênea e à boa dispersão das partículas na matriz.

Nos últimos dois anos, os estudos foram direcionados à avaliação das propriedades mecânicas e da resistência química (RUBAN et al., 2014), da cinética de cura (VARGAS et al., 2015), da morfologia e da tenacidade à fratura (CHAEICHIAN et al., 2015), do tempo de gel e polimerização (RAMIREZ et al., 2015), da resistência ao fogo (NGUYEN et al., 2015) e das propriedades térmicas de resinas poliéster e argilas (SANKAR et al., 2015).

3.4.2 Etapas para obtenção dos nanocompósitos

Diferentes parâmetros tais como rota de elaboração, afinidade polímero/argila e teor de argila podem afetar a estrutura e as propriedades dos nanocompósitos. O maior efeito do reforço é geralmente limitado a pequenas quantidade de argila (menor que 5 % em massa) e é alcançado para o estado esfoliado, que não é tão trivial de se obter. Em geral, em caso de boa delaminação e dispersão das argilas, a resistência mecânica, a estabilidade térmica, a biodegradabilidade e as propriedades de barreira são melhoradas (BORDES et al., 2009).

As rotas para obtenção dos nanocompósitos são (BORDES et al., 2009):

- a) Intercalação com solvente: consiste no inchamento (*swelling*) das camadas de silicato em um solvente para promover a difusão das macromoléculas do polímero no espaço intercamada da argila.
- b) Intercalação *in-situ*: as camadas de silicato são dispersas no monômero ou na solução de monômero antes da polimerização.
- c) Intercalação por fusão: baseado no processamento de polímeros no estado fundido, como extrusão. Este método é preferido no contexto de desenvolvimento sustentável pois evita o uso de solventes orgânicos.

A maximização da dispersão de nanopartículas é um critério essencial para o desenvolvimento de nanocompósitos e é dependente de vários fatores incluindo tipo de partícula, grupos funcionalizados, matriz polimérica e método de processamento usado. Convencionalmente, no processamento de um nanocompósito, a dispersão pode ser otimizada por vários métodos incluindo agitação com alto cisalhamento e pelo uso do ultrassom, também conhecido como técnica de sonificação (HORROCKS et al., 2012).

O princípio da técnica de sonificação é a cavitação acústica, que é a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido. Quando líquidos são irradiados com ultrassom, apresentam ondas de pressão que se propagam em forma senoidal, gerando regiões com ciclos de compressão e de expansão (rarefação) próximo ao volume de propagação da onda. Regiões de rarefação apresentam redução de pressão a níveis abaixo da pressão de vapor do meio, gerando bolhas internas compostas de fase gasosa, com diâmetro proporcional à queda de pressão local, enquanto ciclos de compressão exercem pressão positiva nas bolhas (BANG & SUSLICK, 2010; WU et al., 2013). As bolhas podem acumular energia ultrassônica enquanto crescem até certo tamanho (tipicamente 0,1 mm), e se tornam instáveis e colapsam. Isso ocorre em menos de 1 μ s. Após a ocorrência do colapso, a frente de onda continua seu avanço, gerando novamente um campo rarefeito, onde a bolha irá tornar a aumentar seu diâmetro e dar início a outro processo de cavitação (BANG & SUSLICK, 2010; WU et al., 2013).

Os efeitos do ultrassom em polímeros podem ser físicos ou químicos. Exemplos de mudanças físicas são aumento de temperatura, dispersão de partículas ou outros componentes e modificação do tamanho de partículas dispersas em polímeros. No entanto, mudanças químicas também podem ocorrer, tais como clivagem de cadeias poliméricas (SUSLICK & PRICE, 1999).

Al-Malah & Abu-Jdayil (2007) estudaram técnicas de processamento baseadas em solvente para tornar eficiente o desenvolvimento de argilas reforçadas por resina e assim maximizar o teor de resina e argila. Quatro técnicas foram estudadas, assim como o efeito da sonificação e do teor de estireno. Os processos que permitiram maior teor de argila na resina reduzindo problemas de processo e o tempo e melhorando as propriedades consistiram no uso de acetona como solvente e na sonificação direta da argila na resina diluída em estireno. Este processo elimina o uso de solvente, mas reduz o balanço entre propriedades, tais como tenacidade e rigidez.

O uso de solventes não é indicado pela possibilidade de evaporação do monômero estireno (que também tem a função de solvente) ou por reduzir as propriedades devido a algum solvente residual. Ollier et al. (2013) estudaram a incorporação de bentonita modificada por sal

de amônio e fósforo quaternário em resina poliéster insaturada. As argilas foram previamente secas em estufa e adicionadas à resina poliéster e essa mistura foi agitada em ultrassom à temperatura ambiente até se obter homogeneidade.

Chieruzzi et al. (2013) estudaram o efeito na expansão térmica e nas propriedades mecânicas de dois tipos de montmorilonita organomodificada com resina poliéster. A metodologia utilizada foi agitação mecânica a elevadas temperaturas simultaneamente com a adição de 0,8% de iniciador. Albdiry & Yousif (2013) estudaram as características da fratura por impacto de nanocompósitos incorporando nanotubo de halosite em resina poliéster insaturada por agitação mecânica com rotação a 2000 rpm seguida de ultrassom por 2 h para dispersão. Ruban et al (2014) estudaram a resistência química e as propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos e para isso dispersou a argila em resina poliéster com agitação mecânica por 1 h. Vargas et al (2015) avaliaram a cinética de cura de Mt organomodificadas em resina poliéster. A mistura foi realizada por agitação manual até completa dispersão e após a amostra foi homogeneizada por sonificação durante 30 min à temperatura ambiente para evitar a volatilização do estireno. Nguyen et al (2015) estudaram a influência da rota de produção de argilas modificadas e resina poliéster insaturada e verificaram que a utilização de ultrassom melhorou a performance ao fogo dos nanocompósitos devido à melhor dispersão das argilas.

Pode-se perceber que as publicações recentes referentes a nanocompósitos poliéster/argila utilizaram geralmente agitação mecânica e/ou sonificação. Porém alguns trabalhos demonstraram que a sonificação aumenta as propriedades mecânicas e de barreira em nanocompósitos contendo argilas comerciais como a Cloisite, mas pode causar degradação no polímero, portanto limitando a escolha do tempo e da amplitude de sonificação (HORROCKS et al., 2012).

3.4.3 Morfologia dos nanocompósitos contendo argila

A Figura 3.8 apresenta os tipos de morfologias para nanocompósitos polímero/argila. No estado convencional, o espaço interlamelar da argila é mínimo (h_0). Então, o espectro de difração de raio-X (DRX) para o microcompósito é essencialmente o mesmo da argila pura. Quando a resina é inserida na galeria entre as camadas adjacentes e os espaços expandem (h), ocorre o estado intercalado. Nesta morfologia, o espectro apresenta o pico deslocado para ângulos menores, ou seja, com maior espaçamento basal. Quando as camadas estão completamente separadas e dispersas na matriz polimérica, a argila é considerada esfoliada.

Neste caso, nenhum pico é esperado no espectro (KRISHNAMOORTI & YUREKLI, 2001; PAUL & ROBESON, 2008).



Figura 3.8 Morfologias de nanocompósitos polímero/argila (adaptado de AZEEZ et al., 2013).

Para Thostenson et al. (2005), pode-se encontrar também nanocompósitos parcialmente intercalados e esfoliados. Nanocompósitos contendo argila esfoliada são o maior objetivo quando se desenvolve um método para preparação destes materiais, para se maximizar o desempenho (PAUL & ROBESON, 2008). No entanto, uma combinação de morfologias esfoliada e intercalada é normalmente obtida. Além disso, o grau de esfoliação e intercalação de argilas depende da técnica de processamento selecionada e da compatibilidade (funcionalização) das argilas (HAQ et al., 2009).

Em relação a morfologia intercalada, é possível assumir que a expansão da galeria pode, em alguns casos, ser causada por intercalação de cadeias de polímero de baixo peso molecular. No entanto, colocar cadeias de polímero em um espaço confinado implicaria em uma significativa entropia que presumivelmente tem que ser conduzida por uma atração energética entre polímero e argila. Alguns estudos sugerem ideias alternativas sobre como ocorre o processo de esfoliação e as condições de dispersão alcançado (Figura 3.9). As partículas de pó de argila organofílica, comercialmente, têm 8 mm de tamanho e consistem em agregados (tactóides). As tensões impostas durante o processamento podem “quebrar” estes aglomerados em tamanhos menores. No entanto, há um limite em que a argila pode ser dispersa por forças mecânicas. Se o polímero e a argila apresentam afinidade entre eles, o contato entre o polímero e a argila pode ser aumentado por uma “descamação” (*peeling*) das lamelas de argila, uma por uma, até que todas as camadas de argila estão individualmente dispersas, atingindo então um estado esfoliado.

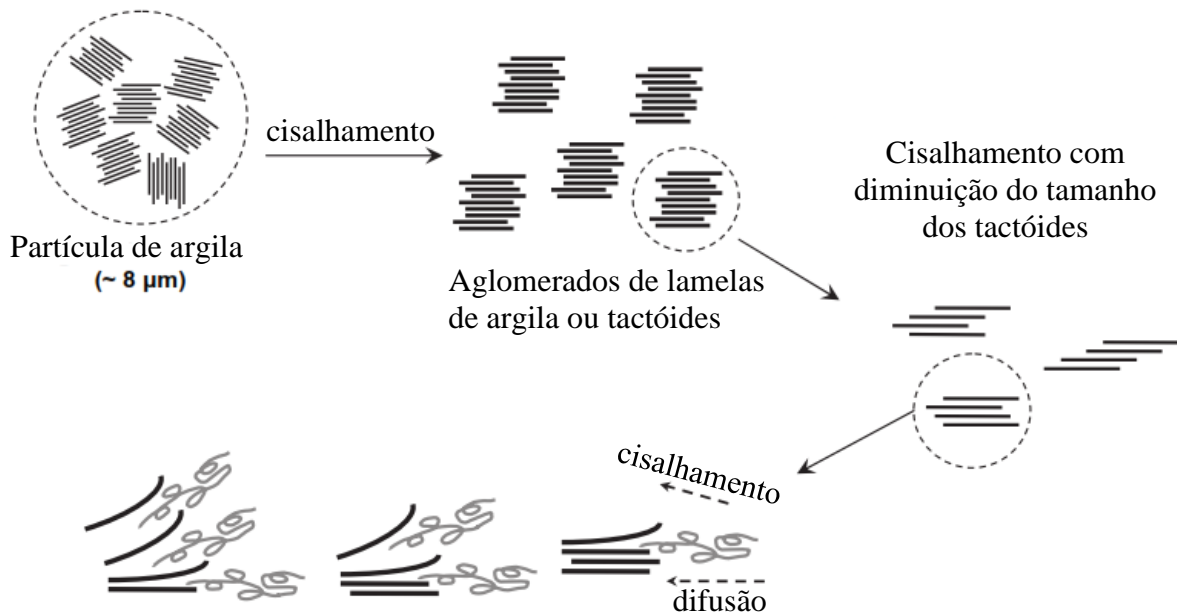


Figura 3.9 Mecanismo de dispersão e esfoliação devido a separação das lamelas de argila (*peeling*) combinada entre difusão e cisalhamento.

Estudos avaliando a relação entre o deslocamento do pico do difractograma (indicativo de estrutura intercalada) à quebra de tactóides (*peeling*) sugerem que, embora não ocorra deslocamento do pico no difractograma, a diminuição da sua intensidade pode ser um indicativo de quebra de aglomerados ocasionando maior dispersão das lamelas da argila ao longo da matriz. De acordo com Hotta e Paul (2004), para misturas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com argilas modificadas com sais de amônio quaternário, mesmo utilizando altas concentrações de agente compatibilizante em relação a argila, o deslocamento do pico foi similar para todos os nanocompósitos obtidos, apenas diminuindo a intensidade com o aumento do teor de compatibilizante.

Bischoff et al. (2013) estudaram nanocompósitos de polipropileno e argila modificada organicamente I-44P e compatibilizante PP-g-MA, pelo método em solução utilizando-se banho de ultrassom, com objetivo de compreender a morfologia dos nanocompósitos, ou seja, o grau de dispersão destas argilas na matriz de polipropileno, para correlacioná-la com as propriedades finais obtidas. Como resultado, os nanocompósitos apresentaram menor intensidade para o valor do pico do difractograma, devido a quebra dos aglomerados e maior dispersão das lamelas da argila ao longo da matriz. Análises estatísticas das imagens de transmissão foram realizadas e a razão de aspecto (comprimento/espessura) das partículas de argila confirmaram esses resultados.

3.5 Compósitos tricomponentes

A escala dimensional do reforço em microcompósitos e nanocompósitos é muito diferente. Por exemplo, a espessura de uma camada de silicato esfoliado (1 nm) é aproximadamente 10.000 vezes menor que o diâmetro de uma fibra de vidro típica. Estes dois tipos de reforços podem ser combinados em um compósito híbrido de três fases. Neste compósito trifásico, a principal fase determinante do módulo e da resistência são as fibras (que podem ser usadas em grandes quantidades, e.g. 50 vol.%, na forma de manta ou tecido). A fase matriz neste caso é um nanocompósito, contendo partículas em escala nanométrica. As nanopartículas ocupam parte do espaço que seria ocupado pela matriz polimérica. As propriedades dominadas pela matriz nos compósitos, tais como resistência à flexão ou à compressão, podem ser beneficiadas pela incorporação dos nanoreforços devido ao aumento do módulo da matriz (VLASVELD et al., 2007).

A Figura 3.10 apresenta uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um compósito contendo fibras de vidro (Fig. 3.10c), uma microscopia eletrônica de transmissão (MET) de um nanocompósito (Fig. 3.10a) e um esquema mostrando o conceito de compósito trifásico (Fig. 3.10b). As fibras (contínuas) apresentam empacotamento próximo e as nanopartículas na matriz polimérica se posicionam entre as fibras, sem redução da fração volumétrica de fibras (VLASVELD et al., 2007).

Os compósitos tricomponentes convencionais usualmente requerem um alto teor (> 10%) de reforço inorgânico para se obter as propriedades mecânicas desejadas. Porém, assim aumenta a densidade do produto e pode haver redução das propriedades pela incompatibilidade interfacial entre o reforço fibroso e o material orgânico. Além disso, a processabilidade diminui com o aumento do teor de reforço. Em contrapartida, os nanocompósitos podem apresentar benefícios nas propriedades térmicas e mecânicas com menores teores de argila incorporada (< 5%) (AZEEZ et al., 2013).

De acordo com Gao et al. (2004), os nanocompósitos apresentam vantagens em relação aos tradicionais compósitos reforçados caso estes tenham baixos teores de fibra de vidro. Já compósitos de alto desempenho, com elevado teor de fibra de vidro, não são afetados de maneira significativa pela adição de argilas. No entanto, Lin et al. (2006b) relataram que a introdução de uma pequena quantidade de argila organomodificada produzindo compósitos tricomponentes (epóxi/fibra de vidro/Cloisite 15A) com 5 camadas de fibra de vidro (~ 50% vol.) aumentou suas propriedades mecânicas e térmicas, confirmando o efeito de sinergismo entre argila e a fibra.

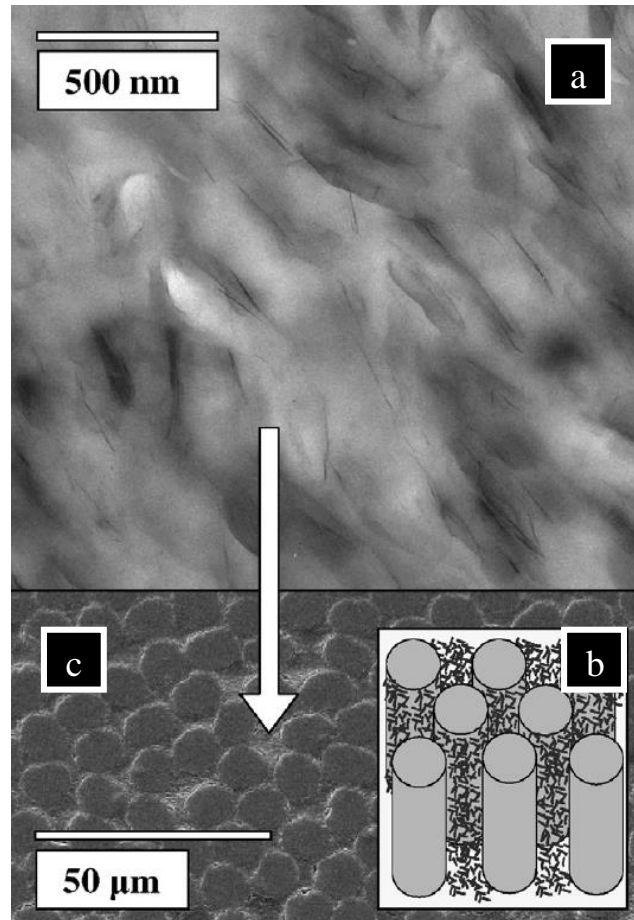


Figura 3.10 Representação de (a) MET de um nanocompósito, (b) o conceito de compósito trifásico e (c) MEV de um compósito contendo fibras de vidro (VLASVELD et al., 2007).

A incorporação de argila permite também ampliar a utilização dos compósitos reforçados com fibras para aplicações multifuncionais em que propriedades óticas, térmicas, de retardância à chama das nanopartículas podem ser combinadas com as propriedades mecânicas do reforço. Becker et al. (2012) estudaram a incorporação de hidróxidos duplos lamelares (LDH) em resina epóxi e em LDH/epóxi/fibra de vidro. Embora as propriedades mecânicas tenham diminuído, provavelmente pela presença de solvente residual utilizado no processo de dispersão das nanopartículas, todos os compósitos produzidos com LDH mostraram uma taxa de queima muito menor do que a resina epóxi pura, servindo então como retardante de chamas livre de halogênios.

3.5.1 Compósitos poliéster / fibras de vidro / argila

Compósitos reforçados com fibra de vidro possuem alta resistência à temperatura e baixa expansão higratérmica. A grande variedade de arquiteturas de reforço disponíveis, como

unidirecional, multidirecional, tecido, malha e tecidos trançados, possibilitam milhares de aplicações (KELKAR et al., 2010). As fibras de vidro são usadas tanto em termoplásticos como em termorrígidos. Possuem baixo custo, alta resistência à tração, resistência química, estabilidade dimensional e excelentes propriedades de isolamento elétrico. Estas fibras sintéticas degradam muito lentamente ou mesmo não degradam (VELMURUGAN & MANIKANDAN, 2007). Suas desvantagens são associadas ao seu baixo módulo de elasticidade (em comparação a outras fibras sintéticas), abrasividade e baixa resistência à fadiga. As fibras de vidro são isotrópicas e, portanto, com propriedades similares nas direções axial e transversal do filamento (LEVY NETO e PARDINI, 2006).

Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos considerando a incorporação de nanorreforços de argila em resina poliéster. No entanto, poucos estudos utilizaram resina poliéster, argila e fibra de vidro. Yuan et al. (2007) utilizaram rectorita orgânica modificada (OREC) e dois tipos de tecido de vidro (*E-glass twill* e *E-glass woven*) para fabricar compósitos com resina poliéster para possível utilização na indústria automotiva, de tubulação de água e construção civil. Foram incorporados teores de 0, 2, 5 e 8% em massa de rectorita e os compósitos foram fabricados pela técnica de laminação manual. Os autores concluíram que a adição de OREC melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos e que esta pode atuar no controle de contração para os compósitos fabricados em um tempo de gel curto. O compósito contendo 2% de OREC apresentou maior rigidez, dispersão uniforme, melhor molhabilidade das fibras e facilidade de processamento. Devido à maior razão de aspecto e propriedade de barreira da OREC, sua adição pode aumentar significativamente a resistência a álcalis, porém com efeito negativo no módulo de armazenamento e na T_g dos compósitos.

Rull et al. (2014) avaliaram o efeito de argila não modificada e organomodificada nas propriedades mecânicas e na absorção de água de compósitos preparadas por laminação manual de poliéster insaturada com seis mantas de fibras de vidro. As argilas modificadas foram efetivas em melhorar a dispersão da argila, reduzindo a absorção de água e melhorando a performance do compósito após exposição ao meio úmido.

Chowdary et al. (2015) analisaram o efeito do teor de argila no comportamento mecânico e morfológico de resina poliéster, fibra de vidro-S e argila organomodificada. Os compósitos foram fabricados por laminação manual e o teor de argila variou entre 0 e 7% em massa, e o de fibra de vidro foi mantido em 40% em massa. O teor ideal encontrado foi de 3%, com um significativo aumento das propriedades mecânicas dos compósitos obtidos.

3.5.2 Preparação dos compósitos tricomponentes por moldagem por transferência de resina (RTM)

A moldagem por transferência de resina (RTM) é um processo que permite a produção de peças grandes e complexas, tais como painéis de carroceria, que exigem um ótimo acabamento superficial (ROUISSON et al., 2006; SREEKUMAR et al., 2007). As vantagens apresentadas por este processo em relação às técnicas convencionais incluem: melhor desempenho mecânico, redução no teor de vazios e na absorção de água, diminuição de mão de obra levando a menores tempos de ciclo, bom acabamento superficial, boas tolerâncias dimensionais e boa reprodutibilidade (desde que os parâmetros de processo sejam respeitados), bom controle de processo, redução de manuseio de material, baixo custo, baixo investimento em ferramental (quando comparado à compressão), redução de resíduos, com economia de resina e reforço, além de permitir alto teor de fibra incorporada e eliminação de rebarbas que são comuns nos processos convencionais (RASSMANN et al., 2010, SUMMERSCALES et al., 2005).

Neste processo, a resina é injetada em uma cavidade fechada contendo a preforma fibrosa. A impregnação da resina é um processo complexo, influenciado por vários fatores, tais como orientação de fibra, temperatura do molde, viscosidade da resina e gradiente de pressão de injeção. No caso de nanocompósitos, as argilas devem ser pré-dispersas na resina antes da sua injeção na cavidade do molde (LIN et al., 2006a).

Uddin & Sun (2008) modificaram resina epóxi contendo sílica e produziram compósitos com fibra de vidro-E pelo processo de moldagem por transferência de resina assistida à vácuo (VARTM) que, de acordo com os autores, seria um processo mais versátil. Foi verificado um aumento elevado na resistência à compressão longitudinal e moderado na resistência à tração longitudinal e transversal.

Por outro lado, Faguaga et al. (2012) estudaram a incorporação de bentonita e fibra de vidro em resina poliéster para pás eólicas. O teor de fibra de vidro foi mantido constante (70% em massa) e a bentonita (0-0,5% em massa) foi utilizada como recebida. A resina e a bentonita foram misturadas em ultrassom à temperatura ambiente até se obter uma dispersão homogênea e os compósitos foram obtidos por VARTM. A incorporação de bentonita se mostrou prejudicial à resistência do compósito contra a degradação, provavelmente pela hidroflicidade da argila selecionada, que produz uma fraca interface com a matriz polimérica. Os autores sugeriram para trabalhos futuros, alterar o caráter hidrofílico da argila selecionada.

Nguyen et al. (2015) estudaram compósitos tricomponentes preparados por VARTM contendo dois tipos de argilas organomodificadas (em três teores), três resinas termorrígidas (poliéster, epóxi e éster vinílica) e três técnicas de dispersão. Como reforço, utilizaram-se seis camadas de tecido de fibra de vidro. A combinação de poliéster insaturada com 5% em massa de argila modificada com dimetildialquilamina foi identificada como a melhor configuração para a produção de compósitos, obtendo maior resistência ao fogo.

3.6 Propriedades de nanocompósitos e compósitos tricomponentes contendo argilas

3.6.1 Efeito da argila no processo de cura e reticulação

A processabilidade e as propriedades de nanocompósitos baseados em resinas termorrígidas dependem de fatores como a composição e a influência das nanopartículas incorporadas nas reações de reticulação, que são determinantes para a morfologia (LIN et al., 2013) e as propriedades finais. Chieruzzi et al. (2013) mostraram que a presença de argilas na resina reduz a entalpia devido à sua intercalação, que previne as ligações cruzadas com conseqüente menor reatividade. De acordo com os autores, o grau de conversão é menor para o nanocompósito que para a resina e aumenta com o aumento do teor de argila incorporado. Sabendo-se que o processo de reticulação e cura podem ser afetados pelas características das argilas, modificações na sua superfície e grau de dispersão da argila na matriz, há necessidade de se estudar a influência das argilas em nanocompósitos Mt modificada/poliéster.

Vargas et al. (2015) estudaram a cinética de cura de nanocompósitos montmorilonita sódica (Na-Mt) / poliéster insaturada. Os resultados mostraram que, com o aumento da quantidade de argila (2, 5 e 10%), a cura inicia em maiores temperaturas, o calor total gerado durante a cura diminui e o grau de conversão final reduz. Ramirez et al. (2015) estudaram o tempo de gel e a cinética de polimerização de resina poliéster insaturada e argilas Cloisite Na e Cloisite 15A. Foi verificada a formação de nanocompósitos no caso da argila Cloisite Na, e um estado intercalado no caso da Cloisite 15A, pela baixa compatibilidade com a matriz poliéster. De acordo com os autores, houve um efeito catalítico sobre a taxa de polimerização para ambas as argilas, o que foi atribuído à dispersão e também à presença de cátions de sódio.

3.6.2 Morfologia dos nanocompósitos e propriedades óticas

Reis et al. (2009) correlacionaram os resultados de colorimetria com medidas de turbidez e de difração de raios X e verificaram que é possível utilizar as medidas de cor $L^*a^*b^*$ para estudar a estruturação de nanocompósitos. Valores de a^* e b^* são as coordenadas cromáticas, que indicam a direção das cores ($+a^*$ é a direção vermelha e $-a^*$ é a direção verde, $+b^*$ é a direção amarela e $-b^*$ é a direção azul), enquanto L^* significa luminosidade, e varia de 0 (preto) a 100 (branco) (KORIFI et al., 2013). Os nanocompósitos de polipropileno (PP) /Cloisite[®]20A ou PP/Cloisite[®] 15A mostraram valores altos de luminosidade e baixos de turbidez indicando um nível maior de redução no tamanho dos tactóides que as argilas Cloisite[®] 30B ou Cloisite[®] Na⁺. Fornes et al. (2003) estudaram o efeito da cor em nanocompósitos contendo nylon 6 e diferentes argilas organomodificadas e concluíram que o nylon, com diferentes pesos moleculares, e as diferentes estruturas químicas do surfactante da argila afetaram a degradação e a cor dos nanocompósitos.

3.6.3 Propriedades mecânicas

Os ensaios de flexão e tração são os mais utilizados quando se avaliam as propriedades de nanocompósitos poliéster/argila. Seki et al. (2013) relataram aumento na resistência à tração (19%) e à flexão (6%) para nanocompósitos contendo 3% em massa de huntite em resina poliéster. Para o teor de 5%, houve redução nestas propriedades. Para Chieruzzi et al. (2013), avaliando argilas Mt organomodificadas em resina poliéster, apenas os módulos em flexão e tração aumentaram, enquanto as resistências diminuiriam consideravelmente.

Em relação à resistência ao impacto, Albdiry & Yousif (2013) estudaram a influência de partículas de nanotubos de haloisite (HNT) tratadas e não tratadas com silano no micromecanismo de deformação plástica de nanocompósitos contendo resina poliéster. As propriedades de impacto foram avaliadas na faixa de -20 °C a 60 °C usando teste de impacto por queda de dardo (2,84 kg, 1 m de altura, 2,9 m/s). A incorporação das partículas de HNT até 5% em massa revelou um aumento modesto na resistência ao impacto do nanocompósito, tanto para as partículas tratadas quanto para as não tratadas.

Chaeichian et al. (2015) estudaram o efeito da incorporação de Cloisite 20A em resina poliéster e verificaram que, ao contrário do que ocorre com a resina epóxi, não há aumento da tenacidade à fratura pela presença de argila; Ou seja, para tenacificar a resina, outros aditivos devem ser incorporados para permitir mecanismos adicionais de dissipação de energia.

Carli et al. (2014) estudaram nanocompósitos de poli(hidroxibutirato-co-hidroxicvalerato) (PHBV) e nanotubos de haloisite (HNT) não modificado e modificado com diferentes silanos. Os resultados mostraram que, em relação ao módulo elástico e a resistência ao impacto, os resultados diferem pela diferença na adesão interfacial das argilas modificada e o PHBV, devido aos diferentes grupos funcionais dos silanos utilizados. As partículas que apresentaram fraca adesão com a matriz polimérica exibiram a formação de microvazios (*microvoids*) devido ao desprendimento das partículas que estão fracamente ligadas, e que são responsáveis pelo aumento da resistência ao impacto. Como exemplo, as amostras preparadas com silanos 3-glicidiloxipropiltrimetoxissilano (GOPTMS) e octiltriethoxissilano (OTES) apresentaram aumento de tenacidade, mantendo os valores de módulo elástico e de resistência ao impacto. Por outro lado, as amostras contendo PHBV puro e PHBV/HNT-APTES (aminopropiltriethoxissilano) apresentaram superfície de fratura lisa, característico de fratura frágil, e menores valores de resistência ao impacto.

3.6.4 Propriedades térmicas

A análise térmica mais comumente utilizada para avaliar nanocompósitos polímero/argila é a termogravimétrica (TGA). O mecanismo de degradação térmico destes nanocompósitos está geralmente relacionado ao tipo de nanopartícula e sua quantidade, à estrutura formada durante a degradação polimérica, à impermeabilidade a gases das nanopartículas inorgânicas, que inibem a formação e o escape de voláteis durante a degradação, e à interação entre as partículas inorgânicas e os grupos reativos da matriz polimérica (CHRISAFIS & BIKIARIS, 2011). Estudos realizados com argila huntite em poliéster mostraram que a adição de 3% em massa da argila elevou a temperatura de máxima degradação em ≈ 15 °C quando comparada à resina pura (SEKI et al., 2013).

