



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

DESEMPENHO DE COMPÓSITOS TRI-COMPONENTE
EPÓXI/FIBRA DE VIDRO/HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Felipe Fogaça Herter
151093

Orientador: Prof. Dr. Sandro C. Amico
Co-Orientadora: M. Sc. Cristiane M. Becker

Junho de 2010

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Materiais Compósitos	4
3.1.1 Interface, interfase e adesão	5
3.1.2 Vantagens, desvantagens e aplicabilidade.....	6
3.2 Matrizes poliméricas para compósitos.....	7
3.2.1 Resinas Epóxi.....	8
3.2.1.1 Endurecedores	10
3.2.1.2 Aditivos.....	11
3.3 Cargas inorgânicas	11
3.3.1 Hidróxidos duplos lamelares (HDL)	12
3.3.1.1 Estrutura.....	12
3.3.1.2 Aplicação dos HDL em materiais compósitos	14
3.4 Fibras.....	15
3.4.1 Fibras sintéticas.....	15
3.4.1.1 Fibra de vidro	16
3.5 Moldagem por transferência de resina (Resin Transfer Molding – RTM)	16
3.6 Propriedades de compósitos poliméricos	18
3.6.1 Propriedades térmicas	18
3.6.1.1 Propriedades anti-chama	19
3.6.1.2 Estabilidade térmica	20
3.6.2 Propriedades mecânicas	20
3.7 Técnicas analíticas e ensaios utilizados.....	22
3.7.1 Caracterização composicional	22
3.7.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	22
3.7.1.2 Difractometria de raios-X (DRX).....	22

3.7.2 Caracterização de propriedades térmicas	23
3.7.2.1 Ensaio de Flamabilidade	23
3.7.2.2 Análise termogravimétrica	25
3.7.3 Ensaio de Impacto Izod	26
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
4.1 Materiais utilizados	28
4.2 Preparação dos compósitos epóxi/HDL.....	28
4.2.1 Epóxi Puro	28
4.2.2 Epóxi e HDL disperso em DMF	28
4.3 Processo de preparação e moldagem dos compósitos com fibras	30
4.3.1 Preparo dos corpos de prova a partir dos compósitos moldados	33
4.4 Caracterização dos Compósitos	33
4.4.1 Testes de inflamabilidade	33
4.4.2 Caracterização mecânica	33
4.4.3 DRX, FTIR e TGA	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Caracterização/Composição dos materiais	35
5.1.1 Difractometria de raios-x (DRX).....	35
5.1.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	36
5.2 Propriedades térmicas.....	40
5.2.1 Comportamento perante o fogo	40
5.2.2 Estabilidade térmica.....	43
5.3 Propriedades Mecânicas	47
5.3.1 Resistência ao impacto.....	47
6. CONCLUSÕES	49
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	50
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol – A (DGEBA)	9
Figura 2 – Epóxi curada com diamina	9
Figura 3 – Representação esquemática dos HDL [40].....	13
Figura 4 – Corte transversal do sistema de RTM.....	18
Figura 5 – Representação esquemática do ensaio de queima vertical	24
Figura 61 – Montagem do ensaio de queima horizontal.....	25
Figura 7 - Exemplo de curva de decomposição térmica de um material	25
Figura 8 - Exemplos de curvas TG e DTG	26
Figura 9 – Representação de uma máquina de impacto pendular	26
Figura 10 – Corpos de prova após e moldes de silicone.....	29
Figura 11 – Sistema de moldagem por transferência de resina	31
Figura 12 – Sequência de fotos do processo de moldagem por RTM.....	32
Figura 13 – Placas moldadas por RTM	32
Figura 14 - Difractogramas de raios-X (DRX) mostrando os padrões de difração do HDL e dos compósitos com 1 e 2% de HDL (sem fibra)	35
Figura 15 - FTIR do HDL.....	36
Figura 17 - FTIR dos compósitos tri-componente	38
Figura 18 – Corpos de prova de queima horizontal (UL 94 – HB).....	40
Figura 19 – Taxa de queima (retardância a chama) dos corpos de prova (UL 94 – HB)	41
Figura 20 – Curvas de TGA da resina pura e da resina tratada com DMF	44
Figura 21 – Curvas de DTG da resina pura e da resina tratada com DMF	44
Figura 22 – Curvas de TGA e DTG do compósito R-H1s.....	45
Figura 23 – Curvas de TGA dos compósitos F-R, F-Rs, F-R-H1s e F-R-H2s ..	46

Figura 24 – Curvas de DTG dos compósitos F-R, F-Rs, F-R-H1s e F-R-H2s.. 47

Figura 25 – Resultados dos ensaios de impacto Izod..... 48

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CONFECCIONADOS	29
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO DAS PLACAS MOLDADAS POR RTM.....	31
TABELA 3 - BANDAS DE ABSORÇÃO CARACTERÍSTICAS DA RESINA EPÓXI PURA [93]	39
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE QUEIMA HORIZONTAL (UL 94 – HB)	41
TABELA 5 – QUEIMA VERTICAL (UL 94 – V).....	42

RESUMO

O leque de aplicações de compósitos de matriz poliméricas termorrígidas, especialmente os de resina epóxi têm crescido cada vez mais. Tais materiais são empregados em aplicações estruturais, edificações, tubos petroquímicos, peças de barcos e aeronaves, entre muitas outras aplicações que demandem uma boa resistência mecânica aliada a uma baixa razão massa/volume. Entretanto, tais materiais têm um baixo desempenho no que diz respeito à estabilidade térmica e comportamento perante chama, degradando-se rapidamente e não contendo o avanço do fogo. Tal fator restringe a aplicação deste tipo de material em projetos cuja legislação exige uma taxa de queima baixa. Neste trabalho foram adicionados hidróxidos duplos lamelares à resina epóxi, em baixas concentrações. Os HDL são materiais lamelares que podem ser utilizados para modificar ou incorporar características à resina polimérica. Visando compensar as propriedades mecânicas prejudicadas pelo solvente utilizado para dispersar o HDL, também foi incorporada fibra de vidro ao compósito final, que foi obtido por moldagem por transferência de resina. O compósito final apresentou melhores propriedades térmicas, mecânicas e anti-chama em relação à resina epóxi pura, devido à incorporação dos HDL e das fibras de vidro.

ABSTRACT

The range of applications of thermofix polymer matrix composites, especially with epoxy resin has grown increasingly. Such materials are used in structural applications, building, petrochemical pipes, pieces of boats and aircraft, among many other applications that require good mechanical strength combined with a low ratio mass/volume. However, such material has a low performance regarding thermal stability and flame behavior before it degrades quickly and does not contain the advance of flame. This factor restricts the application of such material in projects whose legislation requires a low burn rate. In this work, layered double hydroxides were added to the epoxy resin at low concentrations. The LDH are layered materials that can be used to modify or incorporate features a polymer resin. To compensate the mechanical properties affected by the solvent used to disperse the LDH, was also incorporated glass fiber into the composite, which was obtained by resin transfer molding. The final composite had better thermal properties, mechanical and fire-for than pure epoxy resin due to the addition of the LDHs and the fiberglass.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a criação de materiais têm buscado, cada vez mais, aliar características de dois ou mais materiais visando sinergia entre suas propriedades, obtendo assim um melhor desempenho do produto da união. Os materiais multifásicos resultantes desta conjugação denominam-se materiais compósitos [1].

Compósitos de matriz polimérica termorrígida, especialmente os formados com resina epóxi vêm sendo largamente empregados em aplicações estruturais, edificações, em tubos petroquímicos, peças de barcos e aeronaves, entre muitas outras [2]. Tais aplicações devem-se às boas propriedades físico-químicas deste polímero e à sua alta resistência mecânica quando reforçado aliada a uma excelente razão massa/volume do sólido [3, 4]. Em contrapartida, as resinas epóxi têm suas aplicações limitadas devido a uma desvantagem em suas propriedades térmicas: a alta taxa de queima. Para aumentar a penetração no mercado e devido à rigorosa legislação da aviação (grande consumidor de compósitos com matriz epóxi) e outras legislações de segurança, vêm sendo desenvolvidas pesquisas buscando um aumento na resistência à propagação da chama neste tipo de resina, aliado ao acréscimo de propriedades mecânicas, principalmente resistência ao impacto (outra área de pouco destaque das resinas epóxi) [5].

Buscando a melhoria citada, a incorporação de cargas inorgânicas em polímeros vem recebendo muita atenção nas últimas décadas tanto no meio acadêmico quanto na indústria. Recentemente, uma categoria de material inorgânico lamelar, os hidróxidos duplos lamelares (HDL), vêm sendo utilizado como nanocargas [6]. A não-toxicidade, a alta reatividade com espécies orgânicas aniônicas e a facilidade de controlar a sua composição os tornam adequados para muitas aplicações. Alguns estudos demonstraram o potencial de retardância à chama de algumas nanocargas. Entretanto, embora a adição de nanocargas a compósitos normalmente produzam características de retardância à chama em graus industrialmente aceitáveis, as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos são severamente afetadas devido aos solventes utilizados na dispersão das nanocargas [7].

Visando suprir o decréscimo nas propriedades mecânicas devido à adição de nanocargas sem, contudo, abrir mão do benefício obtido com a mistura sinérgica, foram incorporadas fibras de vidro ao material pelo método de moldagem por transferência de resina (RTM). As fibras de vidro são o tipo de fibra sintética mais utilizada em compósitos com matriz polimérica devido principalmente ao seu baixo custo, alta resistência mecânica e grande inércia química [8, 9]. Além disso, estas fibras não limitam a produção de peças quanto à variedade de formatos e tamanhos [10].

Neste trabalho foram estudadas propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à chama de compósitos tri-componente moldados por RTM (Resin Transfer Molding). Como matriz polimérica foi utilizada a resina epóxi e como reforços, a fibra de vidro e os hidróxidos duplos lamelares (HDL) dispersos por dimetilformamida (DMF). Foram estudados compósitos contendo 1 e 2% de HDL em dimetilformamida. A primeira parte deste trabalho propôs-se estudar assuntos pertinentes ao seu desenvolvimento, como: compósitos poliméricos, hidróxidos duplos lamelares e sua estrutura, propriedades de resinas epóxi e fibra de vidro, processos de moldagem por RTM, além de alguns ensaios mecânicos, térmicos e de chama. Com relação ao procedimento experimental, são apresentados os materiais utilizados e a metodologia. Para finalizar, são apresentados e discutidos os resultados obtidos e a conclusão, além de sugestões para futuros trabalhos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir compósitos poliméricos tri-componente (resina epóxi/fibra de vidro/hidróxidos duplos lamelares) por moldagem por transferência de resina (RTM).

2.2 Objetivos Específicos

- Obter, por RTM, compósitos poliméricos tri-componente (resina epóxi/fibra de vidro/HDL) com diferentes concentrações em massa de HDL.
- Melhorar as propriedades de retardância à chama e a estabilidade térmica da resina epóxi com a adição de HDL.
- Melhorar a resistência ao impacto da resina epóxi com a incorporação de fibras de vidro.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais Compósitos

Ainda não há uma definição aceita universalmente para o termo “compósito”, porém, pode-se dizer que a principal característica destes sistemas é combinar as propriedades de dois ou mais materiais, de mesma classe ou de classes distintas [11]. Apesar disso, uma definição aceita pela maior parte dos profissionais, cientistas e pesquisadores da área de materiais é a de que materiais compósitos são um sistema formado por dois ou mais constituintes de composições, propriedades e/ou estruturas distintas e que estão separados por uma interface. Além disso, os materiais constituintes devem ser intrinsecamente insolúveis, os constituintes têm que estar presentes em proporções razoáveis e os diferentes materiais devem estar separados por uma interface de escala microscópica [1].

Comumente o material compósito é constituído por duas fases. Uma delas é denominada fase matriz, que é contínua, geralmente em maior quantidade, é responsável pela transferência de tensões e envolve a outra parte, a fase reforço. O reforço fica distribuído ou disperso na matriz e comumente é mais rígido e mais resistente. Tanto a matriz quanto o reforço podem ser metálicos, cerâmicos e poliméricos e o reforço pode possuir diversas formas: lâminas, fibras, partículas, entre outros, que podem estar dispostos de maneira ordenada ou aleatória [12]. A maioria das propriedades do material final é uma função das fases constituintes, das suas quantidades relativas, da geometria da fase dispersa (forma das partículas, tipo, tamanho, distribuição e orientação), bem como do grau de adesão entre elas [1].

Geralmente os compósitos são classificados como compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras e compósitos estruturais (laminares ou tipo sanduíche). Há ainda os conhecidos como nanocompósito. O termo usualmente refere-se aos compósitos em que pelo menos uma fase, o reforço, possui uma de suas dimensões de até 100 nm [13]. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. Esta

revisão bibliográfica refere-se a nanocompósitos de matriz polimérica de interface inorgânica/orgânica.

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores [14]. As cargas lamelares tendo dimensões nanométricas apresentam uma área de superfície elevada, e também elevada razão de aspecto (L/D) comparadas a cargas de dimensões micrométricas e, por isso, são capazes de promover uma melhoria das propriedades físicas do compósito [15, 16]. Além disso, a obtenção desses materiais permite, em muitos casos, encontrar um compromisso entre um baixo custo, que é também devido à utilização de menor quantidade de carga [17] e uma boa dispersão destas cargas na matriz.

No caso dos materiais em que a fase dispersa encontra-se na forma de fibra, os compósitos são sub-classificados de acordo com o comprimento das fibras em compósitos com fibras descontínuas e com fibras contínuas. As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz. Assim, a magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra/matriz é importante para extensão dessa transmissão de carga [1].

3.1.1 Interface, interfase e adesão

Tratando-se de materiais compósitos, interface, interfase e adesão devem ser termos bem compreendidos, pois influenciam diretamente nas propriedades mecânicas como resistência à tração, resistência ao impacto, resistência à flexão e à fadiga.

Interface é tida como a ligação considerada de espessura zero entre a superfície da fibra e da matriz. A ligação interfacial deve possuir uma resistência suficientemente grande para transferir a carga da matriz para a fibra, fazendo com que o compósito seja mais resistente do que a matriz pura, sem reforço. Interfase é a área adjacente a interface, estendida a uma distância finita na matriz. Mecanicamente, é considerada contínua em termos

de transferir tensões entre a fibra e a matriz.

Quando fibra e matriz são incorporadas, ocorre um contato íntimo entre estas, devendo haver adesão. Os mecanismos de adesão podem ser: mecânicos, eletrostáticos, químicos e por interdifusão, dependendo da combinação de materiais utilizada [18].

3.1.2 Vantagens, desvantagens e aplicabilidade

O campo de aplicações dos materiais compósitos é extremamente vasto, podendo-se utilizar os compósitos em aplicações comuns, como artigos esportivos ou utensílios domésticos, até aplicações especiais, como peças usadas em aviões ou ônibus espaciais. Impulsionando a produção de compósitos, diversas qualidades podem ser citadas, dentre as quais: alta resistência associada tensões e baixa massa específica, moldagem em diferentes formas, com uma boa resistência em condições de serviço, boa resistência ao impacto, compressão e fadiga, bom isolamento elétrico, possibilidade de produção de peças em larga escala em uma única etapa de moldagem, baixo a moderado custo de manutenção e um bom custo de produção.

