UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARIANE MARTIM SOBROSA PASSOS DE ABREU

Preparação e caracterização de compósitos híbridos de talco e resina epóxi-anidrido

Lorena

2014

MARIANE MARTIM SOBROSA PASSOS DE ABREU

Preparação e caracterização de compósitos híbridos de talco e resina epóxi-anidrido

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutora em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena
Janeiro-2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Abreu, Mariane Martim Sobrosa Passos de

Preparação e caracterização de compósitos híbridos de talco e resina epóxi-anidrido /Mariane Martim Sobrosa Passos de Abreu.—ed.

Reimp., corr.-- 2014.

111 p.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2013.

Orientador: Carlos Yujiro Shigue

1. Resina epóxi 2. Talco 3. Cinética 4. Propriedades mecânicas I. Título.

CDU 678.7

Aos meus pais Angela e Davi, com imensa admiração, gratidão, respeito e amor, pelo infinito companheirismo, dedicação, apoio e interesse ao longo de todo o período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelos ensinamentos de vida proporcionados, pelas bênçãos alcançadas e pelo fortalecimento da fé.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado e apoio financeiro.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à Companhia Paulista de Força e Luz pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

Às empresas Huntsman Química Brasil e Magnesita pela doação dos materiais utilizados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue, que desde os primeiros anos de convivência, é meu mentor científico e profissional, muito me ensinando com sua sabedoria e experiência, e sempre com uma boa história para contar.

Ao Prof. Dr. Clodoaldo Saron por disponibilizar o equipamento de análise dinâmico-mecânica.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior por disponibilizar o equipamento de microscopia eletrônica de varredura, e ao Sr. Bento Ferreira por operá-lo.

Ao Dr. Claudio Teodoro dos Santos, pela programação do software de aquisição de dados de análise dielétrica.

Ao Sr. Bento Geraldo da Silva, pelas ajudas profissionais e pessoais dentro do Departamento.

Ao Sr. Carlos Roberto Dainesi pelos serviços de usinagem.

À Rejane Carneiro Mota, Denise Hirayama, Rafaela Garcia Sansevero dos Santos, Fátima Cristina Torres de Souza, Gabriela Jesus Marins, Natasha Puntschart, Felipe Torres, Camila Grillo, Fernanda de Carvalho Oliveira, Luiz Gustavo Ferreira e Geraldo do Prado pela amizade e companheirismo.

Quando vejo que o peso ultrapassa as minhas forças, não penso sobre isso, não analiso, nem me aprofundo, mas recorro como uma criança ao Coração de Jesus e digo-Lhe uma palavra apenas: a Vós tudo é possível...

Santa Faustina

RESUMO

ABREU, M. M. S. P. **Preparação e caracterização de compósitos híbridos de talco e resina epóxi-anidrido**. 2013. 111 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

Neste trabalho foi realizado o estudo térmico, cinético e dielétrico durante a cura de um compósito constituído de uma matriz de resina epóxi-anidrido e de talco como carga modificadora das características dielétricas e mecânicas da matriz polimérica. Foram analisadas também as propriedades dinâmicas mecânicas e morfológicas dos compósitos completamente curados. O interesse na investigação das características térmicas, cinéticas e dielétricas visou encontrar correlação entre essas características e as propriedades dinâmicas mecânicas finais dos compósitos.

Foram estudados os compósitos com diferentes concentrações de carga, variando de 0 a 10% m/m, utilizando as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), de análise dielétrica (DEA), análise termomecânica dinâmica (DMTA) e análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da análise DSC foram analisados por método isotérmico (modelo de Sourour-Kamal modificado) e por método dinâmico (modelo isoconversional). Os resultados da análise da cura dos compósitos mostraram que a concentração da carga retarda o processo de cura, conforme observado pela análise dielétrica; a temperatura de transição vítrea do compósito curado apresentou valores mínimos nas concentrações de 7 e 10%, enquanto que a análise térmica dinâmica previu que a energia de ativação aumenta com o grau de conversão. Os resultados da análise termomecânica dinâmica mostraram o aumento no módulo de armazenamento a 25°C de 2,1 GPa (0% talco) a 3,3 GPa (10% talco), indicando haver o efeito reforçador do talco sobre a matriz polimérica. As micrografias dos compósitos foram um excelente recurso para estudar suas morfologias e se correlacionam com os resultados cinéticos e mecânicos.

Palavras-chave: Resina epóxi. Talco. Cinética. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

ABREU, M. M. S. P. **Preparation and characterization of talc and epoxy-anhydride resin hybrid composites.** 2013. 111 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

In this work we performed the thermal, kinetics, dielectrical and morphological studies on the curing of a hybrid composite material composed of epoxy-anhydride matrix and talc as modifier agent of the dielectrical and mechanical properties of the polymer matrix. It also was studied the dynamic mechanical properties of the full-cured composite materials. This investigation aimed to correlate the thermal, kinetics, and dielectrical characteristics of the curing material with their final mechanical properties.

Composite materials with different talc concentrations were studied in the range from 0% up to 10% w/w, employing the Differential Scanning Calorimetry (DSC), the Dielectric Analysis (DEA), Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) and Microscopy Electron Scanning (SEM) techniques. The DSC experimental results were analyzed through the isothermal method (Modified Sourour-Kamal model) and the dynamic method (Isoconversional model). The cure analysis results of the composite specimens showed the talc acting as a cure retardant as observed from DEA results; the glass transition temperature of the full-cured composite materials showed minimum values at talc concentrations of 7 and 10%, while the dynamic thermal analysis predicted the activation energy is increasing with the conversion degree. The DMTA results exhibited the storage modulus at 25°C increases from 2.1 GPa for the matrix without talc up to 3.3 GPa at 10% talc concentration composite, thus indicating the reinforcement role of the talc on the polymer matrix. The composites micrographs were an excellent resource for study their morphologies and for correlation of kinetics and mechanical results.

Key words: Epoxy resin. Talc. Kinetic. Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formas comuns de reforço para compósitos.	26
Figura 2 – Estrutura molecular de um radical oxirânico, que caracteriza o grupo epóxi. ...	30
Figura 3 – Diglicidil éter de bisfenol A.	30
Figura 4 – Estágios de cura em polímeros termorrígidos.	31
Figura 5 – Viscosidade em função do tempo de cura: reocinética de cura.....	32
Figura 6 – Tipos de compósitos polímero/argilomineral.....	35
Figura 7 – Estrutura da camada 2:1 do talco.	37
Figura 8 – (a) Tetraédro [SiO ₄]; (b) Folha tetraédrica. O _a e O _b referem-se à posição atômica apical e basal, respectivamente. a e b referem-se às direções cristalográficas.	38
Figura 9 – (a) Octaédricos na orientação cis e trans. (b) localização dos sítios cis e trans na folha octaédrica. O _a e O _{oct} referem-se à posição atômica apical e octaedral, respectivamente. a e b referem-se às direções cristalográficas.....	38
Figura 10 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de microcristais lamelares de perfil irregular de talco de Itaiacoca, Paraná: algumas placas são muito finas e flexíveis e enrolam, adquirindo aspecto tubular. (b) Imagem de microscopia – sem escala – de macrocristais de talco.....	39
Figura 11 – Possíveis sítios reativos do talco.	40
Figura 12 – Camada 2:1 (2 folhas tetraédricas e 1 folha octaédrica) da mica (um tipo de argila), onde os cátions trocáveis estão indicados pelo símbolo R ²⁺	42
Figura 13 – Apresentação de uma curva de DSC.	43
Figura 14 – Curva não isotérmica de DSC, com esquema para cálculo de entalpia de reação parcial.....	44