Uma das características mais importantes para compósitos poliméricos em aplicações estruturais a altas temperaturas, ou quando são utilizadas juntamente com outro material, é possuir um baixo coeficiente de expansão térmica (CTE) de modo a aumentar a estabilidade dimensional. Em particular, as resinas poliésteres possuem altos valores de contração e coeficiente de expansão térmica e resultam em compósitos com baixa estabilidade térmica e dimensional (CHIERUZZI et al., 2013).

A redução do CTE de um polímero pode ser obtida pela adição de argilas. Chieruzzi et al. (2013) adicionou 5 e 10% em massa de montmorilonita organomodificada (D43B) à resina poliéster e obteve melhora na estabilidade dimensional dos nanocompósitos, com redução do

CTE. O nanocompósito contendo 5% de argila apresentou melhores resultados, na faixa de 25-40 °C (redução de 57,9% no CTE) e de 70-100 °C (redução de 34,4% no CTE). Outro importante parâmetro para se avaliar compósitos poliméricos é a temperatura de deflexão térmica (HDT). Entretanto, não foram encontrados estudos avaliando-se esta propriedade de nanocompósitos poliéster/Mt.

3.6.5 Flamabilidade

As resinas poliésteres possuem uma quantidade considerável (35 a 45 % em massa) de monômero, que também tem a função de solvente. A alta concentração, aliada à alta flamabilidade intrínseca do estireno, pode limitar as aplicações destas resinas. Por isso, uma série de retardantes de chama já foi estudada, no entanto a falta de afinidade entre aditivo e polímero, assim como as grandes quantidades utilizadas, podem aumentar o custo e reduzir as propriedades mecânicas do compósito final (RIBEIRO et al., 2013; DAI et al., 2013).

Como exemplo, a incorporação de compostos à base de halogêneos e fósforo compreendem uma rota tradicional e econômica para aumentar a retardância à chama de polímeros, mantendo a qualidade do produto e atendendo às normas reguladoras de segurança contra incêndio. No entanto, preocupações sobre a contaminação humana e ambiental causada pelas dioxinas tóxicas e furanos, liberados durante a combustão de halogênios, levaram à busca por retardantes de chama sem estes componentes. Para substituir os compostos de halogêneos, geralmente são incorporados altos teores de substâncias inorgânicas que levam a aumento de custo, dificuldade de processamento e redução das propriedades mecânicas. Recentemente, nanocompósitos poliméricos emergiram como uma alternativa promissora nesta área, apresentando vantagens significativas em relação às formulações convencionais (DASARI et al., 2013; KILIARIS & PAPASPYRIDES, 2010).

Dentre os filosilicatos estudados com função de retardante de chama (e.g. montmorilonita, hectorita, saponita), a montmorilonita tem recebido maior atenção. O melhor desempenho observado está normalmente relacionado a uma redução no valor do pico da taxa de liberação de calor e no aumento da carbonização, determinados por cone calorimetria, sendo os resultados mais significativos em concentrações de até 5% em massa. O teste de cone calorimetria é um dos métodos mais efetivos para se estudar a flamabilidade de um material. Schartel e Hull (2007) discutiram em seus estudos algumas propriedades relacionadas a este ensaio, tais como taxa de liberação de calor e seu pico (um dos parâmetros mais importantes

para se avaliar a segurança ao fogo), perda de massa, concentração de cinzas, calor de combustão efetivo, tempo de ignição, emissão de fumaça e CO, entre outros.

Na maioria das vezes, o tempo de ignição reduz e o tempo total de queima aumenta, de onde se pode concluir que a presença da argila suprime, ao invés de retardar, o processo. No entanto, quando esta é utilizada em combinação com retardantes de chama convencionais, efeitos sinérgicos ocorrem permitindo assim reduzir a concentração desses retardantes (HORROCKS et al., 2012). Nazaré et al. (2006) estudaram as propriedades de flamabilidade usando cone calorímetro em compósitos de resina poliéster reforçados por fibra de vidro contendo argilas organomodificadas. A incorporação de argilas (5% em massa) reduziu o pico da taxa de libertação de calor (PHRR) em 23-27% e os valores de liberação total de calor (THR) em 4-11%. A taxa de crescimento de incêndio (*fire growth rate* - FIGRA) também foi reduzido em 23-30%, após a inclusão de argila. Também, o uso de argila em combinação com polifosfato de amônio reduziu o PHRR em torno de 60-70%.

O principal mecanismo proposto, mesmo no caso dos polímeros que não carbonizam, sugere que a estrutura do nanocompósito colapsa durante a combustão e uma barreira carbonáceo-silicato de camadas múltiplas é obtida na superfície do polímero, que isola o material subjacente do fluxo de calor da chama e age como uma barreira para o transporte de massa. Acredita-se que o desempenho do retardante de chama dependa da rapidez com que as camadas de argila migram para a superfície de queima do polímero e formam uma barreira eficaz. No entanto, acredita-se que o confinamento de cadeias de polímero na interface do polímero/argila ou no interior das galerias (intercaladas) seja um parâmetro mais importante do que a barreira inorgânica na parte superior da superfície em chamas no controle das fases iniciais de degradação (DASARI et al., 2013; ZANETTI et al., 2002).

CAPÍTULO 4

- 4 Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/ unsaturated polyester nanocomposites (Paper 1)
Artigo publicado no periódico: *Applied Clay Science*, v. 114, p. 550-557, 2015.

Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/ unsaturated polyester nanocomposites

Daiane Romanzini^{1,2*}, Vanessa Piroli², Alberto Frache³, Ademir J. Zattera², Sandro C. Amico¹

¹PostGraduate Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering (PPGEM), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre/RS, Brazil. E-mail: dromanzi@ucs.br; amico@ufrgs.br

²PostGraduate Program in Engineering of Processes and Technologies (PGEPROTEC), University of Caxias do Sul (UCS), Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, 95070-560, Caxias do Sul/RS, Brazil. E-mail: vpiroli1@ucs.br; ajzattera@terra.com.br

³Department of Applied Science and Technology, Polytechnic Institute of Turin, Via Teresa Michel, 5 15100, Alessandria, Italy, Email: alberto.frache@polito.it

ABSTRACT

Unsaturated polyester resins are widely used in the automotive, construction and naval industries. To further widen their application, they may be combined with clay minerals, which are advantageous due to their thermal, barrier, inflammability and stiffness characteristics. In order to avoid agglomeration and improve the interaction of Cloisite[®] Na⁺ montmorillonite (Mt) with an unsaturated polyester matrix, this study focused on clay minerals modified with compatible silanes, vinyltriethoxysilane (VTES) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS), and their use in composites in comparison with nanocomposites prepared using commercial clays (Cloisite[®] 30B and Cloisite[®] 15A). Functionalization of Cloisite[®]Na with MPS and VTES was confirmed by the appearance of characteristic infrared bands and the increase in the basal spacing. The nanocomposites containing silane-modified clays prepared in hydro-alcoholic solution showed the best result compared with ethanol solution. The presence of iron changed the color of the CNa and C30B samples and all of those prepared with silane modified Na-Mt-clays.

Keywords: silane modification; Montmorillonite; nanocomposites; polyester.

4.1 Introduction

Montmorillonite (Mt) is a 2:1 clay mineral composed of aluminosilicate layers with exchangeable, hydrated cations in the interlayer spaces. Each aluminosilicate layer consists of two Si - O tetrahedral sheets sandwiching an Al - OH or Al - O octahedral sheet by means of - Si - O - Al - O - Si - bonds. Isomorphous substitution in the Mt layers generates a net negative surface charge on the layers, which is balanced by exchangeable inorganic cations (e.g., Na⁺, Ca²⁺, and Mg²⁺). (Bergaya and Lagaly, 2013; Wu et al., 2014, Zhu et al., 2015). Mt is the most popular among the 2:1 layered silicates used in thermoset nanocomposites due to its high aspect ratio, high expansion capacity between layers, abundance and low cost (Silva et al., 2011).

Regarding thermoset composites, unsaturated polyester resins and glass fibers are already widely applied in the automotive, construction and naval industries (Chieruzzi et al., 2013). For instance, if combined with clay minerals that promote thermal, barrier and flammability-control characteristics, these resins may be used to produce multifunctional three-component composites, and their performance optimization would enhance their range of applications even further (Thostenson et al., 2005). Resin transfer molding (RTM) is one of the most common processes used by the automotive industry to produce glass fiber composites. In order to obtain a well-dispersed three-component composite, the affinity between Mt and the unsaturated polyester (UP) matrix is vital.

Organic ammonium or phosphorus salts are commonly incorporated in the clay structure through cation exchange within the interlayer space (e.g. for Na⁺ and Ca²⁺). This modification enables improvement of dispersion and interaction of the clay with the polymeric matrix (Bordes et al., 2009; Silva et al., 2011; Thostenson et al., 2005). However, it cannot provide an effective clay/polymer matrix bond and, depending on the processing temperature, it may even degrade the quaternary ammonium salt through the well-known Hofmann degradation (Silva et al., 2011). Another possibility for the chemical modification comprises functionalization of the clay with silanes, which interacts with the polymeric matrix through reactions with clay mineral OH groups, which are located at the edges and at the structural defects situated at the external surfaces at the interlayer. In this last case, it is possible to increase the interlayer space of a clay mineral (Gianni et al., 2008; Silva et al., 2011). Successful silylation depends on the reactivity of clay surfaces (e.g. density of surface hydroxyls) (He et al., 2013), the silane characteristics (e.g. number of functional groups and configuration) (Piscitelli et al., 2010; Salon and Belgacem, 2010), and the reaction conditions, e.g. polarity of the solvent (Posthumus et al., 2004; Su et al., 2013), time (Daniel et al., 2008) and temperature (He et al., 2013).

Studies investigating modification of clay with different silanes have been performed by several researchers (Bertuoli et al., 2014; Daniel et al., 2008), among others. For example, Bertuoli et al. (2014) studied the modification of Mt with γ -aminopropylsilane (APS) using different dispersion media. The grafting of the silane was more predominant in water and hydro-alcoholic solution compared to tetrahydrofuran and ethylene glycol solutions. Daniel et al. (2008) examined the edge modification of laponite with dimethyl-octylmethoxysilane. According to the authors, the amount of grafted silane increased for higher silane to clay ratio and maintaining the reaction mixture for less than 24 h to avoid removal of grafted silane due to equilibrium effects.

However, few studies have focused on clays modified with polyester compatible silanes, for example vinyltriethoxysilane (VTES) and methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS). For instance, a study performed by Albdiry and Yousif (2013) in polyester resin and halloysite nanotubes (HalNT) untreated and treated with vinyltrimethoxysilane (VTMS) showed lower specific wear rate compared with those without treatment. The VTMS and the HalNT were prepared in ethanol/water solution, mixed together for 2 h at 60°C, filtered, oven-dried, grounded and sieved. To the best of knowledge, no study has evaluated the silylation of sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes and their influence on the morphology of two-component UP matrix nanocomposites. This has encouraged the development of the clay silylation methodology based on those studies already discussed, but varying the silane functionality (methacryl and vinyl) and the dispersion media (ethanol-water and ethanol), in order to achieve an ideal silane modified Mt-clay to apply, in future studies, in multifunctional three-component clay / polyester / glass fiber composites prepared by RTM.

The present work investigates the modification of sodium montmorillonite with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) and vinyltriethoxysilane (VTES) to obtain polyester/silane-modified montmorillonite nanocomposites focusing on their morphological comparison with composites prepared with commercial Cloisite 30B and Cloisite 15A clays.

4.2 Experimental

4.2.1 Materials

Montmorillonite clays Cloisite[®] Na⁺ (Na- Mt), Cloisite[®] 30B (30B- Mt) and Cloisite[®] 15A (15A-Mt) were purchased from Southern Clay Company Products. The unsaturated orthophthalic polyester resin UCEFLEX UC 5530-M (styrene content up to 45 vol.% and viscosity at 25°C of 90-120 cP) was provided by Elekeiroz S.A., the initiator methyl-ethyl-

ketone peroxide in diisobutyl phthalate (Butanox LPT) was purchased from Akzo Nobel and the accelerator dimethylaniline (DMA) was purchased from Rudnik. The vinyltriethoxysilane (VTES) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) were purchased from Aldrich. The chemical structure of the silanes is shown in Fig. 4.1.

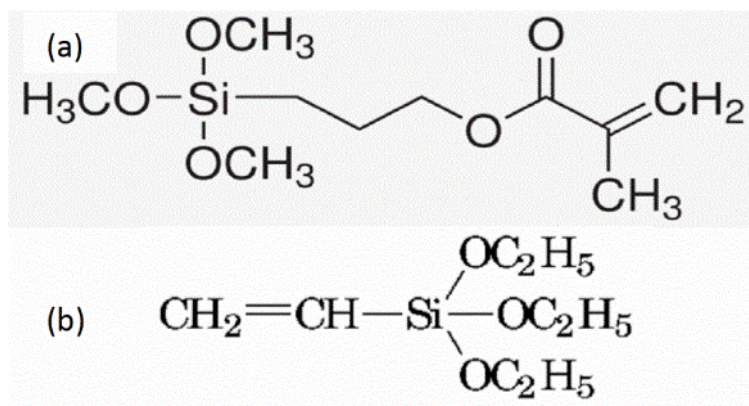


Figure 4.1 Chemical structure of (a) γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) and (b) vinyltriethoxysilane (VTES).

4.2.2 Preparation of the clay modified with ethanol-water or ethanol solution

Silane (5 g) and anhydrous 99% ethanol (200 ml) were mixed by magnetic stirring for 1 h. Cloisite[®] Na⁺ clay (10 g) was dispersed into ethanol P.A (150 mL)/distilled water (150 mL) solution by mechanical stirring for 40 min at 750 rpm. Both, the silane solution and the clay dispersion, were then mixed (final ethanol:water ratio of 70:30) and kept under magnetic stirring for 24 h at 60°C. The ethanol:water ratio of 70:30 was chosen based on the results obtained by Salon and Belgacem (2010), who concluded that for VTES and MPS, higher water amount decreased the hydrolyzed species, thus producing condensed structures. The reported optimum amount of water in hydro-alcoholic solutions was 20% for MPS and 40% for VTES.

After mixing for 24 h at 60°C, the modified clay was vacuum filtered on a Buchner funnel with a sintered glass filter plate (porosity 4, 10-16 μm) and washed with ethanol to remove excess silane. A similar process was performed with the samples prepared with a pure ethanol solution. The only difference was that the clay was dispersed in 300 ml of ethanol solution PA in the first stage of preparation. The modified clay was oven-dried for 10 h at 100°C, grounded and sieved (325 mesh). The modified Na-Mt was denoted according to the silane and solvent used in the silylation, i.e. Na-Mt-VTES_(E/A) was prepared with VTES silane in ethanol/water solution.

4.2.3 Preparation of the nanocomposites

The clays were oven-dried for 60 min at 100°C and then added to the polyester resin (3 wt.%). Homogenization was performed by mechanical stirring at 750 rpm for 40 min followed by three sonication cycles (at 20% amplitude) for 10 min under magnetic stirring, and finally degassing for 20 min at 25°C and 0.4 bar in a vacuum oven. The filled resin was transferred to a mold and left to cure for 24 h at room temperature (20-25°C) and post-cured for 6 h at 80°C and then 2 h at 120°C. The nanocomposites were denoted according to the clay used, i.e. CNa-VTES_(E/A) and CNa-MPS_(E/A) were prepared with silane-modified clays, C30B and C15A with Cloisite 30B and Cloisite 15A commercial organic-modified clays, respectively, and CNa was prepared with commercial Cloisite[®] Na⁺.

4.2.4 Characterization

Thermogravimetric analysis (TGA - Shimadzu TGA-50) was performed at a heating rate of 10°C.min⁻¹ with nitrogen gas flow (50 mL.min⁻¹) between 25 and 900°C. The amount of grafted and intercalated silane was calculated according to Equation (1):

$$\text{Silane grafted amount (mequiv/g)} = \frac{10^3 \times W_{200-600}}{[100 - (W_{200-600})] \times M} \quad (1)$$

where $W_{200-600}$ corresponds to the weight loss between 200 and 600°C and M (g.mol⁻¹) is the molecular weight of the grafted silane molecules (Piscitelli et al., 2010). The percentage of grafted silane, which corresponds to the percentage of organic silane moieties with respect to the total inorganic mass (Piscitelli et al., 2010; Su et al., 2013), was calculated as follows:

$$\text{Silane grafted amount (\%)} = \frac{100 \times W_{200-600}}{100 - W_{200-600}} \quad (2)$$

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR - Nicolet IS10 - Thermo Scientific) was performed in the 400-4000 cm⁻¹ range using the KBr pressed disc technique (5 mg of sample and 95 mg of KBr). For each sample 32 scans were recorded with a resolution of 4 cm⁻¹.

X-ray diffraction (XRD - diffractometer XRD 6000 - SHIMADZU) was performed with copper source and operating at a scan rate of 2°.min⁻¹ and a step of 0.01°.1s⁻¹, 40 kV and 30 mA in the 2θ range of 1.5 - 12°. The scatter and divergence slit used was 0.5° and a receiving slit of 0.15 nm. The distance between clay layers in the nanocomposites was estimated by following the characteristic reflection in the 1° < 2θ < 10° range and considering the thickness of the phyllosilicate sheet (9.6 Å) (Bertuoli et al., 2014).

Color values of the nanocomposites were determined with a spectrophotometer (Konica Minolta - CM-2500D). The chromaticity coordinates L*, a* and b* were collected and reflectance curves *versus* the wavelength were plotted. In L*, a* and b* color space, L*

indicates lightness, its value extended from 0 (black) to 100 (white), and a^* and b^* are the chromaticity coordinates, that is, $+a^*$ is the red direction, $-a^*$ is the green direction, $+b^*$ is the yellow direction and $-b^*$ is the blue direction. The center is achromatic, and as the a^* and b^* values increase and the point moves out from the center, the saturation of the color increases (Korifi et al., 2013).

Transmission electron microscopy was performed using JEOL JEM 1200ExII microscope at an accelerating voltage of 80 kV. The samples were cut by ultramicrotomy with a diamond knife for a final thickness of 50-70 nm. The CNa, C15A and C30B nanocomposites elements were analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and performed using a Leo 14050 VP SEM apparatus operating at 20 kV. The nitrogen-fractured samples were gold-sputtered prior to SEM observation.

4.3 Results and discussion

4.3.1 Silylation of the clays

The FTIR analysis of the Na-Mt, Na-Mt-MPS_(E) and Na-Mt-MPS_(E/A) clays and the MPS silane is shown in Fig. 4.2. For the Na-Mt clay, the band at 3630 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration of the hydroxyl groups bonded to aluminum atoms of the clay mineral (Gates, 2005). The broad band at 3440 cm^{-1} and a sharp band at 1645 cm^{-1} are assigned to hydroxyl stretching and H–O–H bending vibrations, respectively, of the free and interlayer water molecules on montmorillonite clay, and the band at 1050 cm^{-1} is associated with the stretching vibrations of the Si–O and Si–O–Si groups (Bertuoli et al., 2014; Mishra et al., 2012). For the MPS silane, the band at 1630 cm^{-1} is related to the C=C stretching vibration and the band at 1720 cm^{-1} is related to the C=O stretching vibration. Finally, the bands in the $1070\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ range are associated with the stretching vibrations of Si–O–Si groups (Mishra et al., 2012; Posthumus et al., 2004).

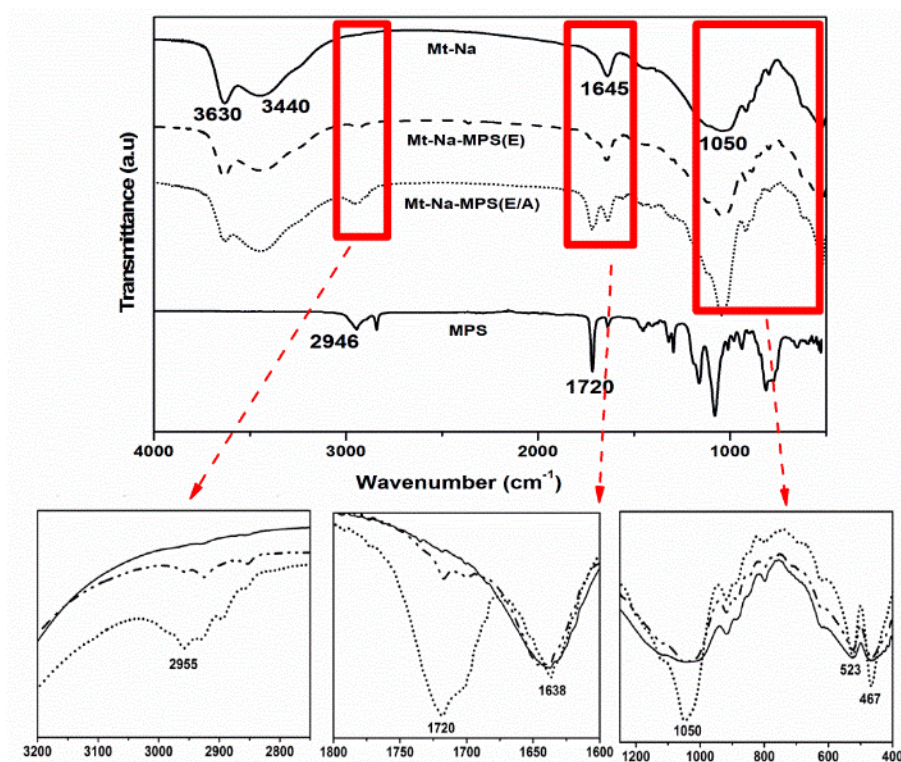


Figure 4.2 FTIR spectra of the Na-Mt, Na-Mt-MPS_(E) and Na-Mt-MPS_(E/A) clays and the MPS silane.

In relation to the Na-Mt-MPS_(E/A), functionalization was evidenced by the 2955 and 2895 cm^{-1} bands, related to the asymmetric stretching of the CH_3 and the stretching of the CH_2 groups of the silane (Mishra et al., 2012; Park et al., 2009). However, low intensity bands at 2926 and 2854 cm^{-1} , corresponding to the antisymmetric and symmetric stretching vibrations of CH_2 (Shen et al., 2007), are found for both Na-Mt-MPS_(E/A) and Na-Mt-MPS_(E) samples, implying the presence of silane in both samples, but with increased grafted MPS silane for those prepared in hydro-alcoholic solution.

The shoulder at 1700 cm^{-1} (highlighted) and the band at 1720 cm^{-1} are due to the presence of the $\text{C}=\text{O}$ functional group of the MPS (Park et al., 2009), being the one at 1720 cm^{-1} more pronounced for Na-Mt-MPS_(E/A) sample than for the Na-Mt-MPS_(E) sample. The increase in intensity at 1050 cm^{-1} is related to the stretching vibration of $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. The bands at 523 cm^{-1} and 467 cm^{-1} related to the bending vibration of $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ and $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ showed increased intensity for the Na-Mt-MPS_(E/A) and, according to Mishra et al. (2012), these observations suggest the successful grafting of the silane on the surface of the clay.

FTIR analyses of the Na-Mt, Na-Mt-VTES_(E) and Na-Mt-VTES_(E/A) clays and the VTES silane are shown in Fig. 4.3, in which the band intensity was very low, when compared with Na-Mt modified with MPS silane. The bands in the 2800-3063 cm^{-1} range refer to the C-H

organic bonds (Yi et al., 2010) and the band at about 775 cm^{-1} is due to the symmetric stretching of the Si-O-Si bond (Eo et al., 1998) of the VTES, being more pronounced for the Na-Mt-VTES_(E/A), implying increased grafted VTES silane in this sample.

The 2960 cm^{-1} band is due to the asymmetric stretching vibrations of the aliphatic CH₃ group (Yi et al., 2010), and the 1410 cm^{-1} band indicates the presence of Si-C=C bonds in the modified clay (Dean et al., 2007). The increased intensities at 1050 , 523 and 467 cm^{-1} , as already discussed for the Na-Mt-MPS_(E/A) bands, confirmed graphitization of the VTES silane.

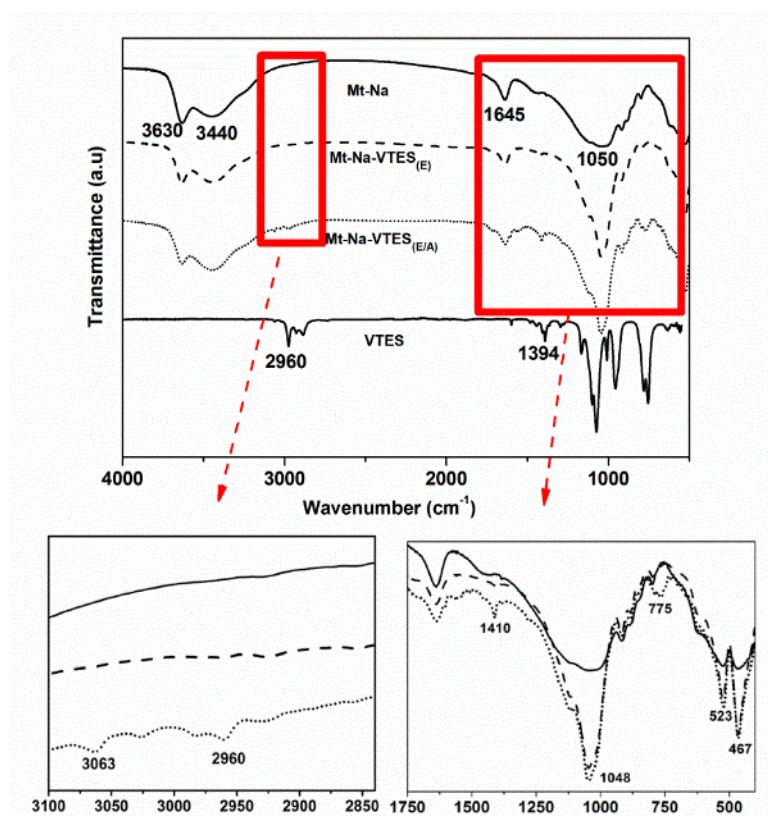


Figure 4.3 FTIR spectra of the Na-Mt, Na-Mt-VTES_(E) and Na-Mt-VTES_(E/A) clays and the VTES silane.

In all cases, intensities were more pronounced for the Na-Mt-MPS_(E/A) and Na-Mt-VTES_(E/A) in comparison with Na-Mt-MPS_(E) and Na-Mt-VTES_(E), respectively. The amount of incorporated silane and the swelling capacity of the clay are related to the surface energy of the solvent. According to Shanmugaraj et al. (2006), solvents with surface energy similar or lower than Mt (surface energy of 44 mN/m), such as ethanol (22 mN/m) and hydro-alcoholic solution (32 mN/m at 50°C), can easily wet this clay, allowing the silane to interact with the hydroxyl groups present on the edges of the clay. On the contrary, solvents with high surface energy (e.g. water, 72 mN/m) show less significant interactions, thereby allowing silane to diffuse between

the clay layers. This explains the more pronounced intensities for the modified Na-Mt-MPS_(E/A) and Na-Mt-VTES_(E/A) clays.

The TGA results of the Na-Mt modified with MPS silane (Fig. 4.4) show that, when the silane was functionalized, new stages of mass loss were observed in the range of 200 to 600°C due to the evaporation and/or decomposition of silane (He et al., 2005; Su et al., 2013). For the Na-Mt, the DTG curve displayed a peak at 646°C related to the dehydroxylation of the Mt (He et al., 2005; Shen et al., 2007). A small weight loss (~1%) in the 200-550°C region occurred due to water removal from the interlayer region (Daniel et al., 2008).

For the silane-modified clays, other stages of mass loss were observed within 200-600°C. For the Na-Mt-MPS_(E) clay, there was a peak around 335°C due to the silanes covalently bonded to the edges of the clay and/or adsorbed on the clay surface (Su et al., 2013). The DTG curve of Na-Mt-MPS_(E/A) displayed a shoulder at 283°C attributed to the loss of intercalated water in the clay or silane bound to the edges and surface of the clay, a peak at 403°C due to intercalated silane between the clays and a shoulder in the 530-650°C range due to silane covalently bonded to the clay (Piscitelli et al., 2010; Su et al., 2013). The mass loss related to dehydroxylation of Na-Mt (peak at 640°C) decreased considerably, partly due to the consumption of hydroxyl groups with the silylation reactions (Su et al., 2013), but also due to the presence of a new species in the Na-Mt.

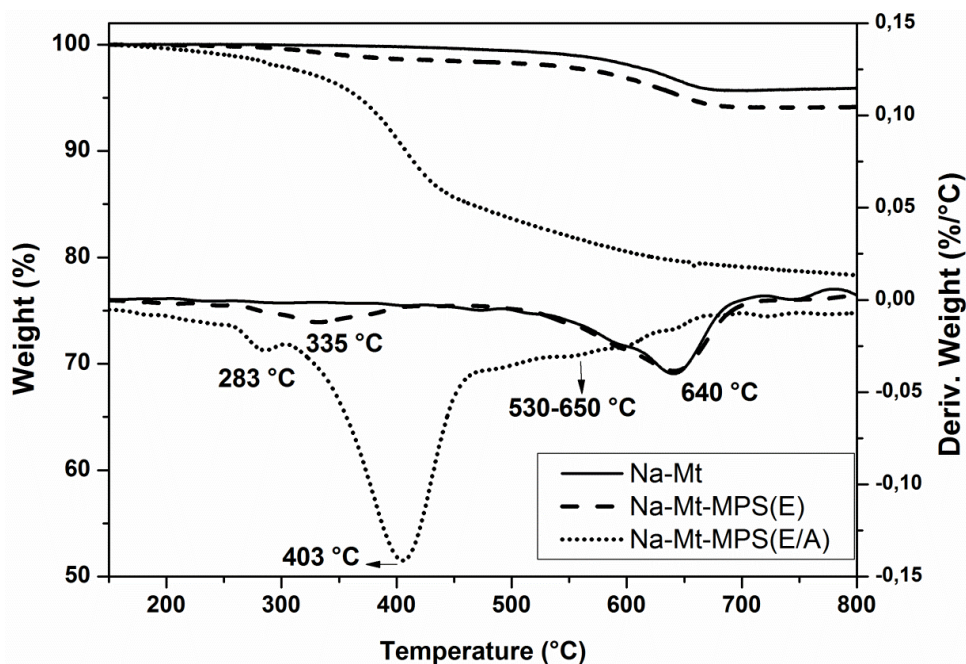


Figure 4.4 TGA of the Na-Mt, Na-Mt-MPS(E) and Na-Mt-MPS(E/A) clays.