Outras propriedades podem ser acrescentadas ou desenvolvidas a medida que se façam melhorias, alterando-se a mistura, o processo e o reforço. Associadas a estas melhorias podem-se ter as seguintes propriedades: resistência química e resistência à corrosão, alta estabilidade à radiação ultravioleta, boa a excelente resistência à chama, boa integridade estrutural, boa resistência térmica, facilidade para adesão em outros materiais, entre outras.

Com estas propriedades, os materiais compósitos podem ser aplicados em situações específicas onde propriedades especiais são requeridas. Com isso, eles associam um bom custo-benefício e uma boa competitividade no mercado, demonstrando a possibilidade de substituir uma gama de materiais. As desvantagens com relação a compósitos somente surgem normalmente quando consideradas as propriedades do polímero que atua como matriz. Algumas das desvantagens mais relevantes incluem: baixa tenacidade em

comparação com diversos materiais tradicionais, temperatura de uso limitada, que com exceções pode ser maior que 200°C e limitado reaproveitamento e/ou reciclagem no processo, sendo normalmente triturados e utilizados como carga quando possível [19].

3.2 Matrizes poliméricas para compósitos

Na escolha da matriz polimérica para confecção de um compósito são levados em conta o tipo de aplicação, o ambiente a que o compósito será exposto e o custo. As matrizes termoplásticas apresentam maior tenacidade e as termorrígidas, menor fluência e maior resistência química [1]. Dentre as matrizes termoplásticas, o grupo de maior expressão é o das poliolefinas como polietileno (PE) [20] e polipropileno (PP) [21], seguido do poliestireno (PS) [21] e das poliamidas (PA) [22].

As matrizes poliméricas utilizadas na maioria dos materiais compósitos, entretanto, são as resinas termorrígidas (75%) [1]. O amplo uso destas deve-se principalmente ao seu relativo baixo custo, facilidade de processamento, excelente molhabilidade nos reforços, bom balanço de propriedades e uma ampla variedade de grades disponíveis. Resinas poliéster, vinil-éster e epóxi são alguns dos exemplos desta classe de resinas [23].

Resinas termorrígidas, também conhecidas por termofixas, são aquelas que sofrem transformação irreversível quando submetidas à influência do calor devido à formação de ligações covalentes, diferentemente dos termoplásticos que amolecem e fluem quando calor e pressão são aplicados em mudanças reversíveis [24]. São materiais compostos de macromoléculas altamente ligadas umas as outras de forma a resultar em um polímero infusível e insolúvel a solventes comuns [25, 26]. A reação de polimerização, responsável pela transformação, é geralmente chamada de cura [24]. Após passar por uma reação de cura, esta classe de polímeros forma uma estrutura semelhante a uma rede tridimensional que não pode ser desfeita por uma simples adição de calor [25, 26]. Assim sendo, os termorrígidos não podem ser moldados após a cura e são normalmente curados em moldes, já na sua configuração final. Eles geralmente têm uma melhor resistência à fluência que os termoplásticos

reforçados e permitem uma maior temperatura de trabalho [24].

A reação de cura ou reticulação das resinas termorrígidas é um processo complexo, definido como uma mudança irreversível nas propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação resina/iniciador/catalisador causada por uma reação química [27]. Devido a este processo, ligações químicas ancoram uma cadeia à outra, provocando resistência a movimentos vibracionais ou rotacionais a altas temperaturas. A reticulação é sempre extensiva, de forma a englobar 10 a 50% dos meros da cadeia principal. Somente aquecimento excessivo pode provocar alguma alteração no polímero, causando degradação do material [1, 28].

3.2.1 Resinas Epóxi

O termo resina epóxi é bastante abrangente e refere-se à forma curada e a não curada de resinas caracterizadas pela presença de pelo menos dois grupos epóxis terminais, conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi [29]. Com o passar do tempo, através de pesquisas e desenvolvimento tecnológico foi possível conferir propriedades especiais à resina curada e então desenvolver o uso e aplicação de resinas epóxi. Dentre as propriedades desenvolvidas pode-se citar a boa adesão a diversos substratos, tenacidade relativamente alta, boa resistência a intempéries, alta resistência elétrica, baixa contração volumétrica, entre outras. Vale destacar a adaptação da resina epóxi aos mais variados processos industriais e aplicação, tornando vantajoso o seu uso [30, 31]. Estas resinas são amplamente utilizadas em uma gama de aplicações industriais, como a indústria eletrônica, automotiva, construção civil e aeroespacial devido às suas excelentes propriedades mecânicas e químicas, como alta resistência à tração e à compressão e boa resistência química a solventes, além de custo razoável e facilidade de processamento [32].

A reação de cura da resina é uma reação exotérmica e que pode ocorrer a temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas, ou ainda com a utilização de radiação ultravioleta. Para obter características especiais na resina reticulada, procedimentos específicos podem ser utilizados. Para otimizar o processo de cura podem ser utilizados endurecedores, aditivos e catalisadores,

resultando em resinas com aplicações de engenharia. A reação de cura das resinas epóxi procede-se em etapas, sem a liberação de subprodutos voláteis, um fator que facilita a operação, pois dispensa a aplicação de pressão para evitar emissão de vapores tóxicos em processos de moldagem ou conformação.

Cerca de 90% das resinas epóxi comerciais são preparadas a partir da reação do bisfenol – A (2,2-di(4'-hidroxifenil)propano) e epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano) [33]. Essa reação produz a resina diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), sendo sua estrutura química representada na Figura 1. A Figura 2 mostra um esquema da epóxi curada com uma diamina.

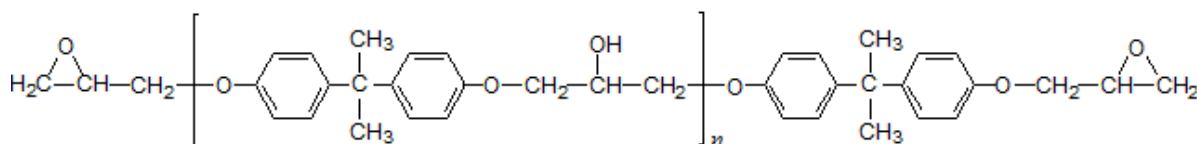


Figura 1 – Estrutura química da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol – A (DGEBA)

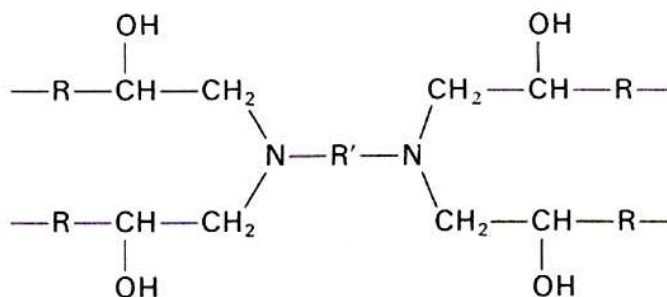


Figura 2 – Epóxi curada com diamina

A DGEBA, em específico, apresenta muitas propriedades atrativas, como fluidez e baixa contração durante a cura. O produto curado tem boa resistência física, porém apresenta estabilidade térmica e resistência à flamabilidade relativamente baixas [34].

O desempenho e as características finais das resinas são controlados

pela quantidade de bisfenol A (características como tenacidade, rigidez, e resistência a altas temperaturas), pelas ligações químicas feitas pelo éter (resistência química), e pelos grupos hidroxila e epóxi presentes (propriedades adesivas e reatividade com diversos agentes químicos de cura). Além do bisfenol, outros polióis como glicóis alifáticos e novolacas são usados para fazer resinas especiais.

A viscosidade de resinas epóxi convencionais varia de produtos de baixa viscosidade até resinas sólidas, o que permite uma gama bem extensa de aplicações e possibilidades. Os endurecedores comumente usados para converter epóxios em resinas termofixas incluem anidridos e aminas entre outros reagentes. As resinas epóxis, logo após as resinas poliésteres, provavelmente são as resinas termofixas mais utilizadas no mundo. As propriedades oferecidas por produtos à base de resina epóxi são superiores na maior parte das vezes as apresentadas por quaisquer outras resinas. O conjunto de propriedades físicas, mecânicas e elétricas em um único produto proporciona diversas aplicações como polímeros de engenharia.

As pesquisas mais recentes na área de nanocompósitos com nanocargas focam extensivamente na inserção de argilosilicatos em resina epóxi visando o incremento em alguma propriedade da resina. Messersmith e colaboradores desenvolveram nanocompósitos de matriz epóxi contendo silicatos do tipo mica organo-modificados (OTMS) utilizando diversos tipos de agentes e temperaturas de cura. Os nanocompósitos obtidos apresentaram boa dispersão das nanocargas na matriz epóxi, boas propriedades óticas e variação das propriedades dinâmico-mecânicas quando comparados com a resina epóxi pura [35]. Tan e colaboradores obtiveram melhora na estabilidade térmica da resina epóxi pela adição de silicatos lamelares modificados com organosilanos e dispersos em acetona [14].

3.2.1.1 Endurecedores

Os endurecedores usados na mistura ditam a maior parte das regras determinando as propriedades finais, assim como o acabamento e o controle da reticulação dos produtos a base de resinas epóxi. As maiores classes de

endurecedores para resinas epóxi são aminas alifáticas, aminas aromáticas, anidridos, endurecedores catalíticos (catalisadores) [36].

3.2.1.2 Aditivos

Aditivos são produtos químicos responsáveis pelo melhoramento de propriedades na resina produzida ou conferir alguma propriedade que a resina não possui [37]. Dentre os tipos de aditivos aplicáveis às resinas epóxi, existem diluentes reativos, flexibilizantes reativos, extensores, estabilizantes, retardadores de chama, cargas, corantes e pigmentos, e plastificantes.

3.3 Cargas inorgânicas

O beneficiamento e a otimização de cargas inorgânicas para utilização em compósitos vêm sendo cada vez mais estudados, visto que estas podem alterar propriedades mecânicas, térmicas, de queima, entre muitas outras, de resinas poliméricas, tornando-as aptas para novas aplicações. Entre estas cargas, um grupo especial vem se destacando devido a suas propriedades peculiares, as cargas de dimensões nanométricas também conhecidas como nanocargas. As nanocargas inorgânicas aplicadas em compósitos como reforço podem ser diferenciadas, dependendo das dimensões da nanoestrutura dispersa na matriz [13]: (i) De três dimensões em escala nanométrica; (ii) Apenas duas dimensões em escala de nanômetros (forma alongada); (iii) Somente a espessura na dimensão nanométrica, normalmente da ordem de poucos nanômetros, enquanto as demais dimensões podem estar na faixa de diversas centenas de nanômetros até microns. Estas são conhecidas como estruturas lamelares ou em folhas. As cargas inorgânicas estudadas neste trabalho pertencem ao terceiro grupo.

Como mencionado, o leque de aplicações aberto para os compósitos reforçados com nanocargas inorgânicas é bastante extenso. Dependendo da aplicação pretendida, diversos tipos de nanopartículas que diferem entre si nas propriedades morfológicas ou em propriedades tais como resistência térmica ou reatividade química, por exemplo, podem ser utilizadas. Das cargas nanométricas mais comuns utilizadas em compósitos de matriz polimérica,

encontram-se os nanotubos de carbono, os silicatos lamelares, os óxidos metálicos (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO) e mais recentemente, os hidróxidos duplos lamelares (HDL) [38].

3.3.1 Hidróxidos duplos lamelares (HDL)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são um tipo de material de estrutura lamelar que também podem ser conhecidos por “compostos do tipo hidrotalcita” [39]. Os HDL pertencem a uma classe de minerais chamados de argilas aniônicas, assim chamadas devido a um paralelo com o termo argilas catiônicas, usado para materiais que são constituídos por camadas de aluminossilicatos carregadas negativamente, as quais possuem cátions interlamelares neutralizando as cargas negativas [40].

Tais materiais podem ser sintetizados ou encontrados na natureza, apesar de não serem muito abundantes na sua forma natural. Foram sintetizados pela primeira vez por Feitknecht, em 1933. A síntese ocorreu pela precipitação controlada de soluções aquosas, contendo cátions metálicos com uma base. A síntese em laboratório dos hidróxidos duplos lamelares é relativamente fácil, podendo ser feita a um custo relativamente baixo [41].

3.3.1.1 Estrutura

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são materiais com estrutura semelhante à da brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nos quais parte dos cátions divalentes M^{2+} (Mg) encontra-se parcialmente substituída por cátions trivalentes M^{3+} (Al , neste caso). A formulação genérica dos HDL é do tipo $\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})^{-1}_2 \text{A}^{n-}_{x/n} y\text{H}_2\text{O}$ (M^{+3} e M^{+2} representam cátions passíveis de ocuparem sítios octaédricos e A^{n-} representa um ânion hidratado de carga n^- , que é intercalado aos cátions para compensar as cargas residuais criadas pela substituição parcial de cátion). As forças que mantêm esta estrutura coesa são atribuídas às forças eletrostáticas entre as lamelas carregadas positivamente e os ânions, além de ligações de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas de água co-intercaladas e grupamentos hidroxila das lamelas [42, 43]. A Figura 3 mostra uma representação esquemática da estrutura dos HDL [41, 44].

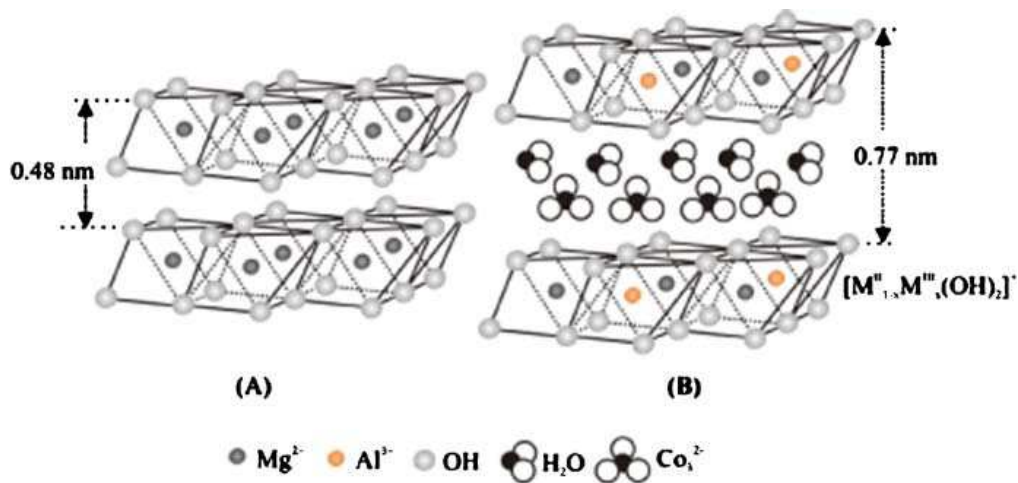


Figura 3 – Representação esquemática dos HDL [40]

Quando adicionadas a matrizes poliméricas, as cargas (HDL) têm o potencial de promover ou originar novas propriedades nos materiais compósitos produzidos. Os HDL, em comparação com outros argilominerais, apresentam como vantagem a homogeneidade estrutural, que pode ser ajustada durante o processo de síntese.