Figura 15 – Esquema do cálculo de energia de ativação pelo método isoconversional: o segundo gráfico determina os parâmetros cinéticos pela inclinação da reta, dada por E_a/R , e pelo coeficiente angular, dado por $\ln A_a$.	46
Figura 16–Gráficos esquemáticos de reações de ordem n (a) e reações autocatalíticas (b).	48
Figura 17 – Apresentação do ajuste dos dados experimentais por DSC da resina comercial Stycast 1266 por três modelos cinéticos.	49
Figura 18 – Esquema do processo de orientação de dipolo ao se aplicar um campo elétrico.	52
Figura 19 – Componente real e imaginária da impedância.	53
Figura 20 – Circuito equivalente da amostra.	54
Figura 21 – Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica do tipo senoidal.	55
Figura 22 – Viscosidade em função do tempo de aquecimento a 60 °C do sistema Araldite®. Depois de 2 h deste tratamento térmico, a viscosidade da resina epóxi diminuiu uma ordem de grandeza.	59
Figura 23 – Micrografias do talco TALMAG GM-7, com ampliação de 5000 x.	60
Figura 24 – Micrografias do talco TALMAG GM-7, com ampliação de 9000 x.	61
Figura 25 – Corte transversal do suporte de amostra para análise DSC. Uma tampa e uma panela seladas formam um cadinho hermético circular de alumínio, cuja capacidade volumétrica é de 10 mm ³ . Seu modelo é denominado “TA INSTRUMENTS”.	62
Figura 26 – Esquematização do suporte de amostra para ensaio DEA. Duas chapas de fenolite e dois fios de cobre funcionaram como eletrodos, e tiras de fibra de vidro demarcaram a área (A) de depósito do compósito líquido epóxi-anidrido-talco. Uma fita de PTFE firmou as peças e o fio do termopar.	64

Figura 27 – Esquematização do suporte para ensaio DMTA. Ele é composto por um apoio para o CP do compósito epóxi-anidrido-talco curado e por uma sonda que aplica uma tensão senoidal ao CP no modo de flexão. Modelo deste suporte: “THREE-POINT BENDING”.....	65
Figura 28 – (a) Curva de cura dinâmica a 2,5 °C/min da resina Araldite® pura: delimitação de sua linha-base a partir dos valores mínimo e máximo de fluxo de calor; (b) Curva de T_g obtida imediatamente após a reação de cura.....	68
Figura 29 – (a) Curva de cura dinâmica a 5 °C/min da resina Araldite® pura: delimitação de sua linha-base a partir dos valores mínimo e máximo de fluxo de calor; (b) Curva de T_g obtida imediatamente após a reação de cura.....	69
Figura 30 – (a) Curva de cura dinâmica a 10 °C/min da resina Araldite® pura: delimitação de sua linha-base a partir dos valores mínimo e máximo de fluxo de calor; (b) Curva de T_g obtida imediatamente após a reação de cura.....	70
Figura 31 – (a) e (b): Picos de fluxo de calor (normalizado através de linha-base linear) em função da temperatura. Cada pico corresponde a uma diferente cura dinâmica da resina Araldite® pura	72
Figura 32 – Conversão (a) e taxa de conversão (b) da resina Araldite® pura quando curada a diferentes taxas de aquecimento.	72
Figura 33 – Energia de ativação em função da conversão da resina Araldite® pura: curva calculada a partir do método Isoconversional.....	72
Figura 34 – Previsão do tempo de cura isotérmica da resina Araldite® pura por meio do método Isoconversional	73
Figura 35 – Comparação entre curvas reposicionadas de fluxo de calor em função da temperatura. Cada curva corresponde a uma amostra distinta, que foi previamente curada a 120 °C.	74
Figura 36 – Ajuste polinomial da curva de entalpia residual de cura em função da T_g alcançada para obtenção da T_g da resina curada totalmente.	76

Figura 37 – Resina Araldite® pura: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.77

Figura 38 – Resina Araldite® com 1 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.78

Figura 39 – Resina Araldite® com 2 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.78

Figura 40 – Resina Araldite® com 3 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.79

Figura 41 – Resina Araldite® com 4 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.79

Figura 42 – Resina Araldite® com 5 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.80

Figura 43 – Resina Araldite® com 6 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.80

Figura 44 – Resina Araldite® com 7 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.....	81
Figura 45 – Resina Araldite® com 8 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.....	81
Figura 46 – Resina Araldite® com 9 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.....	82
Figura 47 – Resina Araldite® com 10 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.....	82
Figura 48 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7 curados a 120 °C, o tempo no qual está localizado o pico de da/dt ..	84
Figura 49 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7 curados a 120 °C, o valor da entalpia de cura isotérmica.....	85
Figura 50 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7 curados a 120 °C, o valor do coeficiente cinético k_1 ..	85
Figura 51 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, a temperatura de transição vítrea das amostras curadas a 120 °C.	86

Figura 52 – Comparação entre curvas de impedância real (Z') para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, o tempo no qual está posicionado o pico de Z' . Todas as curvas de Z' foram reposicionadas no eixo das ordenadas para melhor visualização, estando equidistantes em 0,01 unidades.87

Figura 53 – Comparação entre curvas de impedância imaginária (Z'') para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, o tempo extrapolado de início da inflexão da curva de Z''88

Figura 54 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, o tempo no qual está posicionado o pico de impedância real (Z').....89

Figura 55 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, o tempo extrapolado de início da inflexão de Z''90

Figura 56 – Comparação entre curvas de fluxo de calor (Q), para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, o valor de temperatura de transição vítrea (T_g) no ponto de inflexão da curva. Todas as curvas de Q foram reposicionadas no eixo das ordenadas para melhor visualização, estando equidistantes em 0,15 unidades.....91

Figura 57 – Gráfico de colunas comparando a T_g entre diferentes CPs dos compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7.92

Figura 58 – Comparação entre curvas de módulo de armazenamento (E') para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, o valor que o E' atinge a 25 °C e a 170 °C.....93

Figura 59 – Comparação entre curvas de módulo de perda (E'') para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7.....94

Figura 60 – Comparação entre curvas de tangente de perda ($\tan\delta$) para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, a temperatura na qual o pico está posicionado. Todas as curvas de $\tan\delta$ foram

reposicionadas no eixo das ordenadas para melhor visualização, estando equidistantes em 0,2 unidades.	95
Figura 61 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, o valor que o módulo de armazenamento (E') atinge a 25 °C.	97
Figura 62 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, o valor que o módulo de armazenamento (E') atinge a 170 °C.	97
Figura 63 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, a temperatura na qual está posicionado o pico de tangente de perda.	98
Figura 64 – Micrografia da resina Araldite® pura, com ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 μ m.	99
Figura 65 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 1 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 μ m para ambas as fotos.	99
Figura 66 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 2 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 μ m para ambas as fotos.	99
Figura 67 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 3 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 μ m para ambas as fotos.	100
Figura 68 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 4 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 μ m para ambas as fotos.	100

