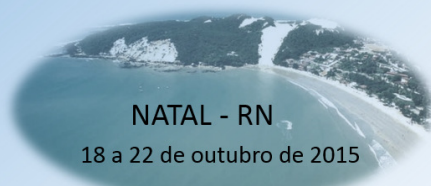




13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## INFLUÊNCIA DE ARGILAS MONTMORILONITA NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS POLIÉSTER / FIBRA DE VIDRO MOLDADOS POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA

Emanoel H. Portella<sup>1</sup> (IC), Daiane Romanzini<sup>1,2\*</sup> (D), Ademir J. Zattera<sup>1</sup> e Sandro C. Amico<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre - RS, [dromanzi@ucs.br](mailto:dromanzi@ucs.br)

<sup>2</sup> - Universidade de Caxias do Sul – UCS, Caxias do Sul - RS

**Resumo:** Este trabalho tem por objetivo avaliar as propriedades de compósitos tricomponentes de matriz poliéster reforçada por fibras de vidro e nanoargilas montmorilonita. Os compósitos foram moldados pelo processo de transferência de resina (RTM), reforçados com ~ 20 vol.% de fibra de vidro e argilas montmorilonita Cloisite Na, Cloisite 15A e Cloisite 30B (3%). As condições de cura e pós-cura utilizadas se mostraram efetivas. Pelos resultados dos difratogramas e TEM, os compósitos reforçados com as argilas Cloisite 15A e Cloisite 30B apresentaram morfologia intercalada, com tendência esfoliada, enquanto aqueles reforçados por argila sódica apresentaram estrutura de microcompósito. Um fator determinante para aumentar a resistência à flexão dos compósitos tricomponentes sem redução na resistência ao impacto é a utilização de argila Cloisite 30B, que possui modificador orgânico contendo hidroxilas em sua estrutura química, que são compatíveis com a resina poliéster insaturada.

**Palavras-chave:** Nanoargila, propriedades mecânicas, moldagem por transferência de resina, compósitos tricomponentes.

### *Influence of montmorillonite clays on the mechanical properties of polyester / glass fiber composites prepared by resin transfer molding*

**Abstract:** This study aims to evaluate the properties of unsaturated polyester resin / glass fiber / montmorillonite composites. These three-component composites were prepared by resin transfer molding (RTM), reinforced with ~ 20 vol.% of glass fibers and Cloisite Na, Cloisite 15A e Cloisite 30B montmorillonite clays (3%). The curing and post-curing conditions were effective. According to the X-ray diffraction and TEM results, the composites containing Cloisite 15A and Cloisite 30B clays showed mostly intercalated morphology, whereas those prepared with Cloisite Na showed a microcomposite structure. In order to improve flexural strength of the composites without affecting their impact strength, good interaction of Cloisite 30B clay with polyester resin is necessary, which can be achieved by the presence, in its structure, of organic modifiers containing hydroxyl groups.

**Keywords:** Nanoclay, mechanical properties, resin transfer molding, three-component composites.

### **Introdução**

O comportamento das partículas na escala nanométrica é uma característica determinante, uma vez que mudanças efetuadas em escala molecular de um material podem influenciar de forma muito significativa suas propriedades físicas e químicas em macroescala, sendo uma zona de transição entre o nível macro e o nível molecular [1]. Isto permite o desenvolvimento de novos materiais com propriedades e funcionalidades dificilmente atingidas [2].

Nanocompósitos apresentam vantagens tais como possibilidade de aumento nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira quando comparados a microcompósitos convencionais, aumentando a gama de aplicações. Esta melhoria está relacionada às contribuições particulares de cada componente e à escala de suas dimensões, que condicionam as interações sinérgicas entre os componentes [3].

A escala de tamanho do reforço em microcompósitos e nanocompósitos é muito diferente. Por exemplo, a espessura de uma camada de silicato esfoliado (1 nm) é aproximadamente 10.000 vezes menor que o diâmetro de uma fibra de vidro típica. E estes dois tipos de reforços podem ser combinados em um compósito híbrido único, de três fases. Neste compósito trifásico, a principal fase de reforço são as fibras, já a matriz é um nanocompósito contendo partículas em escala nanométrica. As propriedades dominadas pela matriz nos compósitos com fibra podem ser beneficiadas com aumento de propriedades devido aos nano-reforços incorporados [4].