Estes hidróxidos possuem morfologia cristalina lamelar. Em consequência disso, podem utilizar diferentes espécies aniônicas em sua estrutura, como já mencionado. Assim, se as lamelas do HDL forem incorporadas com orientação preferencial dentro do polímero, as propriedades resultantes serão anisotrópicas. A habilidade de trocar as espécies aniônicas localizadas entre as lamelas é outra característica deste material que vem somar as vantagens já colocadas. O baixo custo de produção e a possibilidade de escolha de vários metais e de variação da densidade de carga das lamelas e conseqüentemente, dos teores de espécies intercaladas são outras das características do argilomineral [40, 45].

Devido à propriedade de troca das espécies interlamelares, um grande número de HDL, contendo uma variedade de cátions metálicos, têm sido sintetizados e estudados. Os cátions divalentes mais comuns são os de Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ca [46, 47], e os cátions trivalentes são os de Al, Cr,

Mn, Fe, Co e Ni [48]. Conforme a combinação desses cátions na síntese obtém-se resultados variados que dependem da composição e do método de síntese utilizados.

3.3.1.2 Aplicação dos HDL em materiais compósitos

As características que tornam os HDL um material promissor para sua aplicação na obtenção de materiais compósitos são sua estrutura cristalina lamelar e sua habilidade de trocar as espécies aniônicas contidas entre as lamelas. Devido às cargas negativas dos íons derivados de ácidos orgânicos e surfactantes, estes podem ser intercalados em seu domínio interlamelar como uma espécie de funcionalização do material. Com isso, são obtidas características que auxiliam na adesão do HDL à matriz polimérica ou ainda que modificam o HDL para que, com um tratamento adequado, as lamelas que formam cada monocristal de HDL sejam separadas parcialmente (delaminação) ou totalmente (esfoliação).

Entre as principais aplicações destes materiais (HDL), pode-se citar: uso como catalisadores e como suporte para catalisadores, uso como adsorventes e trocadores iônicos, aplicações farmacêuticas, aditivação de polímeros, entre outras. Tais aplicações dependerão da sua composição, cristalinidade, estabilidade térmica e outras propriedades físico-químicas [40, 49].

Os HDL contendo Mg possuem propriedades de resistência a chamas e podem agregar esta característica aos compósitos em que estão presentes. A adição de HDL a polímeros como o cloreto de polivinila (PVC), polipropileno (PP) e acrilonitrila butadieno-estireno (ABS), álcool polivinílico (PVA), poliestireno (PS) traz benefícios como maior estabilidade térmica, maior resistência à chama, maior estabilidade frente à radiação ultravioleta e a propriedade de conferir mudanças de coloração nos polímeros à que são adicionados [50, 51].

3.4 Fibras

Entre outros tipos, os reforços para compósitos podem se apresentar na forma de fibras. Estas podem ser curtas ou longas, contínuas ou picadas, ou ainda apresentar-se na forma de partículas. O papel das fibras no compósito é de suportar o carregamento mecânico [52]. De todas as formas de materiais para reforço, as fibras apresentam as melhores propriedades de resistência à aplicação de tensão. Isso ocorre porque as fibras apresentam um pequeno número de defeitos que em sua forma mássica. Quanto mais finos os materiais, menor a tendência a apresentar defeitos que possam induzir falhas, assim, a resistência do material tende a se aproximar da resistência teórica, representada pela resistência coesiva das camadas adjacentes de átomos [53]. As fibras, de uma maneira geral, podem ser divididas em sintéticas e naturais. Nesta revisão bibliográfica serão exploradas apenas as sintéticas, com destaque para a fibra de vidro.

3.4.1 Fibras sintéticas

As fibras sintéticas são fibras produzidas a partir de derivados de petróleo. Exemplos de fibra sintética são as fibras de poliéster, poliamida, polipropileno, aramida e fibra de vidro [8]. Tais fibras foram criadas visando copiar ou melhorar as propriedades das fibras naturais. O leque de aplicações deste tipo de fibras aumentou com o passar do tempo. Hoje, pode-se encontrar fibras sintéticas ou materiais que as utilizam como reforço em praticamente todos os campos de produtos [54].

. Estruturalmente, as fibras não têm utilidade se não forem aglutinadas por uma matriz. O pequeno diâmetro e grande comprimento das fibras proporcionam um alto valor na relação área superficial/volume e, por conseqüência, a área interfacial fibra/matriz disponível para transferência por unidade de volume da fibra aumenta em função da relação comprimento/diâmetro [55]. Tais fatores, aliados ao baixo custo, alta resistência a tração e uma grande inércia química fazem com que as fibras sintéticas sejam largamente utilizadas como reforço de resinas poliméricas e dentre todas a mais utilizada é a fibra de vidro [1, 8, 56].

3.4.1.1 Fibra de vidro

Fibra de vidro é um material produzido pela aglomeração de filamentos de vidro finíssimos, normalmente compostas por SiO_2 , NaO e outros óxidos metálicos, ou seja sílica. Os feixes de sílica são extrudados a partir de um fundido para formar as fibras [57].

O vidro é popular como reforço com fibras por diversas razões, como: a facilidade de processamento, produzindo fibras de alta resistência; a ampla disponibilidade do material; sua inércia química e principalmente, seu baixo custo [1]. As fibras de vidro permitem ainda a produção de peças com grande variedade de formatos e tamanhos, tais como placas, cascos e hélices de barcos, fuselagens de aeronaves, caixas d'água, piscinas, recipientes de armazenamento, peças para diversos fins em inúmeros ramos de atividade, carrocerias de automóveis, na construção civil e em milhares de outras aplicações [10].

Em contrapartida, existem várias limitações deste tipo de material. As desvantagens dessa fibra incluem relativo baixo módulo de elasticidade (pouca rigidez), em relação a outras fibras sintéticas, auto-abrasividade e à baixa resistência à fadiga quando utilizada em compósitos.

Esta fibra sintética não possui um ponto de fusão definido, porém amolece em torno de 2000°C , quando começa a degradar. A 1713°C , a maioria das moléculas do material podem se mover livremente. Se o vidro é então resfriado rapidamente, elas serão incapazes de formar uma estrutura ordenada [58]. Apesar disto, a maioria dos compósitos reforçados com fibras de vidro têm suas aplicações limitadas a temperaturas de serviço abaixo de 200°C ; a temperaturas mais altas a maioria dos polímeros começa a escoar e se deteriorar [1].

3.5 Moldagem por transferência de resina (Resin Transfer Molding – RTM)

Moldagem por transferência de resina é uma técnica de moldagem de compósitos cada vez mais utilizada na fabricação de compósitos termofixos reforçados [59]. Grandes peças podem ser fabricadas por transferência de

resina e estruturas complexas podem ser obtidas por este método, o que o torna vantajoso em relação a outros métodos de processamento de compósitos. [60]. Tais características fazem com que esta técnica seja amplamente empregada para produzir componentes de alto desempenho estrutural, aplicados principalmente na indústria automotiva e aeroespacial. Na moldagem por transferência de resina a resina é injetada sob pressão em molde fechado contendo a pilha de reforço previamente colocada, ocorrendo a cura “in situ” da resina para formação da peça final [61]. A rápida impregnação da fibra pela resina polimérica, visando minimizar o teor de vazios e o molhamento não-uniforme da pré-forma fibrosa são fatores críticos do processo [62, 63].

Outro fator crítico na moldagem por RTM é a temperatura do molde. O aquecimento do aparato durante o processamento pode reduzir o tempo de processamento, visto que o aquecimento da resina leva a uma redução da sua viscosidade e, portanto, aumenta o fluxo da mesma. Porém, deve-se levar em conta que o aquecimento também inicia suas reações de cura, que pode ocorrer antes do completo preenchimento do molde [64]. O preenchimento completo da cavidade do molde, evitando vazios no material, é decisivo para o sucesso do processamento por transferência de resina. As propriedades reológicas e químicas da resina, a temperatura do molde, como já mencionado, a orientação do reforço fibroso e sua fração volumétrica, a pressão de injeção da resina e a interação superficial entre a fibra e a resina que formará a matriz são os fatores que regem a impregnação do reforço [61].

As propriedades cinéticas da resina que preenche o molde determinam o seu comportamento de cura e, portanto, as propriedades mecânicas do compósito produzido. A viscosidade da resina depende das suas propriedades e da temperatura do molde, afetando diretamente o fluxo. Uma boa compreensão dos fenômenos processo é essencial para projetar moldes, localizar e dimensionar aberturas de injeção, escolher pressões de injeção, selecionar a temperatura ideal para o preenchimento do molde, entre outros fatores [64]. A figura 4 mostra um esquema do processo de RTM.

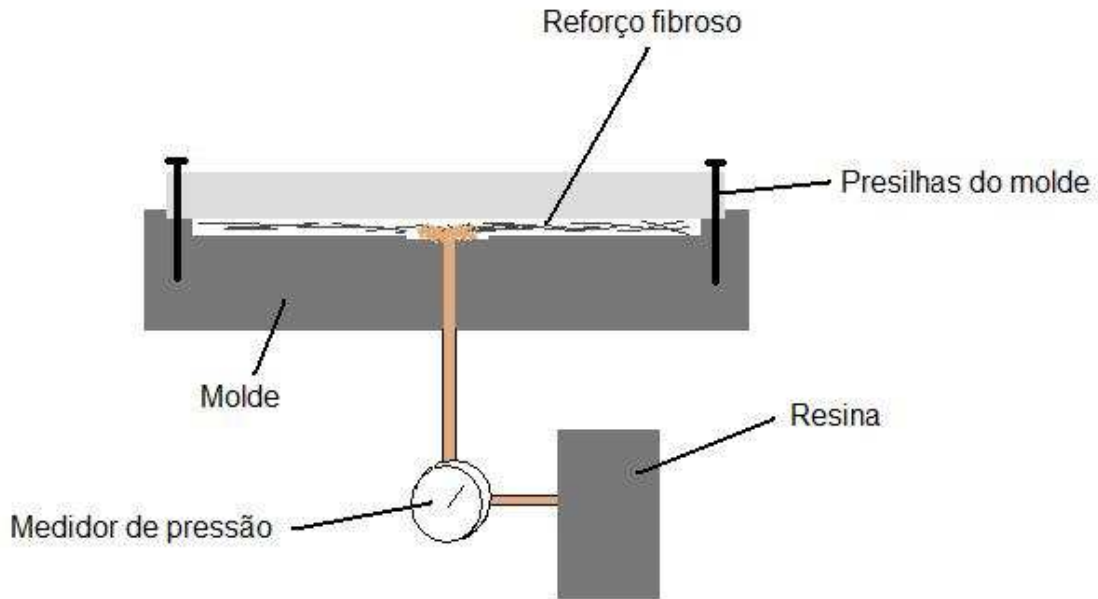


Figura 4 – Corte transversal do sistema de RTM

A permeabilidade constitui-se na resistência ao fluxo do fluido no reforço fibroso e varia de acordo com o tipo de reforço e sua distribuição [65, 66]. O fluxo de resina avança pelo reforço através dos macroporos e dos microporos, ou seja, dos espaços vazios no molde e dos espaços vazios dentro dos feixes [67].

Além do reforço fibroso, cargas podem ser adicionadas à resina, visando alterar as propriedades do produto ou simplesmente reduzir custos. A adição destes materiais visa alterar a viscosidade, o tempo de gel e a temperatura de cura da resina. Trabalhos utilizando CaCO_3 [68], nanoargila e nanotubos de carbono [69] em moldagens por RTM já foram realizados para avaliar a influência da adição das nanocargas no processo de moldagem e nas propriedades do compósito. Contudo, não há registro de trabalhos precedentes utilizando HDL em moldagens por transferência de resina.

3.6 Propriedades de compósitos poliméricos

3.6.1 Propriedades térmicas

Propriedades térmicas são as respostas de um material a

aplicação de calor. Compósitos poliméricos que contem nanocargas lamelares podem exibir boas propriedades diante de calor ou fogo. Maior estabilidade térmica e uma capacidade de diminuir a taxa de queima do material, ou seja, retardar o avanço da chama são algumas destas propriedades [70].

3.6.1.1 Propriedades anti-chama

A adição de nanocargas à composição de compósitos pode melhorar a sua resistência a propagação da chama. No caso dos hidróxidos, durante a queima, uma reação endotérmica o decompõe em vapor de água e óxidos metálicos. Tal fenômeno é o mecanismo base pelo qual o avanço da chama é retardado. O acúmulo de óxidos metálicos na superfície do compósito atua como barreira e forma um revestimento que atua como protetor térmico [22].

A utilização de hidróxidos duplos lamelares como aditivos anti-chama em polímeros não é muito comum, com exceção do PVC, sendo poucas as referências encontradas na literatura. Registros datados de 1978 relatam o uso de hidrotalcita, um HDL natural, em altas concentrações como retardante de chama em poliolefinas [20, 39, 71]. Usando baixas concentrações de MMT organicamente modificada como aditivos em resinas epóxi, conseguiu-se uma melhora na propriedade de retardância a chama em comparação com a resina pura. Melhoras semelhantes foram obtidas com o uso de aditivos à base de fósforo em diferentes concentrações em resina epóxi [72].

Zammarano e colaboradores [73] mostraram que epóxi aditivada com HDL modificados apresentaram taxa de queima inferior à epóxi aditivada com MMT modificada ou epóxi pura. Costa e colaboradores obtiveram resultados semelhantes aditivando PE, confirmando a propriedade de retardância a chama deste tipo de nanocarga [20].

A fibra de vidro, por sua vez, funciona como uma camada protetora contra a chama durante a queima nos compósitos em que é utilizada como reforço, pelo fato de não começar a degradar antes de 2000°C [58]. Se o volume de fibras for suficiente, uma barreira térmica pode se formar, diminuindo ou até mesmo impedindo a propagação da chama para a resina protegida pela camada de fibras [74, 75].

3.6.1.2 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica de um sólido pode ser avaliada pela perda de massa devido à volatilização dos materiais com o aumento da temperatura, a análise termogravimétrica (TGA). Estudos prévios do aumento da estabilidade térmica de polímeros pela adição de nanocargas relatam que a adição de silicatos lamelares foi capaz de elevar a temperatura de degradação do PMMA em 50°C. Foi proposto ainda, que a estabilidade térmica dos compósitos é devida não somente à estrutura das nanocargas contidas, mas a intercalação do PMMA entre as lamelas da nanocarga [21].

Compósitos de polietileno de baixa densidade com HDL de Mg-Al também tiveram suas propriedades estudadas. Em comparação com o polietileno puro foi obtido um aumento na estabilidade térmica dos materiais aditivados com apenas 2% em massa de HDL. A temperatura de degradação foi aumentada em 50°C. [39]. Outra pesquisa [76] mostrou que compósitos de resina epóxi aditivados com HDL dispersos em acetona em pequenas quantidades (até 5%) tiveram a temperatura de degradação aumentada em relação à resina epóxi, acima dessa porcentagem, contudo, a temperatura de degradação diminui.

Estudos das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com fibra de vidro mostraram que a presença de fibras de vidro tende a aumentar a estabilidade térmica destes materiais [77].

3.6.2 Propriedades mecânicas

Propriedades mecânicas de resinas poliméricas como resistência a tração, flexão e ao impacto são severamente modificadas pela adição de nanocargas cerâmicas e pelo reforço com fibras de vidro, o que pode trazer inúmeros benefícios. O leque de aplicações da resina epóxi, por exemplo, pode ser grandemente ampliado pela melhora nas propriedades devido ao uso de reforços fibrosos e nanocargas.