Figura 69 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 5 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.	100
Figura 70 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 6 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.	101
Figura 71 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 7 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x, com barra de escala de 20 µm; (b) ampliação de 3000x, com barra de escala de 10 µm.	101
Figura 72 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 8 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.	101
Figura 73 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 9 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.	102
Figura 74 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 10 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.	102
Figura 75 – Comparação entre micrografias (com ampliação de 3000x) para a resina Araldite® modificada por diferentes teores mássicos de talco TALMAG GM-7.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de nanocargas em relação às suas dimensões.	27
Tabela 2 – Características químicas e físicas do pré-polímero epóxi.	57
Tabela 3 – Características do endurecedor e do acelerador.	58
Tabela 4 – Propriedades do talco TALMAG GM-7.	60
Tabela 5 – Dimensões dos corpos de prova ensaiados por análise DMTA.	66
Tabela 6 – Cura dinâmica da resina Araldite® pura: extremos de cada curva dinâmica, extremos de cada pico de reação, coeficientes lineares de cada linha-base linear ($Q = a \cdot T + b$), entalpia de cada reação de cura, e T_g	71
Tabela 7 – Dados térmicos da etapa 2, após cada cura parcial da resina Araldite® a 120 °C.	75
Tabela 8 – Termos cinéticos de cura a 120 °C dos compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7.	83
Tabela 9 – Constantes e expoentes do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.	84
Tabela 10 – Valores do tempo no qual está localizado o pico de impedância real e do tempo no qual está localizado o início extrapolado de impedância imaginária, em função do teor de talco TALMAG GM-7 adicionado à matriz epóxi Araldite®.	89
Tabela 11 – Valores de T_g dos CPs dos compósitos.	92
Tabela 12 – Valores do módulo de armazenamento (E') e da temperatura no qual está posicionado o pico de $\tan\delta$, em função do teor de talco TALMAG GM-7 adicionado à matriz epóxi Araldite®.	96

LISTA DE SIGLAS

DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
3D	Três dimensões nanométricas
2D	Duas dimensões nanométricas
1D	uma dimensão nanométrica
BET	Teoria de adsorção molecular
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DEA	Análise dielétrica
RC	Resistência-capacitor
DMTA	Análise termomecânica dinâmica
CP	Corpo de prova
MHHPA	Anidrido metilhexahidróxiftálico
BDMA	Benzildimetilamina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

LISTA DE SÍMBOLOS

T_g	Temperatura de transição vítrea (°C)
β_{cura}	Taxa de aquecimento da cura dinâmica por DSC (°C/min)
ΔH_{cura}	Entalpia da cura dinâmica por DSC (W·min/g)
T_i	Temperatura atingida no início da cura dinâmica por DSC (°C)
Q_i	Fluxo de calor emitido no início da cura dinâmica por DSC (W/g)
T_f	Temperatura atingida no final da cura dinâmica por DSC (°C)
Q_f	Fluxo de calor emitido no final da cura dinâmica por DSC (W/g)
a	Valor da inclinação da linha-base do pico da cura dinâmica por DSC (W/g·°C)
b	Valor da intercepção da linha-base do pico da cura dinâmica por DSC (W/g)
Q	Fluxo de calor emitido durante um ensaio por DSC (W/g)
T	Temperatura (°C)
Q_{min}	Valor mínimo de fluxo de calor emitido na cura dinâmica por DSC (W/g)
Q_{max}	Valor máximo de fluxo de calor emitido na cura dinâmica por DSC (W/g)
h	Altura do pico da cura dinâmica por DSC (W/g)
$0,01h$	Parâmetro adotado para definir o início e o final da cura dinâmica por DSC
T_p	Temperatura do pico da cura dinâmica por DSC (°C)
t_i	Tempo do início da cura dinâmica por DSC (min)
t_p	Tempo no qual está posicionado o pico da cura dinâmica por DSC (°C)
t_f	Tempo do final da cura dinâmica por DSC (min)
$Q \cdot \beta$	Fluxo de calor, multiplicado pela razão de aquecimento (W·min/g·°C)
$\Delta t \cdot \beta$	Tempo, multiplicado pela razão de aquecimento (°C)
E_a	Energia de ativação (kJ/mol·K)
α	Conversão
ΔH_{res}	Entalpia de reação residual, após cura isotérmica por DSC (J/g)
$d\alpha/dt$	Taxa de conversão (1/min)
ΔH_{iso}	Entalpia de cura isotérmica por DSC (W·min/g)
r^2	Índice de correlação entre conjunto de dados
k_1	Coeficiente de ordem n do modelo de Sourour-Kamal modificado
C	Capacitância (C)
D	Fator de dissipação

Z'	Impedância real (Ω)
Z''	Impedância imaginária (Ω)
t	Tempo (min)
E'	Módulo elástico (Pa)
E''	Módulo de perda (Pa)
$\tan \delta$	Tangente de perda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	MATRIZ POLIMÉRICA: RESINA EPÓXI	29
2.2	FASE DISPERSA: ARGILOMINERAIS LAMELARES	35
2.2.1	Talco.....	37
2.3	CARACTERIZAÇÃO CINÉTICA E MECÂNICA DE COMPÓSITOS	42
2.3.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	42
2.3.1.1	Análise cinética dinâmica.....	44
2.3.1.2	Análise cinética isotérmica.....	47
2.3.2	Análise dielétrica (DEA).....	50
2.3.3	Análise termomecânica dinâmica (DMTA).....	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	MATRIZ EPÓXI	57
3.2	FASE DISPERSA: TALCO	59
3.3	ANÁLISE DSC.....	61
3.3.1	Análise dinâmica	62
3.3.2	Análise isotérmica	62
3.4	ANÁLISE DEA	63
3.5	ANÁLISE DMTA.....	64
3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	66
4	RESULTADOS	67
4.1	ANÁLISE DSC DINÂMICA – RESINA ARALDITE® PURA – MÉTODO ISOCONVERSIONAL.....	67
4.2	ANÁLISE DSC – MATRIZ ARALDITE® – REAÇÕES PARCIAIS DE CURA	73
4.3	ANÁLISE DSC – COMPÓSITOS – DURANTE ESTÁGIO DE CURA A 120 °C	76

4.4	ANÁLISE DEA – COMPÓSITOS – DURANTE ESTÁGIO DE CURA A 120 °C	86
4.5	ANÁLISE DSC – COMPÓSITOS – APÓS ESTÁGIO DE CURA E PÓS-CURA	90
4.6	ANÁLISE DMTA – COMPÓSITOS – APÓS ESTÁGIO DE CURA E PÓS-CURA	93
4.7	ANÁLISE MEV – COMPÓSITOS – APÓS ESTÁGIO DE CURA E PÓS-CURA	98
5	CONCLUSÃO.....	104
	REFERÊNCIAS.....	105

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos, por definição prática, envolvem a combinação de dois ou mais componentes em diferentes composições e formas, e em escala micrométrica ou nanométrica. O componente contínuo do compósito dá-lhe sua forma principal, e é caracterizado como a *fase matriz*. Este componente contínuo incluem polímeros, cerâmicas ou metais. Dentre os polímeros, duas classes de compósitos são admitidas: 1) compósitos de **matrizes termorrígidas** (ex.: resina epóxi, resina fenólica, poliuretano), que possuem desempenho e resistência mecânica a altas temperaturas (acima de 100 °C); e 2) compósitos de **matrizes termoplásticas** (ex.: polipropileno, poliestireno, PVC), destinados ao mercado de consumo, e de desempenho mecânico inferior às das matrizes termorrígidas.