The Na-Mt-VTES_(E/A) clay (Fig. 4.5) showed peaks at 350°C and 580°C related to the mass loss of the intercalated silane in the clay mineral layers, and related to the decomposition of the silane chemically bonded to the clay mineral layers, respectively (He et al., 2005; Shen et al., 2007), with a larger amount of grafted silane (6.4 %) compared to Na-Mt-VTES_(E) clay (Table 3.1). The Na-Mt-VTES_(E) samples did not show significant differences in the DTG curve when compared with the Na-Mt sample and achieved a similar silane grafted amount as Na-Mt-MPS_(E).

The silane-grafted amount was influenced by the solvent. For samples containing ethanol, the mass lost within 200-600°C was similar for both MPS and VTES silanes. However, for samples that used hydro-alcoholic solution, the values increased considerably, especially for the Na-Mt-MPS_(E/A) clay, corroborating the FTIR results. In the work of Bertuoli et al. (2014), aminopropyltriethoxysilane modified Na-Mt prepared in hydro-alcoholic ethanol/water (75:25) solution and in water (12.3%) showed a larger amount of grafted silane than those using ethylene glycol (6.1%) and THF (3.5%) solvents.

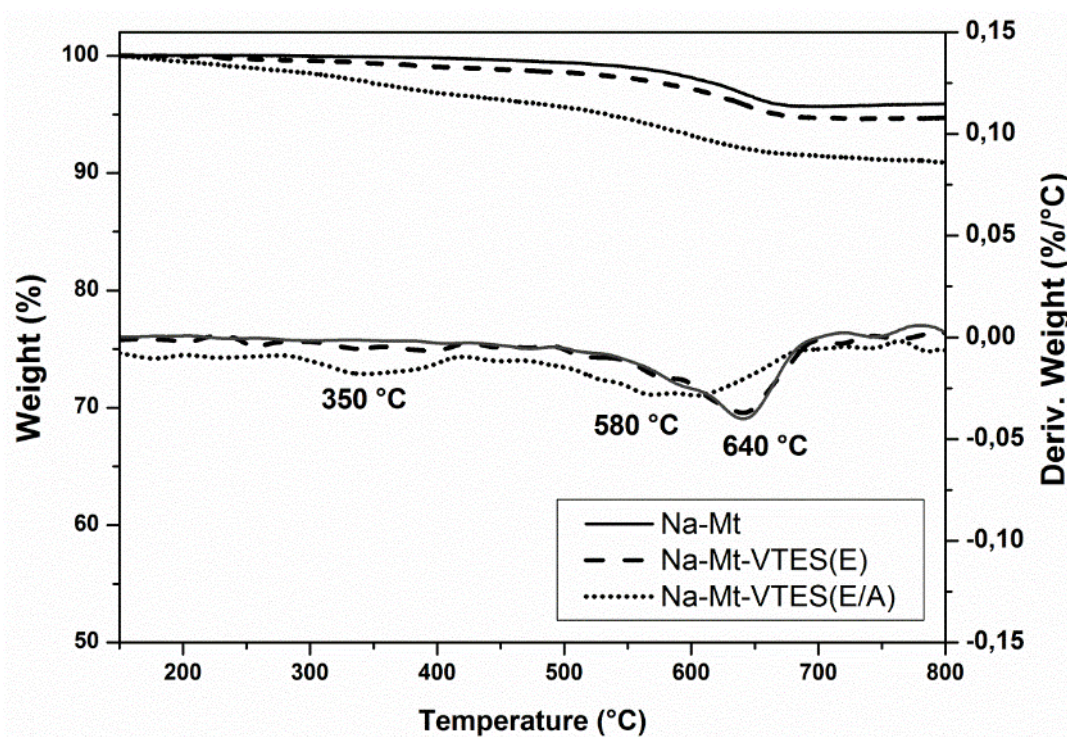


Figure 4.5 TGA of the Na-Mt, Na-Mt-VTES_(E) and Na-Mt-VTES_(E/A) clays.

Table 4.1 Mass loss and silane grafted amount of the modified samples.

Sample	Mass loss (%) 200-600°C	Silane grafted amount (%)	Silane grafted amount (mequiv/g)
Na-Mt-MPS _(E)	3.0	3.1	0.1
Na-Mt-MPS _(E/A)	18.4	22.6	0.9
Na-Mt-VTES _(E)	3.0	3.1	0.2
Na-Mt-VTES _(E/A)	6.1	6.4	0.3

The Na-Mt-MPS_(E/A) sample showed higher silane grafted amount than Na-Mt-VTES_(E/A) silane. For example, increased water content in the solvent solution induced a reduction of hydrolyzed species producing condensed structures and the optimum amount of water-ethanol solution tested was 20% for MPS and 40% for VTES (Salon and Belgacem, 2010). Furthermore, the MPS silane showed lower reactivity in comparison with VTES silane, taking more time to hydrolyse and further condensation. For this reason, the combination of the conditions proposed in the methodology (e.g. pH, temperature and time) and the characteristics of MPS silane, e.g. number of functional groups and configuration (Figure 4.1), was determinant for the success of MPS silylation.

In the XRD analysis of the clays (Fig. 4.6), Na-Mt displayed a reflection at 7.35° assigned to the (001) crystalline plane or basal spacing of the clay, reported also by other authors (Bertuoli et al., 2014; Piscitelli et al., 2010). The samples modified with MPS and VTES silanes in ethanol solution presented very similar reflection for both silanes, with some displacement to the left. Reflections at ~5 ° and 6.7° were observed for the samples prepared in hydro-alcoholic solution, especially Na-Mt-MPS_(E/A) and are an indicative of a significant expansion of the interlayer space due to intercalation. The broadening of the curves are characteristic of a more disordered structure (Tjong, 2006), and the presence of two reflections for Na-Mt-MPS_(E/A) and Na-Mt-VTES_(E/A) samples indicates two families of modified Na-Mt with different interlayer space. This could be related to distinct interactions between the silane and the clay mineral structure, as previously demonstrated by Bertuoli et al. (2014). This could justify the presence of two distinct stages of mass loss in TGA analysis, which were less pronounced for the samples modified with silanes in ethanol solution.

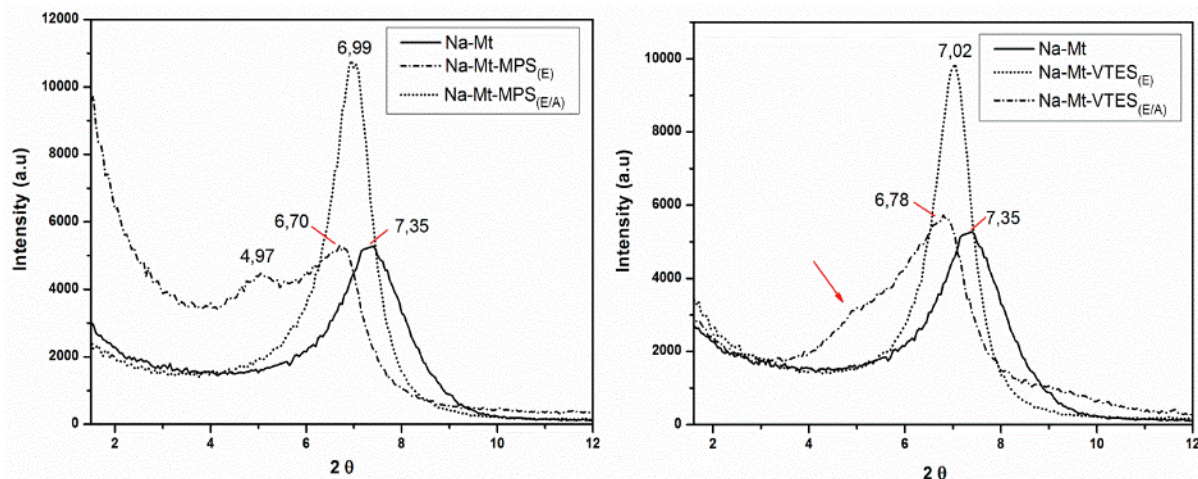


Figure 4.6 XRD analysis of the silane-modified clays.

According to He et al. (2013), for expanded clays, all inner surfaces (interlayer region), external surfaces and edges are prone to grafting with silanes. However, successful grafting may not increase the basal spacing if the edges and external surfaces of the clays are the most reactive sites. Considering that the length of the silane chain of γ -MPS is 1.0-1.1 nm (Isoda et al., 2000), and the interlayer space height of Na-Mt is ≈ 0.24 nm (2.4 \AA), the silane modification in Na-Mt-MPS_(E) increased the interlayer space to 0.30 nm (Tab. 3.2). In this situation, silane appears to have attached to the edges or to the clay surface, as expected based on the TGA results and furthermore, MPS could be responsible for an increased interlayer space if there are flat lying silane chains. Similar conclusions can be drawn for the Na-Mt-VTES_(E) clay.

For the Na-Mt-MPS_(E/A) and Na-Mt-VTES_(E/A), a new reflection at $\sim 5^\circ$ suggests an increase in basal spacing from 12 \AA (Na-Mt) to $\sim 13 \text{ \AA}$ and 17.7 \AA (close to 18.3 \AA found for 30B-Mt), corroborating the TGA results in which the silane may now be intercalated and/or graphitized between the clay layers. These results relate with those reported for aminopropylsilane (APS), that is, an increase in d_{001} -value from 12 \AA to $\sim 20 \text{ \AA}$ (Bertuoli et al., 2014; Piscitelli et al., 2010).

Table 4.2 2θ values, basal spacing and interlayer space of the studied clays and 2θ values found for their respective nanocomposites.

Sample	2θ (°)	d_{001} -values (Å)	Interlayer space (Å)	Sample	2θ (°)
Na-Mt	7.3	12.0	2.4	CNa	~6.3
Na-Mt-MPS _(E)	~7.0	12.6	3.0	CNa-MPS _(E)	~5.7
Na-Mt-MPS _(E/A)	6.7-4.9	13.1 / 17.7	3.5 / 8.1	CNa-MPS _(E/A)	Shoulder 4.0-5.0
Na-Mt-VTES _(E)	~7.0	12.6	3.0	CNa-VTES _(E)	~5.7
Na-Mt-VTES _(E/A)	6.7-5.0	13.0 / 17.7	3.4 / 8.1	CNa-VTES _(E/A)	~5.3
30B-Mt	4.8	18.3	8.7	C30B	Shoulder 2.4
15A-Mt	2.7	33.0	23.4	C15A	2.3

4.3.2 Preparation of the nanocomposites polyester/clays

The diffractograms for the nanocomposites with different clays are shown in Fig. 4.7. Incorporation of the silane into the sodium clays slightly shifted the (001) reflection to the left in comparison with the Na-Mt clay (Tab. 4.2), and lower 2θ values were found for the samples prepared in ethanol/water solution, confirming the previous clay results. The best result was found for CNa-MPS_{E/A} due to the presence of a reflection shoulder between 4° and 5° , different from the CNa-VTES_(E/A) sample (reflection at $\sim 5.7^\circ$). The nanocomposites with C30B and C15A showed lower 2θ values when compared with those with silane-modified clays. The reflection at $\sim 2.3^\circ$ for C15A indicates an intercalated structure. In this case, the appearance of the second reflection at $\sim 4.6^\circ$ is attributed to the (002) crystalline plane (Bertuoli et al., 2014).

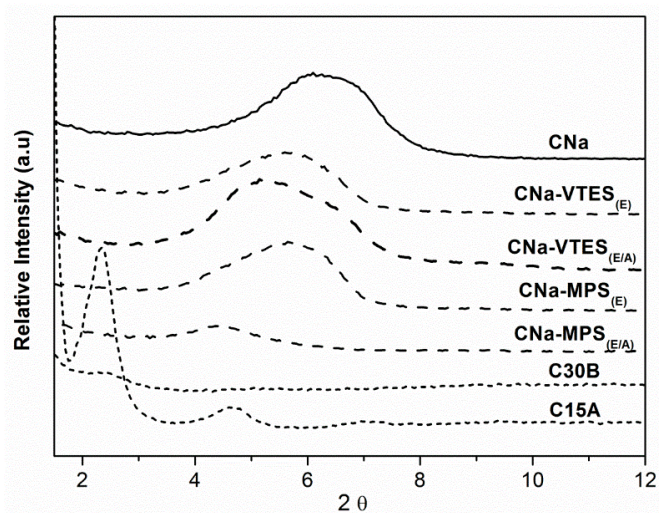


Figure 4.7 Diffractogram of the nanocomposites prepared with different clays.

In the TEM micrographs for CNa, CNa-MPS_(E/A), CNa-VTES_(E/A), C30B and C15A nanocomposites, the chemical silane treatment on CNa sample contributed to the rearrangement and delamination of the clay particles in the unsaturated polyester matrix. Besides, the difference between untreated (Figure 4.8.1) and MPS and VTES silane-treated particles (Figure 4.8.2 and 4.8.3) indicates that substantial clusters of pristine CNa agglomerates have been separated due to the silane treatment. Nevertheless, the presence of tactoids was, in general, more pronounced in silane modified-clays. According to the XRD results, the C30B sample presented a shoulder around 2°-3°, possibly due to the intercalated structure as confirmed by TEM analysis (Figure 4.8.4), and C15A a reflection at 2.3°, evidencing an organized intercalated structure (Figure 4.8.5).

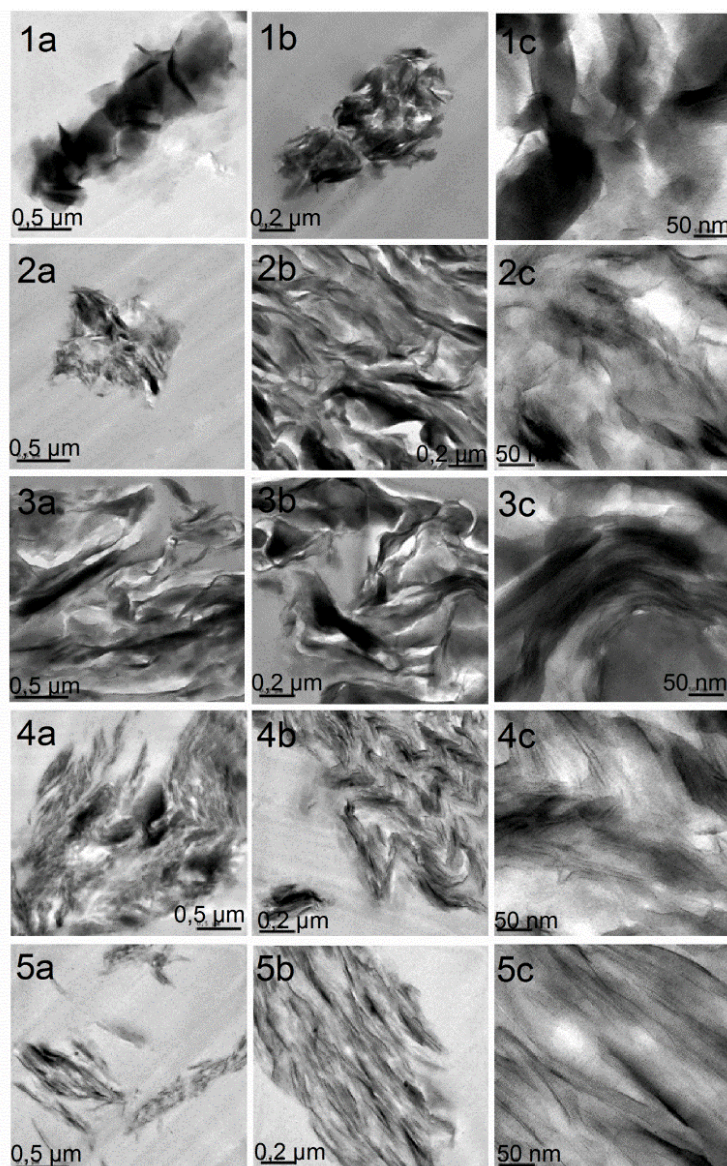


Figure 4.8 TEM of the (1) CNa, (2) CNa-MPS_(E/A), (3) CNa-VTES_(E/A), (4) C30B and (5) C15A samples with (a) 60k, (b) 100k and (c) 400k magnification.

Reflectance curves as a function of the wavelength for the various nanocomposites and a distinct profile are seen for C15A nanocomposites in Fig. 4.9. Different clays have different chemical structures and different cation concentrations, which explains the different colors obtained for these samples. The montmorillonite containing only Si, Al, Mg, O and H ions has a colorless unit cell, the exchangeable cation is also colorless and the clay is white. If isomorphic substitutions occur in the Mt by colored cations, such as Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} , or any of these cations are exchangeable cations, the Mt becomes colored (Coelho and Santos, 2007). The C30B sample showed higher reflectance values, followed by the samples modified with MPS and VTES, and the lowest values were found for CNa.

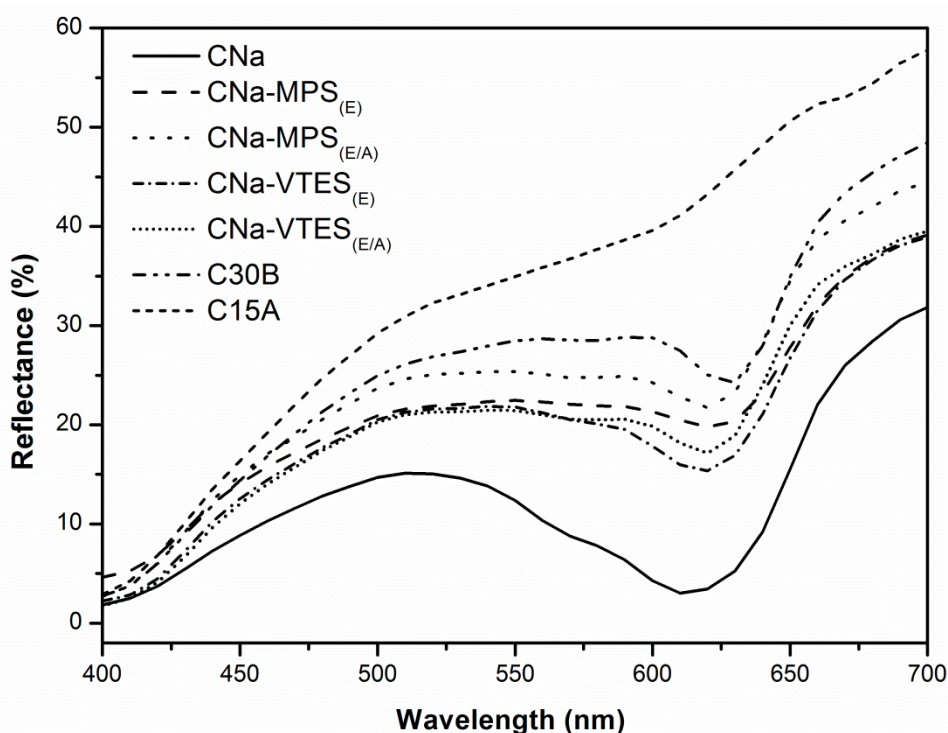









Figure 4.9 Reflectance as a function of wavelength for the various nanocomposites.

The values of L^* , a^* and b^* for the nanocomposites are shown in Tab.3.3. According to Fornes et al. (2003), there is a strong correlation between the L^* parameter and the degree of organoclay exfoliation in polymer matrix nanocomposites. The CNa-MPS_(E/A) sample showed very close L^* values compared with C30B, followed by CNa-VTES_(E/A), CNa-MPS_(E) and CNa-VTES_(E). The lowest L^* value was found for CNa sample. These findings corroborate the XRD results, in which the reflection values for the nanocomposites (Tab. 3.2) followed a similar trend.

Table 4.3 L*, a* and b* values for the nanocomposites prepared with modified clays.

Sample	L*	a*	b*	Appearance
CNa	39.19	-21.41	5.90	
CNa-MPS_(E)	53.43	-5.35	16.19	
CNa-MPS_(E/A)	58.80	-5.61	18.14	
CNa-VTES_(E)	51.90	-9.77	17.50	
CNa-VTES_(E/A)	55.94	-6.24	17.22	
C30B	58.91	-5.82	23.79	
C15A	65.52	1.07	30.30	

The C15A showed positive a* and b* values, indicating yellow color, and the other nanocomposites showed negative a* and positive b* values, resulting in green color. The nanocomposites were also analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), and those containing commercial clays (CNa, C30B) showed the presence of iron, while the C15A sample did not show (Tab. 3.4). For this reason, the presence of iron changes the color of the resulting nanocomposites. It is possible that the difference in the iron amount is due to the different batches of raw material used to prepare the organic modified clay. Another possibility is the autotransformation mechanism (Rhodes and Brown, 1995) responsible for the migration of metal ions from the lattice to exchange sites. Furthermore, the silane-modified samples displayed a color similar to C30B.

Table 4.4 Nanocomposites CNa, C30B and C15A analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

Element Atomic (%)	CNa	C30B	C15A
C	32.91	57.97	80.03
O	47.30	32.1	18.41
Na	0.81	---	---
Mg	0.50	0.31	---
Ca	0.25	---	---
Si	12.91	6.83	0.40
Al	4.40	2.39	1.00
Fe	0.50	0.28	---

4.4 Conclusions

In this study, the analyses carried out confirmed silane functionalization by the appearance of characteristic FTIR bands, by the percentage of grafted silane and by the increase in basal spacing. The Na-Mt-MPS_(E/A) sample showed the best results, possibly due to the improved interaction between the methacryl group (MPS) and the vinyl group of the polyester resin, which was also responsible for a greater dispersion.

In all cases, the results were more pronounced for samples prepared in ethanol/water solution compared to those prepared with ethanol solution. Solvents with high surface energy, such as water, show less significant interactions with the edges of the clay due to the low-wetting phenomena, thereby causing the silane to diffuse between the clay platelets.

The nanocomposites containing silane-modified clays and prepared using hydro-alcoholic solution showed the best results (intercalated and exfoliated structure). However, they displayed tactoids, which were less evident in the Cloisite 30B and Cloisite 15A nanocomposites (intercalated and exfoliated structure). The variation in L* spectroscopy parameter was related to the state of clay dispersion and corroborated the XRD results. Finally, the presence of iron changed the color of CNa, C30B and of all nanocomposites prepared with silane modified Na-Mt clays.

4.5 Acknowledgements

The authors would like to thank Elekeiroz for supplying the polyester resin and FAPERGS, CNPq and CAPES (Process n. BEX 9389/14-8) for the financial support.

4.6 References

- Albdiry, M. T.; Yousif, B. F., 2013. Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes. *Mater. Design*, 48, 68-76.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. chapt. 1 In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*, 2nd ed. *Developments in Clay Science*, Vol. 5. Elsevier, Amsterdam, pp. 2–15.
- Bertuoli, P. T.; Piazza, D.; Scienza, L. C.; Zattera, A. J., 2014. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Appl. Clay Sci.*, 87, 46-51.
- Bordes, P.; Pollet, E; Avérous, L., 2009. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Prog. Polym. Sci.*, 34 (2), 125-155.
- Chieruzzi, M.; Miliuzzi, A.; Kenny, J. M., 2013. Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. *Compos. Part A-Eng*, 45, 44-48.
- Coelho, A. C. V.; Santos, P. S., 2007. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Quim. Nova*, 30, 1282-1294.
- Daniel, L. M.; Frost, R. L.; Zhu, H. Z., 2008. Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmetoxisilano. *J. Colloid Interf. Sci.*, 321, 302-309.
- Dean, K. M.; Bateman, S. A.; Simons, R. A, 2007. Comparative study of UV active silane-grafted and ion-exchanged organo-clay for application in photocurable urethane acrylate nano- and micro-composites. *Polymer*, 48, 2231-2240.
- Eo, Y.J.; Kim D.J.; Bae, B.S.; Song, K.C.; Lee, T.Y.; Song, S.W, 1998. Coating of Tetraethylorthosilicate (TEOS)/Vinyltriethoxysilane (VTES) hybrid solution on polymer films. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 13, 409-413.
- Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Paul, D. R., 2003. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 44, 7545-7556.

- Gates, H. P., 2005. Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral smectites. In: Klopogge, T. (Ed.) *Vibrational Spectroscopy of Layer Silicates and Hydroxides*. CMS Workshop Lectures, Vol 13 2005 p.125-168, The Clay Minerals Society, Aurora, CO.
- Gianni, A.; Amerio, E.; Monticelli, O.; Bongiovanni, R., 2008. Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. *Appl. Clay Sci.*, 42, 116-124.
- He, H.; Duchet, J.; Galy, J.; Gerard, J., 2005. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. *J. Colloid Interf. Sci.*, 288, 171-176.
- He, H.; Tao, Q.; Zhu, J.; Yuan, P.; Shen, W.; Yang, S., 2013. Silylation of clay mineral surfaces. *Appl. Clay Sci.*, 71, 15-20.
- Isoda, K.; Kuroda, K.; Ogawa, M., 2000. Interlamellar Grafting of γ -Methacryloxypropylsilyl Groups on Magadiite and Copolymerization with Methyl Methacrylate. *Chem. Mater.*, 12 (6), 1702-1707.
- Korifi, R.; Le Dréau, Y.; Antinelli, J.F.; Valls, R.; Dupuy, N., 2013. CIEL*a*b* color space predictive models for colorimetry devices – Analysis of perfume quality. *Talanta*, 104, 58-66.
- Mishra, A. K.; Allauddin, S.; Narayan, R.; Aminabhavi, T. M.; Raju, K. V. S. N., 2012. Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites. *Ceram. Int.*, 38, 929-934.
- Park, S.; Kim, B.; Seo, D.; Rhee, K.; Lyu, Y., 2009. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, 526, 74-78.
- Piscitelli, F.; Posocco, P.; Toth, R.; Fermeglia M.; Prigl, S.; Mensitieri, G.; Lavorgna, M., 2010. Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. *J. Colloid Interf. Sci.*, 351, 108-115.
- Posthumus, W.; Magusin, P.C.M.M.; Brokken-Zijp, J.C.M.; Tinnemans, A.H.A.; van der Linde, R., 2004. Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. *J. Colloid Interf. Sci.*, 269, 109-116.
- Rhodes, C. N.; Brown, D. R., 1995. Autotransformation and ageing of acid-treated montmorillonite catalysis: A solid-state Al NMR study. *J. Chem. Soc. Faraday Transf.*, 91(6), 1031-1035.
- Salon, M. B.; Belgacem, M. N., 2010. Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group. *Colloid Surface A*, 366, 147-154.

- Shanmugaraj, A. M.; Rhee, K. Y.; Ryu, S. H., 2006. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *J. Colloid Interf. Sci.*, 298, 854-859.
- Shen, W.; He, H.; Zhu, J.; Yuan, P.; Frost, R. L., 2007. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. *J. Colloid Interf. Sci.*, 313, 268-273.
- Silva, A. A.; Dahmouche, K.; Soares, B. G., 2011. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 54, 151-158.
- Su, L.; Tao, Q.; He, H.; Zhu, J.; Yuan, P.; Zhu, R., 2013. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *J. Colloid Interf. Sci.*, 391, 16-20.
- Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T., 2005. Nanocomposites in context. *Compos. Sci. Technol.*, 65, 491-516.
- Tjong, S. C., 2006. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng.*, 53, 73-197.
- Xie, Y.; Hill, C.A.S.; Xiao, Z.; Militz, H.; Mai, C., 2010. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos. Part A-Eng*, 41, 806-819.
- Yi, S.; Su, Y.; Wan, Y., 2010. Preparation and characterization of vinyltriethoxysilane (VTES) modified silicalite-1/PDMS hybrid evaporation membrane and its application in ethanol separation from dilute aqueous solution. *J. Membrane Sci.*, 360, 341-351.
- Wu, L. M.; Tong, D. S.; Zhao, L. Z.; Yu, W. H.; Zhou, C. H.; Wang, H., 2014. Fourier transform infrared spectroscopy analysis for hydrothermal transformation of microcrystalline cellulose on montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 95, 74-82.
- Zhu, R.; Chen, Q.; Zhu, R.; Xu, Y.; Ge, F.; Zhu, J.; He, H., 2015. Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment. *Appl. Clay Sci.*, 107, 90-97.

CAPÍTULO 5

- 5 Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated polyester / montmorillonite nanocomposites (Paper 2).

Artigo publicado no periódico: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 87, p. 9-15, 2015.