O presente trabalho tem como objetivo combinar as propriedades dos reforços de fibra de vidro de escala micrométrica e de argilas montmorilonita de escala nanométrica focando no aumento do desempenho mecânico desses compósitos.

## Experimental

### *Materiais e métodos*

As argilas montmorilonita Cloisite® 30B (Mt-30B), Cloisite® 15A (Mt-15A) e Cloisite® Na (Mt-Na) foram adquiridas da empresa Southern Clay Products. A resina poliéster ortoftálica insaturada Uceflex UC 5530-M foi fornecida pela empresa Elekeiroz S.A. A manta de fibra de vidro-E de gramatura 300 g.m<sup>-2</sup> foi adquirida da Owens Corning. Na preparação dos compósitos tricomponentes, a argila foi seca em estufa durante 60 min a 70 °C e adicionada à resina poliéster (3% em massa). A homogeneização foi realizada em um agitador mecânico (rotação de 500 rpm) por 1 h. A sonificação foi feita em amplitude de 40% em 3 ciclos de 10 min com intervalos de 10 min. O molde foi preparado com 4 mantas de fibra de vidro (~ 20 vol.%) e os compósitos foram moldados por transferência de resina (RTM), com posterior cura no molde por 1 h à temperatura ambiente e 24 h a 25 °C. A primeira pós-cura foi realizada por 6 h a 80 °C e a segunda pós-cura por 2 h a 120 °C, ambas em estufa com circulação de ar.

### *Caracterização dos nanocompósitos*

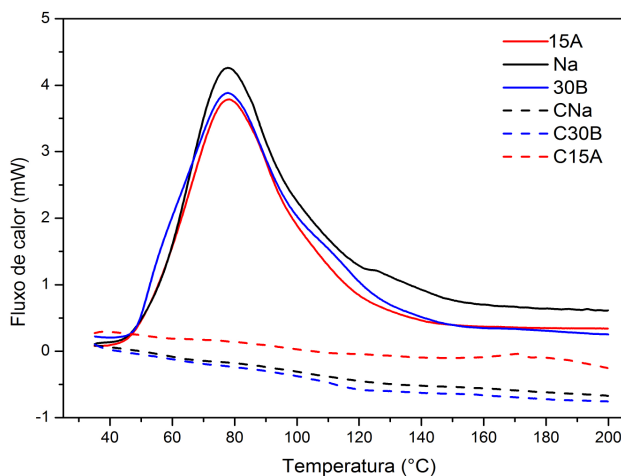
Análise de DSC (Shimadzu DSC – 50) foi realizada para a resina líquida contendo argila, iniciador e acelerador, e para os compósitos nas condições de cura e pós-cura definidas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C.min<sup>-1</sup>, na faixa entre 25-190 °C. A difração de raios-X (DRX - difratômetro XRD 6000 – SHIMADZU) foi realizada utilizando o cobre como fonte (alvo) geradora, filtro de níquel, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, na faixa de  $2\theta = 1,5-12^\circ$  e tempo fixo de varredura com passo de 0,05°/5 s.

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado em máquina universal de ensaios mecânicos Emic DL-3000, de acordo com a ASTM D7264M-07. Amostras de 128 × 13 × 4 mm<sup>3</sup> foram preparadas e o teste conduzido usando célula de carga de 100 kgf a uma velocidade de 1,7 mm/min. O ensaio de impacto Izod sem entalhe foi realizado em equipamento modelo Ceast, atendendo a ASTM D256-10. Amostras (63,5 × 12,7 × 4 mm<sup>3</sup>) foram preparadas, e a máxima energia utilizada no martelo foi de 7,5 J. O valor médio de dez amostras para cada condição foi reportado. Microscopia eletrônica de transmissão foi realizada em um equipamento JEOL JEM 1200ExII a 80 kV. As amostras foram cortadas utilizando a técnica de ultramicrotomia e faca de diamante apresentando espessura final entre 50-70 nm. Os compósitos foram denominados de acordo com a argila utilizada, e.g. o compósito C30B contém argila Cloisite 30B.