O componente minoritário, que determina a estrutura interna do compósito, é chamado de reforço ou carga, e caracterizado como a *fase dispersa* (MITCHELL, 2004; SHACKELFORD, 2008). As propriedades dos compósitos são determinadas não apenas pela soma ponderada das propriedades dos distintos componentes, mas também, pelas propriedades interfaciais e pelo grau de dispersão do componente minoritário. Tipicamente, a fase dispersa contém uma fibra ou partícula que é mais rígida e forte mecanicamente que a fase matriz. Existem também exceções, exemplificados por compósitos poliméricos modificados por agentes borrachosos, agentes tais que são mais resilientes e mais dúcteis que o polímero, resultando em aumento da tenacidade. Muitos destes tipos de reforços também oferecem: boa condutividade térmica e elétrica, um menor coeficiente de expansão térmica e resistência à corrosão. O agente de reforço pode ser dividido pelas seguintes categorias, ilustradas na Figura 1:

- As **partículas** são todas as substâncias cujas três dimensões são, grosso modo, iguais, por exemplo, esferas rígidas e materiais floculantes. A fração volumétrica adicionada à matriz é de 10% ou mais. Ex.: grafite, óxido de alumínio e dióxido de titânio;
- As **fibras descontínuas** são aquelas que contêm uma razão de aspecto entre 20 e 100 e cujas propriedades de reforço se alteram quando se varia sua largura. Elas também se orientam desordenadamente dentro do corpo da matriz, acarretando em diferentes propriedades dependendo da seção transversal do compósito. Ex.: juta;

- Por outro lado, as **fibras contínuas** têm uma larga razão de aspecto, suas propriedades não variam com seu comprimento e se mantêm orientadas dentro da matriz. Ex.: fibras vegetais, como fibra de bananeira e fibra de coco;
- Finalmente, as **tramas** são fibras interligadas entre si em uma orientação ortogonal ao plano normal da estrutura. São de baixo custo, e mais facilmente conformáveis a moldes curvados do que as fibras contínuas. Ex.: fibra de vidro, fibra de carbono e fibra de aramida.

Figura 1 – Formas comuns de reforço para compósitos (adaptado de Miracle e Donaldson, 2001).

As cargas de reforço mostradas na Figura 1 apresentam dimensões acima de 100 nm. As cargas que têm pelo menos uma dimensão entre 1 e 100 nm são denominadas *nanocargas*, e estão classificadas na Tabela 1 em função das suas dimensões nanométricas. As propriedades mecânicas e reológicas dos nanocompósitos são melhoradas quando comparadas aos microcompósitos por causa da elevada área interfacial e da alta razão de aspecto da nanocarga, fazendo com que a adição de pequenas concentrações (menor que 10% m/m) seja necessária.

A capacidade de dispersão do aditivo na matriz também é um fator importante: cargas *1D* e *2D* são mais difíceis de dispersar que as cargas *3D*. A diferença existe porque partículas esféricas (*3D*) tocam em 1 ponto dentro da matriz, enquanto que bastões ou tubos (*1D*) fazem contato ao longo de uma linha contínua, o que leva a um aumento da área de interação da partícula. Já as folhas *2D* oferecem maior área de contato. Nanopartículas não espalham luz significativamente, então é possível fazer compósitos com propriedades elétricas ou mecânicas alteradas e que conservem sua claridade óptica.

Além disso, as pequenas dimensões fazem com que as partículas não criem larga concentração de tensões e assim não comprometam a ductilidade do polímero (SCHADLER, 2003; SCHAEFER; JUSTICE, 2007).

Tabela 1 – Tipos de nanocargas em relação às suas dimensões (adaptado de Ruiz-Hitzky e Van Meerbeek, 2006).

Dimensões nanométricas	Esquema	Exemplos
<p><i>Três dimensões (3D)</i></p> <p>a, b, c: 1-100 nm</p> <p>razão de aspecto: $b/a = c/a = 1$</p>		<p>Nanopartículas de sílica;</p> <p>Negro de fumo</p>
<p><i>Duas dimensões (2D)</i></p> <p>a, b: 1-100 nm</p> <p>$c > 100$ nm</p> <p>razão de aspecto: $c/a > 10$</p>		<p>Nanofios (metais);</p> <p>Nanotubos de carbono</p>
<p><i>Uma dimensão (1D)</i></p> <p>c: 1-100 nm</p> <p>a, b > 100 nm</p> <p>razão de aspecto: $c/a > 100$</p>		<p>Argilominerais lamelares:</p> <p>esmectita, caulinita,</p> <p>montmorilonita, talco</p>

Cargas de reforço ou enchimento como negro de fumo, sílica, argila e talco vêm sendo utilizadas há mais de 30 anos. Entretanto, pesquisas científicas e tecnológicas em nanocompósitos poliméricos se intensificaram somente há pouco mais de 20 anos, para superar as limitações dos compósitos poliméricos convencionais. Dentre os desenvolvimentos mais significativos, podem-se mencionar os nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica (RAY; OKAMOTO, 2003). Messersmith e Giannelis (1994) detectaram que, adicionando-se 4% em massa de mica (um tipo de silicato) em resinas epóxi, aumentava-se o módulo de armazenamento antes da T_g em 58%, e depois da T_g em 450%. Já a descoberta de nanotubos de carbono por Iijima em 1991 e a manufatura em quantidades comerciais a partir dos anos 2000 oferecem muitas possibilidades para novos materiais compósitos. Finalmente, desenvolvimentos no processamento químico de

nanopartículas e no processamento *in situ* de nanocompósitos têm conduzido um controle sem precedentes da morfologia de tais compósitos (SOUZA, 2010).

O uso de talco para o preenchimento e reforço de plástico tem crescido rapidamente na última década; quando utilizado em termoplásticos, tornam o produto final mais rígido e menos sujeito à fluência. Peças de polipropileno reforçado com mais de 40% de talco tem substituído peças metálicas em muitas aplicações automotivas, tais como para-choques e painéis interiores (CLARK; STEEN, 2003).

Segundo Lapcik Jr. et al (2008), o aumento na adição de carga leva a um aumento na resistência mecânica do compósito com um simultâneo decréscimo na resistência à fratura. Isto sugere que, com o aumento na concentração de talco, amostras não preservam sua mobilidade de rearranjo de cadeia do polímero original, mais provavelmente por causa da criação de interações específicas partícula-polímero. Talco tem uma alta razão de aspecto, o que aumenta a umectabilidade da carga pela matriz polimérica, o que desta forma cria menos microbolhas e aumenta a interação entre a carga e a matriz.