A adição de nanoargilas a resinas epóxi em percentuais de 0 a 8%

diminuiu drasticamente a ductilidade do material, como comprovado por testes de tração em estudos anteriores [78]. Os melhores resultados foram obtidos em percentuais de 4 a 6% de nanocarga. Em percentuais superiores, o aumento da viscosidade da mistura epóxi/nanocarga dificulta a dispersão do reforço na matriz, diminuindo a resistência a tração.

Além de propriedades de tração, propriedades de flexão e impacto de compósitos epóxi/HDL intercalados com dodecil sulfato foram estudadas por Lv e colaboradores [79]. Os resultados obtidos mostram que a incorporação do reforço aumentou a resistência à tração e a resistência à flexão. Contudo, a resistência ao impacto foi prejudicada pela incorporação da carga.

O uso de fibra de vidro em compósitos de matriz polimérica (polipropileno) acarreta no aumento de propriedades mecânicas como resistência à tensão e resistência ao impacto em relação à resina pura. Por outro lado, a capacidade de alongação é drasticamente reduzida [80, 81]. As propriedades dependem também do teor de fibras no material, o aumento do teor de fibras aumenta a tensão máxima do material, devido ao aumento da contribuição da resistência mecânica da fibra na propriedade do material [82]. Entretanto, deve-se observar que tal relação linear (aumento da tensão máxima com o aumento do volume de fibras) acaba quando certo volume é atingido, diminuindo a partir daí a resistência a tensão [83, 84].

A presença de fibra de vidro aumenta a energia absorvida no impacto. Este aumento é atribuído ao tipo de comportamento das fibras e da interface fibra/matriz durante o crescimento da fratura. Basicamente são citados dois tipos de comportamentos: i) quebra, quando o processo de fratura do material provoca fratura na seção transversal da fibra e ii) remoção (pull-out), quando o processo de fratura arranca a fibra da matriz, restando o espaço vazio antes ocupado pela fibra [85]. Estes processos contribuem para a absorção de energia de impacto do compósito.

Naidu e John [86] relataram aumento nas propriedades de módulo e resistência a flexão de polímeros com a incorporação de fibra de vidro, porém, com baixas frações volumétricas de fibra os valores de flexão se mostraram menores que os da matriz.

3.7 Técnicas analíticas e ensaios utilizados

3.7.1 Caracterização composicional

3.7.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia em infravermelho baseia-se na exposição do analito a uma radiação eletromagnética de comprimento de onda na região do infravermelho, mensurando a absorção desta radiação pela molécula em análise. Esta absorção resulta de modificações na energia vibracional da molécula em um determinado momento dipolar, o que permite identificar o tipo de ligação presente.

A transformada de Fourier é uma função matemática que converte o domínio do tempo para o domínio da frequência [87]. A intensidade detectada, $w(x)$, como uma função da movimentação do espelho, $I(x)$, pode ser convertida em $G(k)$, ou seja, intensidade do espectro em função da frequência, pela aplicação da transformada de Fourier. Tal operação matemática permite a conversão de um interferograma simples para um espectro onde se podem visualizar as alterações de absorção da radiação em um espectro variável de luz no infravermelho [88].

O aparelho de detecção consiste em um emissor de laser e uma fonte de luz no infravermelho que produzem a energia eletromagnética na zona do infravermelho, o interferômetro que separa os raios por faixa de comprimento de onda, um jogo de espelhos que conduz a luz para a amostra, e por fim um detector e um mecanismo computadorizado de registro e tratamento dos sinais.

3.7.1.2 Difratomia de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X baseia-se na propriedade intrínseca de cada cristal em desviar, em um ângulo específico, a direção dos raios-X emitidos sobre ele. O ângulo de desvio da radiação é único para cada forma do cristal, permitindo assim caracterizá-lo. A denotação matemática deste desvio é descrita pela Lei de Bragg (1).

$$\lambda = 2.d.\text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Onde λ refere-se ao comprimento de onda do feixe de raios-X, θ o seu ângulo de difração e d a distância entre os planos do cristal.

Quanto ao funcionamento, um raio-X monocromático atinge a amostra, que está circundada pelo detector. Esta amostra irá refletir o raio-X incidentes. O raio refratado será registrado através da gravação pelo detector móvel (difratômetro). O sinal é localizado no filme pelo ângulo de Bragg, que é representado graficamente [89].

3.7.2 Caracterização de propriedades térmicas

3.7.2.1 Ensaio de Flamabilidade

Entre os métodos utilizados para medir os parâmetros de flamabilidade, as normas UL 94 (Underwriters Laboratories Inc.) são as mais utilizadas e aceitas internacionalmente para a determinação destes parâmetros, podendo ser vistas estampadas em inúmeros utilitários do dia a dia. São dois os ensaios de queima determinados a partir das normas UL-94 para aferir acerca da flamabilidade de um material: vertical (UL 94 – V) e horizontal (UL 94 – HB) [90].

Os corpos de prova devem para os ensaios UL 94 devem ter 125 ± 5 mm de largura na mínima e máxima espessura. A máxima espessura não deve exceder 13 mm. Corpos de prova em espessuras intermediárias também podem ser usados devendo ser testados se os resultados obtidos na máxima e mínima espessura apresentar resultados inconsistentes. Espessuras intermediárias não devem exceder incrementos de 3.2 mm. Os cantos devem ser suaves e os raios dos cantos não devem exceder 1.3 mm.

A queima vertical procura estabelecer o tempo de permanência de chama e representam o tempo em que a degradação do material, pela temperatura da chama, libera compostos combustíveis. Esta queima possui os mais rigorosos requisitos obrigando matérias-primas e componentes que não possuam características anti-chama ou alta flamabilidade sejam correta e

adequadamente aditivados. Pela norma UL 94 - V, a amostra deve ser disposta verticalmente e a chama aplicada em uma ou duas etapas de 10 s. O teste deve ser realizado dentro de uma câmara fechada (capela de laboratório) e com um sistema de exaustão. Quanto menor o tempo de permanência da chama, maior é o caráter auto-extinguível do material. Na Figura 5 pode ser visto o esquema de montagem do ensaio UL 94 – V (que é similar à norma ASTM D3801-06).

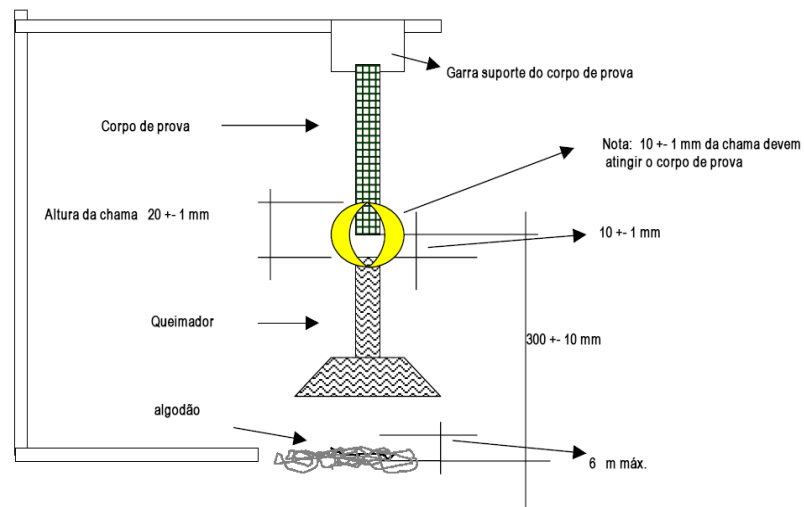


Figura 5 – Representação esquemática do ensaio de queima vertical

O ensaio de queima horizontal representa a velocidade de propagação da chama (cm/s), portanto, está relacionado diretamente à reatividade do material, e, assim, à sua taxa de decomposição e conseqüente liberação de compostos combustíveis. A Figura 6 mostra um esquema da montagem do ensaio UL 94 - HB (similar à norma ASTM D635-06).

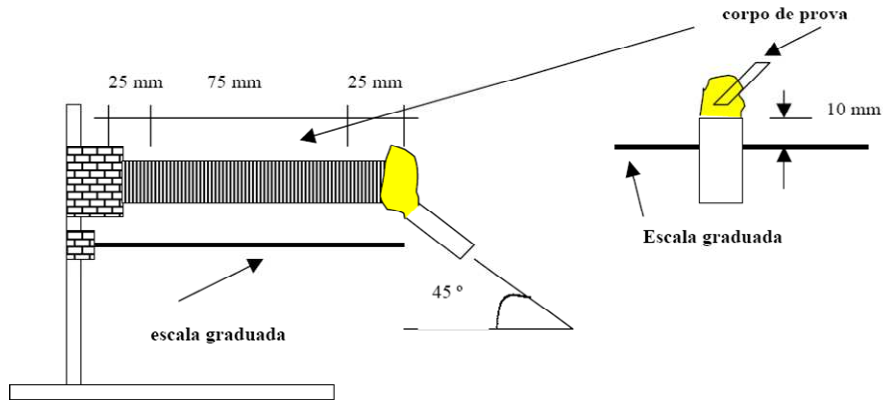


Figura 61 – Montagem do ensaio de queima horizontal

3.7.2.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma taxa de velocidade seleccionada ou ser mantida à temperatura constante. As taxas de aquecimento mais comuns para amostras poliméricas vão de 5 a 10°C/min. Os resultados das análises de TGA são expressos por um gráfico contendo na abscissa registros de temperatura (ou tempo) e na ordenada o percentual de massa perdido ou ganho (curva TG). O aquecimento produz uma perda de massa, que é detectada por um sensor e registrada na curva [91].

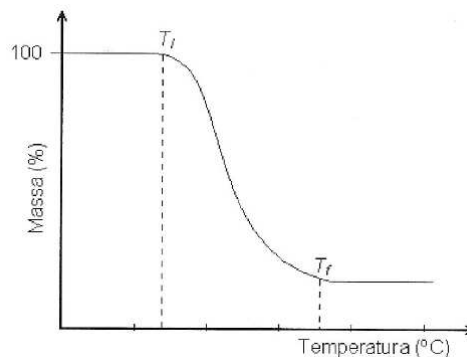


Figura 7 - Exemplo de curva de decomposição térmica de um material

Um exemplo de curva de decomposição térmica pode ser visto na figura 7. Duas temperaturas são mostradas: a inicial (T_i) e a final (T_f). A T_i indica a menor temperatura em que começa ocorrer variação de massa e T_f indica a maior temperatura em que o processo de variação de massa foi concluído. Alguns softwares podem nos fornecer a derivada da curva de TGA, que é a DTG (termogravimetria derivativa), muito útil nos casos onde nos registros da TGA ocorre sobreposição, decorrentes do tipo de amostra ou de condições experimentais (Figura 8) [92].

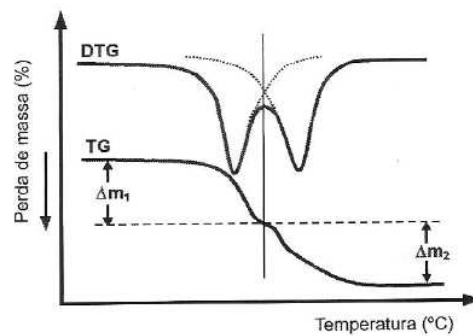


Figura 8 - Exemplos de curvas TG e DTG

3.7.3 Ensaio de Impacto Izod

Na Figura 9 está representada esquematicamente uma máquina de impacto pendular.

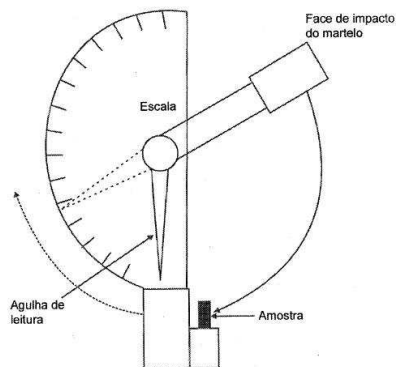


Figura 9 – Representação de uma máquina de impacto pendular

O ensaio de impacto é realizado utilizando corpos-de-prova com entalhe (corte padronizado no corpo-de-prova) e é medida a energia necessária para fazer com que este corte (entalhe) se propague através do corpo-de-prova até a sua ruptura. Este tipo de procedimento tem como objetivo simular o processo de ruptura sob impacto de um material que apresente um defeito estrutural ou gerado no processo de fabricação do mesmo.

Um pêndulo de energia determinada é liberado de uma altura prefixada de forma a atingir o corpo de prova perpendicularmente. A resistência do corpo de prova ao impacto (causado pelo pêndulo) é medida em função da espessura do corpo de prova e do trabalho realizado pelo pêndulo.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais utilizados

Para este trabalho foram utilizados HDL de Mg-Al na proporção 3:1, previamente obtidos através do método da co-precipitação e intercalados com o íon glicinato (HDLgly). Para promover a dispersão dos compostos intercalados foi utilizada dimetilformamida (DMF) (Nuclear), que de acordo com estudos anteriores demonstrou maior eficiência em relação acetona (Vetec) e clorofórmio (Vetec) [7].

Os compósitos foram produzidos com a resina epóxi (Araldite LY 1316) à base de DGEBA e o endurecedor Aradur HY 1208 à base de poliamina alifática modificada, ambos da Huntsman. Foram utilizados os desaerantes A 500 e A 560 cedidos pela BYK-Chemie GmbH para minimizar a formação das bolhas de ar que podem ser formadas no interior dos compósitos.

Foi utilizado como reforço para os compósitos reforçados com fibra de vidro mantas de fios picados com fibra de vidro de gramatura de 300 g/m² (Owens Corning).

4.2 Preparação dos compósitos epóxi/HDL

4.2.1 Epóxi Puro

Os corpos de prova de epóxi puro foram obtidos pela mistura dos monômeros Araldite LY 1316 com o agente de cura Aradur HY 1208 na proporção de 10:1. A mistura foi submetida à agitação mecânica e banho de ultrassom durante 3 minutos e em seguida, vazada (*casting*) em moldes de silicone. Foi deixado curar à temperatura ambiente durante 24 h e após a cura, os corpos de prova foram pós-curados a temperatura de 70 °C durante 1 h.

4.2.2 Epóxi e HDL disperso em DMF

A preparação dos compósitos epóxi/HDL dispersos em DMF seguiu as seguintes etapas: i) HDL em concentração de 1 e 2% foram dispersos em

dimetilformamida com o auxílio de ultrassom por 20 minutos; ii) uma quantidade determinada de epóxi foi adicionada à suspensão de HDL + solvente ou apenas ao solvente, no compósito sem HDL, sendo então sonificada por mais 20 minutos; iii) O solvente foi removido com a utilização de rotavapor por vácuo na temperatura de 90 °C (apesar de ser inferior a temperatura de ebulição do DMF, o solvente pode ser evaporado pois o procedimento PE realizado no vácuo). iv) O agente de cura foi adicionado e misturado por agitação mecânica e banho de ultrassom durante 5 min. v) A mistura resultante foi vazada em moldes de silicone, curada a temperatura ambiente por 24 h e pós-curada a 70 °C em estufa por 2 h. Abaixo é mostrada a composição dos corpos de prova produzidos (Tabela 1) e uma foto dos mesmos nos moldes de silicone (Figura 10).