Effect of clay silylation on curing and mechanical and thermal properties of unsaturated polyester / montmorillonite nanocomposites

Daiane Romanzini^{1,2*}, Alberto Frache³, Ademir J. Zattera², Sandro C. Amico¹

¹Graduate Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering (PPGEM), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre/RS, Brazil. dromanzi@ucs.br; amico@ufrgs.br

²Graduate Program in Engineering of Processes and Technologies (PGEPROTEC), University of Caxias do Sul (UCS), Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, 95070-560, Caxias do Sul/RS, Brazil. ajzattera@terra.com.br

³Department of Applied Science and Technology, Polytechnic Institute of Turin, Via Teresa Michel, 5 15100, Alessandria, Italy, alberto.frache@polito.it

ABSTRACT

This work focuses on the chemical modification of montmorillonite (Mt) (Cloisite[®] Na) with compatible silanes, vinyltriethoxysilane (CVTES) and γ -methacryloxypropyltrimethoxy-silane (CMPS) in order to prevent agglomeration and to improve montmorillonite interaction with an unsaturated polyester resin matrix seeking to achieve a multifunctional composite. Clays were dispersed in the resin by mechanical stirring and sonication and the nanocomposites were prepared by resin transfer into a mold. The mechanical, morphological, thermal and flammability properties of the obtained composites were compared with those prepared using commercial Cloisite[®] 30B (C30B) and Cloisite[®] 15A (C15A) clays. Advantages of using silane-modified clays (CVTES and CMPS) as compared with organic-modified clays (C30B and C15A) can be summarized as similar flexural strength and linear burning rate but higher storage modulus and improved adhesion to the polyester resin with consequent higher thermal deflection temperature and reinforcement effectiveness at higher temperatures. However, organic modified clays showed better dispersion (tendency to exfoliate) and consequently delayed thermal volatilization due to the clay barrier effect.

KEYWORDS: nanostructures; unsaturated polyester; differential scanning calorimetry (DSC); mechanical properties

5.1 Introduction

Glass-reinforced unsaturated polyester composites are widely applied in the automotive, building and naval industries. In order to enhance their range of application, materials optimization is still needed, and this may result from the use of nanocomposites. Indeed, the properties of glass fiber-reinforced composites may be improved for example by incorporation of nanofillers such as clay, which may widen their use as multifunctional composites consequent to the outstanding thermal, barrier and flammability properties of these nanoclays [1,2]. It is also relevant that these clays are inexpensive and constitute an abundant natural resource in general.

However, the poor affinity between a hydrophobic polymer and the hydrophilic silicate of some clays leads to agglomeration within the polymer matrix. Therefore, surface modification of clay particles is desirable to improve compatibility. In this respect, modification through cation exchange has advantages such as increased interlayer spacing and enhanced dispersion and interaction with the polymer matrix [3]. Another possibility is chemical modification using silanes which has already been proven effective in modifying the surface of clays [4-6]. The Si-OH groups present on silane condense with the clay surface hydroxyl and introduce special specific functionalities, such as amino, mercapto, glycidoxo, vinyl or methacryloxy groups which interact with the polymer matrix or react with it producing a network between clay, silane and polymer via covalent bonding [6, 7]. For example, according to Xie et al. [7], silanes having a methacrylate functional group can exhibit high level of reactivity with unsaturated polyester. Nowadays, most studies related to unsaturated polyester/clay nanocomposites focus on their mechanical and dynamic-mechanical properties (e.g. tensile, flexural [1,8] and impact strength [9], storage and loss moduli [10]), and physical properties (e.g. curing enthalpy and thermal expansion coefficient [1]) and so forth.

Several studies have been reported considering the incorporation of clays into polyester resins, mainly using organic modified clays whereas fewer studies are related to silane-modified clays compatible with a polyester resin. For instance, Albdiry & Yousif [11] investigated the correlation of tribological performance and morphology of polyester resin and halloysite nanotube (HNT) untreated and treated with vinyltrimethoxysilane (VTMS). Nanocomposites reinforced with silane-HNT showed lower specific wear rate compared with those without treatment. On the other hand, the addition of particles (treated and untreated) reduced specific wear rate. Friction coefficient tended to be lower for the nanocomposites reinforced with silane-HNT due to the more homogeneous structure and better particles dispersion in the matrix.

Thus, the aim of this work is to study unsaturated polyester nanocomposites with silane-modified montmorillonite focusing on multifunctional characteristics related to mechanical, thermal and flammability performance.

5.2 Experimental procedures

5.2.1 Preparation of the clay and the nanocomposites

For this work, montmorillonite clays Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 30B and Cloisite[®] 15A from Southern Clay Company Products (Gonzales/TX, USA) were used. The unsaturated orthophthalic polyester resin UCEFLEX UC 5530-M (styrene content up to 45% and viscosity at 25 °C of 90-120 cP) was supplied by Elekeiroz S.A (Varzea Paulista/SP, Brazil) while vinyltrimethoxysilane (VTMS) and γ - methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) were purchased from Aldrich (São Paulo/SP, Brazil). Initiator methyl-ethyl-ketone peroxide in diisobutyl phthalate (Butanox LPT- Akzo Nobel) and accelerator dimethylaniline (DMA - Rudnik) were purchased from Disfibra (Caxias do Sul/RS, Brazil).

Silane (5 g) and anhydrous 99% ethanol (200 ml) were placed under magnetic stirring for 1 h. Meanwhile, the Cloisite Na⁺ clay (10 g) was dispersed in ethanol P.A (150 mL) / distilled water (150 mL) solution by mechanical stirring for 40 min under 750 rpm. Both were later mixed and kept under magnetic stirring for 24 h at 60 °C. The modified clay was oven-dried during 10 h at 100 °C, grounded, sieved (325 mesh) and stored.

To obtain the nanocomposites, the clays were again oven-dried (60 min at 100 °C) and added to the polyester resin (3 wt%) and homogenized by mechanical stirring (at 750 rpm) for 40 min at room temperature. Three sonication (Ultrasonic Processor VCX 500W / SONICS) cycles were performed at 100 W for 10 min. During sonication, the (resin/clay) mixture was maintained at room temperature (cold bath and magnetic stirring) to avoid styrene evaporation. Afterwards, degassing for 20 min at 25 °C in a vacuum oven (-0.4 bar) was performed. The polyester resin and clay were mixed with 0.5 wt% Butanox LPT (curing agent) and 0.1 wt% dimethylaniline (catalyst). The nanocomposites were prepared by resin transfer into a mold and curing for 24 h at 20-25 °C. Post-curing was performed for 6 h at 80 °C and 2 h at 120 °C [12,13]. The neat polyester resin was called RP. Nanocomposites were named according to the silane (CVTES and CMPS) or organic modifier (C30B and C15A) used. The CNa nomenclature was chosen when no modifier was used.

5.2.2 Characterization

Viscosity of the resin mixture was measured on a Brookfield DV-II + PRO equipment (spindles S62 and S63), at 25 °C and 50 rpm. DSC analysis (DSC-50 - Shimadzu) was performed from room temperature to 190 °C and at a heating rate of 10 °C.min⁻¹ under 50 ml.min⁻¹ nitrogen flow. DSC analysis was performed after the incorporation of the initiator and the accelerator into the polyester resin containing the clays. Enthalpy was calculated considering the area under the curves in the thermogram. The peak temperature (T_{peak}) was considered as the temperature at the maximum of the thermal event and the onset temperature (T_{onset}) was defined as the intersection of the tangents of the peak with the extrapolated baseline.

Flexural testing of the composites was carried out on a EMIC DL-3000 universal testing machine (load cell: 200 kgf) in accordance with ASTM D7264M-07, at 1.8 mm.min⁻¹ loading rate in rectangular samples (128 × 13 × 4 mm³). Unnotched Izod impact test was performed using a CEAST impact equipment (hammer: 1 J), in accordance with ASTM D256-10 standard on 63.5 × 12.7 × 4 mm³ samples. The average value obtained for 7-10 samples are reported in each case.

The impact fractured samples were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), in a SHIMADZU (SS-550 Superscan) equipment operating within 10-15 kW. The samples were oven-dried at 70 °C with air circulation for 6 h and sputtered with a gold layer prior to SEM observation. Transmission electron microscopy was performed using a JEOL JEM 1200ExII microscope working with accelerating voltage of 80 kV. Samples were cut by ultramicrotomy with a diamond knife, reaching a final thickness within 50-70 nm.

Heat deflection temperature (HDT) was evaluated according to ASTM D648-07 with three specimens (127 × 3 × 4 mm³) tested at 2 °C.min⁻¹ heating rate. Horizontal burning testing was realized according to UL 94HB. The linear velocity of burning rate (V , in mm.min⁻¹) for each sample was calculated using $V = 60.L.t^{-1}$, where L is the damaged length (in mm) and t is time (in s). Thermogravimetry (TGA - Shimadzu TGA-50) was performed at a heating rate of 10 °C.min⁻¹ in nitrogen atmosphere from 25 to 800 °C with a systematic error of ± 2 °C.

Dynamic-mechanical analysis was performed using a DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer under dual cantilever mode, at a heating rate of 3 °C.min⁻¹ from room temperature to 180 °C and 1 Hz frequency. The average crosslink densities, ν_e , were determined from the rubbery modulus plateau based on the theory of rubber elasticity as shown in Equation (1) [14, 15]:

$$E'_r = 3\nu_eRT \quad (1)$$

where E'_r is the storage modulus of crosslinked polymer in the rubbery region (160 °C), R is the universal gas constant (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹) and T is the absolute temperature [K]. According to the literature [18], C is used for composites to evaluate the effectiveness of the reinforcement, and lower C values indicate better effectiveness. The effectiveness coefficient C is the ratio between the composite storage modulus in the glassy and rubbery regions in relation to the neat resin [16-18] (see Equation (2)):

$$C = \frac{E'_g/E'_r (\text{composite})}{E'_g/E'_r (\text{resin})} \quad (2)$$

where E'_g and E'_r are the storage modulus values in the glassy (40 °C) and rubbery (160 °C) regions, respectively. The effectiveness coefficient C results are confronted and compared with some mechanical and morphological results in order to discuss the suitability of this concept, which is commonly referred to for composite materials, also for nanomaterials.

5.3 Results and Discussion

5.3.1 Clay influence on resin viscosity and cure

As shown in Figure 5.1 the presence of clay altered the DSC response of the samples, decreasing the peak temperature (T_{peak}), onset temperature (T_{onset}) and the enthalpy of the system (Table 5.1). The reduction in T_{onset} and in T_{peak} confirms the catalytic effect of the clays. A similar finding was reported by Lin et al. [19] for Cloisite 30B, Cloisite 20A and Cloisite Na⁺ clays in cyanate-ester resin. In their study, Cloisite 30B (3 wt%) showed higher catalytic effect and T_{onset} decreased in all composite samples. In the current work, the samples which contained modifiers with higher affinity for the polyester resin (C30B and CMPS) yielded lower T_{onset} values compared to those containing only alkyl (15A-Mt) and vinyl (VTES) groups, confirming the results of Lin et al. [19]. Furthermore, the CMPS sample showed a shoulder, which means that in this system a more complex reaction occurred in relation to the resin and the other nanocomposites [19].

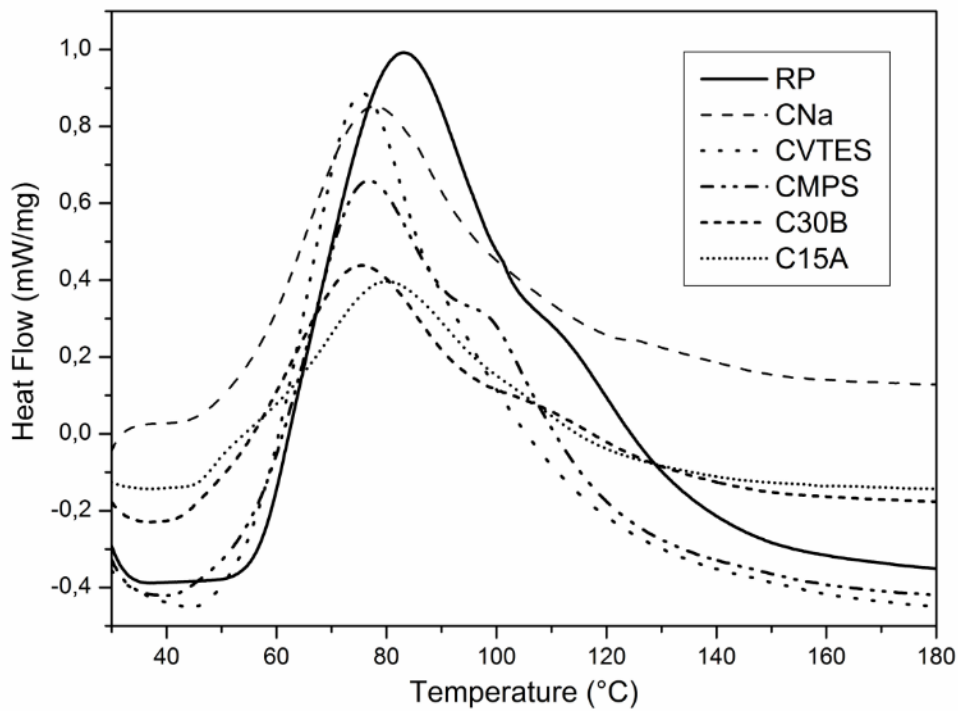


Figure 5.1 DSC results for different clay/resin systems.

Table 5.1 Values of enthalpy, crosslink density, peak and onset temperature and mixture viscosity for the samples.

Samples	Enthalpy (J.g ⁻¹)	Crosslink density (x 10 ³ mol.m ⁻³)	T _{peak} (°C)	T _{onset} (°C)	Viscosity (cP)
RP	60.7	1.9	83.1	55.6	88 ± 1
CNa	32.9	2.1	77.6	47.3	105 ± 1
CVTES	50.9	2.9	75.6	48.8	134 ± 1
CMPS	45.4	3.0	76.5	43.8	129 ± 1
C30B	29.9	2.3	75.3	42.6	135 ± 1
C15A	23.8	1.6	80.0	47.0	393 ± 2

The lowest enthalpy values were found for the organically-modified samples and this may be associated with their better dispersion. Chieruzzi et al. [1] also found reduced total heat of reaction for unsaturated polyester/modified clay (with quaternary ammonium salt) nanocomposites with respect to the neat resin. This can be attributed to the intercalation of resin within the clay, which prevents crosslinking, as confirmed by crosslink density values. Furthermore, after gel time, curing reactions are controlled by diffusion of the molecules

through the network being formed, and the presence of clay can inhibit the movement of these molecules.

For the silane-modified clays, this effect is not so relevant, due to the presence of some tactoids. The decrease in enthalpy is only about 10-15% whereas the organically-modified samples showed increased dispersion and limitation in crosslinking reactions. For the C30B sample, in view of the interaction between the compatible hydroxyl group of 30B-Mt and the polyester resin [21] the decrease in total heat of reaction may be explained considering the modification occurred in the reaction mechanism [20]. Regarding the C15A sample, the lowest enthalpy and the higher viscosity values indicate better dispersion compared with other samples. This was not expected because this clay did not have a functional group compatible with polyester resins.

In this study, similar viscosity values were measured for the C30B, CMPS and CVTES samples, suggesting similar degrees of dispersion and interaction (Table 5.1). These samples showed increased viscosity results of ~ 50% in relation to the neat resin. However, a significant increase in viscosity was found for the C15A sample (~ 350%). The particle size of the 30B-Mt and 15A-Mt clays is similar, but differ in chemical structure of the organic modifier and in interlayer space, which is higher for the 15A-Mt clay (33 Å compared to 18 Å). For polyester nanocomposites, the styrene monomer moves more easily than the uncured resin chains since the diffusion coefficient of solvents and monomers is higher ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) than that of the polymers ($10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [22]. This may generate higher styrene monomer concentrations at the C15A clay interlayer space. Consequently, it could be responsible for increasing viscosity values.

5.3.2 Morphology and mechanical properties

Figure 5.2 shows TEM images of the modified samples. Intercalated and exfoliated structures are seen in all samples, and regions containing tactoids are more common in silane-modified clays. The C15A sample showed a more organized intercalated structure. The better dispersion found for C30B and C15A samples is in agreement with the lower enthalpy values verified for these nanocomposites compared with CVTES and CMPS. In silane-modified clays, besides the grafting of a single silane molecule through reaction of one functionality with clay OH groups, condensation between couples of grafted silane can also occur, as reported by Gianni et al. [23]. This hinders diffusion of the polymer in the interlayer space, and may be responsible for the formation of tactoids.

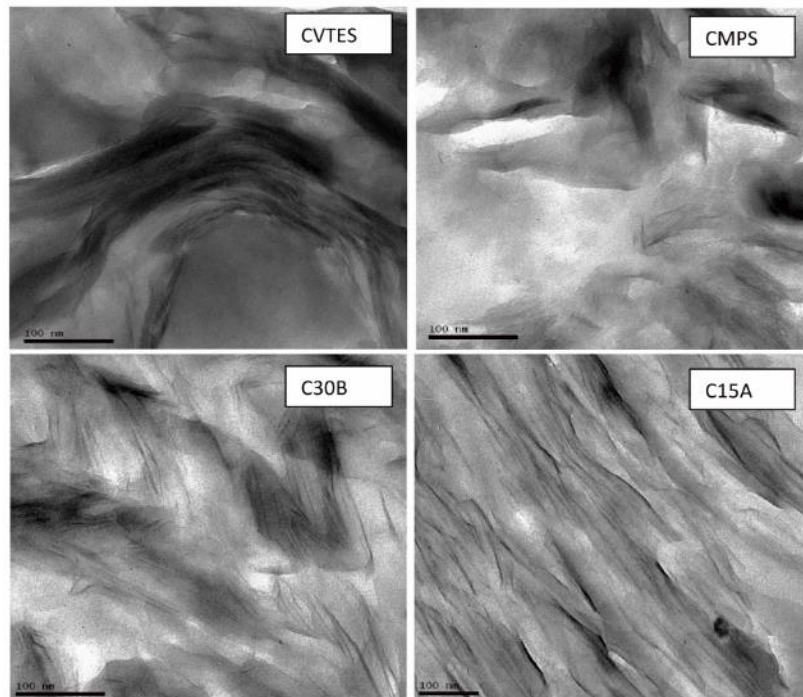


Figure 5.2 Transmission electron microscopy (TEM) of the CVTES, CMPS, C30B, and C15A samples.

Figures 5.3a-b show the flexural strength and modulus of the nanocomposites prepared with different clays. Considering dispersion of results, the CMPS and C30B samples exhibited increased strength in relation to the CNa sample. This stresses the importance of the interactions between the silane groups and the polyester resin. The C30B and C15A samples showed better dispersion. For this reason, improved flexural resistance was expected. Perhaps this did not occur because the amount of silicate sheets is lower in C30B and C15A due to the presence of organic modifier. Also, the presence of voids due to bubbles produced during processing may also have contributed to the lower strength of the C15A sample.

In this study, the silane-modified CMPS sample showed higher flexural stiffness than the C30B and C15A samples. According to Azeez et al. [24], the mechanisms responsible for increasing the modulus by the clay addition are associated with the dispersion, exfoliation and also to the size of agglomerates. In this context, higher flexural modulus values were expected for the C30B and C15A samples. However, flexural modulus was more pronounced for the CMPS sample, probably due to stronger adhesion to the polymeric matrix.

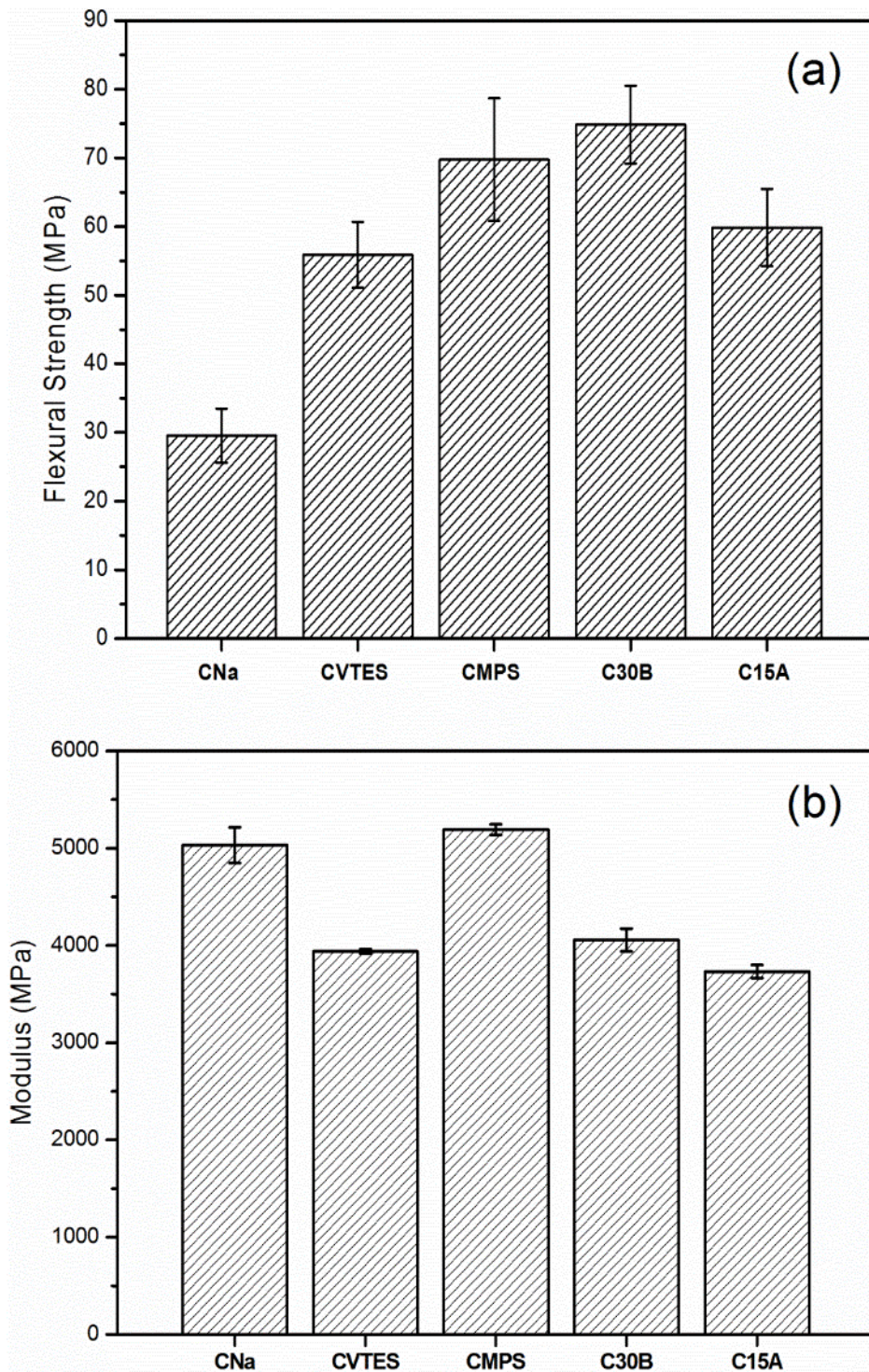


Figure 5.3 Flexural strength and modulus of polyester/clay nanocomposites. Reference values: RP (62.8 ± 6.5 MPa e 3437 ± 66 MPa, respectively).

It is well known that due to the increased material rigidity (as evidenced by a higher modulus) the composites impact strength is reduced with clay incorporation. In this study, the impact strength of the composites (Figure 5.4) showed the same trend found for enthalpy values and crosslink densities. For example, the C15A sample showed lower crosslink density with

consequently higher impact strength. The CVTES and CMPS samples showed higher crosslink densities, with consequently more pronounced strength reduction. Therefore, reduction in impact strength was less significant for the higher dispersion samples (lower enthalpy and crosslink densities).

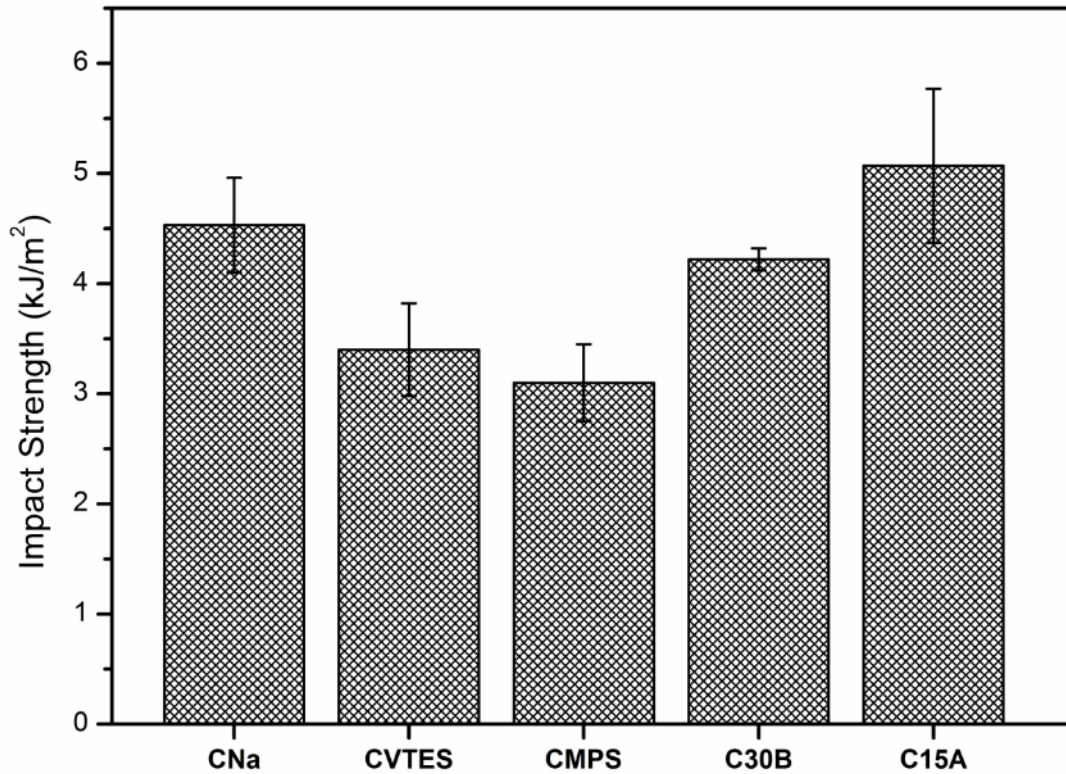


Figure 5.4 Impact strength of polyester/clay nanocomposites. Reference values RP (5.12 ± 0.85 kJ/m²).

Figure 5.5 shows the SEM images of the fractured nanocomposites. The CNa sample shows holes, possibly due to clay agglomerates that are detached from the matrix during impact testing (indicated by the red arrow), evidencing low adhesion between the polyester and the unmodified clay. Similar results were found for the C15A sample. The Cloisite 15A clay does not have a compatible group to interact with the polyester resin and a large amount of bubbles appeared during processing, which contributed to the formation of voids. Regarding the C30B sample, better dispersion (due to the presence of the hydroxyl group), and fewer regions with agglomerates were found compared with silane-modified clays. However, the C30B sample also shows holes, as confirmed by SEM.

In silane-modified clays, the presence of compatible groups on the edges or on the surface of the clay may not promote dispersion as much as was the case for the C30B and C15A

samples (as shown by TEM). Nevertheless, they have improved interaction and adhesion to the polyester resin, increasing rigidity of the material (with decreased impact strength).

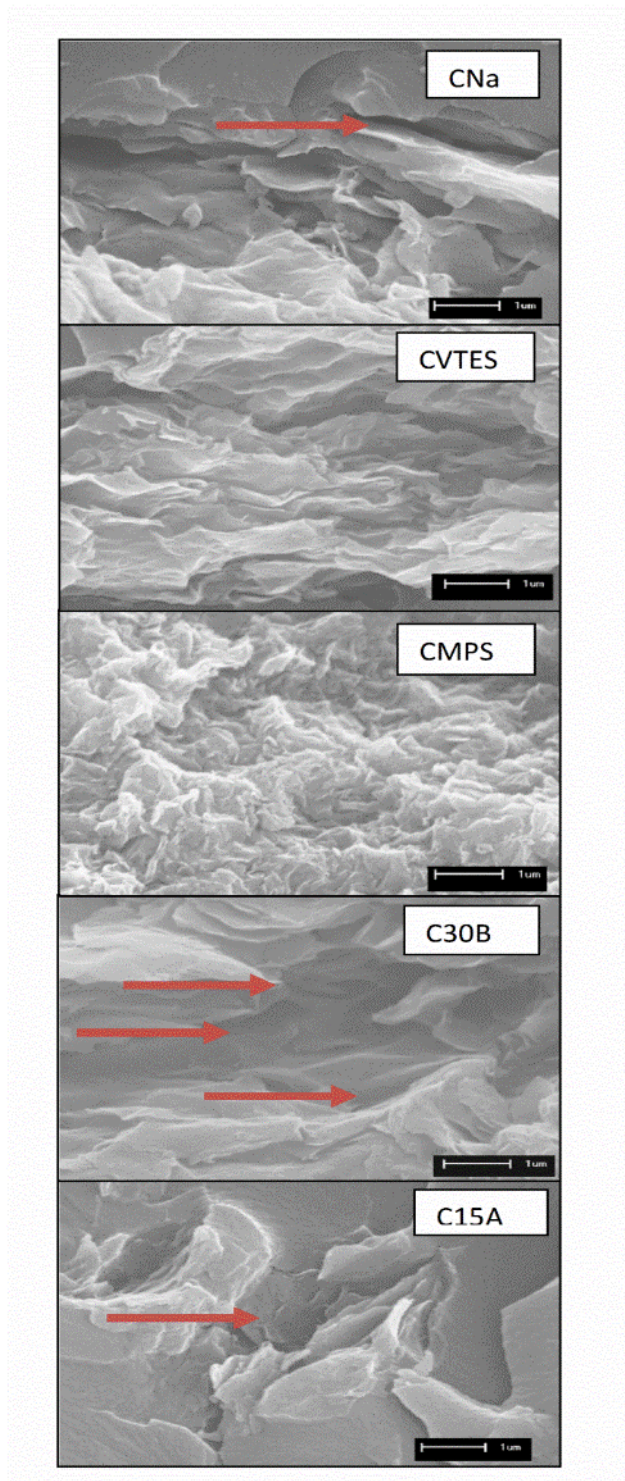


Figure 5.5 Scanning electron microscopy (SEM) of the impact-fractured nanocomposites (magnification: 10000×).