Neste trabalho é proposto o estudo da polimerização de resina epoxídica modificada com carga mineral de talco. Para avaliar as condições nas quais ocorre o processo de dispersão da carga, serão analisadas as propriedades mecânicas, tais como, módulo de armazenamento, propriedades cinéticas, como grau de conversão, propriedades térmicas, como temperatura de transição vítrea, propriedades dielétricas, como impedância, e sua morfologia, através de ensaios termodinâmicos mecânicos, ensaios por calorimetria exploratória diferencial, ensaios dielétricos e microscopias eletrônicas de varredura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATRIZ POLIMÉRICA: RESINA EPÓXI

Dentre as mais diversas classes de matrizes poliméricas termorrígidas existentes, as resinas epóxi são as mais versáteis, porque apresentam abrangência de aplicações. O mercado global destas resinas responde aproximadamente por 1,2 milhões de toneladas/ano (2006), e a demanda global cresce em média 5% ao ano desde 2002 (TINTAS..., 2006). Os sistemas constituídos à base de resinas epóxi são utilizados na fabricação de adesivos, tintas, revestimentos, argamassas e na formulação de materiais compósitos de desempenho mecânico (UGLEA, 1998). Estes sistemas são bastante requisitados no segmento de tintas anticorrosivas, pois são os que apresentam o melhor desempenho em ambientes agressivos (ESMALTES..., 2007). Resinas epóxi têm largo emprego como impregnante na fabricação de equipamentos elétricos de potência por exibirem excelentes características mecânicas e dielétricas (KREIBICH; LOHSE; SCHMID, 1979). Desta forma, a indústria de tintas e a indústria eletrônica respondem globalmente, cada uma, por 40% do consumo.

Como estas resinas são usadas na indústria aeronáutica, aeroespacial, elétrica e de construção, sofisticadas formulações são exigidas. Nos dias atuais, com o desenvolvimento de equipamentos elétricos, os sistemas epóxi devem ser formulados com diferentes combinações de resina, endurecedor e acelerador, para que se obtenham as melhores propriedades mecânicas e elétricas em baixas temperaturas (HANCU et al, 2007).

As principais características apresentadas pelos sistemas à base de resinas epóxi para uso em equipamentos elétricos supercondutores são:

- Facilidade de processamento e manuseio;
- Baixa viscosidade em temperatura ambiente;
- Tempo de gelificação longo;
- Resistência mecânica em temperatura ambiente e criogênica;
- Elevada tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas.

A resina epóxi ainda apresenta outras características que a tornam interessante no âmbito comercial e científico:

- Disponível na forma líquida ou na sólida e em pó;

- Excelente adesão (antes e durante a cura) a cerâmica, metal, vidro, concreto, e outros materiais;
- Elevado módulo de Young;
- Elevada constante dielétrica (isolante elétrico).

A estrutura da matriz epóxi contém anéis oxirânicos (Figura 2) na sua extremidade, sendo no mínimo um polímero bifuncional. Além disso, contém estruturas aromáticas e hidróxidos alifáticos que conferem uma alta polaridade à resina, e com a presença de grupos éter servem para criar ligações polares entre a resina e a superfície a ser aderida. A resina epóxi mais comum é o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 3:

Figura 2 – Estrutura molecular de um radical oxirânico, que caracteriza o grupo epóxi.

Figura 3 – Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

As resinas epóxi, como a DGEBA, requerem a cura com agente endurecedor que levará a formação de uma estrutura reticulada tridimensionalmente. Cura significa na terminologia química a reação de polimerização completa, onde todos os grupos reativos, como grupo epóxi ou ácidos carboxílicos, ou todos os sítios ativos, como uma insaturação ou hidroxila, presentes em uma molécula de resina, são consumidos durante a etapa de reação. A cura de resinas epóxi pode ser dividida entre cura com endurecedores (ou agentes de cura) e cura com aceleradores. Os endurecedores são compostos químicos polifuncionais que são usados em conjunto com uma resina epóxi em uma proporção estequiométrica ou não estequiométrica. Por outro lado, os aceleradores são compostos que

promovem a autopolimerização da resina, e são adicionados a uma concentração muito abaixo da estequiométrica (UGLEA, 1998).

Em termos estruturais, a cinética de polimerização de resinas epóxi apresenta três etapas bem distintas (HADAD, 1988; PRIME, 1997; UGLEA, 1998), ilustradas na Figura 4:

Figura 4 – Estágios de cura em polímeros termorrígidos (adaptado de Prime, 1997).

- 1) Inicialmente, com a mistura dos reagentes, ocorre apenas a difusão no estado líquido das moléculas de resina e endurecedor, caracterizando-se como uma etapa de **Indução (a)**.
- 2) Após um tempo t , inicia-se o crescimento e ramificação das cadeias poliméricas **(b)**, em que ligações covalentes começam a cruzar-se em uma rede reticulada **(c)**. Esta segunda etapa é a **Gelificação**, e é governada pela cinética química de Arrhenius. O material passa de um estado líquido para um estado borrachoso, adquirindo propriedades elásticas não presentes em moléculas de baixo peso molecular, e pré-polímeros lineares ou ramificados. A viscosidade, até então constante, cresce exponencialmente. Esta transição é denominada *tempo de gelificação* – t_{gel} .

- 3) Quando a reticulação das cadeias torna-se total, forma-se uma estrutura rígida, e as reações químicas cessam, permitindo apenas fenômenos de difusão no estado sólido. Ocorre então a **Vitrificação (d)**, marcada por uma transição (*tempo de vitrificação* – t_{vit}) de um estado líquido ou estado borrachoso para um estado vítreo, como uma consequência do incremento no peso molecular antes da gelificação, ou incremento na densidade de emaranhamento depois da gelificação.

A Figura 5 mostra o comportamento típico da viscosidade de sistemas reativos em função do tempo de cura (PASCAULT et al, 2002), e sua correlação com as etapas de cura de polímeros termofixos.

Figura 5 – Viscosidade em função do tempo de cura: reocinética de cura (adaptado de Pascault et al, 2002).

Nos tempos iniciais de cura (**Indução**), os monômeros estão dispersos em uma única fase denominada de *sol*, e a viscosidade é constante. Na etapa de gelificação, rapidamente as moléculas de pré-polímero começam a reagir entre si e formar estruturas compactas internamente reticuladas, que são frequentemente denominadas de **microgéis**. Os microgéis constituem outra fase dentro do sistema reativo: a fase *gel*. Desta forma, a gelificação consiste na formação de um sistema bifásico *sol-gel*, onde a matriz é a fase *sol*, e a dispersão é a fase *gel*. Nesta etapa, a curva de viscosidade tem uma leve inclinação, pois uma mudança de regime de fluxo aconteceu no sistema. À medida que o tempo de cura avança, a quantidade de micropartículas reticuladas é maior do que a quantidade de

monômeros não consumidos, ocorrendo uma inversão de fase: a matriz agora é a fase *gel*, e a dispersão é a fase *sol*. Esta inversão de fase é marcada pelo *tempo de gelificação* (t_{gel}), e contribui para o aumento na viscosidade. Depois de t_{gel} , ocorre a percolação, que é a agregação química das micropartículas através do material, originando uma grande estrutura denominada **macrogel**, onde a viscosidade cresce exponencialmente, tendendo para o infinito.

As resinas epóxi de desempenho apresentam inúmeras aplicações nos mais diversos segmentos, como adesivos, impregnantes de dispositivos eletrônicos, e compósitos de desempenho mecânico (UGLEA, 1998). O conjunto de fatores resina + endurecedor, com a possível adição de aceleradores e aditivos, influencia suas características finais.