## Resultados e Discussão

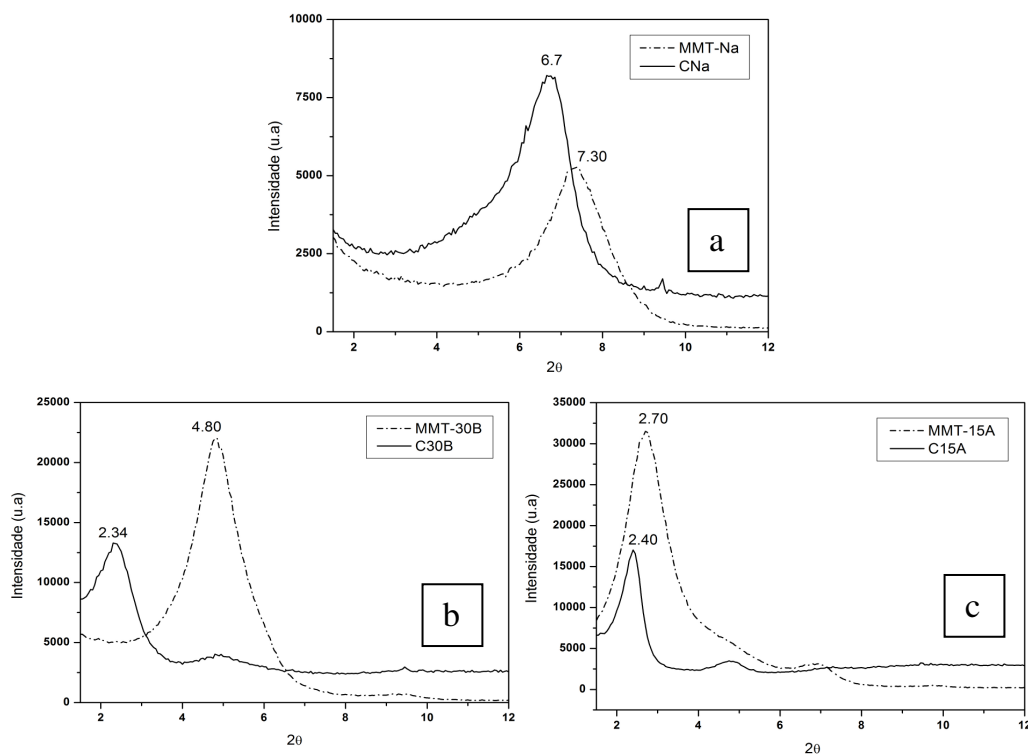
A Fig. 1 apresenta as curvas de DSC dos compósitos reforçados com 3% de argila montmorilonita. Para os nanocompósitos contendo resina e as argilas (Na, 15A e 30B), a presença de um pico exotérmico está relacionada ao processo de cura (reações de reticulação) da resina. Após a realização da cura e pós-cura dos compósitos (curvas CNa, C15A e C30B), pode-se observar que

não há picos característicos de reações de reticulação entre as cadeias do polímero, indicando que o ciclo de cura utilizado foi eficaz.