Tabela 1 – Composição dos corpos de prova confeccionados

Identificação da amostra	HDL (%)	Solvente
R	0	-
R-s	0	DMF
R-H1s	1	DMF
R-H2s	2	DMF



Figura 10 – Corpos de prova após e moldes de silicone

4.3 Processo de preparação e moldagem dos compósitos com fibras

O procedimento para preparação da resina e da mistura resina/HDL foi realizado conforme o método empregado na confecção dos compósitos por sem fibra. A manta utilizada na confecção dos compósitos tri-componente é constituída de fibras cortadas, aglutinadas umas às outras através de ligante de baixa solubilidade. As fibras foram cortadas no formato do molde do aparato de RTM, nas dimensões de 300 mm x 300 mm, quatro camadas por moldagem. As mantas foram pesadas separadamente em balança analítica, buscando um peso semelhante para cada uma das quatro. Por fim, as quatro mantas foram sobrepostas no molde de RTM, observando para que não permanecessem retalhos de fibra para fora do aparato.

Foram produzidas placas de resina epóxi pura e placas contendo 0, 1 e 2% de HDL. Os compósitos foram moldados em um sistema de moldagem por transferência de resina (Figura 11), o qual é composto pelos seguintes dispositivos: sistema de injeção de fluidos com vaso de pressão, compressor; molde inferior em aço inox de dimensões (300 x 300 x 2 mm), portas de entrada de resina e saída para ventilação e descarte, e molde superior de vidro reforçado e com uma moldura metálica. Equipamentos auxiliares incluem um controlador de pressão de injeção, transdutores de pressão, termopares, sistema de aquisição de dados e cronômetro.

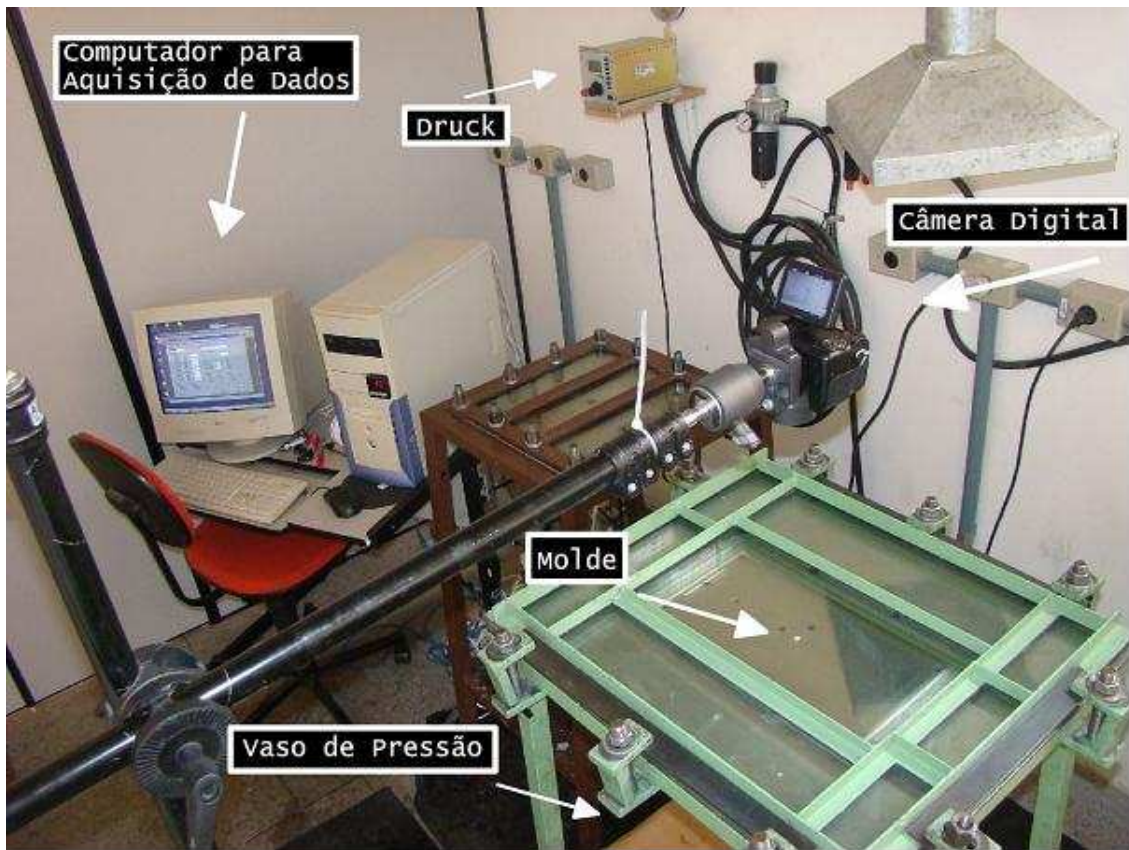


Figura 11 – Sistema de moldagem por transferência de resina

A moldagem das placas por RTM foi realizada à pressão pré ajustada de 0,6 a 0,7 bar com frações volumétricas de fibra (V_f) variando entre 25 e 30%. A composição das placas está apresentada na Tabela 2. As Figuras 12 e 13 mostram fotos de uma placa sendo moldada e as placas após a moldagem, respectivamente.

Tabela 2 – Composição das placas moldadas por RTM

Identificação da amostra	HDL (%)	Solvente
F-R	0	-
F-R-s	0	DMF
F-R-H1s	1	DMF
F-R-H2s	2	DMF

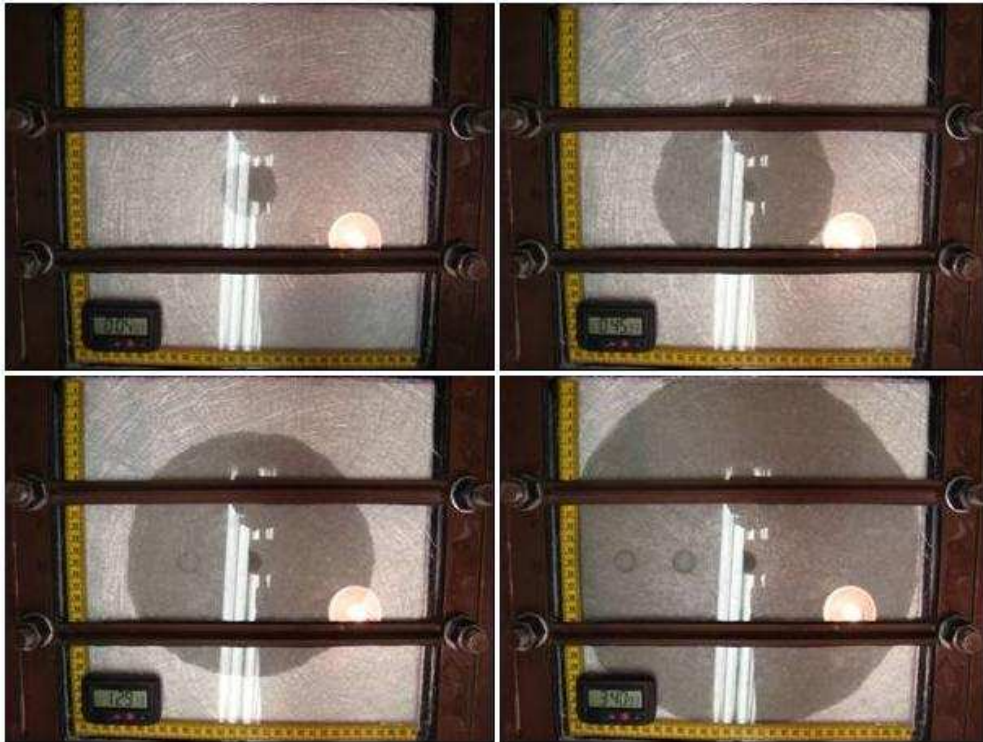


Figura 12 – Sequência de fotos do processo de moldagem por RTM

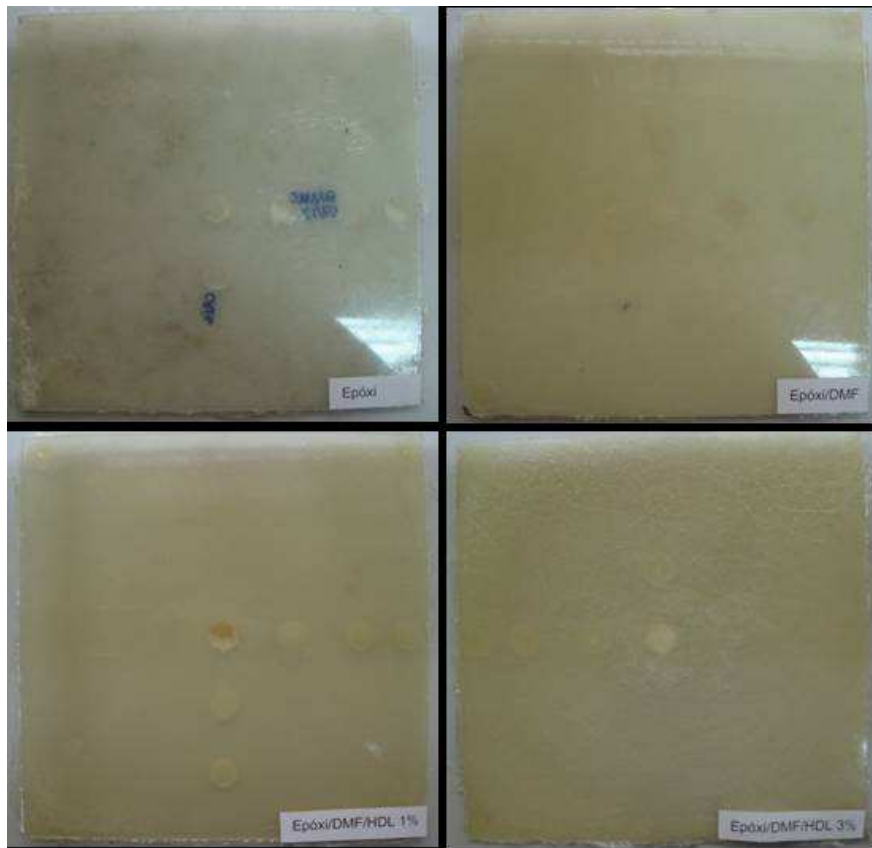


Figura 13 – Placas moldadas por RTM

4.3.1 Preparo dos corpos de prova a partir dos compósitos moldados

Os corpos de prova dos compósitos moldados por RTM foram cortados com serra circular para os ensaios de impacto e chama nas dimensões especificadas nas normas D 256-06a e UL 94 (V e H) respectivamente. Após o corte os corpos de prova foram lixados em lixa abrasiva buscando retirar rebarbas e excessos dimensionais que prejudicassem os ensaios.

4.4 Caracterização dos Compósitos

4.4.1 Testes de inflamabilidade

As características de inflamabilidade foram investigadas através de ensaios de queima horizontal (taxa de queima) e queima vertical (grau de inflamabilidade) conforme as normas UL 94 V e UL 94 HB, respectivamente, ambas descritas no capítulo 3.

4.4.2 Caracterização mecânica

Os compósitos produzidos foram caracterizados por ensaios mecânicos de impacto Izod, de acordo com a norma D 256-06a. Os corpos de prova foram ensaiados na máquina IMPACTOR II CEAST empregando um pêndulo de 1J para as amostras não reforçadas com fibra de vidro e de 10J para as reforçadas com fibra.

4.4.3 DRX, FTIR e TGA

O HDL utilizado foi caracterizado quanto a sua estrutura cristalina por difratometria de raios-X (DRX). O difratograma do HDL foi obtido de amostra na forma de pó depositada em um porta amostra, utilizando-se um difratômetro Shimadzu, XRD-6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (40 kV e 30 mA) e velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$.

O cálculo do espaçamento basal, d é feito através do valor do ângulo de difração 2θ utilizando a equação da lei de Bragg dada pela Equação (2):

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

onde λ representa o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente na amostra.

Utilizando um difratômetro Shimadzu, XRD-6000, nas mesmas condições de análise anteriores, os compósitos com percentual em massa de 1 e 2% de HDL também foram submetidos a este processo na forma de corpos de prova retangulares de superfície lisa para avaliar a esfoliação dos HDL na matriz.

Análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Spectrum 1000 da Perkin Elmer. As amostras foram analisadas na forma de pastilha com KBr e os espectros obtidos com resolução de 4 cm^{-1} com acumulação de 32 varreduras.

As medidas de TGA foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TG) da TA 2050 Instrument, com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e aquecimento de 25 a 975°C .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização/Composição dos materiais

5.1.1 Difratometria de raios-x (DRX)

A difratometria de raios-X permite avaliar a dispersão dos HDL na resina epóxi e, desta forma, reconhecer uma possível estrutura intercalada ou esfoliada. O difratograma da Figura 14 nos mostra uma estrutura organizada para o HDL, evidenciando a cristalinidade do material.

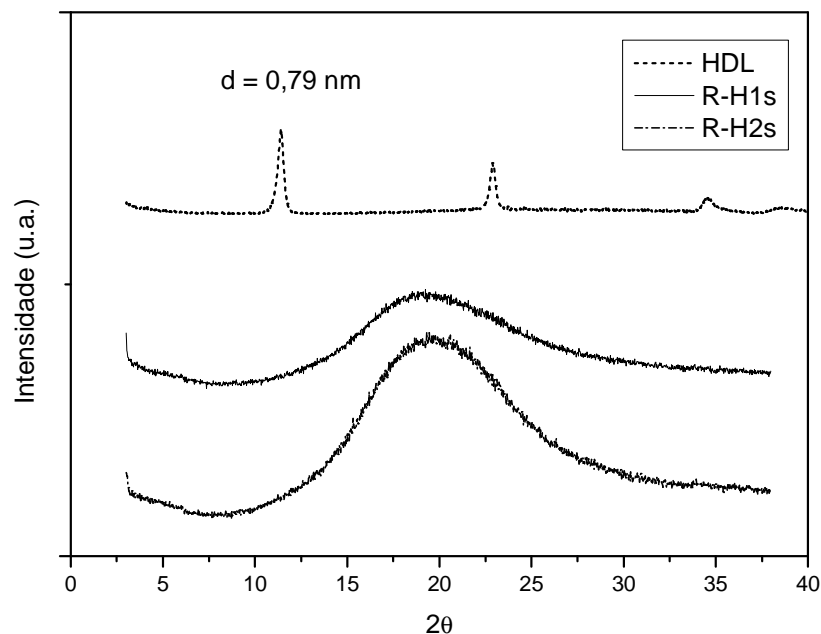


Figura 14 - Difratogramas de raios-X (DRX) mostrando os padrões de difração do HDL e dos compósitos com 1 e 2% de HDL (sem fibra)

Para estruturas lamelares, os picos de difração permitem o cálculo da distância basal (distância entre a “base” de duas lamelas), através da Lei de Bragg. O primeiro pico de difração ($2\theta = 11,21^\circ$), corresponde a um espaçamento basal de 0,79 nm.

A Figura 14 também mostra os difratogramas de raios-X de compósitos de matriz epóxi contendo 1 e 2% em massa de HDL, sem fibra de vidro, utilizando DMF como agente dispersante. Não são observados picos de

difração no difratograma, o que indica que as moléculas de DMF conseguiram ampliar o espaçamento interlamelar e, assim permitem que as moléculas de epóxi possam difundir entre as lamelas dos HDL. A ausência de picos de difração evidencia uma boa dispersão dos HDL na matriz polimérica e também pode sugerir esfoliação total, ou seja, a perda do registro estrutural do empilhamento de lamelas, embora tal afirmação só possa ser feita definitivamente se realizada uma microscopia eletrônica de transmissão para comprovar o fenômeno. Outro padrão característico visto nos difratogramas se refere ao pico alargado centrado em 19° , atribuído à conformação amorfa da matriz epóxi.