Dentre os agentes de cura mais comuns, encontram-se os de base amínica e os de base anidrido. Ao reagir com a resina epóxi DGEBA, os endurecedores à base amínica apresentam cinética de reação mais rápida em temperatura ambiente (devido à alta reatividade entre as aminas e o anel oxirânico), gerando uma reação altamente exotérmica e alcançando baixos valores de temperatura de transição vítrea ($T_g < 80\text{ °C}$). Por outro lado, os endurecedores à base de anidrido reagem mais lentamente do que os de base amínica, requerendo o uso adicional de um acelerador e necessitando de tratamento térmico em temperaturas elevadas para acelerar sua cura e alcançar altos valores de T_g ($T_g > 100\text{ °C}$) (MIKA; BAUER, 1988).

Endurecedores à base de anidrido apresentam bastante importância na conversão de resinas epóxi em uma estrutura altamente reticulada. Durante o processo de cura, estes endurecedores agregam ao sistema reativo a geração de pequenos picos exotérmicos, pouca absorção de umidade e excelentes propriedades elétricas, que fazem com que a resina curada seja utilizada especialmente na impregnação de dispositivos supercondutores, operando em temperaturas criogênicas (PRIME, 1997; MIKA; BAUER, 1988).

As equações 1 a 4 mostram o mecanismo de polimerização de uma resina epóxi com anidrido hexahidroxiftálico como agente de cura e amina terciária como acelerador (UGLEA, 1998).

Este mecanismo de reação pode ser descrito em dois estágios:

- 1) A primeira parte da reação está ligada à abertura do anidrido pela amina e formação de um ânion carboxílico (equação 1). Isto faz com que não aconteça a indesejável homopolimerização da resina epóxi. Na equação 2, o ânion carboxila reage com o grupo epóxi, iniciando uma sequência de polimerização, com a formação de um ânion alcóxido. A propagação do radical é realizada através da reação do ânion alcóxido com outra molécula de anidrido (equação 3). Finalmente, ocorrem mecanismos de crescimento de cadeia do polímero e a terminação da reação (equação 4). Como o endurecedor à base de anidrido reage lentamente com a resina epóxi, altas temperaturas de cura são exigidas, o que justifica o uso do acelerador;

- 2) A segunda parte da reação é relacionada à reticulação do polímero, que também possui uma alta energia de ativação, e por isso também é realizada em altas temperaturas.

2.2 FASE DISPERSA: ARGILOMINERAIS LAMELARES

Segundo Santos (1992a), os argilominerais lamelares são materiais naturais, terrosos, de granulação fina, de pequenas dimensões, que geralmente adquirem, quando umedecidos com água, certa plasticidade. São silicatos hidratados (de alumínio, ferro ou magnésio) de rede cristalina em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados em forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas. Segundo a literatura (CARRADO, 2003; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007; PAUL; ROBESON, 2008; RUIZ-HITZKY; VAN MEERBEEK, 2006), a interação entre a fase matriz (polímero) e a fase dispersa (argilomineral) faz com que os compósitos híbridos orgânico-inorgânicos possam ser divididos em três categorias (Figura 6): microcompósitos (compósitos convencionais), nanocompósitos intercalados e nanocompósitos esfoliados:

Figura 6 – Tipos de compósitos polímero/argilomineral (adaptado de Alexandre e Dubois, 2000).

Nos microcompósitos, o argilomineral é predominantemente presente na sua forma original de agregados de largo tamanho (dimensões maiores que 1 μm), sem a intercalação da matriz polimérica no mineral. Por outro lado, os nanocompósitos de estrutura intercalada são formados quando a cadeia do polímero é inserida dentro do espaço intercamadas do mineral. O espaçamento entre as lamelas é alargado, mas mantém um valor fixo, independentemente da proporção de polímero/argilomineral. Finalmente, os nanocompósitos de estrutura esfoliada resultam da completa esfoliação do silicato: suas camadas estão tão distantes uma das outras que não podem mais interagir entre si. Ou seja, as lamelas do mineral estão completamente separadas, dispersas na matriz polimérica e as propriedades do nanocompósito resultante não obedecem à regra da mistura de compósitos convencionais.

A partir da década de 1990, os nanocompósitos poliméricos reforçados por argilominerais têm sido objeto de intensa pesquisa científica e tecnológica. Os primeiros trabalhos foram obtidos a partir da polimerização *in situ* da caprolactama com argila modificada com sal quaternário de amônio (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; RAY; OKAMOTO, 2003), produzindo o *nylon 6*, com a argila sofrendo o processo de esfoliação no qual as lamelas da argila organofílica montmorilonita são dispersas na matriz polimérica após passarem por um estágio de intercalação durante a mistura com o monômero de caprolactama. A contribuição da carga nanoestruturada alcança o máximo das propriedades mecânicas (módulo de Young, resistência à ruptura e tenacidade a fratura) na faixa de composição entre 3 a 10% m/m.

Xue e Pinnavaia (2008) reportaram as propriedades de uma argila sintética porosa (saponita) como reforço de polímeros epóxi. O empilhamento desordenado das plaquetas de argila, de dimensão lateral de cerca de 50 nm, origina tactóides agregados com uma área de superfície BET de 920 m^2/g , um tamanho de poro médio BJH de 5,0 nm e um volume de poro de 1,98 cm^3/g . Estas propriedades únicas facilitam a dispersão dos tactóides na matriz polimérica e melhora a resistência à tração, módulo e tenacidade acima e abaixo da temperatura de T_g do polímero.

Dentre as cargas de reforço nanoestruturados para polímeros termorrígidos, pouca referência é feita ao talco, que é um mineral com estrutura similar à argila. Considera-se que o talco seja carga de enchimento ou reforço para matrizes termoplásticas (CLARK;

STEEN, 2003) e termorrígidas (INGRAM et al, 2007) para formação de compósitos convencionais, nos quais a carga é dispersa em escala micrométrica.

2.2.1 Talco

O mineral talco é um silicato hidratado de magnésio, de fórmula empírica $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de fórmula química $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, e de composição química teórica de 63,5% de SiO_2 , 31,7% de MgO e 4,8% de H_2O . Sua estrutura cristalina (uma unidade complexa de átomos que se encontra paralelamente repetida em intervalos equidistantes) é composta por duas folhas tetraédricas de sílica (SiO_2), que envolvem uma folha octaédrica de brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], numa estrutura do tipo "sanduíche", formando uma camada 2:1 que é repetida em todas as direções (Figura 7). A periodicidade da camada 2:1 ao longo da direção *c* é de 0,9 nm, e o espaço intercamadas é vazio, ou seja, não ocupado por material intercalado (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; SANTOS, 1992b).

Figura 7 – Estrutura da camada 2:1 do talco (adaptado de Brigatti, Galan e Theng, 2006).

A estrutura cristalina do talco é eletricamente neutra, pois o cátion Mg^{2+} ocupa todos os sítios octaédricos e o cátion Si^{4+} está contido em todos os sítios tetraédricos. O sítio tetraédrico consiste de um cátion Mg^{2+} que coordena quatro átomos de oxigênio. Cada tetraedro é ligado ao adjacente pelo compartilhamento de três extremidades (três posições atômicas basais O_b , ocupadas por três átomos de oxigênio). Assim é formada uma malha hexagonal bidimensional infinita ao longo das direções cristalográficas *a* e *b* (Figura 8). A

extremidade livre do sítio é ocupada pelo quarto átomo de oxigênio (posição atômica apical O_a).