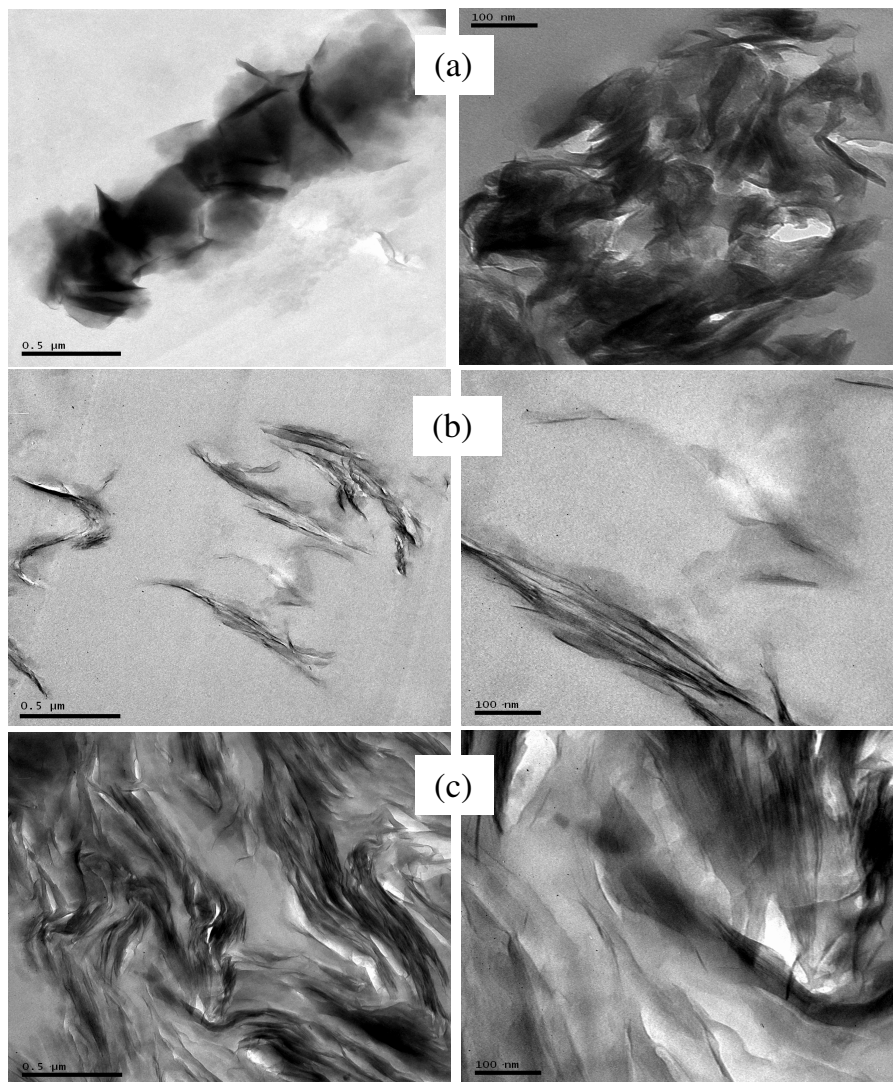
**Figura 1.** DSC dos nanocompósitos contendo resina e argilas (Na, 15A e 30B) e respectivos compósitos após o processo de cura/pós-cura (CNa, C15A e C30B).

A Fig. 2a apresenta o difratograma da argila Mt-Na e do respectivo compósito CNa. O deslocamento do pico de difração d001 para ângulos menores indica um pequeno aumento no espaçamento basal, variando de 1,19 nm (da argila) para 1,31 nm (do compósito), sendo este caracterizado como microcompósito.



**Figura 2.** Difratograma das argilas (a) Mt-Na, (b) Mt-30B e (c) Mt-15A e dos respectivos compósitos (CNa, C30B e C15A).

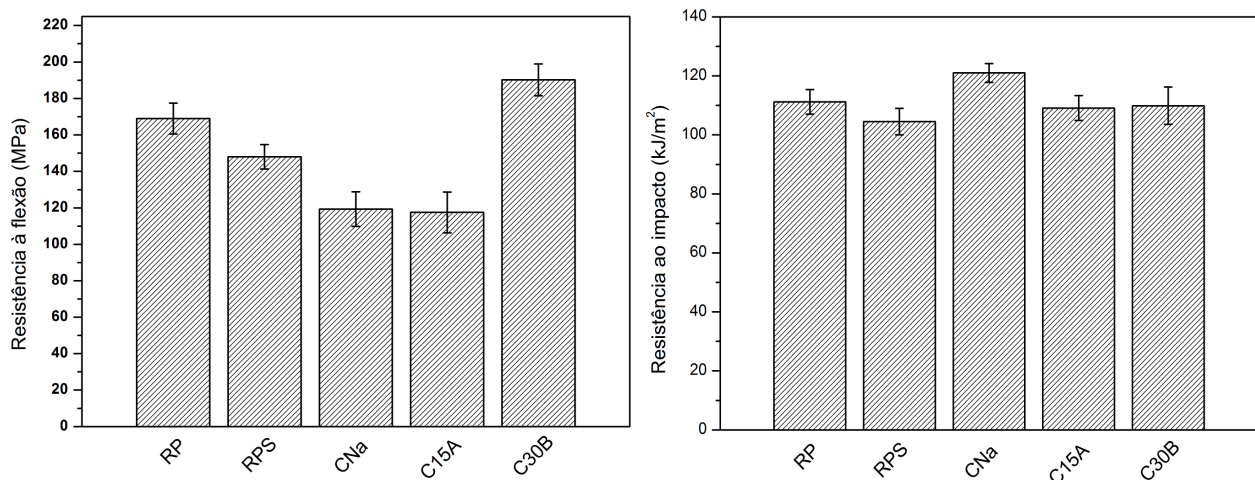
Um aumento no espaçamento basal do compósito C30B (3,68 nm) em relação à argila MMT-30B (3,27 nm) foi verificado, apresentando morfologia intercalada (Fig. 2b). Diferentemente da argila sódica (Fig. 3a), a argila Mt-15A já apresenta elevado espaçamento basal, facilitando a intercalação de cadeias do polímero entre suas lamelas, como pode ser verificado na Fig. 3b. Para a argila Mt-30B e seu respectivo compósito, o aumento no espaçamento basal é mais pronunciado, variando de  $d_{001} = 1,82$  nm para  $d_{001} = 3,76$  nm, respectivamente, caracterizando um estado intercalado. Para Paul e Robeson [1], um fator chave para uma boa interação polímero-argila organofílica é a presença de segmentos do polímero que tenham afinidade com a superfície do silicato, por exemplo através de ligação de hidrogênio. Como consequência de uma boa interação, elevado nível de esfoliação pode ser atingido se as condições de processamento forem adequadas [1]. Regiões intercaladas / esfoliadas podem ser verificadas na Fig. 3c.