5.3.3 Flammability and thermal properties

Interesting flammability results were found for the silane-modified samples, with lower linear burning rate than the CNa sample, as shown in Figure 5.6. Indeed, silane-modified clays have the potential to reduce the linear burning rate of polyester nanocomposites as much as commercial organic-modified clays. In this case, the expected mechanism is related to the collapse of the nanocomposites structure during combustion, with production of a multilayered carbonaceous-silicate barrier on the polymer surface which insulates the sample from the flame heat flux [25]. It is noteworthy that the burning rate of the agglomerated Cloisite Na clay is larger than that of the neat resin. In this case, the polyester resin did not disperse the clay and the presence of a few metals (Fe, Al, Na) and acid sites on the clay surface, partially free of polymer, could catalyze the CNa sample degradation.

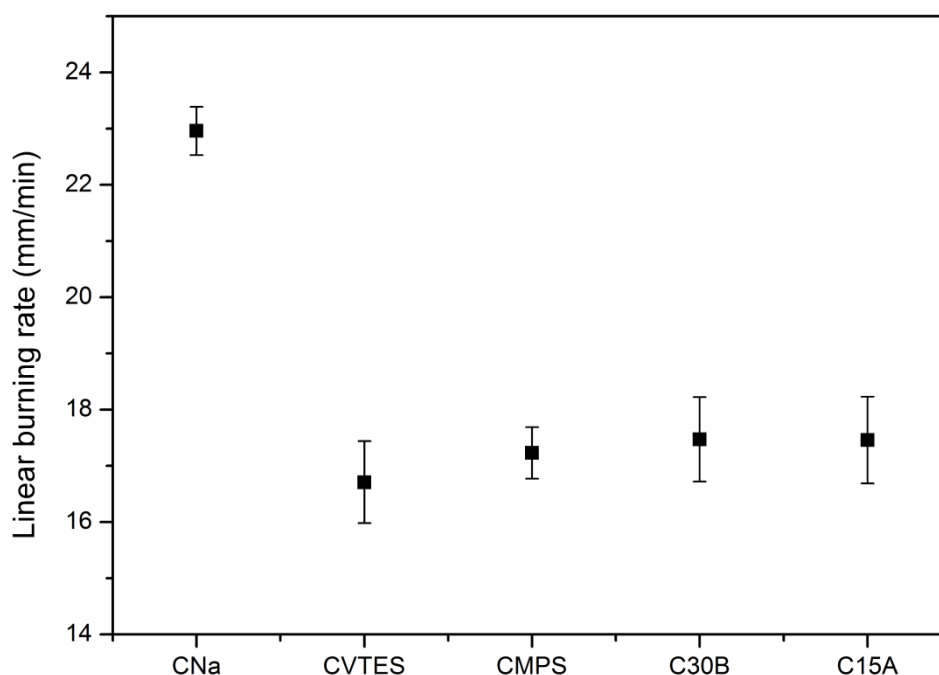


Figure 5.6 Linear burning rate of polyester/clay nanocomposites. Reference values: RP (19.5 ± 0.1 mm / min).

Figure 5.7 shows the heat deflection temperature (HDT) of the studied nanocomposites. The silane-modified samples showed higher values than those modified with quaternary ammonium salt, probably due to strong interactions with the polymer matrix. Also in this case, the sodium clay composite deteriorates the neat resin thermomechanical performance. HDT results could correlate with the enthalpy values and the crosslink densities. The CVTES and CMPS samples showed higher enthalpy and crosslink densities, which were responsible for the increase in HDT.

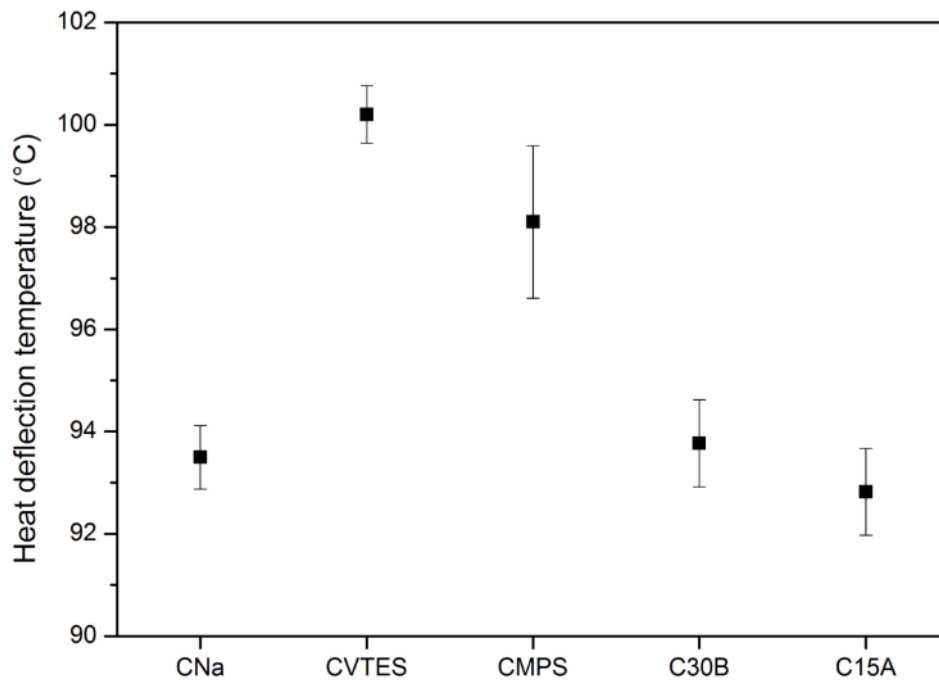


Figure 5.7 Heat deflection temperature of polyester/clay nanocomposites. Reference values RP (95.9 ± 0.2 °C).

Figure 5.8 shows the results for the thermogravimetric analysis of the nanocomposites. Clay addition increased the residual weight content (at 600 °C), in relation to the neat resin (RP). For the CNa sample, residual weight was 3.96%, similar to the amount of incorporated clay (3 wt%). However, the addition of clay could enhance the thermal stability of the samples by assisting in char formation during thermal decomposition [26] and may have been responsible for the increased residual weight in the CVTES, CMPS, C30B and C15A nanocomposites.

Furthermore, the C30B and C15A nanocomposites showed higher thermal stability of about 18 °C as compared with the neat resin, possibly because those clays acted as a barrier to the mass transport of volatile products [24,27]. In a similar study, Seki et al. [8] for huntite/polyester nanocomposites pointed out that adding 3 wt% of this mineral increased the maximum degradation temperature from 383 °C to 398 °C. Also, Ollier et al. [10] found greater thermal stability for bentonite (unmodified and modified with ammonium and phosphorus salts) nanocomposites compared to the polyester resin. However, they did not find variations in thermal stability when comparing unmodified and organic-modified bentonite samples.

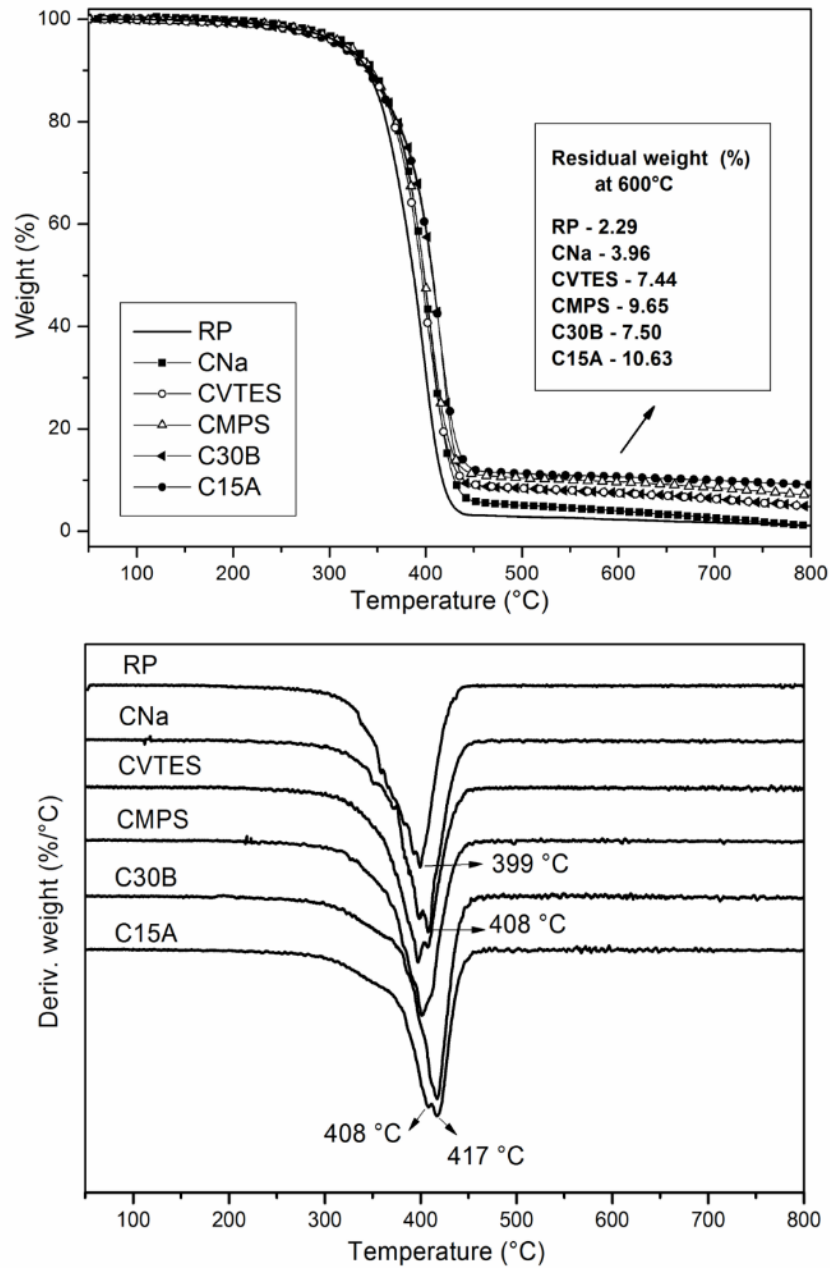


Figure 5.8 Thermogravimetric analysis of the resin and the polyester/clay nanocomposites.

5.3.4 Dynamic mechanical analysis

Figure 5.9 shows the variation in storage modulus of the polyester resin and the nanocomposites with temperature. In the glassy region (highlighted), modulus is determined by the strength of the intermolecular forces and also by the way in which the polymer chains are packed [16,28]. In this region, the neat resin showed the lowest modulus, followed by the C30B and C15A samples. Modulus was higher for CMPS and CVTES samples, corroborating the

flexural modulus results. With the increase in temperature, stiffness decreases, showing a sharp fall in modulus when passing through the glass transition region [16,17].

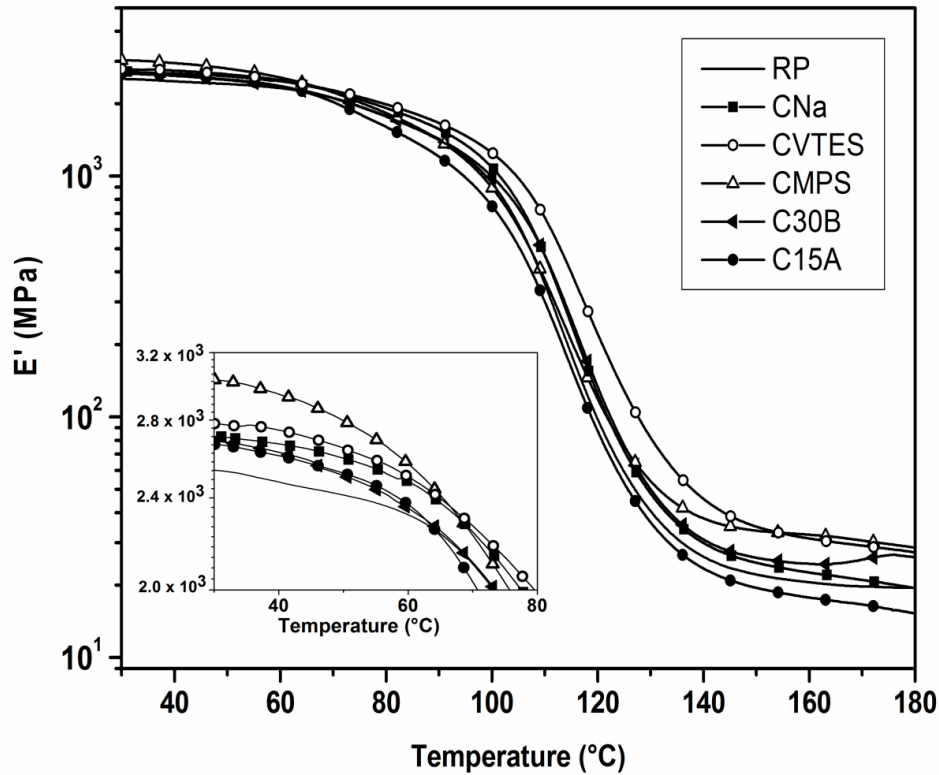


Figure 5.9 Storage modulus (E') of the resin and the polyester/clay nanocomposites with zoom at the glassy region.

From Figure 5.9, it is clear that the reduction in E' is smaller for the nanocomposites in comparison with the neat resin, except for the C15A sample. Indeed, the effect of nano reinforcement is still more pronounced on the modulus below T_g than above it due to the increase in polymer chains movement and consequent decrease in the reinforcement effect of the clays, failing to prevent chains movement. To assess the effect of the nano reinforcement with increasing temperature, C coefficient was calculated (Table 5.2) and the maximum effectiveness occurs for the maximum stress transfer between nanoclay and matrix (lower C values indicate better effectiveness) [28].

Samples which exhibited the best performance in retarding the decrease in modulus values with the increase in temperature were CMPS and CVTES, indicating good matrix/clay stress transfer at higher temperatures. The behavior of the CNa sample was similar to that of the neat resin (c.a. 1.0) and the C15A sample showed lower modulus at higher temperatures, if compared with the neat resin. These results are in agreement with those found for the mechanical and morphological properties.

Table 5.2 Coefficient of effectiveness “C” (E’), T_g and peak height values (tan delta).

Sample	Coefficient C (E’)	T _g (°C) (tan delta)	Peak height (tan delta)
RP	----	118.1	0.55
CNa	0.98	119.8	0.53
CVTES	0.73	123.0	0.46
CMPS	0.75	118.2	0.47
C30B	0.89	120.5	0.52
C15A	1.22	118.6	0.53

No significant changes in glass transition temperature (T_g) of the samples, associated with the tan delta peak, were observed. Only the CVTES sample showed a slight increase (approximately 5 °C) in T_g as compared with the neat resin, which can be explained by the better nanofiller/resin interaction, which restricts molecular mobility and demands more energy to start the cooperative motion of the chain segments [14,16]. Regarding tan delta peak height, lower values were found for the nanocomposites molded with silane-modified clays. This can be justified considering that the silane bonded to the edges and on the clay surface leads to stronger interface with the polymer and lower energy dissipation (i.e. small tan delta peak height [29]) at the clay-polyester interface, corroborating the SEM data and the effectiveness of the C coefficient C results.

5.4 Conclusions

The reported lower T_{onset} and T_{peak} values confirm the catalytic effect of the clays in unsaturated polyester-clay nanocomposites synthesis. The lowest enthalpy values were found for the C30B and C15A samples, which may be associated with higher intercalation and possibly exfoliation due to the better dispersion obtained in this case, as confirmed by TEM analysis. Similar viscosity values found for the C30B, CMPS and CVTES samples suggest similar dispersion and interactions, but a more significant increase in viscosity was found for the C15A sample. This is not critical for the preparation of two-component nanocomposites, as in this work. However, when molding processes like resin transfer molding (RTM) are to be used to prepare three-component composites, silane-modified and Cloisite® 30B clays are

considered the most suitable. The use of Cloisite® 15A clay also leads to the appearance of bubbles that contributed to the lower strength of the C15A/polyester nanocomposite.

Overall, the results showed improved mechanical, thermal and flammability properties for the nanocomposites with modified clays in relation to the non-modified (CNa) clay. Comparing silane-modified clays (CVTES and CMPS) with organic-modified clays (C30B and C15A), similar flexural strength and linear burning rates were found. But for silane-modified samples, higher modulus and improved interaction with the polyester resin, with consequently higher thermal deflection temperature and effectiveness coefficient C at higher temperatures were observed. Nevertheless, organic-modified clays showed better dispersion (confirmed by TEM analysis) and delayed thermal volatilization. Therefore, the clay may be chosen considering the properties related to better dispersion (C30B and C15A samples), or those in which adhesion is vital (CVTES and CMPS samples). Finally, based on the results, it appears that, depending on the application, the final product (three-component composites) may be optimized for greater adhesion or for higher dispersion degree.

5.5 Acknowledgements

The authors are grateful to Prof. Dr. Giovanni Camino (Polytechnic Institute of Turin) for his important contribution to the discussion of the results. Also, we would like to thank Elekeiroz for supplying the polyester resin, and FAPERGS and CAPES (Process n. BEX 9389/14-8) for the financial support.

5.6 References

- [1] M. Chieruzzi, A. Miliozzi, J.M. Kenny, *Compos. Part A*. 45 (2013) 44-48.
- [2] E.T. Thostenson, C. Li, T. Chou, *Compos. Sci. Techn.* 65 (2005) 491-516.
- [3] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 125-155.
- [4] A.K. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, T.M. Aminabhavi, K.V.S.N. Raju, *Ceram. Int.* 38 (2012) 929-934.
- [5] P.T. Bertuoli, D. Piazza, L.C. Scienza, A.J. Zattera, *Appl. Clay Sci.* 87 (2014) 46-51.
- [6] H. He, Q. Tao, J. Zhu, P. Yuan, W. Shen, S. Yang, *Appl. Clay Sci.* 71 (2013) 15-20.
- [7] Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Miltz, C. Mai, *Compos. Part A*. 41 (2010) 806-819.
- [8] Y. Seki, K. Sever, M. Sarikanat, A. Sakarya, E. Elik, *Compos. Part B*. 45 (2013) 534-540.
- [9] M.T. Albdiry, B.F. Yousif, *Eng. Fail. Analysis*. 35 (2013) 718-725.

- [10] R. Ollier, E. Rodriguez, V. Alvarez, *Compos. Part A*. 48 (2013) 137-143.
- [11] M.T. Albdiry, B.F. Yousif, *Mater. Design*. 48 (2013) 68-76.
- [12] N. Delahaye, S. Marais, M. Saiter, M. Metayer, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 695-703.
- [13] E. Bureau, K. Chebli, C. Cabot, J.M. Saiter, F. Dreux, S. Marais, M. Metayer, *Eur. Polym. J.* 37 (2001) 2169-2176.
- [14] V. Sharma, J.S. Banait, R.C. Larock, P.P. Kundu, *Express Polym Let.* 2 (2008) 265-276.
- [15] H.L. Ornaghi Jr, H.S.P. Silva, A.J. Zattera, S.C. Amico, *Mater. Sci. Eng. A - Struct*, 528 (2011) 7285-7289.
- [16] L.A. Pothan, Z. Oommen, S. Thomas, *Compos. Sci. Techn.* 63 (2003) 283-293.
- [17] H.L. Ornaghi Jr., A.S. Bolner, R. Fiorio, A.J. Zattera, S.C. Amico, *J. Appl. Polym. Sci.* 118 (2010) 887-896.
- [18] M. Idicula, S.K. Malhotra, K. Joseph, S. Thomas, *Compos. Sci. Techn.* 65 (2005) 1077-1087.
- [19] Y. Lin, M. Song, C.A. Stone, S.J. Shaw, *Thermochim. Acta.* 552 (2013) 77-86.
- [20] F. Hussain, J. Chen, M. Hojjati, *Mater. Sci. Eng. A - Struct*, 445 (2007) 467-476.
- [21] H. Lee, H. Park, T. Lim, X. Kang, W. Li, C.H. Cho, *Polymer*. 43 (2002) 2495-2500.
- [22] D. J. Suh, Y. T. Lim, O. Park, *Polymer*. 41 (2000) 8557-8563.
- [23] A. Di Gianni, E. Amerio, O. Monticelli, R. Bongiovanni, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 116-124.
- [24] A.P. Kumar, D. Depan, N.S. Tomer, R.P. Singh, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 479-515.
- [25] A.A. Azeez, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui, *Compos. Part B*. 45 (2013) 308-320.
- [26] A. Dasari, Z. Yu, G. Cai, Y. Mai, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1357-1378.
- [27] F. Carrasco, J. Pérez-Gámez, O.O. Santana, M.L.I. MasPOCH, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 451-460.
- [28] D. Romanzini, H.L. Ornaghi Jr., S.C. Amico, A.J. Zattera, *J. Reinf. Plast. Comp.* 31 (2012) 1652-1661.
- [29] N. Hameed, P.A. Sreekumar, B. Francis, W. Yang, S. Thomas, *Compos. Part A*. 38 (2007) 2422-2432.

CAPÍTULO 6

- 6** Thermal and fire retardancy studies of clay-modified unsaturated polyester / glass fiber composites (Paper 3).

Artigo publicado no periódico: *Polymer Composites*, v. xx, p. xx-xx, 2015.

Thermal and fire retardancy studies of clay-modified unsaturated polyester / glass fiber composites

Daiane Romanzini^{1,2*}, Fabio Cuttica³, Alberto Frache³, Ademir J. Zattera², Sandro C. Amico¹

¹PostGraduate Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering (PPGEM), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre/RS, Brazil. E-mail: dromanzi@ucs.br; amico@ufrgs.br

²PostGraduate Program in Engineering of Processes and Technologies (PGEPROTEC), University of Caxias do Sul (UCS), Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, 95070-560, Caxias do Sul/RS, Brazil. E-mail: ajzattera@terra.com.br

³ Department of Applied Science and Technology, Polytechnic Institute of Turin, Via Teresa Michel, 5 15100, Alessandria, Italy, Email: alberto.frache@polito.it; fabio.cuttica@polito.it

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the effect of new, cation-exchanged and silane modified montmorillonite nanoclays fillers on thermal, mechanical and flammability characteristics of polyester/glass fiber composites in comparison with composites prepared with calcium carbonate filler. The coefficient of thermal expansion showed reduced values for silane-modified samples. All the composites decomposed at lower temperatures in air and their degradation behavior differed from those exposed to nitrogen. The glass fibers acted as a physical barrier before combustion and the catalytic effect of the clay was less pronounced for silane-modified samples. The peak of heat release and linear burning rate for the silane-modified Cloisite 30B sample was reduced. However, the limiting oxygen index did not show significant changes. In general, consequent to clay addition, these composites showed improved fire performance, shorter fire duration and slower fire growth and maintained better mechanical properties than those with calcium carbonate filler.

Keywords: Fire retardancy, Thermosetting resin, Thermal analysis, Layered Structures

6.1 Introduction

Glass reinforced / unsaturated polyester composites prepared by resin transfer molding (RTM) are widely used in the automotive sector. Some fillers e.g. calcium carbonate (CaCO_3), are commonly added to the resin to reduce costs and enhance some properties. These micro-particles are generally difficult to disperse in the resin, especially when a high amount is used, bringing drawbacks to the final composite. In contrast, nanoparticles could improve thermal and mechanical properties with a low amount of incorporated clay ($< 5\%$) [1]. In order to promote compatibility with polyester resins, surface modification of the clay particles is desirable. The advantages of cation exchange modification include improved interlayer spacing and enhanced dispersion and interaction with the polymer matrix [2]. Another possibility is to chemically modify the clay surface with silanes [3].

For glass fiber-reinforced polymeric composites, the overall fire resistance and performance, including the generation of smoke, is determined by the components (fiber and resin), as well as positive (synergistic) or negative combination effects. Unsaturated polyester resins (UPR) contain a considerable amount (35 to 40%) of styrene monomer. Its high concentration associated with high intrinsic flammability increases the fire hazard of these resins, limiting some applications. To overcome this issue, a number of flame retardants have been studied, but the weak adhesion between additive and polymer and the large quantities used may increase cost and reduce mechanical properties of the final composite [4,5].

Since the European Community (EC) has proposed to restrict the use of halogen flame-retardants [6], studies focused on environmentally friendly halogen-free flame retardants, in which UPR can be modified with layered double hydroxides [7], phosphorus-containing compound 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) [6], hydroxide and phosphate-based fillers [8] and organically modified clays [9].

Nazaré et al. [9] studied glass-reinforced polyester composites containing nanoclays. The incorporation of 5 wt% of nanoclays reduced peak heat release rate (PHRR) by 23-27% and total heat release by 4-11%. The best result was found for a combination of polyester nanoclay and ammonium polyphosphate, which decreased PHRR in the range of 60-70%. The effect of silane-grafted and ion-exchanged organophilic clay on morphological, thermal and mechanical properties of unsaturated polyester nanocomposites has also been studied [10,11].

The aim of this work is to study the effect of both silane and organophilic modified-clays on thermal and fire retardancy of three-component composites containing unsaturated

polyester resin and glass fiber focusing on maintaining the mechanical properties of the material and comparing them with a similar composite based on calcium carbonate.

6.2 Experimental

6.2.1 Materials

Montmorillonite clays Cloisite[®] Na (Na-Mt) and Cloisite[®] 30B (30B-Mt) were purchased from Southern Clay Company Products and calcium carbonate (CaCO₃) Mocalcium C325 from Itaplana Minérios Ltda. The Ucefex UC 5530-M (styrene content up to 45% and viscosity at 25 °C of 90-120 cP) unsaturated orthophthalic polyester resin was donated by Elekeiroz S.A, the methyl-ethyl-ketone peroxide in diisobutyl phthalate (Butanox LPT) initiator was purchased from Akzo Nobel and dimethylaniline (DMA) accelerator was purchased from Rudnik. γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) was purchased from Aldrich and the glass fiber mats (300 g.cm⁻²) from Owens Corning.

6.2.2 Clay Preparation

Silane (5 g) and ethanol PA (200 ml) were placed under magnetic stirring for 1 h. Meanwhile, the Na-Mt clay (10 g) and ethanol P.A (150 mL) / distilled water (150 mL) solution was dispersed by mechanical stirring for 40 min under 750 rpm. The silane solution and the clay suspension were mixed and kept under magnetic stirring for 24 h at 60 °C. The modified clay was oven-dried for 10 h at 100 °C, later ground and sieved (325 mesh). The same procedure was followed for the 30B-Mt clay.

6.2.3 Composite Preparation

The clays were oven-dried for 60 min at 100 °C and then added to the polyester resin (3 wt%). Homogenization was made by mechanical stirring at 750 rpm during 40 min. Sonication was performed during 3 cycles of 10 min under magnetic stirring followed by degassing for 20 min at 25 °C in a vacuum oven. The composites were prepared by resin transfer molding (RTM) and the process parameters were: temperature within 20-25 °C, pressure within 0.25-0.50 bar, and curing of 1 h in situ and 24 h at 25 °C. Post-curing was performed for 6 h at 80 °C and then 2 h at 120 °C.

The composites were prepared with three glass fiber mats (fiber content: ~20 wt%) and the amount of fillers added was 3 wt%. It is important to add that the inorganic content of P-Na_(MPS)-GF, P-30B-GF and P-30B_(MPS)-GF samples is 2.54 wt%, 2.30 wt% and 2.00 wt%,

respectively, whereas P-Na-GF and P-CaCO₃-GF samples contain 3 wt%. The nanocomposites were named according to the filler used. For example, the P-30B_(MPS)-GF sample was prepared with polyester resin (P), 30B clay modified with MPS silane (30B_(MPS)) and glass fiber (GF).

6.2.4 Characterization

The coefficient of thermal expansion (CTE) was obtained from the slope of the L/L_0 vs T curves, where L_0 is the initial thickness and L is the thickness at a certain temperature T . Thermogravimetry (TGA) was performed in a Shimadzu TGA-50 equipment at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen and air, within 25-800 °C. Thermomechanical analysis (TMA) was conducted (TMA-60 - SHIMADZU) in the range of 20 to 160 °C at a heating rate of 10 °C/min and 5 g loading, with $8 \times 8 \times 4$ mm³ samples.

Combustion behavior was analyzed on a Fire Testing Technology (FFT) cone calorimeter apparatus following the ISO 5660 standard. Samples ($50 \times 50 \times 4$ mm³) were placed on the sample holder and irradiated at 35 kW/m² in the horizontal configuration. P-30B-GF and P-30B_(MPS)-GF samples were also analyzed under other heat fluxes (50 and 75 kW/m²). Cone tests were repeated three times for each formulation and a standard deviation value was calculated for the following measured parameters: Time to ignition (TTI, s), peak of heat release rate (PHRR, kW/m²), total heat release (THR, MJ/m²) and total smoke release (TSR, m²/m²). Interrupted combustion tests were carried out by quenching the flame just after ignition using nitrogen flow and removing the specimen from the cone. Surface temperature measurements during the tests were performed at 35 kW/m², using K-type 0.5 mm stainless steel sheathed thermocouples by Tersid (I) placed in contact with the upper and lower surfaces of the sample throughout the experiment, as described in [12-13]. Temperature signals, recorded using a TC-08 thermocouple data logger by Pico Technology (UK), are shown here without smoothing.