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar as espécies moleculares dos materiais. Aliada a DRX, esta técnica permite uma boa caracterização dos materiais presentes no compósito. A Figura 15 mostra o espectro de FTIR do HDL utilizado. Percebe-se nitidamente uma banda intensa e alargada entre $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ que corresponde aos estiramentos das ligações O-H presentes nas lamelas. Os picos em 450 e 650 cm^{-1} são atribuídos às bandas Al-O e Mg-O. São observadas bandas que indicam a ligação do íon carboxilato (R-COO^-) com os cátions da lamela através de átomos de oxigênio em 1600 e 1400 cm^{-1} [44].

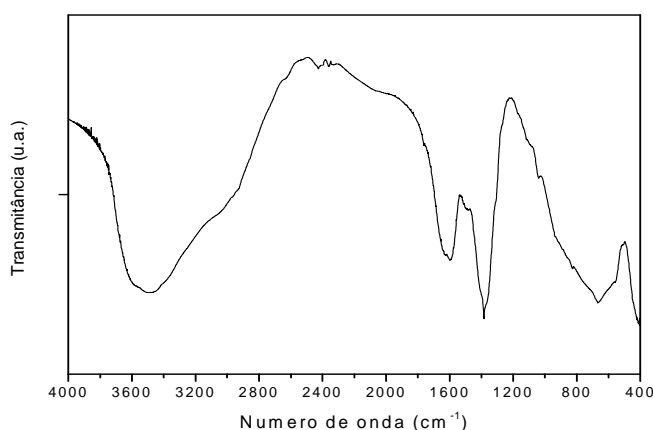


Figura 15 - FTIR do HDL

É possível identificar as espécies moleculares referentes à resina epóxi curada nas Figura 16 e 17. Em ambas, não foi possível observar qualquer banda que pudesse ser atribuída ao solvente utilizado. Logo, não foi possível identificar por este método a presença de resíduos do solvente utilizados durante o preparo do compósito. A Tabela 3 mostra as bandas de absorção características da resina epóxi pura. Nas figuras 16 e 17 percebe-se claramente algumas dessas bandas, como estiramentos de ligações C-H, C-C, C-O e O-H.

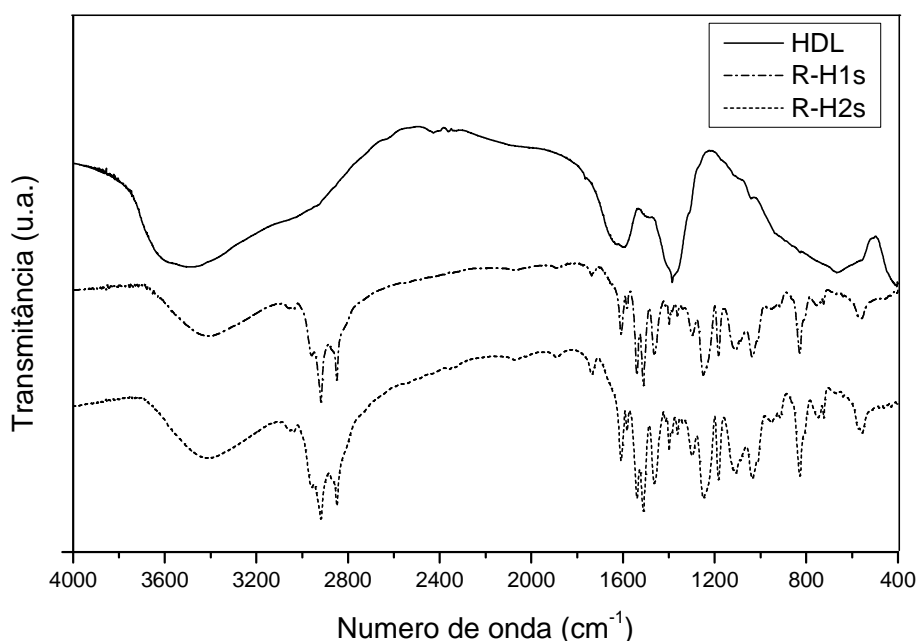


Figura 16 - FTIR dos compósitos HDL/epóxi

Na Figura 17 não é possível perceber grandes mudanças em relação aos FTIR dos compósitos sem fibra de vidro. Tal fato justifica-se, pois grande parte das bandas atribuídas às fibras de vidro são mascaradas pelas bandas da resina epóxi. Contudo, em 1260 cm⁻¹ um aumento na intensidade da banda é observado devido aos estiramentos referentes às ligações Si-CH₃ da interface fibra de vidro-epóxi.

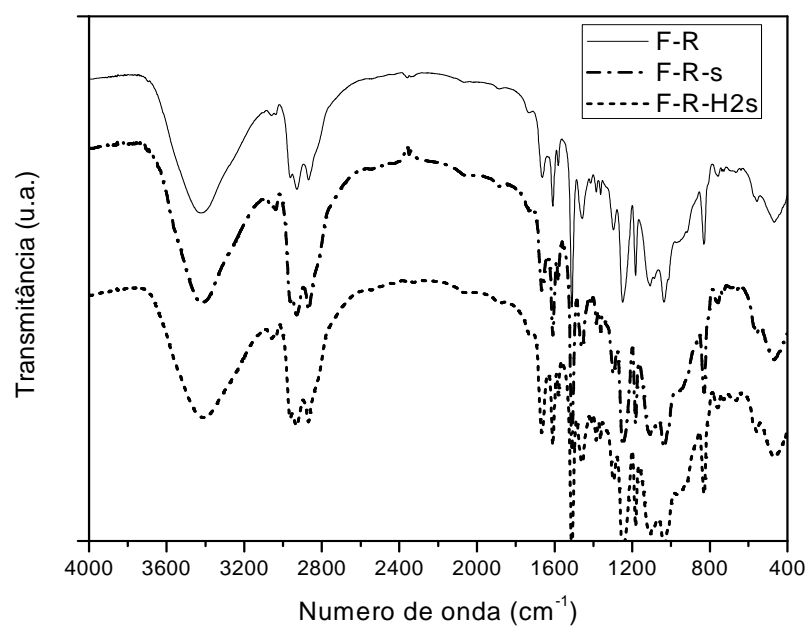


Figura 17 - FTIR dos compósitos tri-componente

Tabela 3 - Bandas de absorção características da resina epóxi pura [93]

Banda (cm⁻¹)	Atribuição
3507	Estiramento das ligações O–H
3056	Estiramento das ligações C–H de aromáticos
2968, 2928 e 2873	Estiramento das ligações C–H de alifáticos
1608, 1582 e 1510	Estiramento das ligações C=C de anéis aromáticos
1456	Dobramento assimétrico do grupo CH ₃
1362	Dobramento simétrico do grupo CH ₃
1297	Estiramento em fase das ligações C–C, C–O e C–O de anéis epoxídicos
1247 e 1185	Dobramento assimétrico da ligação Ar–O–R
1035	Dobramento simétrico da ligação Ar–O–R
915	Ligações C–C contraem enquanto ambas as ligações C–O estiram, em anéis epoxídicos
862	Ligações C–C não mudam o comprimento enquanto uma ligação C–O estira e a outra contrai, em anéis epoxídicos
831	Dobramento de anéis aromáticos fora do plano
768 e 748	Estiramento de anéis aromáticos monossubstituídos

5.2 Propriedades térmicas

5.2.1 Comportamento perante o fogo

Buscando aferir acerca da influência do HDL, do DMF e da fibra de vidro na resina epóxi, os corpos de prova produzidos por *casting* ou a partir do corte das placas moldadas por RTM foram submetidos a testes de inflamabilidade na horizontal e na vertical, UL 94 – HB e UL 94 – V, respectivamente. Foram testados corpos de prova compostos por: epóxi/DMF, epóxi/DMF/HDL 1 e 2% em massa, fibra de vidro/epóxi, fibra de vidro/epóxi/DMF, fibra de vidro/epóxi/DMF/HDL 1 e 2 % em massa. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 18 e na Tabela 4.

A Figura 20 mostra os corpos de prova submetidos ao ensaio de inflamabilidade na horizontal de acordo com a UL 94 – HB. Suas composições estão discriminadas na tabela 4. A Figura 19 apresenta os resultados de taxa de queima obtidos no mesmo ensaio.

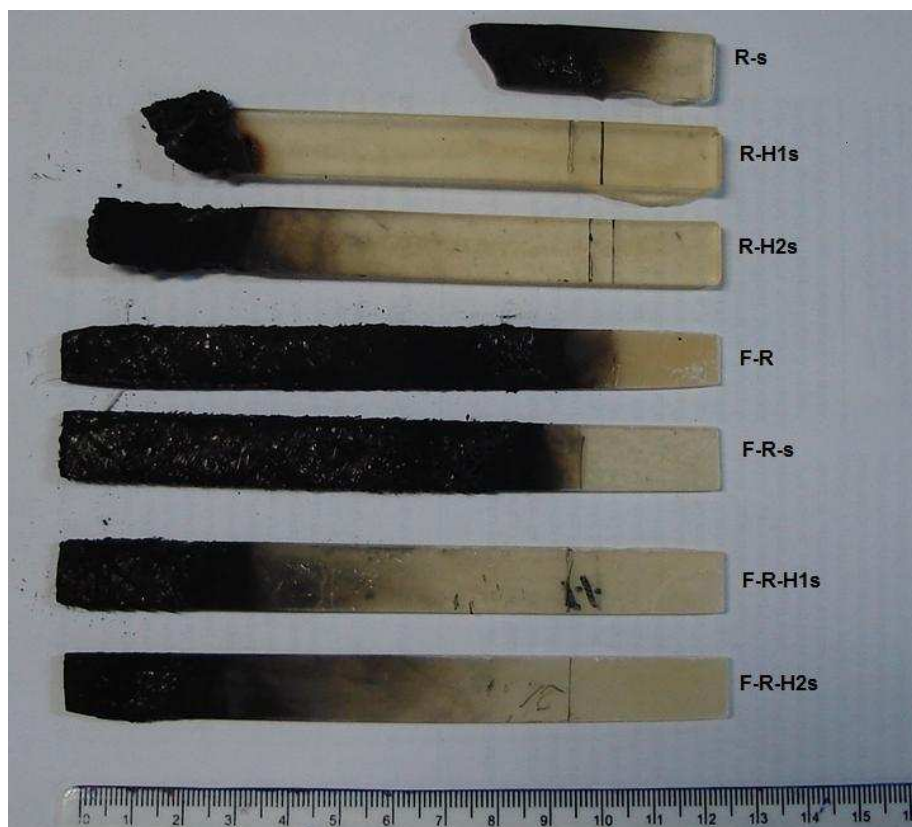


Figura 18 – Corpos de prova de queima horizontal (UL 94 – HB)

Tabela 4 – Composição dos corpos de prova de queima horizontal (UL 94 – HB)

Código	Resina	Fibra	Solvente	HDL (%)
R-s	Epóxi	-	DMF	-
R-H1s	Epóxi	-	DMF	1
R-H2s	Epóxi	-	DMF	2
F-R	Epóxi	Fibra de vidro	-	-
F-R-s	Epóxi	Fibra de vidro	DMF	-
F-R-H1s	Epóxi	Fibra de vidro	DMF	1
F-R-H2s	Epóxi	Fibra de vidro	DMF	2

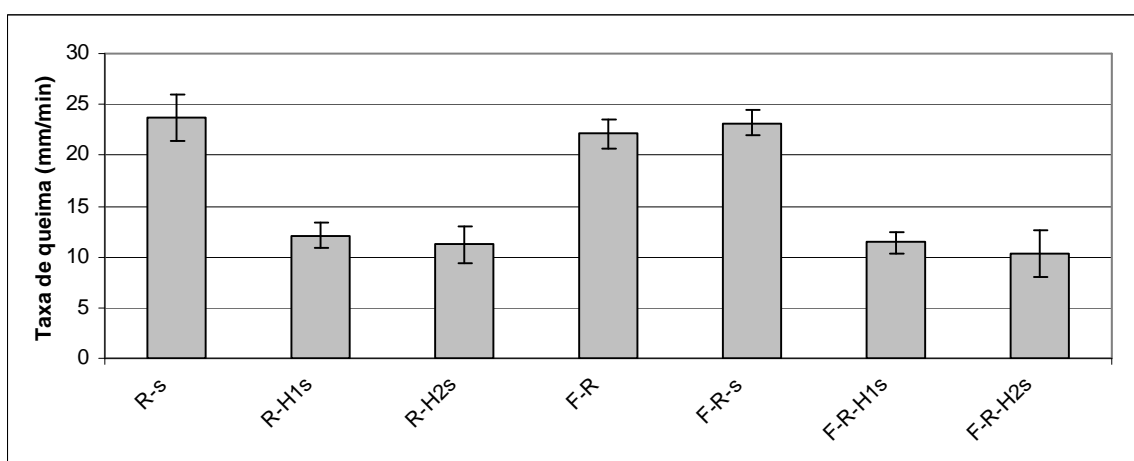


Figura 19 – Taxa de queima (retardância a chama) dos corpos de prova (UL 94 – HB)

Observando a Figura 19 percebe-se uma taxa de queima maior para os materiais que não contêm HDL na mistura, mostrando que a adição deste material altera significativamente a retardância a chama, diminuindo a taxa de queima em aproximadamente 50%, em média, tanto para os compósitos com fibra de vidro como os sem fibra. Isto ocorre porque o HDL, nestas condições, sofre decomposição através de reação endotérmica e age como dissipador de calor, diminuindo o calor total gerado durante a combustão [20]. Quando há uma boa dispersão do HDL na matriz polimérica, a queima desses materiais leva à formação de uma estrutura de óxidos metálicos (produzidos pela degradação térmica do HDL) que atuam como retardantes de chama. Pode-se

ressaltar que os HDL apresentam vantagem em relação à utilização de silicatos lamelares como retardantes de chama [17]. Isso acontece porque os silicatos lamelares permanecem quimicamente inativos durante a combustão dos compósitos feitos com esse tipo de carga, atuando simplesmente como uma barreira física entre a frente de chama e o material. Entre os compósitos com HDL, os melhores resultados foram para os contendo 2% em massa desse material, ou seja, a taxa de queima diminuiu com o aumento da concentração de HDL.

O papel do solvente (DMF) é importante na produção do compósito, pois atua como dispersante do HDL no meio, como foi observado nos difratogramas de raios-X. Assim, o HDL forma uma estrutura de óxidos metálicos, como descrito anteriormente.

Os compósitos com fibra de vidro apresentaram taxa de queima semelhante a seus análogos sem este reforço, porém, não foi observada a degradação completa do corpo de prova nos compósitos reforçados como aconteceu nos sem a fibra. A fibra de vidro, por possuir grande inércia química e por ser formada por feixes de sílica (que começam a degradar a aproximadamente 2000°C), praticamente permanece inalterada pela queima.