Figura 8 – (a) Tetraédro [SiO₄]; (b) Folha tetraédrica. O_a e O_b referem-se à posição atômica apical e basal, respectivamente. a e b referem-se às direções cristalográficas (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Por outro lado, cada sítio octaédrico consiste de um cátion Mg^{2+} que coordena duas hidroxilas OH^- (que ocupam duas posições atômicas octaédrais O_{oct}). Conexões entre cada octaédrico ao seu vizinho são feitas pelo compartilhamento de arestas, formando folhas de simetria hexagonal. Octaedros apresentam duas diferentes topologias relativas à posição do radical OH, isto é, a orientação *cis* e *trans* (Figura 9). As extremidades livres (O_a) de todos os tetraedros apontam para o mesmo lado da folha e conectam as folhas tetraédricas e octaédricas.

Figura 9 – (a) Octaédricos na orientação *cis* e *trans*. (b) localização dos sítios *cis* e *trans* na folha octaédrica. O_a e O_{oct} referem-se à posição atômica apical e octaédrica, respectivamente. a e b referem-se às direções cristalográficas (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Não havendo materiais intercalados (cátions, cátions hidratados, moléculas orgânicas, e/ou folhas octaédricas) entre as camadas 2:1, a ligação química entre elas é do tipo van der Waals, ou seja, muito fraca. A força de ligação é dirigida perpendicularmente ao plano das camadas 2:1, que é o plano [001] da estrutura cristalina do talco. O cisalhamento paralelo ao plano [001] é o que consome menor energia: as plaquetas deslizam lateralmente ao mais leve toque, agregando ao talco sua suavidade característica. Além disso, o material apresenta dureza 1, delaminação preferencial durante a moagem e funções desmoldantes, antiaderentes e lubrificantes (PAULY, 2000). O talco faz parte da família dos silicatos lamelares.

O conjunto de centenas de lamelas de talco forma uma plaqueta individual, cujo tamanho pode variar de 1 μm a 100 μm dependendo do depósito mineralógico do qual foi originado. São as plaquetas individuais do talco que determinam sua lamelaridade: um talco altamente lamelar tem plaquetas individuais largas (Figura 10-a) orientadas medindo de 5 a 10 μm ; já um talco microcristalino apresenta plaquetas compactas e muito menores (em torno de 1 μm) sem qualquer orientação particular (Figura 10-b).

Figura 10 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de microcristais lamelares de perfil irregular de talco de Itaiacoca, Paraná: algumas placas são muito finas e flexíveis e enrolam, adquirindo aspecto tubular (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). (b) Imagem de microscopia – sem escala – de macrocristais de talco (LUZENAC, 2004).

Durante o processo de fragmentação das plaquetas por clivagem, a quebra preferencial de ligações de van der Waals confere às partículas de talco uma larga superfície basal, de caráter fortemente hidrofóbico, pois é composta por pontes de siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) estáveis e não contém grupos hidroxila ou íons ativos. Isto explica o talco ser

praticamente insolúvel em água e em ácidos fracos e álcalis. Mesmo tendo pouquíssima reatividade, tem afinidade com alguns compostos químicos orgânicos, ou seja, é organofílico, pois os grupos Si_2O_5 concedem na plaqueta uma afinidade para hidrocarbonetos, assim como para ligações orgânicas polares. Entretanto, somente as faces laterais dão ao talco a habilidade de formar ligações químicas fortes, pois quando o cristal é quebrado são formados nas arestas altamente polares sítios reativos (Figura 11), como grupos hidroxila, que podem reagir potencialmente com a cadeia polimérica, possibilitando ativamente modificações químicas do mineral (CLARK; STEEN, 2003; PAULY, 2000; PONTES; ALMEIDA, 2005; LUZENAC, 2004).

Figura 11 – Possíveis sítios reativos do talco (adaptado de Clark e Steen, 2003).

Os depósitos de talco resultam da transformação de rochas existentes sob o efeito de fluidos hidrotermais carregando um ou mais componentes necessários para formar o mineral (MgO , SiO_2 , CO_2). Placas tectônicas são os maiores responsáveis pela gênese dos depósitos de talco, pois permitem que os fluidos hidrotermais penetrem na rocha, criando uma micropermeabilidade que facilita reações.

Cerca de 60% da produção mundial de talco é proveniente de depósitos derivados de carbonatos de magnésio: resultam da transformação de carbonatos – dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] e magnesita (MgCO_3) – na presença de sílica. O carbonato fixa *in situ* o

magnésio necessário para formar o mineral enquanto a sílica é provida pela circulação do fluido hidrotermal. Esta reação resulta num talco que, dependendo da composição da rocha, é ou mineralogicamente puro ou associado com minerais como clorita $[(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}]$ e tremolita $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$.

Os outros 40% da produção mundial de talco são originados por depósitos derivados de serpentina $[(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$, por depósitos de rochas siliciosas ou silício-aluminosas e depósitos derivados de sedimentos de magnésio (LUZENAC, 2004).

Diferenças entre talco e argila

Dentre as diferenças existentes entre a argila e o talco, pode-se citar a estrutura química, a existência e/ou capacidade de troca de íons e, por conseguinte, as propriedades físicas. Como dito anteriormente, o talco não possui íons trocáveis entre as suas lamelas, e sua natureza organofílica o faz ter afinidade com compostos orgânicos, e tendo a capacidade de absorver óleos. A compatibilidade com compostos orgânicos permite que o talco seja incorporado à matriz epóxi sem tratamento prévio da superfície de suas lamelas.

Por outro lado, a argila, quimicamente, é um silicato hidratado de alumínio e têm a capacidade de troca de íons. Ou seja, têm íons fixados na superfície, entre as camadas e dentro dos canais da estrutura cristalina que podem ser trocados por reação química por outros íons em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. Na argila, os cátions trocáveis, em ordem decrescente de facilidade de troca, podem ser: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H_3O^+ . Os íons trocáveis estão dispostos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais devido ao desbalanceamento estrutural pelas substituições isomórficas e por ligações químicas perdidas ao longo das arestas das partículas; os íons também estão rigidamente fixos na superfície da argila, o que está de acordo com a teoria da dupla camada iônica das partículas coloidais (SANTOS, 1992a). Isto dá um caráter polar à superfície da argila, o que faz ser hidrofílica. Esta característica faz com que seja difícil para as cadeias poliméricas hidrofóbicas intercalarem dentro das galerias do silicato. Então, é necessário modificar a estrutura inorgânica da argila pela substituição dos cátions; por exemplo, segundo Lu e Larock (2006), na argila montmorilonita (MMT) é possível fazer a

substituição por sais quartenários de amônio, o que pode melhorar a compatibilidade entre a argila MMT e os polímeros, e aperfeiçoar o desempenho dos compósitos resultantes.

Figura 12 – Camada 2:1 (2 folhas tetraédricas e 1 folha octaédrica) da mica (um tipo de argila), onde os cátions trocáveis estão indicados pelo símbolo R^{2+} (adaptado de Brigatti, Galan e Theng, 2006).

2.3 CARACTERIZAÇÃO CINÉTICA E MECÂNICA DE COMPÓSITOS

2.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica de DSC baseia-se no princípio de que mudanças físicas (cristalização, fusão, decomposição) ou químicas (reações de cura ou de oxidação) de uma substância, quando promovidas por uma variação controlada de temperatura (T) ou de tempo (t), provocam uma mudança na entalpia do material (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). O equipamento é configurado para aquecer ou resfriar em uma mesma câmara (alimentada com gás de purga) a amostra e um material de referência, cada qual acondicionado em um receptáculo próprio (cadinho de alumínio).