Limiting oxygen index (LOI) tests were performed with a FIRE oxygen index apparatus, according to ASTM D2863 standard, using $70 \times 6.5 \times 4$ mm³ specimens. Horizontal burning tests in $128 \times 13 \times 4$ mm³ samples were realized according to UL 94HB to obtain the linear velocity of burning rate (V). Prior to flammability and combustion tests, all specimens were conditioned at 23 ± 1 °C for 48 h at 50% R.H. in a climatic chamber.

Flexural tests were carried out in a universal testing machine EMIC DL-3000 in accordance with ASTM D7264M-07. Tests were conducted on ($128 \times 13 \times 4$ mm³) samples using 200 kgf load cell at 1.8 mm/min cross-head speed. Unnotched Izod impact test was performed on ($63.5 \times 12.7 \times 4$ mm³) samples using a CEAST impact machine, according to ASTM D256-10 standard and 7.5 J hammer. The mean values obtained for seven and ten

samples were reported for these tests, respectively. Dynamic-mechanical analysis was performed using a DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyzer under dual cantilever mode, at 1 Hz frequency and using a heating rate of 3 °C/min from room temperature to 180 °C.

6.3 Results and Discussion

6.3.1 Thermal properties

Clay silylation plays an important role on the coefficient of thermal expansion, as shown in Table 6.1. In the glassy region (40 – 70 °C), clay incorporation may decrease the free volume between chains. This was more evident for samples containing silane-modified clays, suggesting a more significant bonding between them and the resin, which could hinder polymer chain movements. According to Choudalakis and Gotsis [14], this phenomenon does not occur in the rubbery region, i.e. the clays do not act as reinforcement and do not contribute to the CTE reduction. In this case, a higher crosslink density reported in previous studies [10] could justify the CTE reduction in three-component composites.

Table 6.1 Effect of clay silylation on the coefficient of thermal expansion (CTE) of the samples.

<i>Sample</i>	<i>CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)</i>	
	<i>40-70 °C</i>	<i>130-160 °C</i>
P-GF	83.3	400.0
P-Na-GF	80.4	371.6
P-Na(MPS)-GF	55.6	368.9
P-30B-GF	71.3	366.1
P-30B(MPS)-GF	65.0	349.4
P-CaCO ₃ -GF	75.9	365.2

Thermal degradation of the samples in nitrogen (Figure 6.1a) consisted of one main step in which polystyrene crosslinks decompose releasing styrene and other volatiles, and the residual polyester backbone degrades [15] corresponding to a DTG peak at ~409 °C. On the other hand, in the thermal oxidative degradation process in air (Figure 6.1b), the main degradation step range was within 300-430 °C, yielding a primary carbonaceous char, which degraded at higher temperature, around 540 °C, due to further char oxidation decomposition [6].

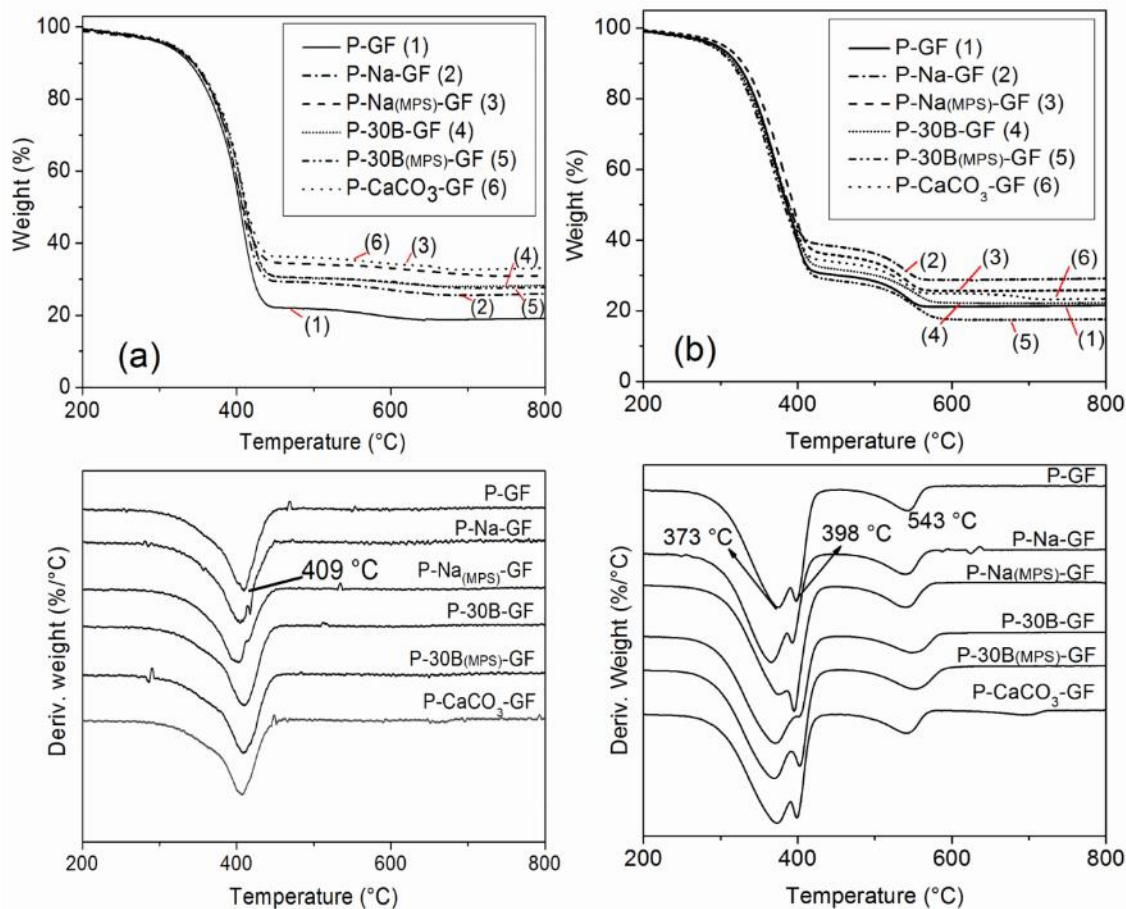


Figure 6.1 TGA results for the composites (a) in nitrogen and (b) in air.

Table 6.2 shows the temperature at which the weight loss was 10% (T10%) and 60% (T60%), as well as the residual weight at 600 °C. Under nitrogen atmosphere, there are no significant thermal stability changes, as shown for T10% and T60%. All samples decomposed at lower temperatures under air atmosphere. According to Kandola et al. [15], this behavior is to be expected given that linear polyesters degrade more readily in air owing to free-radical, auto-oxidative reactions that initiate at carbons alpha to ester and ether links.

The P-Na_(MPS)-GF and P-Na-GF samples showed higher thermal stability and char residue than P-GF. However, the samples prepared with organic-modified clays (P-30B-GF and P-30B_(MPS)-GF) decomposed earlier and showed similar residual weight compared with P-GF. This is justified considering the pyrolysis of the quaternary ammonium salts, which shows events of weight loss within 200-500 °C [16]. The behavior of the P-CaCO₃-GF sample was similar to that of P-GF when examined under atmospheric air, but with an increase in weight loss due to calcium carbonate degradation when evaluated under nitrogen atmosphere. As shown in Table 6.2, residual weight at 600 °C increases, indicating that the presence of CaCO₃

also enhances the char yield.

Table 6.2 TGA results ($T_{10\%}$, $T_{60\%}$ and residual weight at 600 °C).

Sample	$T_{10\%}$ (°C)		$T_{60\%}$ (°C)		Residual weight (%)	
	N ₂	Air	N ₂	Air	N ₂	Air
P-GF	344	321	420	399	20	21
P-Na-GF	343	321	423	411	27	29
P-Na(MPS)-GF	344	328	418	409	33	26
P-30B-GF	344	316	421	402	29	22
P-30B(MPS)-GF	344	314	422	399	29	18
P-CaCO ₃ -GF	346	321	428	403	34	25

6.3.2 Flammability

In order to evaluate the pre-ignition phase, last stage before ignition, interrupted combustion tests at the time of ignition were performed (Figure 6.2). All samples containing fillers showed high time of ignition values and higher surface char formation compared with the P-GF sample.

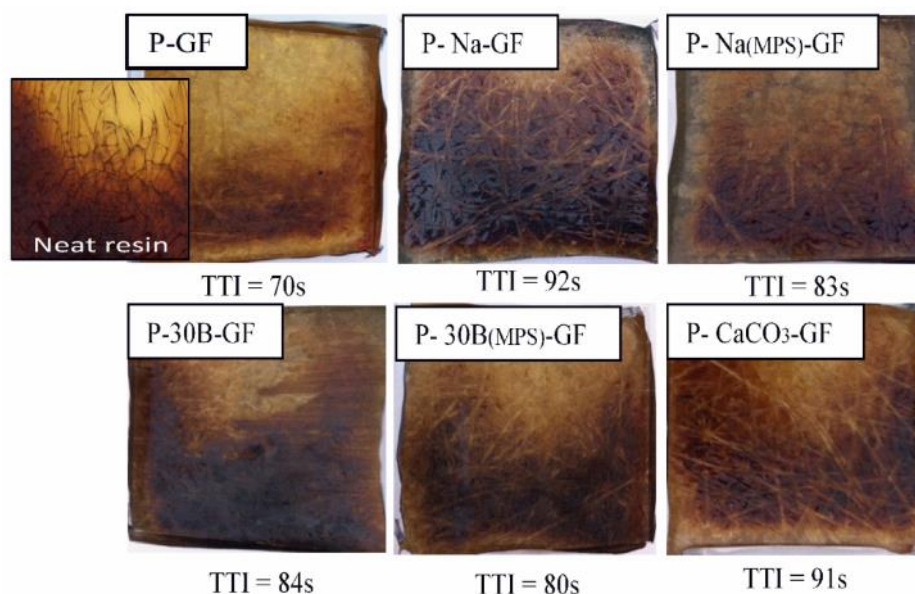


Figure 6.2 Sample appearance at the time to ignition (TTI).

For the P-Na-GF sample, char formation is catalyzed due to Brönsted and Lewis acid sites present on the clay lattice. Under external heat flux, these acid sites can accept single electrons from donor molecules and yield free radicals, leading to dehydrogenation and crosslinking of polymer chains [17,18]. Char formation can also be catalyzed by protonated silicates.

For P-30B-GF, the catalytic effect of layered silicates on charring reactions derives mainly from the acid sites formed on silicates due to the degradation of organic moieties, as well as from the OH present on the vertices and edges of the montmorillonite structures. Decomposition of alkylammonium salts proceeds usually above 200 °C via Hoffmann elimination reaction. A representation of the combustion mechanism of nanocomposites based on organically modified phyllosilicates was proposed by Zanetti et al. [18]. For the P-30B_(MPS)-GF sample, char formation at the time to ignition step is slightly reduced, probably due to the increased thermal stability of the silane modified-clay (Figure 6.3) that reduces the amount of protonated silicates and inhibits char formation.

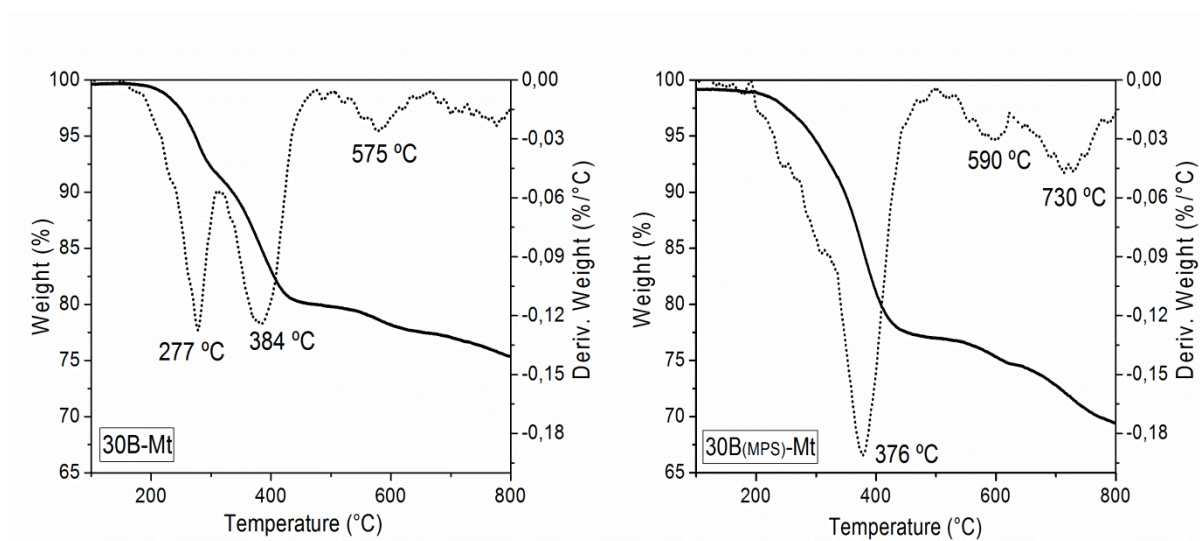


Figure 6.3 TGA and DTGA for 30B-Mt and 30B_(MPS)-Mt clays.

In this study, heterogeneous distribution of char at the surface was noticed on all samples. Irregular and more pronounced burning was also seen at the sample cross-section (Figure 6.4) for P-Na-GF and P-Na_(MPS)-GF samples. Indeed, at the Na-Mt clay surface there are more available acid sites that can interact with the resin, whereas in the presence of an organic modifier (P-30B-GF sample) or a silane (P-Na_(MPS)-GF sample) most of these sites are sterically hindered by tallow chains.

Optical microscopy (Figure 6.4c) of the Na_(MPS)-GF sample showed failure mechanisms commonly related to composites that could compromise their mechanical performance. Benoit et al. [19] reported, based on microstructural observation of the decomposition region of epoxy/carbon fiber composites, that the matrix cracks under low heat fluxes (30 kW/m²) partly due to internal pressure build-up due to volatile formation and, in

some cases, vaporization of trapped moisture. Delamination, and a certain extent matrix cracking, is expected to have a significant effect on post-fire mechanical behavior.

Compared with the neat resin sample, glass fiber tends to prevent crack formation (Figure 6.2). In addition, high content of bubbles and matrix degradation was observed surrounding the glass fibers for all samples analyzed by optical microscopy. So, glass fiber shows an important role in preventing crack formation before combustion (compared with the neat resin), acting as a physical barrier to volatiles. Clays dispersed in the resin also act as a physical barrier before combustion, increasing time to ignition compared with the P-GF sample.

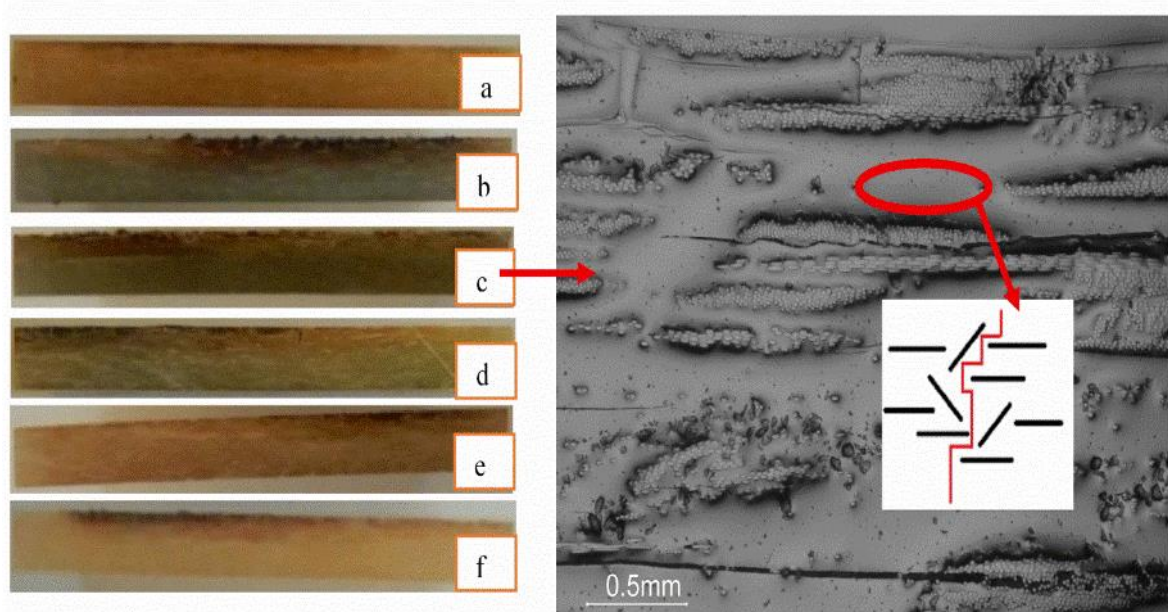


Figure 6.4 Macroscopic cross-sectional view of: (a) P-GF, (b) P-Na-GF, (c) P-Na_(MPS)-GF (along with an optical micrograph and a scheme of the clay barrier effect), (d) P-30B-GF, (e) P-30B_(MPS)-GF and (f) CaCO₃-GF.

Figure 6.5 shows heat release rate (HRR) curves and temperature data measured at the surface (T_{surface}) and at the bottom (T_{bottom}) for the neat polyester resin and polyester/glass fiber composite. For the neat resin at TTI, T_{surface} and T_{bottom} are ~ 330 °C and ~ 130 °C, respectively, that reach ~ 520 °C and ~ 160 °C just 10 s after TTI. In addition, there is a steep rise in HRR due to the ignition of flammable volatiles, with sudden heat release while the material's surface is burning. HRR increases and eventually reaches a plateau due to the growth of a thick char layer. This and the resin consumption are responsible for the following drop in HRR. The T_{bottom} curve profile showed three different steps, with slopes of 1.26, 1.74 and 3.0 °C/s.

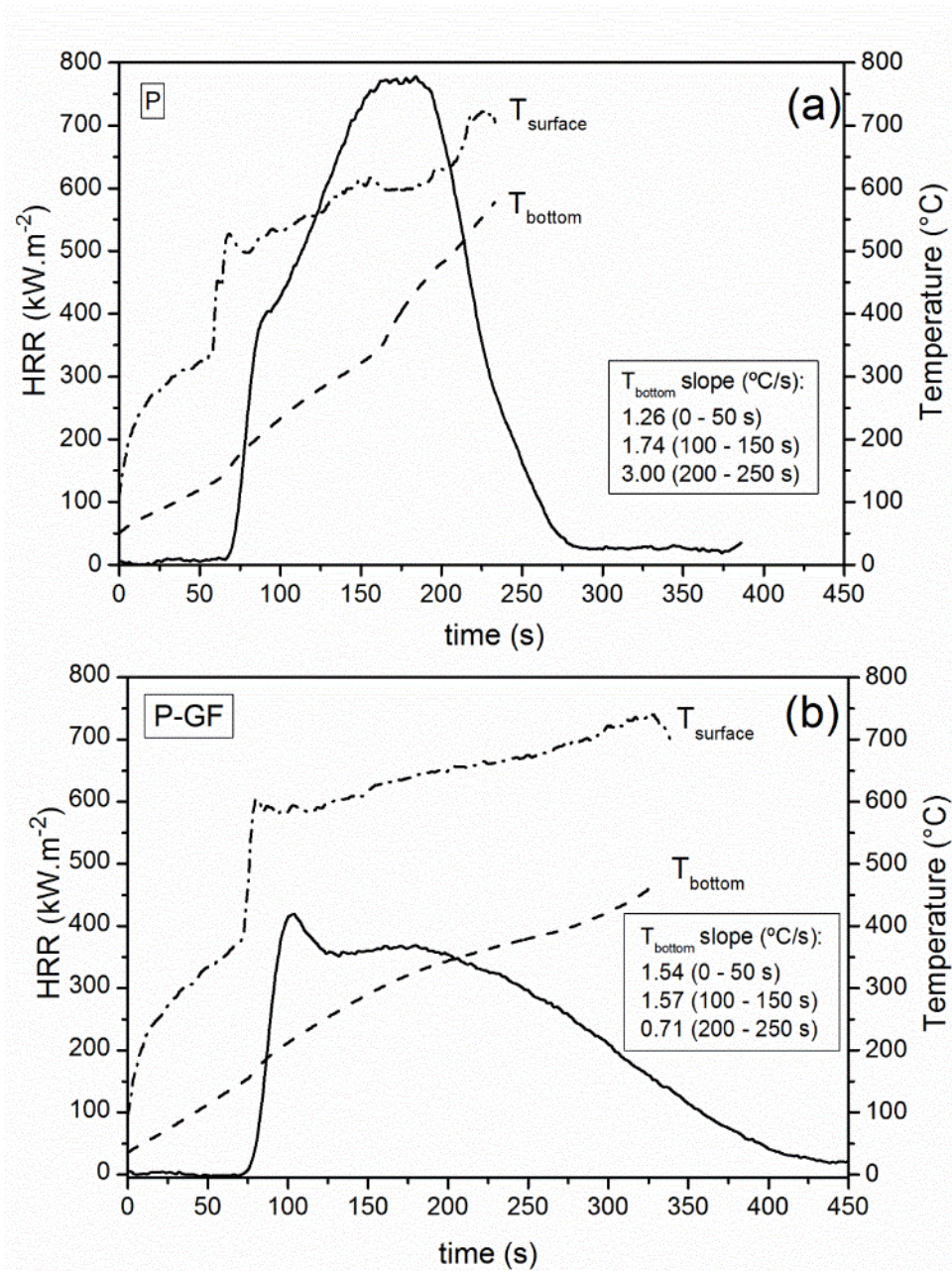


Figure 6.5 Heat release rate (HRR) and temperature at the surface (T_{surface}) and at the bottom (T_{bottom}) for (a) the polyester resin (P) and (b) polyester/glass fiber composite (P-GF).

For the P-GF sample, a slight TTI increase was noted. At this time, T_{surface} and T_{bottom} were ~ 370 $^{\circ}\text{C}$ and ~ 140 $^{\circ}\text{C}$, respectively, reaching ~ 590 $^{\circ}\text{C}$ and ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ 10 s after TTI. The HRR curve profile was similar to that reported by Correia et al. [20] for pultruded glass-polyester composites. The lower HRR peak found for P-GF occurred not only due to the thick charring formed at the time to ignition step, but also due to the presence of the glass fibers, which act as a barrier to volatiles and consequently increase the flash over time from 280 s (P) to 410 s (P-GF).

The thermal conductivity of polymer resins and glass fibers is around 0.18 W/Km and 0.05 W/K.m, respectively [21]. Therefore, glass fiber mats behave like insulating layers, slowing down heat penetration within the composites. According to Benoit et al. [19], during fire exposure, these properties experience significant changes that influence temperature distribution within the composites.

The T_{bottom} curve showed a somewhat different profile, with slopes of 1.54, 1.57 and 0.71 °C/s, i.e. before time to ignition, the slope increases for the P-GF sample in relation to the neat polyester resin, decreasing after that. This may be explained considering that, when decomposition occurs, fibers debond from the resin and voids are produced due to the release of decomposition gases (Figure 6.4). This can hamper heat transfer, considerably reducing its effective thermal conductivity (shielding effect). After 300 s, the increase in effective thermal conductivity after decomposition can be attributed to the decline in shielding effect and increase in relative content of glass fiber after resin decomposition [21].

Figure 6.6 shows that the heat release rate (HRR) and the surface temperature (T_{surface}) curves of the three-component composites studied, as well as the HRR curves for the clays showed similar profiles. Also, clays addition tended to decrease heat release rate up to 300 s as well as total smoke release compared to the composite with CaCO_3 as filler, as shown in Table 6.3.

Although the heat release rate (pHRR) peak did not change considerably (except for the P-30B_(MPS)-GF), there was a reduction in heat release rate (HRR) between 125 and 225 s, especially for P-Na-GF and P-30B-GF samples (Figure 6.6a). This could be related to the presence of more char formed at the clay composites surface before the time to ignition, in comparison with silane-modified samples, corroborating the previous discussion about char formation (Figures 6.2 and 6.4).

The T_{surface} values (370 – 380 °C) at time to ignition for the P-30B-GF and P-30B_(MPS)-GF samples are very similar. However, as already discussed, a greater amount of 30B-Mt organic material degrades faster, and char formation could have been catalyzed by the protonated silicates produced. For P-30B_(MPS)-GF, thermal stability of the silane modified-clay increases (DTG peaks at 376 and 590 °C), so char formation is still not completed at TTI and the HRR plateau is not stable. Also, generally T_{surface} (Figure 6.6b) and T_{bottom} (not shown) curves showed behavior similar to that found for P-GF.

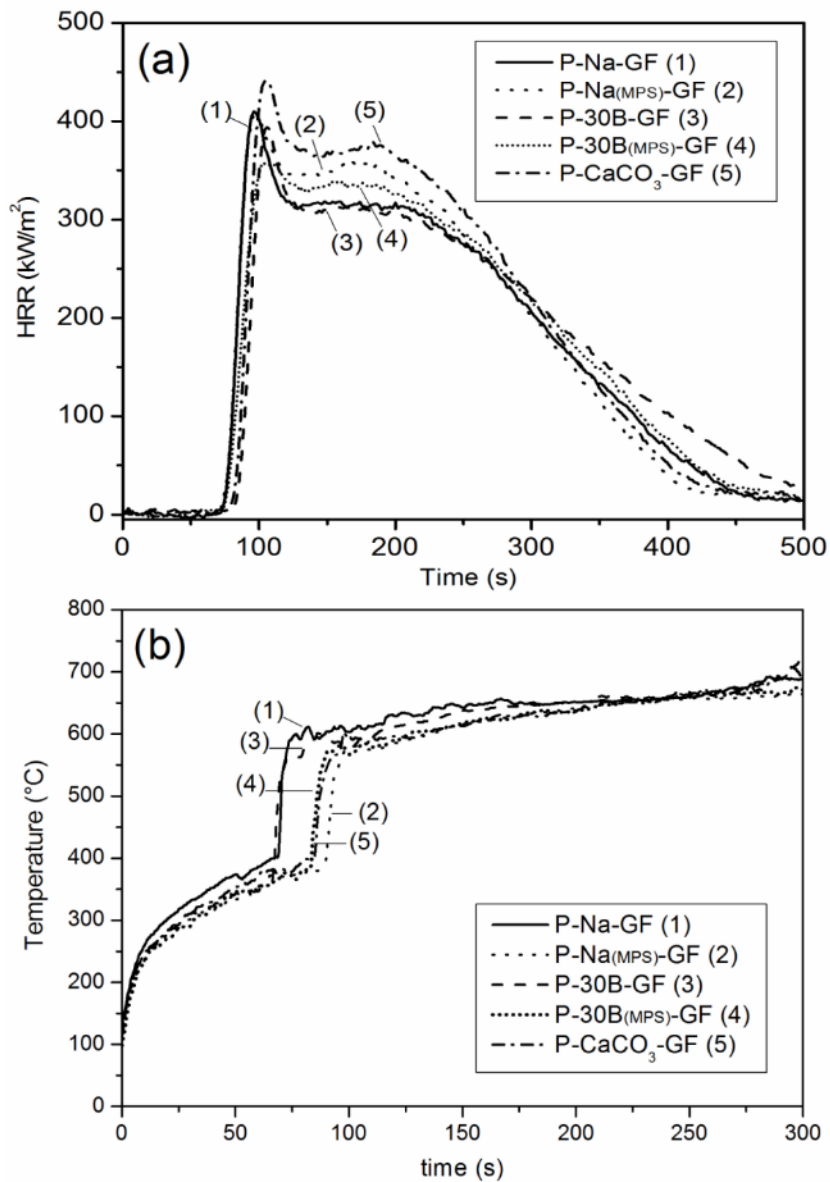


Figure 6.6 Cone results for: (a) Heat release rate (HRR) and (b) Temperature at the surface (T_{surface}) for the three component composites.

Table 6.3 Forced combustion (cone calorimeter), linear burning rate and LOI results for the samples.

Sample	t_{ig} (s)	PHRR (kW/m^2)	TSR (m^2/m^2)	Weight residual (%)	Linear burning rate (mm/min)	LOI (%)
P	77 ± 4	787 ± 7	5030 ± 27	1.1 ± 0.1	19.5 ± 0.1	21.4 ± 0.5
P-GF	85 ± 4	439 ± 9	4010 ± 22	25.7 ± 0.4	13.3 ± 0.8	21.7 ± 0.5
P-Na-GF	79 ± 2	412 ± 13	3886 ± 34	29.3 ± 0.3	10.8 ± 1.1	22.2 ± 0.5
P-Na(MPS)-GF	79 ± 3	409 ± 30	4004 ± 54	28.5 ± 0.6	10.8 ± 0.8	22.1 ± 0.5
P-30B-GF	87 ± 3	434 ± 22	3680 ± 62	30.6 ± 0.4	10.3 ± 0.4	21.6 ± 0.5
P-30B(MPS)-GF	82 ± 5	373 ± 30	3987 ± 13	29.7 ± 0.4	9.2 ± 0.5	21.5 ± 0.5
P-CaCO ₃ -GF	86 ± 2	446 ± 24	4205 ± 164	27.5 ± 1.0	11.8 ± 0.7	21.0 ± 0.5

Reduction in smoke production and toxicity has been associated to the barrier effect of silicates, which form tortuous paths for the diffusing molecules, and by the clay surface catalytic

sites that may change the degradation reaction and, consequently, the composition of the volatile products [18]. Indeed, a slight reduction was verified for P-30B-GF and P-Na-GF, which showed larger charring thickness before TTI. Considering the observed deviation in the results (Table 6.3), residual weight did not change for the clay samples. However, the final formation of char was more pronounced at the surface of the P-30B-GF and P-30B_(MPS)-GF samples, as illustrated in Figure 6.7.