Todos os corpos de prova submetidos a ensaio de queima horizontal foram submetidos também ao ensaio de inflamabilidade vertical (UL 84 – V). O resultado deste ensaio está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Queima vertical (UL 94 – V)

Amostra	Tempo de queima (s)	Classificação
R-s	Queima total	Sem classificação
R-H1s	~26	V – 1
R-H2s	~23	V – 1
F-R	Queima total	Sem classificação
F-R-s	Queima total	Sem classificação
F-R-H1s	~26	V – 1
F-R-H2s	~23	V – 1

De acordo com a Tabela 5, as amostras onde não se adicionou HDL não puderam ser classificadas conforme a norma UL 94 – V, pois a queima não se extinguiu após a retirada da chama, consumindo as amostras até a ponta. Isso significa que estes materiais não possuem caráter auto-extinguível, pela norma utilizada. Observa-se que mesmo com a adição da fibra de vidro a queima foi total, pois a chama conseguiu propagar-se pela resina. Para os compósitos com HDL os resultados foram exatamente iguais para os análogos com e sem fibra de vidro, mostrando que a presença da fibra não interfere na extinção da chama. Os compósitos contendo 2% de HDL apresentaram extinção da chama ligeiramente mais rápida que os contendo 1% (Tabela 5), todavia, pela norma ambos possuem a mesma classificação, v-1. O ensaio demonstrou que os HDL utilizados podem ser empregados como aditivos para melhorar o comportamento das resinas epóxi perante o fogo.

5.2.2 Estabilidade térmica

Análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos produzidos. Foram submetidos à análise a resina epóxi utilizada, a resina tratada com DMF, o compósito resina/HDL com 1% de massa, o compósito resina/fibra, o compósito resina/fibra/solvente (sem HDL) e os compósitos tri-componente epóxi/fibra de vidro/HDL nas concentrações 1 e 2% em massa.

Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas as curvas de TGA e DTG da resina pura e da resina tratada com o solvente. A decomposição da maioria das epóxis ocorre através de reações de cisão de cadeia aleatória num intervalo de temperatura de cerca de 350 a 400 °C. É verificado claramente que na mistura resina epóxi/DMF a temperatura de degradação do material cai em relação à resina epóxi, de 374°C para 365°C (Figura 21). Entretanto, não é observada uma perda de massa significativa ao redor da temperatura de 100°C, esperada caso algum solvente remanescente tivesse escapado ao processo de evaporação.

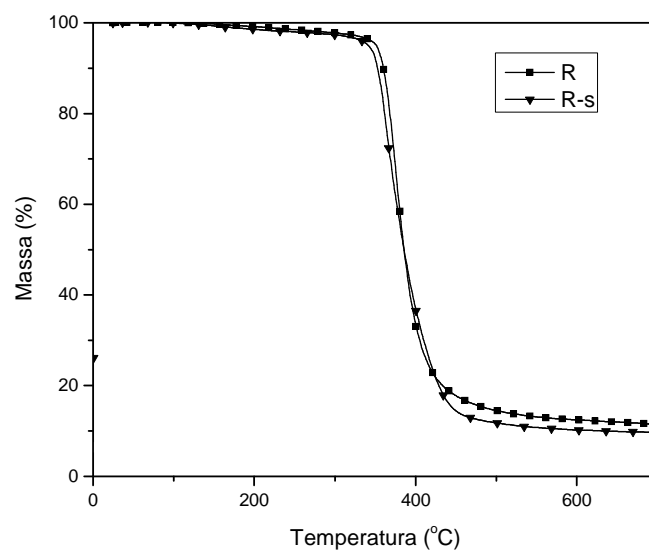


Figura 20 – Curvas de TGA da resina pura e da resina tratada com DMF

Na literatura não foram encontrados textos que explicassem o motivo da queda da temperatura de degradação do material devido à adição do solvente. A interação da resina com o solvente e outros tipos de solventes que minimizem este efeito são campos de pesquisa a serem explorados.

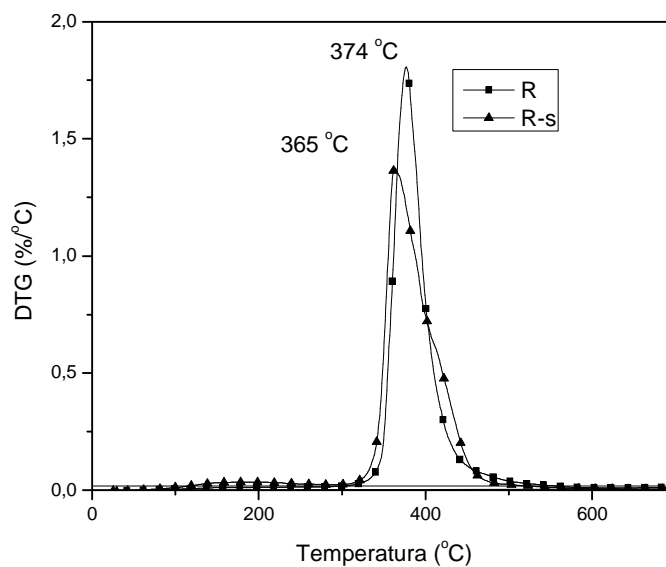


Figura 21 – Curvas de DTG da resina pura e da resina tratada com DMF

Na Figura 22 são apresentadas as curvas de TGA e DTG resultantes da análise termogravimétrica para o compósito composto por resina epóxi e 1% de HDL. Os HDL mostraram-se extremamente eficientes em aumentar a estabilidade térmica do compósito que formam com a resina epóxi. É observado um aumento de 374°C (Figura 21) para 406°C (Figura 22) na temperatura de degradação do compósito em relação à resina pura. Tal aumento na estabilidade térmica é devido a estrutura lamelar dos HDL, como já mencionado no capítulo 3, mas além disso, a boa dispersão da nanocarga na resina termorrígida.

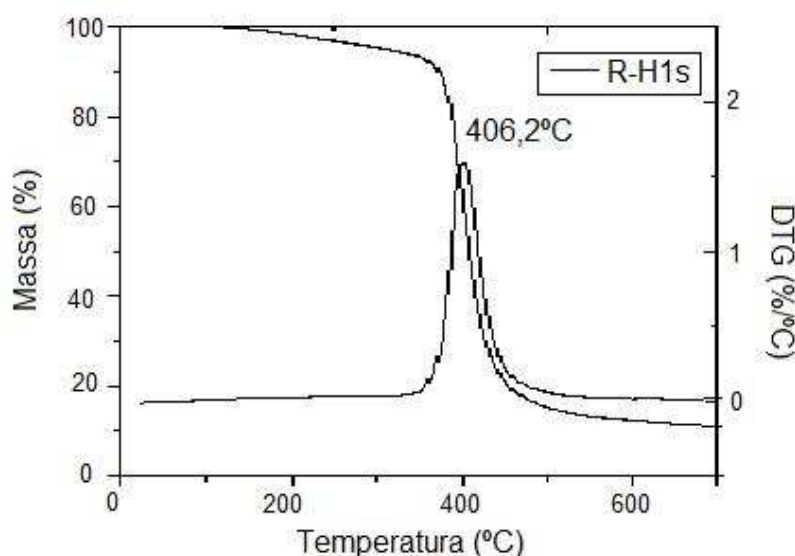


Figura 22 – Curvas de TGA e DTG do compósito R-H1s

Com relação a mudanças na estabilidade térmica devido a adição da fibra de vidro, pouca diferença foi observada, como pode ser visto nas curvas de TGA e DTG destes compósitos, nas Figuras 23 e 24, respectivamente. As temperaturas de degradação dos compósitos com fibra de vidro permaneceram muito semelhantes as dos análogos sem as fibras (Figura 24).

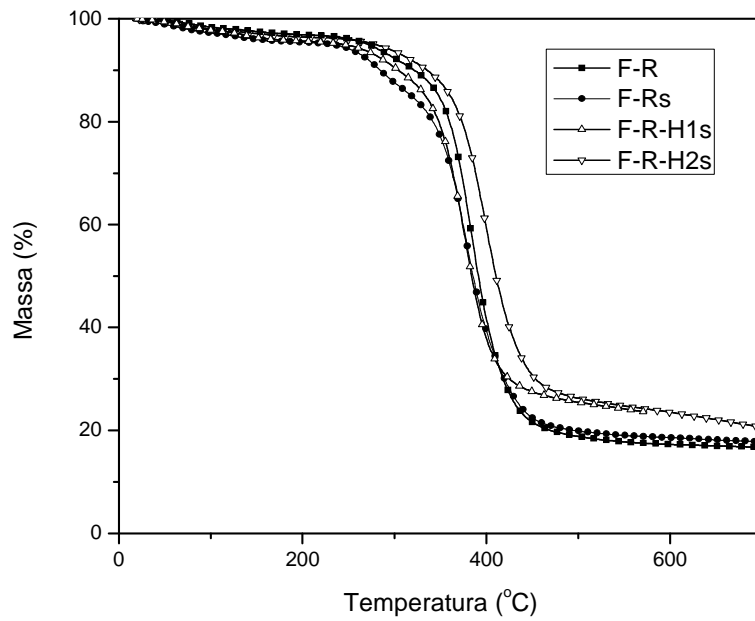


Figura 23 – Curvas de TGA dos compósitos F-R, F-Rs, F-R-H1s e F-R-H2s

Tais resultados (Figuras 23 e 24) mostram que a interação da resina com a fibra de vidro não influenciou na estabilidade térmica do compósito. Observa-se ainda, na Figura 23, um resíduo final devido às fibras de vidro (aproximadamente 20% em massa). Tal resíduo era esperado visto que a degradação deste tipo de fibras começa apenas acima de 2000°C.

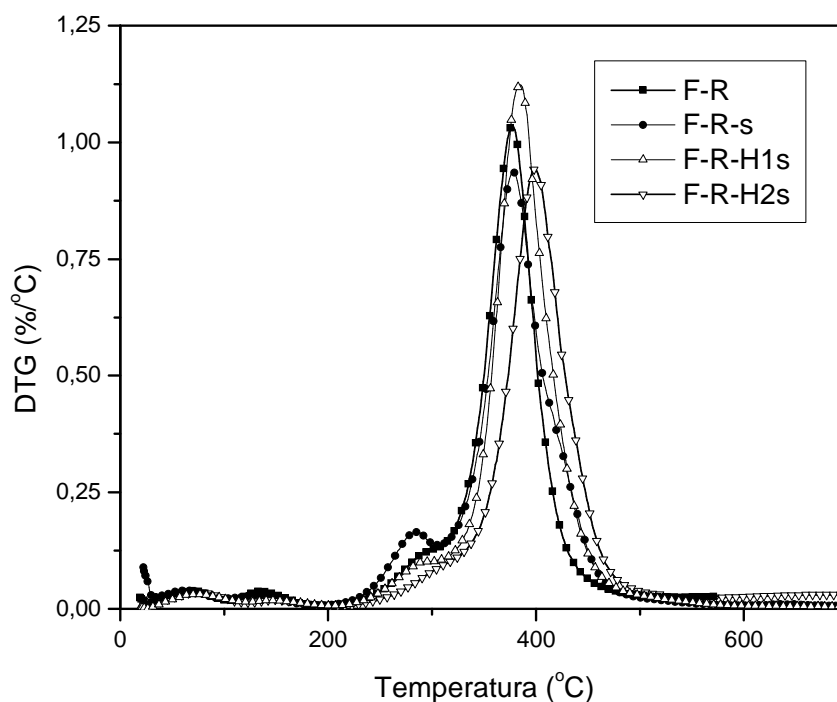


Figura 24 – Curvas de DTG dos compósitos F-R, F-Rs, F-R-H1s e F-R-H2s

5.3 Propriedades Mecânicas

5.3.1 Resistência ao impacto

A Figura 25 mostra os resultados dos ensaios de impacto Izod em resina epóxi pura (R) e resina com 0, 1 e 2% em massa de HDL e possível resquício de solvente (R-s, R-H1s e R-H2s respectivamente). Além disso, são mostrados os resultados para os corpos de prova compostos por fibra de vidro e epóxi (F-R) e fibra de vidro, epóxi e 0, 1 e 2% em massa de HDL com possível resquício de DMF (F-Rs, F-R-H1s e F-R-H2s, respectivamente).

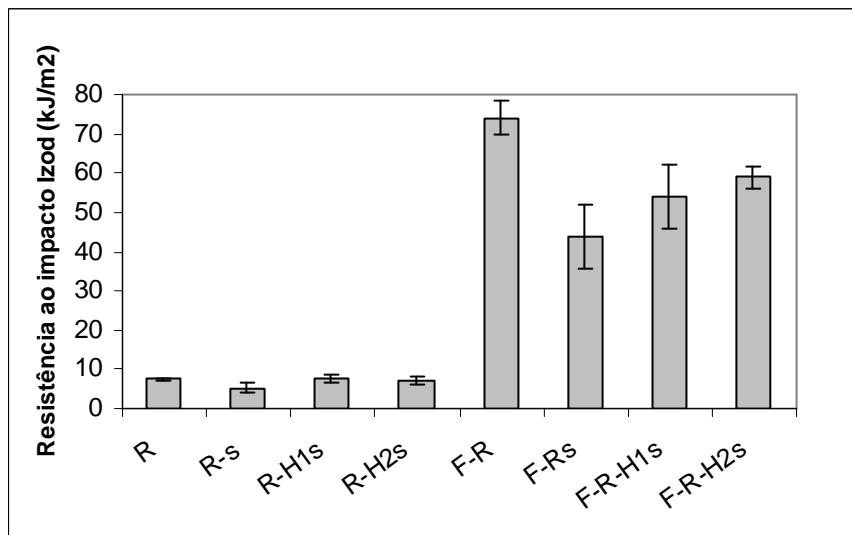


Figura 25 – Resultados dos ensaios de impacto Izod

A adição de DMF afetou negativamente as propriedades de impacto dos compósitos. Isto pode ser observado tanto nos compósitos com fibra como nos compósitos sem fibra de vidro. A adição do HDL recuperou parcialmente a perda na propriedade, mas não conseguiu superar o desempenho dos corpos de prova confeccionados somente de epóxi ou epóxi/Fibra de vidro. Por último, observou-se que a adição de fibra de vidro melhorou significativamente a resistência ao impacto do material. No caso da resina epóxi pura constatou-se um aumento médio de dez vezes na propriedade. Para os corpos de prova com HDL e DMF, esse aumento médio ficou na faixa de 7 a 8 vezes.

O acréscimo na resistência ao impacto com a adição da fibra de vidro ocorreu devido ao aumento da energia absorvida no impacto. Este aumento deve-se à barreira formada pelas fibras à propagação da trinca e da forte adesão da interface fibra/matriz, que demanda muita energia para ser rompida.

O acréscimo nos valores de resistência ao impacto pela adição de HDL, mesmo que baixo se comparado ao propiciado pela fibra, também se deve ao aumento na absorção da energia causada pelo impacto. O fenômeno de decréscimo na propriedade observado nos compósitos com dimetilformamida comparados com os materiais sem o solvente deve-se ao fato de o solvente causar uma perturbação no retículo da resina, colocando-se no interior da cadeia polimérica. O DMF age como uma impureza na matriz polimérica, denegrindo suas propriedades mecânicas.

6. CONCLUSÕES

Pela caracterização dos compósitos produzidos foi constatado que os hidróxidos duplos lamelares podem ser utilizados como aditivos para redução da taxa de queima da resina epóxi e aumento de sua estabilidade térmica. Tais nanocargas também elevaram a absorção de energia de impacto, entretanto, a melhoria nesta propriedade não foi tão significativa, não conseguindo recuperar a resistência ao impacto perdida devido a adição da dimetilformamida.