**Figura 3.** TEM dos nanocompósitos contendo resina e argilas (a) Mt-Na, (b) Mt-15A e (c) Mt-30B.

Os resultados apresentados na Fig. 4 para a resistência à flexão apresentam aumento somente para o compósito C30B, corroborando os resultados morfológicos. Devido à presença dos aglomerados de argila, ocorre a fragilização do compósito CNa, gerando acúmulo de tensões nestas regiões facilitando assim a fratura do material. A amostra C15A não tem grupo funcional compatível com a resina poliéster, não havendo transferência de esforço da resina para a argila através da interface devido à baixa interação argila/polímero [5]. Um decréscimo nas propriedades do compósito de

resina poliéster pode ser observado quando este é submetido às condições de processamento. Isto ocorre porque, durante a etapa de sonificação, pode ocorrer rompimento das ligações covalentes do polímero devido às forças de cisalhamento, reduzindo sua massa molecular. Isto afeta apenas as ligações químicas mais susceptíveis sem alterar sua estrutura química [6].



**Figura 4.** Resistência à flexão e ao impacto para os compósitos contendo resina (RP), resina sonificada (RPS) e diferentes argilas (CNa, C15A e C30B).

O aumento da resistência ao impacto do compósito CNa pode ser atribuído à heterogeneidade da amostra, devido à presença de aglomerados afastados do eixo central, ou seja, do centro do compósito, dissipando assim maior energia e alcançando melhor desempenho mecânico, conforme estudos realizados por Kretis et al. [7]. Para os compósitos C15A e C30B, que apresentam melhor dispersão durante a moldagem, a contribuição das argilas não será potencializada, sendo a resistência ao impacto regida pelas propriedades da fibra de vidro.

### Conclusões

Os compósitos tricomponentes C15A e C30B apresentaram morfologia intercalada, com tendência esfoliada, enquanto a amostra CNa apresentou estrutura de microcompósito. A presença do modificador orgânico contendo hidroxilas na estrutura química da argila Mt-30B possibilitou a obtenção de compósitos tricomponentes com resistência à flexão superior, sem redução na resistência ao impacto.

### Agradecimentos

À Elekeiroz por fornecer a resina poliéster e ao CNPq, à CAPES e À FAPERGS pelo suporte financeiro.

### Referências Bibliográficas

1. D. R. Paul; L. M. Robeson *Polymer* 2008, 49, 3187.
2. A.P. Kumar; D. Depan; N. S. Tomer; R.T. Singh *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 479.
3. A. Tidjani; C. A. Wilkie *Polym. Degrad. Stabil.* 2001, 74, 33.
4. D. P. N. Vlasveld; W. Daud; H. E. N. Bersee; S. J. Picken *Compos. Part A-Appl S.* 2007, 38, 730.
5. M.K. Hossain, M.E. Hossain, M.V. Hosur, S Jeelani *Compos. Part A-Appl S.* 2011, 42, 1774.
6. J. Suave; L. A. F. Coelho; S. C. Amico; S. H. Pezzin *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2009, 509, 57.
7. G. A. Kretsis *Composites* 1987, 18, 13.