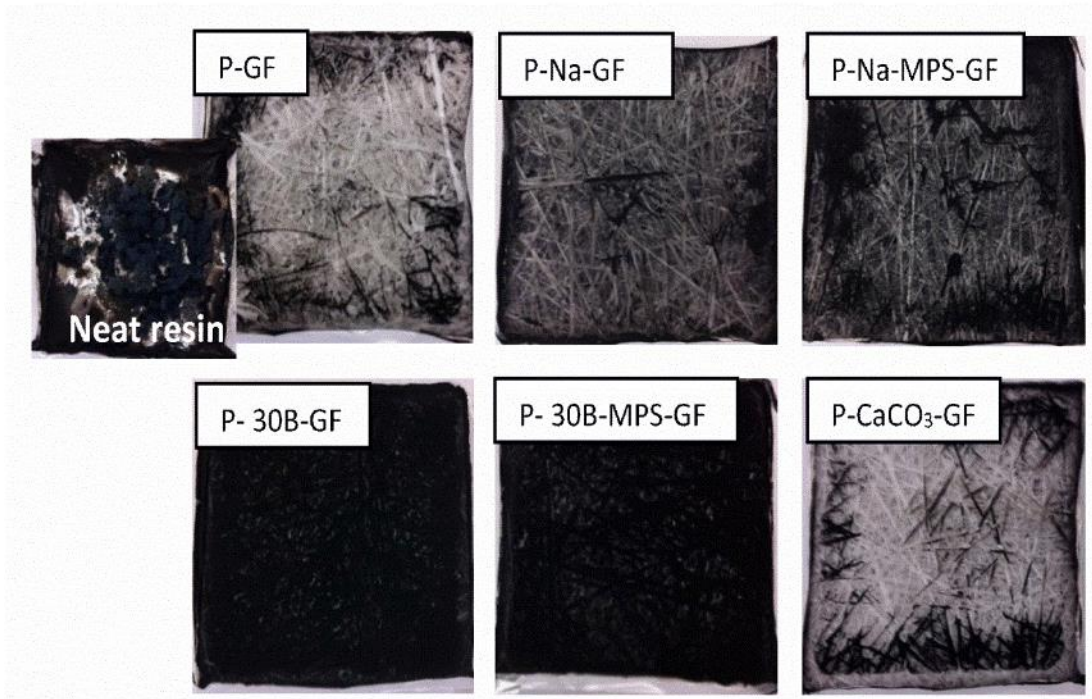


Figure 6.7 Sample residue of the cone calorimeter test.

The high susceptibility of nanocomposites to ignite, as evidenced by cone calorimetry, has a negative impact on their performance in flammability tests, such as LOI and UL 94. Furthermore, the barrier built by nanocomposites to reduce PHRR under forced flaming conditions (cone calorimetry) is not sufficient for improving extinction of the small flames applied. In these tests, barrier properties play a minor role, while melt viscosity and dripping characteristics become the controlling factors [17,22]. In LOI testing, the specimen is burned in a candle-like configuration, and even though melt viscosity and dripping are not observed for thermoset resins, it is still important to consider a “candlewick effect” caused by glass fibers in the combustion process of these composites [23].

As shown in Table 6.3, when glass fibers are added, the linear burning rate is considerably reduced, but the LOI value does not change significantly. According to Figure 6.8a, extinguishment becomes easier, due to the lower self-quenching time for the same oxygen

concentration, and the oxygen concentration at self-quenching time close to zero is higher than for the neat resin. The LOI value did not show significant variation upon clay addition, and the highest LOI was found for the P-Na-GF sample. A slight reduction in linear burning rate was noticed for the samples with greater dispersion (P-30B-GF and P-30B(MPS)-GF), as reported in previous studies [10,24].

Figure 6.8b shows the oxygen concentration versus self-quenching time for the three-component composites. In general, samples showed higher oxygen concentration at self-quenching time close to zero, if compared with P-GF. Also, extinguishment tends to become easier for the composites containing silane-modified clays.

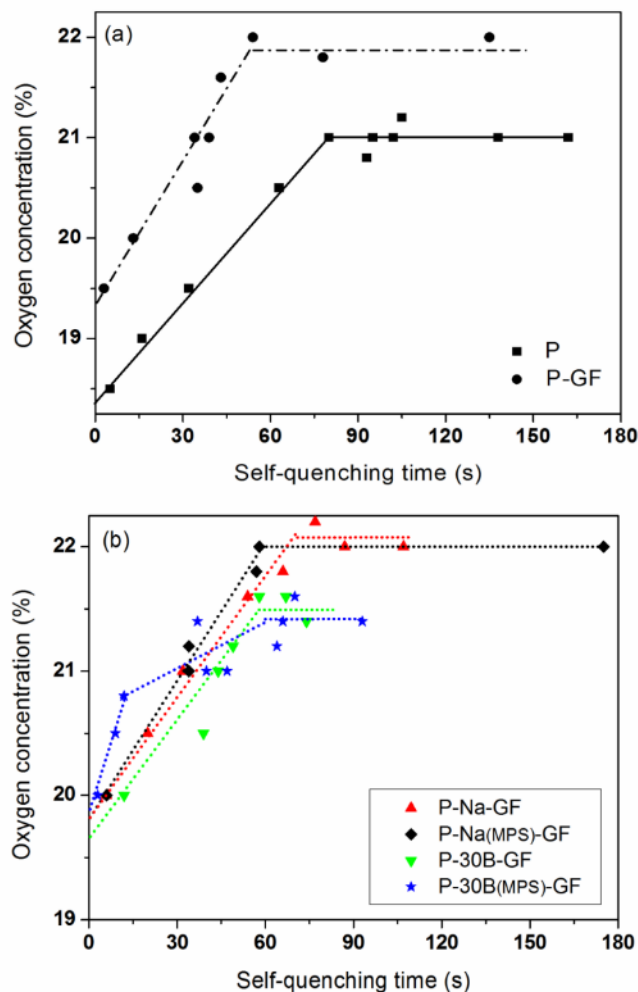


Figure 6.8 Other parameters obtained from LOI test for: (a) polyester resin (P) and glass-fiber reinforced polyester resin (P-GF), (b) three-component composites.

Fire hazard results obtained by cone calorimetry are reported in Figure 6.9. To classify the different systems, the total heat evolved (propensity of the system to cause a fire of long duration) was plotted against the peak of the heat release rate divided by time to ignition

(quickly growing fire) [25]. The P-30B_(MPS)-GF sample has the same fire duration and a lower fire rate compared with P-GF, whereas P-Na-GF has shorter fire duration and similar fire rate.

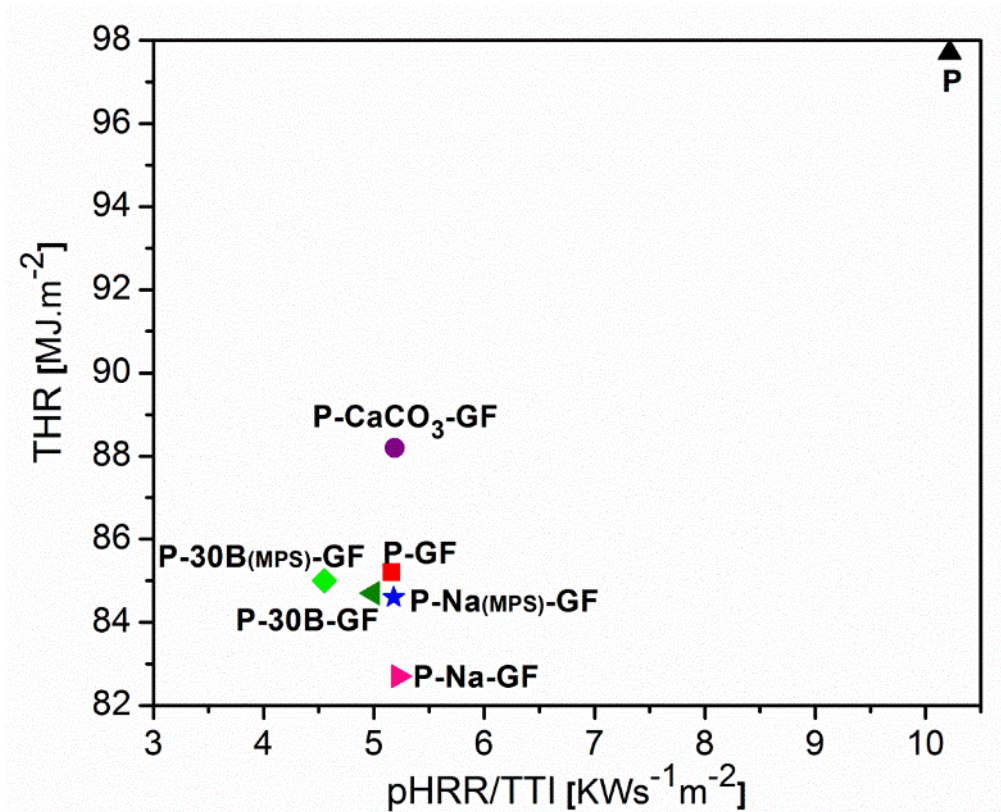


Figure 6.9 Fire hazard for polyester resin (P) and the studied composites.

Figure 6.10 shows the heat release rate (HRR) curves for P-30B-GF and P-30B_(MPS)-GF composite samples using applied heat flux of 35, 50 and 75 kW/m^2 . For higher heat flux, the curves showed similar profile with shorter time to ignition and higher HRR peak values, except for P-GF at 75 kW/m^2 heat flux. According to Schartel and Hull [26], thick charring materials tend to show a HRR peak at the beginning and a second peak at the end of the measurements. The latter may be caused by char cracking or an increase in effective pyrolysis.

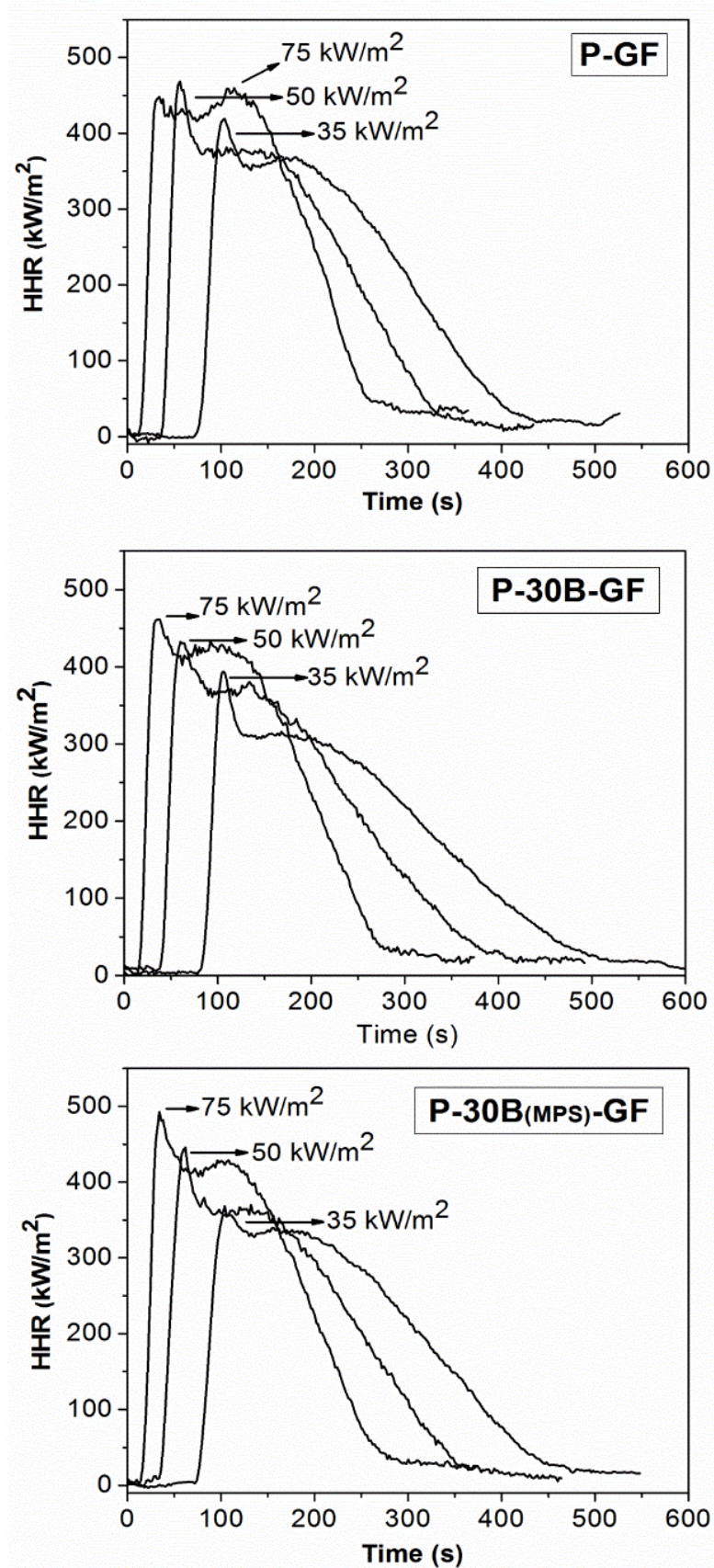


Figure 6.10 Heat release rate for P-GF, P-30B-GF and P-30B_(MPS)-GF samples using applied heat flux of 35, 50 and 75 kW/m².

6.3.3 Mechanical, morphological and dynamic mechanical analysis

In general, clay incorporation did not reduce the flexural and impact properties of the composites (Table 6.4), so it did not compromise future applications where these properties are vital. Regarding the DMA results (Figure 6.11 and Table 6.4), it is interesting to notice that the storage modulus in the glassy region (E' at 35 °C) of three-component composites prepared with clays reached ~5500-5780 MPa. However, those prepared with CaCO_3 showed smaller values. For the same reasons, the loss modulus results are similar to those found for P-GF up to ~75 °C, except for the P- CaCO_3 -GF sample. In addition, the glass transition temperatures of the various systems, obtained from tan delta curves were around ~128 °C.

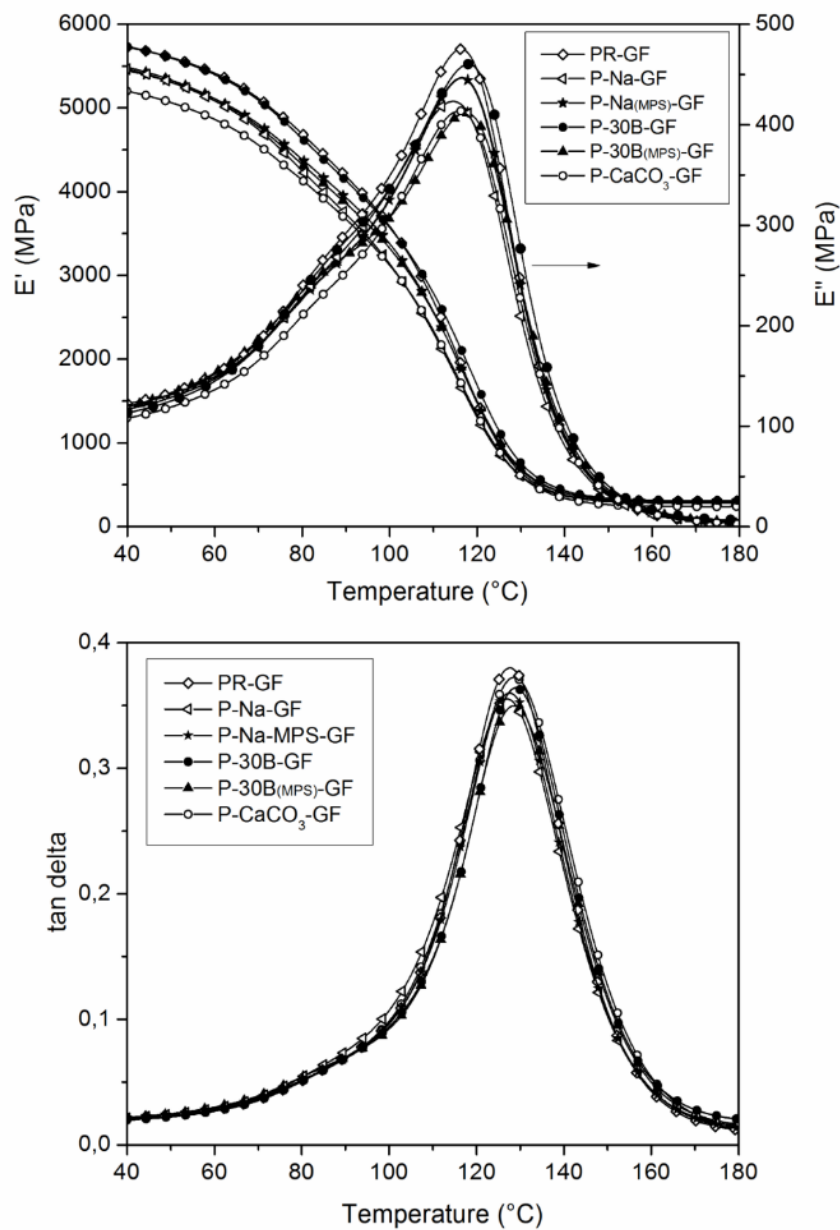


Figure 6.11 Storage modulus (E') Loss modulus (E'') and tan delta for the studied composites.

Table 6.4 Mechanical and dynamic mechanical properties of the composites.

<i>Sample</i>	<i>Flexural strength (MPa)</i>	<i>Flexural modulus (MPa)</i>	<i>Impact strength (kJ/m²)</i>	<i>E' (35 °C) (MPa)</i>	<i>E'' (75 °C) (MPa)</i>	<i>T_g (°C) (from tan delta)</i>
PR-GF	128 ± 14	10071 ± 360	57 ± 4	5760	210	128
P-Na-GF	155 ± 11	10524 ± 395	53 ± 4	5520	203	127
P-Na(MPS)-GF	162 ± 6	11209 ± 297	61 ± 5	5497	204	127
P-30B-GF	147 ± 7	9550 ± 563	48 ± 4	5782	206	129
P-30B(MPS)-GF	166 ± 11	11131 ± 566	64 ± 6	5539	210	128
P-CaCO ₃ -GF	143 ± 8	10738 ± 386	52 ± 6	5247	187	129

6.4 Conclusions

Three-component composites containing silane and organophilic modified-clays were prepared and characterized for comparison with traditional calcium carbonate composites. The key findings were:

- Clay incorporation reduced the coefficient of thermal expansion, both in the glassy and the rubbery regions. Thermal stability under nitrogen atmosphere did not vary significantly, and addition of clay increased residual weight in comparison with the P-GF samples, by assisting in the formation of char during decomposition.
- The interrupted combustion test at the time of ignition showed higher time of ignition and higher surface char formation for all samples containing fillers compared with the P-GF sample. Silane modification of the clays reduced the amount of protonated silicates hindering char formation due to their higher thermal stability. Glass fibers prevented crack formation, acting as a barrier to volatiles, consequently reducing HRR peak and increasing the flash over time with respect to the resin.
- HRR curves obtained for clay-containing samples showed lower heat release rate up to 300 s and total smoke release compared with samples with the traditional CaCO₃ filler. The silane-modified Cloisite 30B sample showed a more noticeable reduction in heat release peak and in linear burning rate results, even though the LOI value did not vary significantly.
- The clay-containing composites showed short fire duration, slow growing fire and improved mechanical properties with respect to those with calcium carbonate. Thus, addition of 3 wt% of clay to polyester / glass fiber systems should be combined with conventional flame retardants, in order to develop synergistic systems with high efficiency and low environmental impact.

6.5 Acknowledgements

The authors are grateful to Prof. Dr. Giovanni Camino (Polytechnic Institute of Turin) for his important contribution in the discussion of the results. We would like to thank Elekeiroz for supplying the polyester resin, and FAPERGS, CNPq and CAPES (Process n. BEX 9389/14-8) for the financial support. Some results presented here were previously published in the proceedings of ICCM20.

6.6 References

1. A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui, *Compos. Part B-Eng.*, **45**, 308 (2013).
2. P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 125 (2009).
3. P. T. Bertuoli, D. Piazza, L. C. Scienza, A. J. Zattera, *Appl. Clay Sci.*, **87**, 46 (2014).
4. K. Dai, L. Song, S. Jiang, B. Yu, W. Yang, R. K. K., *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 2033 (2013).
5. L. M. Ribeiro, A. O. Ladchumananandasivam, D. D. Belarmino, *Holos*, **1**, 115 (2013).
6. Z. Bai, L. Song, Y. Hu, X. Gong, R. K. K. Yuen, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **105**, 317 (2014).
7. C. M. C. Pereira, M. Herrero, F. M. Labajos, A. T. Marques, V. Rives, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 939 (2009).
8. T. D. Hapuarachchi, T. Peijs, *Pol. Lett.*, **3**, 743 (2009).
9. S. Nazaré, B. K. Kandola, A. R. Horrocks, *Polym. Advan. Technol.* **17**, 294 (2006).
10. D. Romanzini, A. Frache, A. J. Zattera, S. C. Amico, *J. Phys. Chem. Solids*, **87**, 9 (2015).
11. S. Sen, *Polym. Comp.*, **31** (3), 482 (2010).
12. A. Fina, G. Camino, *Polym. Advan. Tech.*, **22**, 1147 (2011).
13. A. Fina, F. Cuttica, G. Camino, *Polym. Degrad. Stabil.* **97**, 2619 (2012).
14. G. Choudalakis, A. D. Gotsis, *Curr. Opin. Colloid In*, **17**, 132 (2012).
15. B. K. Kandola, L. Krishnan, D. Deli, J. R. Ebdon, *Polym. Degrad. Stabil.*, **113**, 154 (2015).
16. Y. Mansoori, S. V. Atghia, M. R. Zamanloo, G. Imanzadeh, M. Sirousazar, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1844 (2010).
17. P. Kiliaris, C. D. Papaspyrides, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 902 (2010).
18. M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino, *Chem. Mater.*, **14**, 881 (2002).
19. V. Benoit, C. Alexis, K. Clément, G. M-Rose, V. Quentin, D. Eric, *Mater. Design*, **74**, 76 (2015).
20. J. R. Correia, Y. Bai, T. Keller, *Compos. Struct.*, **127**, 267 (2015).
21. S. Wang, J. Qiu, *Compos. Part B-Eng.*, **41**, 533 (2010).

22. M. Bartholmai, B. Schartel, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 335 (2004).
23. W. Yang, Y. Hu, Q. Tai, H. Lu, L. Song, R. K. K. Yuen, *Compos. Part A-Appl. S.*, **42**, 794 (2011).
24. D. Romanzini, V. Piroli, A. Frache, A. J. Zattera, S. C. Amico. *Appl. Clay Sci.*, 114, 550 (2015).
25. A. Zotti, A. Borriello, M. Ricciardi, V. Antonucci, M. Giordano, M. Zarrelli, *Compos Part B-Eng.*, **73**, 139 (2015).
26. B. Schartel, T. R. Hull, *Fire Mater.*, **31**, 327 (2007).

CAPÍTULO 7

7 INTEGRAÇÃO DOS ARTIGOS

A Figura 7.1 apresenta um esquema que representa a integração entre os artigos que serão discutidos neste capítulo.

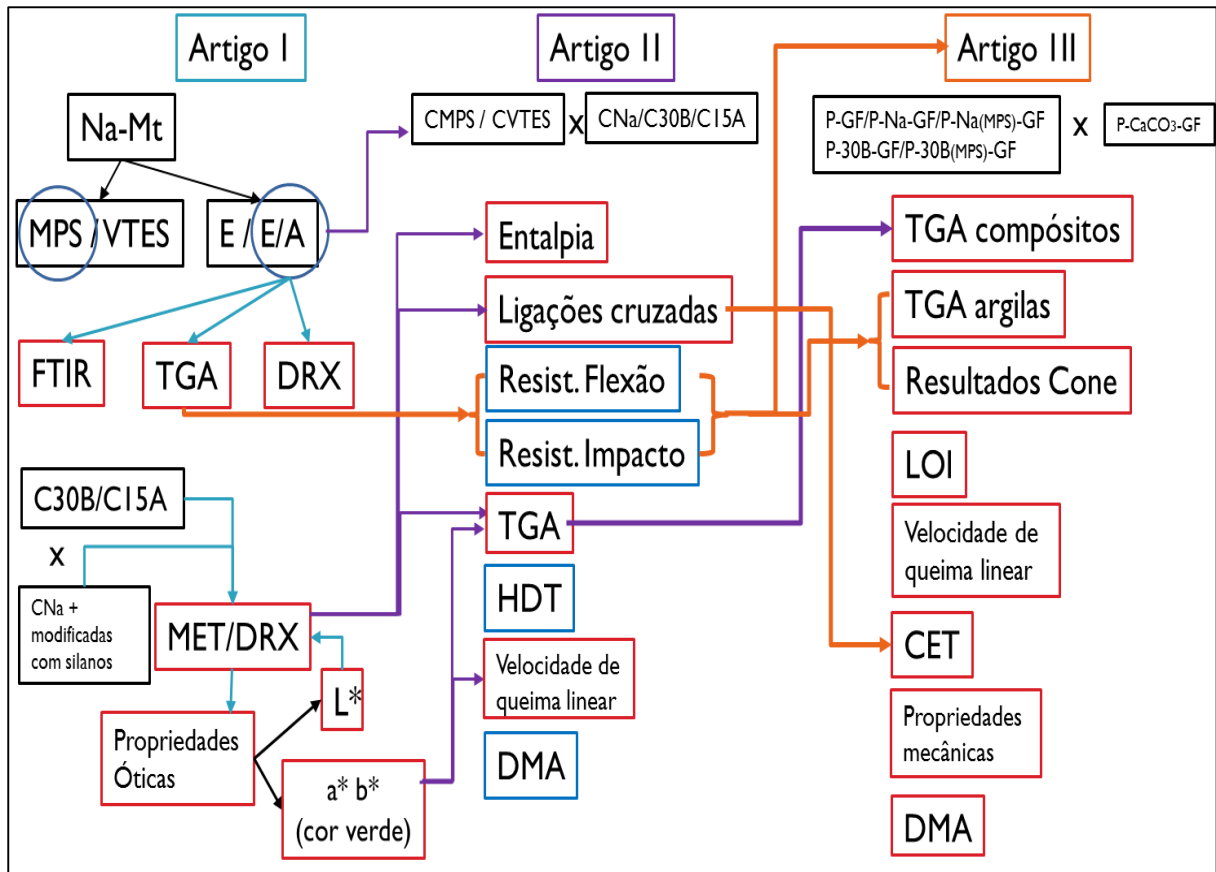


Figura 7.1 Esquema representativo da integração dos artigos

Na primeira etapa do trabalho (Artigo 1), a modificação da argila Cloisite Na (Na-Mt) foi realizada variando-se a funcionalidade do silano (MPS e VTES) e a solução de etanol e de etanol/água. Comparando-se os resultados da morfologia e das propriedades óticas com aqueles obtidos em nanocompósitos preparados com argilas 30B-Mt e 15A-Mt, as amostras preparadas com silano MPS em solução etanol/água apresentaram melhor dispersão. De acordo com a Figura 4.7, as amostras apresentaram, de maneira geral, estrutura intercalada. No entanto, o que pode ter ocorrido foi a quebra de tactóides, com diminuição do tamanho dos aglomerados de argila nas amostras modificadas com silano. Essa quebra de tactóides teria acontecido pela separação das lamelas de argila (*peeling*) por ação combinada de cisalhamento e posterior

difusão do polímero. Este mecanismo (Figura 3.9) é mais fácil de ser aceito e entendido do que o fato do polímero ter intercalado as lamelas de argila.

Verificou-se que a dispersão pode estar associada ao parâmetro de luminosidade L^* , pois estes apresentarem a mesma tendência verificada nos resultados de difração de Raios-X. A cor verde das amostras Na-Mt modificadas com silano e 30B-Mt foram justificadas pela presença do íon ferro, e que não foi encontrado na amostra 15A-Mt (cor amarela). A identificação dos íons presentes nas argilas, principalmente o Fe (Artigo 1), além de justificar a cor dos nanocompósitos obtidos, é de extrema importância para explicar os resultados de inflamabilidade e as análises térmicas posteriores (Artigo 2 e Artigo 3), já que a presença destes íons (Fe, Al, Na) e sítios ácidos na superfície das argilas são responsáveis por catalisar e modificar as reações de degradação, e isso pode justificar o aumento do teor de cinzas dos nanocompósitos preparados com argilas na análise termogravimétrica (Artigo 2).

Além disso, a diferença na intensidade da cor verde para a amostra Mt-Na em relação às aquelas modificadas pode também ser explicada pela quantidade de teor orgânico presente nas amostras (Tabela 4.3). Por exemplo, a amostra Mt-Na não apresenta teor de orgânicos. Já as amostras Na-Mt-MPS, 30B-Mt e 15A-Mt apresentam, respectivamente ~0,50% e 0,7% e 1% de teor de orgânicos. Com o aumento do teor de orgânicos, houve melhora na dispersão da argila (conforme DRX) e diminuição na intensidade da cor verde.

Estes estudos iniciais realizados para avaliar dispersão e estrutura dos nanocompósitos obtidos (intercalada, esfoliada ou microcompósito) por meio das técnicas de difração de Raios X, MET e espectrofotometria (Artigo 1) foram utilizados posteriormente para complementar as discussões relacionadas aos nanocompósitos preparados com argilas Na-Mt modificadas com os silanos MPS e VTES em solução etanol/água, quando avaliados em relação à entalpia, viscosidade, propriedades mecânicas, térmicas e de inflamabilidade. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos com as argilas organomodificadas 30B-Mt e 15A-Mt (Artigo 2).