O DMF, agente dispersante utilizado, promoveu uma boa dispersão das cargas lamelares, provavelmente levando à esfoliação. Entretanto, a adição deste solvente levou a diminuição da estabilidade térmica, da resistência ao impacto e ao aumento da taxa de queima da resina epóxi.

Os compósitos tri-componente apresentaram resultados de estabilidade térmica semelhante aos obtidos para a resina com HDL, mesmo que a fibra de vidro não tenha degradado nas análises termogravimétricas realizadas. Nos testes de chama as fibras de vidro atuaram como barreira contra a propagação da chama.

A adição de fibras de vidro à mistura epóxi/HDL modificou drasticamente a resistência ao impacto deste material. A absorção de energia aumentou em até 10 vezes com a adição do reforço fibroso.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudar a influência de diferentes tipos de solvente de dispersão dos hidróxidos nas propriedades térmicas, mecânicas e de comportamento perante chama dos compósitos produzidos.

Estudar a variação na degradação térmica e no comportamento perante chama de compósitos com a adição de diferentes quantidades de HDL e qual o efeito causado nas propriedades mecânicas do material.

Verificar a influência da adição de HDL na viscosidade da resina epóxi visando aprimorar o processo de moldagem por RTM deste tipo de material.

Comparar a eficiência da adição de HDL como anti-chama à de outros produtos convencionalmente utilizados para este fim.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Callister W.D., Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, quinta ed., 2002.
2. Ratna, D.; Becker, O.; Krishnamurthy, R.; Simon, G. P.; Varley, R. J. *Polymer*, 2003, 44, 7449-7457.
3. Srivastava, V. K. Acoust-ultrasonic evaluation of interface bond strength of coated glass fibre-reinforced epoxy resin composites. *Composite Structures*, Great Britain, v. 30, p. 281-285, 1995.
4. Thomason, J. L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, voids content and interfacial strength *Composites*, Great Britain, v. 26, p. 467-475, 1995.
5. B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair.; *Mechanical performance of heat/fire damaged novel flame retardant glass-reinforced epoxy composites; Composites Part. A: Applied science and manufacturing*; 2003.
6. Lingaiah, S.; Sadler, R.; Ibeh, C.; Shivakumar, K. *Composites: Part B*, 39, 2008, 196-201.
7. Becker C. M., Gabbardo A., Wypych F., Amico, S. C.; *Estudo das características mecânicas e de inflamabilidade de compósitos epóxi/HDL; CBPol*; 2009.
8. Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I. Natural fibers: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1259-1264.
9. Aziz, S. H.; Ansell, M. P., Clarke, S. J.; Panteny, S. R. Modified polyester resins for natural fibre composites. *Composites Science and Technology*, 2005, 65, 525-535.
10. Barrera, E. V., Khabashesku, V. N., Lozano, K., Crane, R., Imam, A. Zhu, J. Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength. *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 1509-1517.

11. Gassan, J., Reihamane, S., Bledzki, A. K. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, v. 59, p. 1329-1336.
12. Mi, Y., Guo, Q., Chen, X. Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: A study of the mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, v. 69, p. 1891-1899.
13. Alexandre, M.; Dubois, P.; *Materials Science and Engineering*, 2000, 25, pp. 1-63.
14. Tan, H.; Han, J.; Ma, G.; Xiao, M.; Nie, J. *Polymer degradation and Stability*, 2008, 93, 369-375.
15. Qi, P.; Zhang, Q. X.; Bannister, M.; Mai, Y. -W.; *Composites Structures*, 2006, 75, 514-519.
16. Esteves, A. C.; Timmons, A. B.; Trindade, T.; *Química Nova*, 2004, 5, pp. 798-806.
17. Zammarano, M.; Franceschi, M.; Bellayer, S.; Gilman, J. W.; Merani, S. *Polymer*, 2005, 46, 9314.
18. Matthews, F. L. Rawlings, R. D. *Composite Materials: Engineering and Science*. Chapman & Hall ed., 1 ed., 1994.
19. Starr, Trevor F. *Pultrusion for Engineers*. CRC Press, Cambridge, England, 2000.
20. Costa, F. R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 1813-1823.
21. Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, Jr. R.; *Chem. Mater*, 12, 1866-1873, (2000).
22. Samyn, F.; Bourbigot, S.; Jama, C.; Bellayer, S.; Nazare, S.; Hull, R.; Fina, A.; Castronvini, A.; Camino, G.; *European Polymer Journal*, 44, 1631-1641, (2008).
23. Wang, L.; Wang, K.; Chen, L.; Zhang, Y.; He, C.; *Composites: Part A*, 37, 1890-1896, (2006).
24. De, S.K., White, J.R., *Short Fibre-Polymer Composites*. England:

Woodhead Publishing Limited, 1996.

25. Odian, George G.. Principles of Polymerization. 3rd. Ed. John Wiley. New York. USA. 1991.

26. Manrich, Sati. Identificação de Polímeros: Uma Ferramenta para a Reciclagem. São Carlos. EDUFSCAR, 1997.

27. Costa, M.L., Rezende, M.C., Pardini, L.C. Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Abr/Jun, n.2, p. 37-44, 1999.

28. Stevens, Malcom P.. Polymer Chemistry an Introduction. 3rd. Ed.. Oxford University Press. New York. USA. 1999.

29. Levy Neto, F.; Pardini, L. C.; Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia, 1. Ed. – São Paulo, Ed. Edgar Blucher, (2006).

30. Hodd, Kenn. Comprehensive Polymer Science – The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers – Step Polymerization. Vol 5. Chapter 37. 667 – 699. Pergamon Press. Oxford. 1988.

31. Sandler, Stanley R., Karo Wolf. Polymer Synthesis. Vol II. Chapter 3. 75 – 113. Academic Press Inc. Orlando. 1977.

32. Chen, H.; Jacobs, O.; Wu, W.; Rudiger, G.; Schadel, B. Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites. Polymer Testing, 26, 351-360, (2007).

33. Almeida, C. N.; Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificados com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres, Dissertação para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual, (2005).

34. Suave, J.; Nanocompósitos de epóxi com nanotubos de carbono de simples carboxilados: influência da adição de solventes e das condições de sonificação no processamento e nas propriedades, Dissertação de Mestrado, UDESC, (2008).

35. Messersmith, P. B. ; Giannelis, E. ; Chem. Mater., 6, 1719-1725, (1994).

36. Harper, Charles A.. Handbook of Plastics. Elastomers and Composites.

2nd. Ed. McGraw-Hill Inc. New York. USA. 1992.

37. Murphy, John. Additives for Plastics Handbook. Elsevier Advanced Technology. Oxford. England. 1996.

38. Wypych, F.; International Conference on Advanced Materials and Composites, Trivandrum, Oct 24-26, (2007).

39. Costa F. R.; Leuteritz, A.; Wagenknecht, U.; Jehnichen, D.; Häußler, L.; Heinrich, G.; Applied Clay Science, 38, 153-164, (2008).

40. Santos, A. F. X. G.; Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel Metanólise do Óleo de Soja sobre Hidrotalcites de Magnésio e Alumínio Modificadas, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, Universidade Técnica de Lisboa, (2007).

41. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B., Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações, Química Nova, 21, pp. 300-331, (1998).

42. Wypych, F.; Arízaga G. G. C.; Satyanarayana, K. G.; Synthetic layered materials/polymer nanocomposites. In: Sabu Thomas and Gennady Zaikov. (Org.). Polymer Nanocomposite Research Advances. 1 ed. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008, v. 1, p. 94-143.

43. Zhu, J.; Yuan, P.; He, H.; Frost, R.; Tao, Q.; Shen, W.; Bostrom, T.; Journal of Colloid and Interface Science, 319, 498-504, (2008).

44. Wypych, F.; Arízaga, G. G. C.; Química Nova, 28, pp. 24-29, (2005).

45. Illaik, A.; Vuillermoz, C.; Commereuc, S.; Taviot-Gue'ho, C.; Verney, V.; Leroux, F.; Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69, 1362–1366, (2008).

46. Liu, Z.; Ma, R.; Osada, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki T.; J. Am. Chem. Soc., 128, 4872-4880, (2006).

47. Sun, Y.; Zhou, Y.; Ye, X.; Chen, J.; Wang, Z.; Materials Letters, 62, 2943-2946, (2008).

48. Rodrigues, J. C.; Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita, Dissertação para obtenção do título de Mestre em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, (2007).

49. Zhang, M.; Ding, P.; Fu, L.; Qu, F.; Material chemistry and physics, 109,

206-211, (2008).

50. Marangoni, R.; Taviot-Gueho C. ; Illaik, A. ; Wypych, F. ; Leroux, F.; Journal of Colloid and Interface Science, 326, 363-373, 2008.

51. Wypych, F.; Ramos, L. P.; Marangoni, R.; Journal of Colloid and Interface Science, 330, p. 303-309, 2009.

52. D'Almeida, J. R. M., Barreto, D. W., Calado, V., D'Almeida, A. L. F. S. Flexural mechanical behavior of sponge gourd – resin matrix composites as a function of fiber's surface treatment. 6th Internacional Symposium on Natural Polymers and Composites.

53. D'Almeida, J. R. M., Barreto, D. W., Calado, V., D'Almeida, A. L. F. S. Acetilação da fibra de bucha (*Iuffa cylindrica*). Polímeros : Ciência e Tecnologia, v. 15, p. 59-62, 2005.

54. Carvalho, L. H., Fonseca, V. M., Nóbrega, M. M. S. Uso de fibras de caroá e macambira em compósitos de matriz polimérica. 8° Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 1231-1232,

55. Neto, F. L.; Pardini, L. C. Compósitos estruturais – Ciência e tecnologia. Editora Edgard Blücher. São Paulo, 2006.

56. Sreekumar, P. A., Joseph, K., Unnikrishnan, G., Thoamas, 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.

57. Vaughan, D. J. Fiberglass reinforcement. Handbook of Composites, 131-155, 1998.

58. Kothari, V. K. Manufactured Fibre Technology. Chapman and Hall. London, 1997.

59. S.G. Advani, Flow and rheology in polymer composites manufacturing, in: S.G. Advani (Ed.), Composite Materials Series, vol. 10, Elsevier, New York, 1994.

60. Lee, G. W.; Lee, N. J.; Jang, J.; Lee, K. J.; Nam, J. D.; Composites Science and Technology, 62, 9-16, 2002.

61. Sozer, E. M., Kaynar A., Danisman, M., Tuncaol G., Constraints on monitoring resin flow in the resin transfer moulding (RTM) process by using thermocouple sensors. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38 p. 1363 – 1386, 2007.
62. Schrank, C., Schwarz, B., Mayerhofer K., Neubauer B., Influence of thermal treatment on the adhesion of copper coatings on carbon substrates. *Vacuum: Surface Engineering, Surface Instrumentation and Vacuum Technology*, v. 80, p. 122-127, 2005.
63. Coturier M., Sain M., Rouison D., Resin transfer molding of hemp fiber composites: optimization of the process and mechanical proprieties of the materials. *Composites Science and Technology*, v.66. p. 895-906, 2006.
64. S.K. Padmanabhan, R. Pitchumani; Stochastic modeling of nonisothermal flow during resin transfer molding; *Composites Processing Laboratory, Department of Mechanical Engineering, University of Connecticut, U-139, Storrs, CT 06269-3139, USA; Received 9 October 1998; received in revised form 2 December 1998.*
65. Schmidt, T. M.; *Monografia da disciplina de Materiais Compósitos II, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.*
66. Cho, Y. K.; Song, Y.S.; Kang, T.J.; Chung, L. youn, J.R.; *Fibers and Polymers*, 3, 135-144, 2003.
67. Amico, S.C.; Lekakou, C.; *Composites Science and Technology*, 61, 1945–1959, 2001.
68. Garay, A. C., Sá F. L.; Amico, S. C.; *Estudo das características de interesse do sistema poliéster/carbonato de cálcio para o processo de RTM , 10 Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009.*
69. Bekyarova, E.; Thostenson, E. T.; Yu A.; Kim, H.; Gao, J.; Tan, J.; Hahn, H. T.,Chou, T.-W.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C.; *Langmuir*, 23, 3970-3974, 2007.
70. Du, L.; Qu, B.; Zhang, M. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 92, 497-502.
71. Du, B. Guo, Z. ; Fang, Z. ; *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1979-1985, 2009.

72. Ho, T. -H.; Hwang, H.-J.; Shieh, J.-Y.; Chung M.-C.; *Reactive & Functional Polymers* 69, 176–182, 2009.
73. Zammarano, M.; Bellayer, S.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; *Polymer*, 47, 652- (2006).
74. Mouritz AP, Mathys Z. Post-fire mechanical properties of marine polymer composites. *Compos Struct* 1999;47:643.
75. Dodds N, Gibson AG, Dewhurst D, Davies JM. Fire behaviour of composite laminates. *Composites Part A* 2000;31:689.
76. Tsai, T.-Y.; Lu, S.-W.; Li, F. S., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1386–1390, 2008.
77. W. N. Ota; K. G. Satyanarayana; S. C. Amico; Influência das condições de Injeção em compósitos de polipropileno/fibra de vidro. Parte I: propriedades gerais; *CBTermo*; 2004.
78. Ho, M.-W., Lam, C.-K.; Lau, K.-T.; Ng, D. H. L.; Hui, D.; *Composite Structures*, 75, 415-421, 2006.
79. Lv, S.; Yuan, Y.; Shi, W. *Progress in Organic Coatings*, 2009, *in press*.
80. Chiu, W; Lu, H; Chang, C; *J. Appl. Polym. Sci.* 43, 1991,1335.
81. Qiu, N; Mai, K; Zang, H; *Appl. Polym. Scil*, 71, 1999, 1537.
82. Fu, S-Y; Lauke, B; Mader, E; Yue, C-Y; Hu, X; *Composites: Part. A.*, 31 A, 2000, 1117.
83. Lee, N-J; Jang, J.; *Composites Part. A*, 30 A, 1999, 815.
84. Fu, S-Y; Lauke, B; Mader, E; Yue, C-Y; Hu, X; *Composites: Part. A.*, 31 A, 2000, 1117.
85. Thomason, J.L; Vlug, M;L.; *Composites Part. A*, 28 A, 1997, 277.
86. John, K; Naidu S. V.; Effect of fiber content and fiber treatment on flexural proprieties of sisal fiber/glass fiber hybrid composites; *Journal of reinforced plastics and Composites*, v.23, p.1815-1819,2004.
87. EVANS, J. J. *Fourier Transform*, 2004.
88. MARTIN, M. C. *Fourier transform infrared spectroscopy*, 2001.

89. WEST, A. R. Solid State Chemistry and its Applications. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 1984, 734 p.
90. Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J. -M. ; Dubois, Ph. ; Materials Science and Engineering R, 63, 100-123, 2009.
91. E. BM. Introduction to Thermal/Analysis. Techniques and Applications. London: Chapman and Hall, 1988.
92. Jr. CSV. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Editora Artliber, 2004.
93. Lau, K.-T.; Lu, M.; Lam, C.-K.; Cheung, H.-Y.; Sheng, F.-L.; Li, H.-L.; Composites Science and Technology, 65, 719-725, 2005.