A melhor dispersão verificada para as amostras C30B e C15A (Artigo 1) corroboram os menores valores encontrados para a entalpia (Artigo 2) e podem estar associados à menor densidade de ligações cruzadas na reticulação devido à intercalação da resina com a argila, o que dificulta a formação destas ligações. Como consequência, menores valores de temperatura de deflexão térmica (HDT) e de módulo em flexão e maiores valores de resistência ao impacto foram encontrados.

A maior estabilidade térmica (TGA) dos nanocompósitos obtidos também pode ser explicada pelo efeito barreira causado pela melhor dispersão das argilas 30B-Mt e 15A-Mt

(Artigo 2), ao invés da maior estabilidade térmica das argilas. A argila 30B-Mt (Artigo 3) apresenta picos com máxima velocidade de perda de massa em 277 °C e 384 °C, já a argila Na-Mt-MPS em solução etanol/água apresenta um pico em 403 °C (Artigo 1). Ou seja, a dispersão da argila é um fator importante quando o objetivo é aumentar a estabilidade térmica do nanocompósito final. Desta forma, a escolha da argila para a produção de nanocompósitos pode ser baseada nas propriedades relacionadas à melhor dispersão (C30B e C15A), conforme citado anteriormente, ou naquelas mais afetadas pela adesão (CVTES e CMPS), e que resultaram em maior módulo em flexão, maior HDT e coeficiente de efetividade (Artigo 2). No entanto, a formação de *microvoids* devido ao destacamento das argilas 30B-Mt e 15A-Mt durante o impacto, pela mais fraca adesão com a matriz polimérica, resultou em maiores valores de resistência ao impacto.

Além disso, quando comparados os nanocompósitos preparados com argila modificada com silanos e com argilas organomodificadas, resultados similares de velocidade de queima linear foram encontrados. Para a amostra CNa, a velocidade de queima linear apresenta resultado superior à resina pura (Artigo 2). E no Artigo 1, esta amostra apresenta estrutura de microcompósito e aglomerados. Neste caso, a presença de metais e sítios ácidos na superfície da argila, parcialmente livre de polímero, pode ter catalisado a degradação desta amostra.

É importante comentar que a perda de massa ocorrida entre 200 e 600 °C pela adição de silanos ou cadeias alquilicas durante a troca catiônica (Artigo 1) diminuiu o teor de inorgânicos nas argilas modificadas. O Artigo 3 apresenta o teor de inorgânicos adicionados aos compósitos para cada argila incorporada. As amostras Na-Mt-MPS, 30B-Mt e 30B-Mt-MPS contém 2,54%, 2,30% e 2,00% em massa de silicato, respectivamente, enquanto a argila Na-Mt, por não ter sido organomodificada, apresenta um teor de 3% e a amostra 15A-Mt contém ≈2% em massa de silicato. Essa variação na quantidade de silicato adicionada pode ter influenciado alguns resultados mecânicos, tais como a resistência à flexão (Artigo 2). Por exemplo, para os nanocompósitos, as amostras preparadas com argilas Na-Mt-MPS e 30B-Mt apresentaram resultados superiores às amostras preparadas com Na-Mt-VTES e 15A-Mt, devido a presença de um grupo funcional compatível com a resina poliéster nos nanocompósitos CMPS e C30B. Já que a argila 30B-Mt está mais bem dispersa que a Na-Mt-MPS, melhores resultados de resistência e módulo em flexão seriam esperados. No entanto, isto não ocorreu provavelmente pela maior quantidade de silicato.

Os valores mais elevados de viscosidade encontrados na amostra C15A, em comparação às outras não foi crítico para a preparação de nanocompósitos bicomponentes (Artigo 2). No entanto, para a preparação de compósitos tricomponentes moldados por RTM, a amostra C30B

é a mais indicada. Além disso, a formação de bolhas durante o processo de mistura da argila 15A-Mt com a resina poliéster contribuiu para a exclusão desta amostra da etapa seguinte (Artigo 3). Portanto, a argila 15A-Mt não é indicada para se trabalhar em compósitos contendo resina poliéster.

Devido à maior quantidade de silano MPS grafitizada e ao maior espaçamento basal verificado para esta amostra em relação ao silano VTES (Artigo 1), além de valores superiores de resistência e módulo em flexão e módulo de armazenamento (Artigo 2), o silano MPS foi o escolhido para a preparação dos compósitos tricomponentes (Artigo 3). Neste estudo, além da argila Na-Mt, a argila 30B-Mt também foi silanizada. Nas amostras de argilas modificadas com silano, a condensação entre pares de silano grafitizados também ocorre, impedindo o polímero de se difundir no espaço interlamelar, e isso pode ter sido responsável pela formação de tactóides (Artigo 1 e Artigo 2).

Além disso, a grafitização do silano na superfície interna geralmente resulta em um aumento significativo do espaçamento basal, o que não foi verificado para as amostras estudadas. Como a análise de TGA (Artigo 1) indica, a grafitização ocorreu nas superfícies externas e nas bordas, levando ao aumento pouco pronunciado do espaçamento basal. Ou seja, parte da argila ficou envolvida pelo silano (*wrapping*), e este encapsulamento não possibilitou o contato direto da argila com o polímero. Este encapsulamento pode ter sido responsável por inibir a intercalação da resina na argila, justificando assim os maiores valores de entalpia (Tabela 5.1) para as amostras modificadas com silano, em relação às amostras CNa, C30B e C15A. Além disso, justifica a formação de um microcompósito em algumas regiões do material, conforme foi verificado na microscopia eletrônica de transmissão (Artigo 1).

Portanto, para se obter uma amostra de argila modificada com silano apresentando um maior espaçamento basal em relação à amostra Na-Mt silanizada, utilizou-se a mesma metodologia desenvolvida no Artigo 1, e aplicou-se para a amostra 30B-Mt. Assim, a amostra modificada por troca catiônica com espaçamento basal de 8,7 Å foi silanizada, e o nanocompósito resultante apresentou melhor dispersão comparado àquele preparado com a argila Na-Mt-MPS. Desta forma, para a preparação dos compósitos tricomponentes (Artigo 3), utilizou-se a amostra silanizada com melhor dispersão estudada no Artigo 1 (Na-Mt-MPS) e a amostra 30B-Mt modificada com silano MPS. A quantidade de silano MPS utilizada neste trabalho apresentou-se em excesso, portanto indica-se reduzir esta quantidade em posteriores estudos.

Os compósitos tricomponentes preparados com argila 30B-Mt modificada com MPS apresentaram mais notável redução no pico de liberação de calor e velocidade de queima linear.

De uma maneira geral, também apresentaram melhor desempenho em flexão e impacto. No entanto, a barreira formada pelos nanocompósitos para reduzir o pico da taxa de liberação de calor (cone calorimetria) não foi suficiente para promover a extinção de pequenas chamas aplicadas. No teste que mede o índice de oxigênio limite (LOI), a amostra é queimada na vertical, e como variações na viscosidade e gotejamento não são observados em compósitos termorrígidos, deve-se considerar também o efeito “pavio” causado pelas fibras de vidro no processo de combustão destes compósitos. Por estes motivos, os resultados de LOI foram muito similares, não ocorrendo alterações pela presença de argila.

A redução no coeficiente de expansão térmica também foi mais evidenciada nas amostras contendo argilas modificadas com silano, tanto na região vítrea quanto na elastomérica. Nesta última, a presença de argila não atua mais como reforço, portanto não contribui para a redução do CET, neste caso os maiores valores de densidade de ligação cruzada (Artigo 2) justificam este resultado.

Em relação a análise termogravimétrica, foi verificado que as amostras Na-Mt (Artigo 1) e 30B-Mt (Artigo 3) modificadas com silano MPS apresentam maior estabilidade térmica que a argila comercial 30B-Mt. Portanto, nos ensaios de cone calorimetria (teste de combustão interrompido no tempo de ignição), foi verificado que a quantidade reduzida de silicatos protonados (comparado à amostra 30B-Mt) nestes compósitos diminuiu a produção de uma camada de cinzas na superfície, e que é importante para reduzir o pico da taxa de liberação de calor (Artigo 3). De uma maneira geral, os compósitos tricomponentes contendo argilas apresentaram menores valores de taxa de liberação de calor e do total de fumaça liberada, mais curta duração e lento crescimento do fogo, além de melhores propriedades mecânicas comparados às amostras preparadas com carbonato de cálcio, uma carga cerâmica de uso comum.

CAPÍTULO 8

8 CONCLUSÕES

Nanocompósitos poliéster/Mt e compósitos poliéster/fibra de vidro/Mt moldados por RTM utilizando argilas modificadas com silanos e argilas modificadas com sais de amônio quaternário (comerciais) foram investigados. Os principais resultados obtidos foram:

- A argila Na-Mt foi funcionalizada com silanos VTES e MPS. A amostra modificada com silano MPS em solução etanol-água apresentou os melhores resultados. No entanto, a melhor dispersão foi verificada nos nanocompósitos preparados com argilas comerciais Cloisite 30B (C30B) e Cloisite 15A (C15A). Esta mesma tendência de dispersão foi encontrada avaliando-se o parâmetro de luminosidade L^* e a entalpia.

- Os menores valores de entalpia encontrados para estas amostras (C30B e C15A) podem estar associados à diminuição da densidade de ligações cruzadas durante as reações de reticulação. Como consequência, menores valores para a temperatura de deflexão térmica (HDT) e para o módulo em flexão e conseqüentemente maiores valores de resistência ao impacto foram encontrados. A maior estabilidade térmica também pode ser explicada pelo efeito barreira causado pela melhor dispersão das argilas 30B-Mt e 15A-Mt. Outros fatores considerados, além da dispersão, nos ensaios de flamabilidade e nas análises térmicas, foram a presença de íons (Fe, Al, Na) e de sítios ácidos na superfície das argilas, que catalisam e modificam as reações de degradação.

- Comparando os nanocompósitos preparados com argila modificada com silanos e organomodificadas, resultados similares de resistência à flexão e velocidade de queima linear foram encontrados. Desta forma, a escolha da argila para a produção de nanocompósitos pode ser baseada nas propriedades relacionadas à melhor dispersão (C30B e C15A), conforme citado anteriormente, ou naquelas mais afetadas pela adesão (CVTES e CMPS), e que resultaram em maior módulo em flexão, maior HDT e coeficiente de efetividade.

- Em relação aos compósitos tricomponentes contendo argilas, em especial 30B-Mt e 30B-Mt-MPS, estas apresentaram duração mais curta e mais lento crescimento do fogo, aumento das propriedades mecânicas e redução do CTE, em comparação àqueles preparados com carbonato de cálcio. Portanto, o aumento das propriedades provocado pela adição da argila, de maneira geral, é superior ao obtido com cargas convencionais, tais como carbonato de cálcio. No entanto, a quantidade de carbonato de cálcio incorporada em compósitos industriais é de aproximadamente 20%, ou, em alguns casos, percentuais mais elevados são incorporados com

o objetivo de diminuir a quantidade de resina utilizada, com consequente redução de custo. Desta forma, devido à baixa quantidade de nanocarga adicionada, a redução de custo em compósitos preparados com argila pode não ocorrer, se comparado aos compósitos preparados industrialmente. Assim, o uso de compósitos contendo argilas pode ser uma alternativa altamente promissora para uso na indústria automotiva, se utilizado em peças com maior valor agregado, devido a uma propriedade de interesse (que não seja o custo) na qual a carga tradicional não consegue atender, como por exemplo, flamabilidade ou contração térmica.

CAPÍTULO 9

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A argila Cloisite 15A em sistemas contendo resina poliéster não é indicada para trabalhos futuros, no entanto indica-se trabalhar com a argila Cloisite 30B e esta mesma argila modificada com silano MPS. A quantidade de silano utilizada neste trabalho está em excesso, e pode ser reduzida em futuros estudos.
- Avaliar o efeito do teor de argila incorporada e de diferentes condições de sonificação na reticulação e nas propriedades finais dos nanocompósitos contendo resina poliéster/montmorilonita.
- Estudar o comportamento mecânico e a morfologia dos compósitos tricomponentes a partir de análise de MEV e EDS da seção transversal do material.
- Estudar o comportamento ao fogo e caracterizar os nanocompósitos antes da ignição para se entender os fenômenos que controlam a ignição em nanocompósitos termorrígidos contendo diferentes argilas modificadas.
- Em relação aos compósitos tricomponentes, dar continuidade a este trabalho pela adição de retardantes de chamas convencionais, variando o teor de fibra de vidro (quanto menor a quantidade de resina, menor quantidade de aditivos é necessária), de modo a obter um compósito tricomponentes auto extingüível.

10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMOULEH, M.; BOUFI, S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A.; GANDINI, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 98, p. 974- 984, 2005.

ACHILIAS, D.; NIKOLAIDIS, A.; KARAYANNIDIS, G. PMMA/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization – Study of the reaction kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, p. 451-460, 2010.

ALBDIRY, M. T.; YOUSIF, B. F. Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes. **Materials & Design**, v. 48, p. 68-76, 2013.

AL-MALAH, K.; ABU-JDAYIL, B. Clay-based heat insulator composites: Thermal and water retention properties. **Applied Clay Science**, v. 37, p. 90-96, 2007.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of material. **Material Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

ANDRADE, S. *Compósitos 1: Materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências*. São Paulo: ABMACO, 2008.

AZEEZ, A. A.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites: processing, properties and applications: A review. **Composites: Part B**, v. 45, p. 308-320, 2013.

AZIZ, S. H.; ANSELL, M. P.; CLARKE, S. J.; PANTENY, S. R. Modified polyester resins for natural fibre composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 525-535, 2005.

BAI, Z.; SONG, L.; HU, Y.; GONG, X.; YUEN, R. K. K. Investigation on flame retardancy, combustion and pyrolysis behavior of flame retarded unsaturated polyester resin with a star-shaped phosphorus-containing compound. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 317-326, 2014.

BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. **Advanced Materials**, v. 22, p. 1039-1059, 2010.

BECKER, C. M.; DICK, T. A.; WYPYCH, F.; SCHREKKER, H. S. Synergetic effect of LDH and glass fiber on the properties of two-and-three-component epoxy composites. **Polymer Testing**, v. 31, p. 741-747, 2012.

BEHESHTY, M. H.; VAFAYAN, M.; POORABDOLLAH, M. Shrinkage control and kinetics behavior of clay-unsaturated polyester nanocomposites. **Iranian Polymer Journal**, v. 15, p. 841-849, 2006.

BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 46-51, 2014.

BISCHOFF, E.; SANTOS, K. S. dos; LIBERMAN, S. A.; MAULER, R. S. Estudo da dispersão de argilas organofílicas em nanocompósitos de polipropileno obtidos pelo método em solução com auxílio de ultrassom. **Polímeros**, v. 23, p. 832-838, 2013.

BHARADWAJ, R. K.; MEHRABI, A. R.; HAMILTON, C.; MURGA, M.; FAN, R.; CHAVIRA, A.; THOMPSON, A. K. Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites. **Polymer**, v. 43, p. 3699-3705, 2002.

BORDES, P.; POLLET, E; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34 (2), p. 125-155, 2009.

BUREAU, E.; CHEBLI, K.; CABOT, C.; SAITER, J.M.; DREUX, F.; MARAIS, S.; METAYER, M. Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene: influence of the styrene concentration. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 2169-2176, 2001.

CARLI, L. N.; DAITX, T. S.; SOARES, G. V.; CRESPO, J. S.; MAULER, R. S. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 87, p. 311-319, 2014.

CHAEICHIAN, S.; WOOD-ADAMS, P. M.; HOA, S. V. Effect of morphology on fracture toughness of unsaturated polyester-based hybrid nanocomposites. **Polymer**, v. 72, p. 154-164, 2015.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes – A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1-13, 2012.

CHIERUZZI, M.; MILIOZZI, A.; KENNY, J. M. Effect of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 45, p. 44-48, 2013.

CHIU, C.; LIN, J. Self-assembly behavior of polymer-assisted clays. **Progress in Polymer Science**, v. 37, p. 406-444, 2012.

CHOWDARY, M. S.; KUMAR, M. S. R. N. Effect of nanoclay on the mechanical properties of polyester and S-glass fiber. **International Journal of Advanced Science and Technology**, v. 74, p. 35-42, 2015.

COELHO, J. M. Projeto de assistência técnica ao setor de energia. Outras rochas e minerais industriais. Relatório técnico 43: Perfil da Bentonita. Ago 2009.

CHRISAFIS, K.; BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. **Thermochimica Acta**, v. 523, p. 1-24, 2011.

DAI, K.; SONG, L.; JIANG, S.; YU, B.; YANG, W.; YUEN, R. K. K. Unsaturated polyester resins modified with phosphorus-containing groups: Effects on thermal properties and flammability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2033-2040, 2013.

DANIEL, L. M.; FROST, R. L.; ZHU, H. Z. Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmetoxisilano. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 302-309, 2008.

DASARI, A.; YU, Z.; CAI, G.; MAI, Y. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. **Progress in Polymer Science**, v. 38, p. 1357-1378, 2013.

DELAHAYE, N.; MARAIS, S.; SAITER, M.; METAYER, M. Characterization of unsaturated polyester resin cured with styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, 695-703, 1998.

DHAKAL, H. N.; ZHANG, Z. Y.; RICHARDSON, M. O. W. Nanoindentation behavior of layered silicate reinforced unsaturated polyester nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 25, p. 846-852, 2006.

FAGUAGA, E.; PÉREZ, C. J.; VILLARREAL, N.; RODRIGUEZ, E. S.; ALVAREZ, V. Effect of water absorption on the dynamic mechanical properties of composites used for windmill blades. **Materials & Design**, v. 36, p. 609-616, 2012.

FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D.; ARANBURU, I. Poly(lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1257-1267, 2013.

FORNES, T. D.; YOON, P. J.; PAUL, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7545-7556, 2003.

GAO, F. Clay/polymer composites: the history. **Materials Today**, nov 2004.

GIANNI, A. Di.; AMERICO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R. Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 116-124, 2008.

HA, S. R.; RYU, S. H.; PARK, S. J.; RHEE, K. Y. Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 448, p. 264-268, 2007.

HAPUARACHCHI, T. D.; PEIJS, T. Aluminium trihydroxide in combination with ammonium polyphosphate as flame retardants for unsaturated polyester resin. **Polymer Letters**, v. 3, n. 11, p. 743-751, 2009.

HAQ, M.; BURGUEÑO, R.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Processing techniques for bio-based unsaturated-polyester/clay nanocomposites: Tensile properties, efficiency, and limits. **Composites: Part A**, v. 40, p. 540-547, 2009.

HARRANE, A.; MEGHABAR, R.; BELBACHIR, M. Kinetics of the ring opening polymerization of caprolactone catalyzed by a proton exchanged montmorillonite clay. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, p. 1696-1702, 2006.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, v. 71, p. 15-20, 2013.

HOTTA, S.; PAUL, D. R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. **Polymer**, v. 45, p. 7639-7654, 2004.

HORROCKS, A. R.; KANDOLA, B.; MILNES, G. J.; SITPALAN, A.; HADIMANI, R. L. The potential for ultrasound to improve nanoparticle dispersion and increase flame resistance in fibre-forming polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2511-2523, 2012.

HSIAO, K.T.; LITTLE, R.; RESTREPO, O.R.; MINAIE, B. A study of direct cure kinetics characterization during liquid composite molding. **Composites: Part A**, v. 37, p. 925-933, 2006.

JANKOVIC, B. The kinetic analysis of isothermal curing reaction of an unsaturated polyester resin: Estimation of the density distribution function of the apparent activation energy. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 331-340, 2010.

JAWAHAR, P.; GNANAMOORTHY, R.; BALASUBRAMANIAN, M. Tribological behavior of clay-thermoset polyester nanocomposites. **Wear**, v. 261, p. 835-840, 2006.

KANDARE, E.; KANDOLA, B. K.; PRICE, D.; NAZARÉ, S.; HORROCK'S, R. Study of the thermal decomposition of flame-retarded unsaturated polyester resins by thermogravimetric analysis and Py-GC/MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1996-2006, 2008.

KE, Y. C.; STROEVE, P. Chapter 1: Background on polymer-layered silicate and silica nanocomposites. In: *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier, 2005, p. 1-67.

KELKAR, A. D.; MOHAN, R.; BOLICK, R.; SHENDOKAR, S. Effect of nanoparticles and nanofibers on Mode I fracture toughness of fiber glass reinforced polymeric matrix composites. **Materials Science and Engineering B**, v. 168, p. 85-89, 2010.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 902-958, 2010.

KORIFI, R.; DRÉAU, Y. L.; ANTINELLI, J.; VALLS, R.; DUPUY, N. CIEL*a*b color space predictive models for colorimetry devices – Analysis of perfume quality. **Talanta**, v. 104, p. 58-66, p. 2013.

KORNMAN, X., L. A. BERGLUND, J. STERTE, E. P. GIANNELIS. Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester. **Polymer Engineering Science**, v. 38, p. 1351-1358, 1998.

KRISHNAMOORTI, R.; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, p. 464-470, 2001.

KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; KIM, N. H. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 1350-1357, 2010.

KUMAR, A. P.; DEPAN, D.; TOMER, N. S.; SINGH, R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization – Trends and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 479-515, 2009.

LeBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, p. 11-29, 1999.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. São Paulo: Edgard Blüncher, 2006.

LIN, J.; CHANG, L. C.; NIEN, M. H.; HO, H.L. Mechanical behavior of various nanoparticle filled composites at low-velocity impact. **Composites Structures**, p. 74, p. 30-36, 2006.

LIN, L.; LEE, J.; HONG, C.; YOO, G. ADVANI, S. G. Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid composites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM). **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 2116-2125, 2006.

LIN, Y.; SONG, M.; STONE, C. A.; SHAW, S. J. A comprehensive study on the curing kinetics and network formation of cyanate ester resin/clay nanocomposites. **Termochimica Acta**, v. 552, p. 77-86, 2013.

LIU, Y.; YANG, J-P.; XIAO, H-M.; QU, C-B.; FENG, Q-P.; FU, S-Y. Role of matrix modification on interlaminar shear strength of glass fibre/epoxy composites. **Composites: Part B**, v. 43, p. 95-98, 2012.

LIU, P. Polymer modified clay minerals: A review. **Applied Clay Science**, v. 38, p. 64-76, 2007.

MISHRA, A. K.; ALLAUDDIN, S.; NARAYAN, R.; AMINABHAVI, T. M.; RAJU, K. V. S. N. **Ceramics International**, v. 38, p. 929-934, 2012.

MOUZDAHIR, Y. El.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R.; GIL, A.; KORILI, S. A. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. **Powder Technology**, v. 180, p. 2-5, 2009.

NAZARÉ, S.; KANDOLA, B. K.; HORROCKS, A. R. Flame-retardant unsaturated polyester resin incorporating nanoclays. **Polymer Advanced Technologies**, v. 17, p. 294-303, 2006.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2006.

NGUYEN, Q. T.; NGO, T. D.; TRAN, P.; MENDIS, P.; BHATTACHARYYA, D. Influences of clay and manufacturing on fire resistance of organoclay/thermoset nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 74, p. 26-37, 2015.

OLLIER, R.; RODRIGUEZ, E.; ALVAREZ, V. Unsaturated polyester/bentonite nanocomposites: Influence of clay modification on final performance. **Composites: Part A**, v. 48, p. 137-143, 2013.

OLIVEIRA Jr., A. R. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos**. 2006. 173f. Tese (Ciências: Físico Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008.

PEREIRA, C. M. C.; HERRERO, M.; LABAJOS, F. M.; MARQUES, A. T.; RIVES, V. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 939-946, 2009.

POSTHUMUS, W.; MAGUSIN, P.C.M.M.; BROKKEN-ZIJP, J.C.M.; TINNEMANS, A.H.A.; LINDE, R. van der. Surface modification of oxidic nanoparticles using 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 109-116, 2004.

RAMIREZ, D.; GÓMEZ, G.; JARAMILLO, F. Gel time and polymerization kinetics of unsaturated polyester resin/clay montmorillonite nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 36, p. 1931-1940, 2015.

RASSMANN, S.; REID, R.G.; PASKARAMOORTY, R. Effects of processing conditions on the mechanical and water absorption properties of resin transfer moulded kenaf fibre reinforced polyester composite laminates. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1612-1619, 2010.

REIS, K. C. ; BERTOLINO, M. ; CANEVAROLO, S. V. Análise colorimétrica de nanocompósitos PP/MMT obtidos via extrusão. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009, Foz do Iguaçu. Anais... Foz do Iguaçu, 2009. CD-ROOM.

RIBEIRO, L. M.; LADCHUMANANANDASIVAM, A. O.; BELARMINO, D. D. **Flamabilidade e retardância de chama do compósitos**: poliéster insaturado reforçado com fibra de abacaxi (PALF). *Holos*, v. 1, p. 115-126, 2013.

RIVERO, G.; PETTARIN, V.; VAZQUEZ, A.; MANFREDI, L. B. Curing kinetics of a furan resin and its nanocomposites. **Thermochemica Acta**, v. 516, p. 79-87, 2011.

ROUISSON, D.; SAIN, M.; COUTURIER, M. Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical properties of the materials. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 895-906, 2006.

RUBAN, Y. J. V.; MON, S. G.; ROY, D. V. Chemical resistance/thermal and mechanical properties of unsaturated polyester-based nanocomposites. **Applied Nanoscience**, v. 4, p. 233-240, 2014.

RULL, N.; OLLIER, R. P.; FRANCUCCI, G.; RODRIGUEZ, E. S.; ALVAREZ, V. A. Effect of the addition of nanoclays on the water absorption and mechanical properties of glass fiber/up resin composites. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 13, p. 1629-1637, 2014.

SANKAR, P. H.; REDDY, V. M.; REDDY, K. H. Polyester/Vinylester polymer hybrid blended nanocomposites: Effect of nano on mechanical and thermal properties. **Fibers and Polymers**, v. 16, p. 443-449, 2015.

SCHARTEL, B. & HULL, R. Development of fire-retarded materials – Interpretation of cone calorimeter data. **Fire and materials**, v. 31, p. 327-354, 2007.

SEKI, Y.; SEVER, K.; SARIKANAT, M.; SAKARYA, A.; ELIK, E. Effect of huntite mineral on mechanical, thermal and morphological properties of polyester matrix. **Composites: Part B**, v. 45, p. 1534-1540, 2013.

SEN, S. Effect of both silane-grafted and ion-exchanged organophilic clay in structural, thermal, and mechanical properties of unsaturated polyester nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 31, p. 482-490, 2010.

SHOKRIEH, M. M.; KEFAYATI, A. R.; CHITSAZZADEH, M. Fabrication and mechanical properties of clay/epoxy nanocomposites and its concrete. **Materials and Design**, v. 40, p. 443-452, 2012.

SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 54, p. 151-158, 2011.

SREEKUMAR, P.A.; JOSEPH, K.; UNNIKRISHANAN, G.; THOMAS, S. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 453-461, 2007.

SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 391, p. 16-20, 2013.

SUAVE, J.; COELHO, L. A. F.; AMICO, S. C.; PEZZIN, S. H. Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-SWNT. **Materials Science and Engineering A**, v. 509, p. 57-62, 2009.

SUH, D. J.; LIM, Y. T.; PARK, O. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods. **Polymer**, v. 41, p. 8557-8563, 2000.

SUMMERSCALES, J.; SEARLE T. J. Low-pressure (vacuum infusion) techniques for molding large composites structures. **Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials Design and Application**, v. 219, p. 45-58, 2005.

SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. **Material Science**, v. 29, p. 295-326, 1999.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65(3-4), p. 491-516, 2005.

UDDIN, M. F.; SUN, C. T. Strength of unidirectional glass/epoxy composite with silica nanoparticle-enhanced matrix. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 1637-1643, 2008.

VARGAS, M. A.; VÁZQUEZ, H.; GUTHAUSEN, G. Non-isothermal curing kinetics and physical properties of MMT-reinforced unsaturated polyester (UP) resins. **Thermochimica Acta**, v. 61, p. 10-19, 2015.

VELMURUGAN, R.; MANIKANDAN, V. Mechanical properties of palmyra/glass fiber hybrid composites. **Composites: Part A**, v. 38, p. 2216-2226, 2007.

VLASVELD, D. P. N.; BERSEE, H. E. N.; PICKEN, S. J. Nanocomposites matrix for increased fibre composite strength. **Polymer**, v. 46, p. 10269-10278, 2005.

VLASVELD, D. P. N.; DAUD, W.; BERSEE, H. E. N.; PICKEN, S. J. Continuous fibre composites with a nanocompósito matrix: Improvement of flexural and compressive strength at elevated temperatures. **Composites: Part A**, v. 38, p. 730-738, 2007.

WU, T. Y. Advances in ultrasound technology for environmental remediation. Capítulo 2: Teoria e fundamentos do ultrassom. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, 2013.

XIE, Y.; HILL, C.A.S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 806-819, 2010.

XU J.; WANG, W.; MU, B.; WANG, A. Effects of inorganic sulfates on the microstructure and properties of ion-exchange treated palygorskite clay. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 405, p. 59-64, 2012.

XU, L.; LEE, L. J. Effect of nanoclay on shrinkage control of low profile unsaturated polyester (UP) resin cured at room temperature. **Polymer**, v. 45, p.7325-7334, 2004.

YUAN, L.; MA, X.; LIAN, G.; YAN, H. Fibre reinforced organic rectorite/unsaturated polyester composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2311-2322, 2007

ZANETTI, M.; KASHIWAGI, T.; FALQUI, L.; CAMINO, G. Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites. **Chemistry Materials**, v. 14, p. 881-887, 2002.

ZHAO, D.; ZHOU, J.; LIU, N. Preparation and characterization of Mingguang palygorskite supported with silver and copper for antibacterial behavior. **Applied Clay Science**, v. 33, p. 161-170, 2006.

ZHOU, C. H.; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environmental to nanotechnology. **Applied Clay Science**, v. 74, p. 3-9, 2013.