No decorrer do experimento, os eventos térmicos que ocorrerem na amostra causarão uma diferença de temperatura em relação à temperatura da referência. Esta diferença (ΔT) é medida, e a energia necessária para estabilizar a zero esta diferença é relacionada com o fluxo de calor (Q) absorvido ou emitido pela amostra. Através de uma calibração prévia com uma substância padrão – metal índio (In), cuja capacidade térmica é conhecida: $C_p(\text{In}) = 232 \text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$ –, esta energia é convertida em entalpia (H). As alterações químicas ou físicas na amostra polimérica são registradas num gráfico na forma

de picos endotérmicos ou exotérmicos (Figura 13), com o fluxo de calor no eixo das ordenadas, e tempo (análise isotérmica) ou temperatura (análise não isotérmica) no eixo das abscissas (DIFFERENTIAL..., 2002; MACHADO; MATOS, 2004a).

Figura 13 – Apresentação de uma curva de DSC.

Como exemplo dos eventos característicos de polímeros puros e seus compósitos, detectáveis por DSC, temos:

- Temperaturas de transição: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_f);
- Medidas quantitativas: capacidade térmica (C_p), entalpia de fusão (ΔH_f), entalpia de cristalização (ΔH_c), entalpia de reação (ΔH_r);
- Medidas qualitativas: identificação de misturas, grau de cristalinidade, detecção da presença de cargas ou aditivos, acompanhamento da cinética de polimerização isotérmica e não isotérmica.

Abordando o último evento citado, a determinação do mecanismo cinético que rege o sistema reativo em estudo é oportuna no entendimento e controle das etapas reativas e consequentemente influencia no projeto do material para uso comercial ou científico. A modelagem cinética tem grande utilidade na caracterização de cura e degradação de polímeros termorrígidos, e na comparação da influência de diferentes resinas e aceleradores, do efeito da adição de aditivos e das condições do meio externo (PRIME, 1997).

2.3.1.1 Análise cinética dinâmica

A técnica de DSC é comumente empregada para estudar a cinética de cura de sistemas epóxi, pois o princípio básico da análise é de que a entalpia de reação envolvida na cura é proporcional à conversão (ou grau de cura = α) do pré-polímero (PRIME, 1997; SOUROUR; KAMAL, 1976). Desta forma, é possível medir o grau de cura do sistema reativo como função do tempo ou da temperatura. A fração de reagentes consumidos, a fração de produtos formados ou qualquer outro parâmetro quantitativamente relacionado à reação, é utilizado no cálculo da conversão do sistema, e também da taxa de conversão (BROWN, 2001; GALWEY; BROWN, 1998).

Na análise não isotérmica (Figura 14), a área abaixo da curva de fluxo de calor para uma temperatura intermediária T_i é equivalente ao valor da entalpia parcial de reação do sistema (ΔH_i), e por consequência, os valores de conversão e taxa de conversão (da/dt) são obtidos, como visto pelas equações (5) a (10), onde β é a razão de aquecimento da amostra ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e ΔH_T é a entalpia total de reação (J):

Figura 14 – Curva não isotérmica de DSC, com esquema para cálculo de entalpia de reação parcial.

$$dt = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t \quad (5)$$

$$dT = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta T \quad (6)$$

$$dt = dT / \beta \quad (7)$$

$$\Delta H_i = \int_0^t q_i \cdot dt \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_T} \quad (9)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_T} = \frac{q_i}{\Delta H_T} \quad (10)$$

Determinar o mecanismo cinético que rege o sistema reativo em estudo é oportuno no entendimento e controle das etapas reativas e consequentemente influencia no projeto do material para uso comercial ou científico. Além da caracterização de cura e degradação de polímeros, a modelagem cinética tem grande utilidade para comparar a influência de diferentes resinas e aceleradores, o efeito da adição de aditivos e as condições do meio externo (PRIME, 1997).

Uma equação básica (equação 11) introduz todos os estudos cinéticos, e determina que a taxa de conversão seja função da concentração de reagentes $f(\alpha)$, multiplicada pela constante de reação k . A dependência de k em relação à temperatura é expressa pela equação de Arrhenius (equação 12), onde A é o fator de frequência (s^{-1}), E_a é a energia de ativação (J/mol), e R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (11)$$

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

O mecanismo do processo de cura de polímeros termorrígidos pode ser complexo em demasia para ser caracterizado por um simples modelo cinético. Isto porque tende a ocorrer em múltiplas etapas, que apresentam diferentes reatividades e taxas de cura. Para descrever estas cinéticas, é frequentemente utilizado um método que “aproxima” o processo a uma única etapa. Este método é denominado **método isoconversional** (ŠIMON, 2004, 2005), e se caracteriza por ser um método *free-model kinetics*, sem a necessidade de adoção de um modelo cinético para prever a conversão do sistema.

O método isoconversional tem dois conceitos: (i) o desenvolvimento cinético baseia-se nas equações básicas de reação descritas anteriormente (equações 11 e 12); (ii) os parâmetros de Arrhenius são obtidos a partir de um conjunto de no mínimo três corridas

dinâmicas de DSC (Figura 15), cada uma de diferente razão de aquecimento (ŠIMON, 2004). Para obtenção dos parâmetros cinéticos, é feita a linearização de um gráfico de taxa de conversão *versus* temperatura; sendo que é construído um gráfico deste para cada conversão fixa α (Figura 15). Ou seja, a combinação das equações (11) e (12) fornece as equações (13) e (14); a equação (15) é obtida depois de uma transformação logarítmica da equação (14). Assim, $(d\alpha/dt)_\alpha$ e T_α significam respectivamente a taxa de conversão e a temperatura em uma conversão fixa α qualquer.

Figura 15 – Esquema do cálculo de energia de ativação pelo método isoconversional: o segundo gráfico determina os parâmetros cinéticos pela inclinação da reta, dada por $-E_\alpha/R$, e pelo coeficiente angular, dado por $\ln A_\alpha$.

O valor dos parâmetros isoconversionais permite modelar o processo reacional sem um estudo profundo de seu mecanismo. Este é o principal mérito do método isoconversional. Pela combinação das equações (11) e (12) temos a equação (16), que permite prever o comportamento isotérmico de uma resina polimérica através de seus dados experimentais não isotérmicos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] f(\alpha) \quad (13)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)_\alpha = [Af(\alpha)] \exp\left[-\frac{E_a}{RT_\alpha}\right] = A_\alpha \exp\left[-\frac{B_\alpha}{T_\alpha}\right] \quad (14)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln A_\alpha - \frac{B_\alpha}{T_\alpha} \quad (15)$$

$$\alpha = \int_0^t A_\alpha \exp\left[-\frac{B_\alpha}{T}\right] dt \quad (16)$$

Para integrar a equação (16), ambos os parâmetros A_α e B_α são necessários. A temperatura T pode ser uma função do tempo. Esta equação pode ser usada para avaliar a conversão alcançada a um dado tempo t , ou o tempo alcançado a uma dada conversão. Usando a equação (14), a taxa de conversão $d\alpha/dt$ pode ser avaliada.

2.3.1.2 *Análise cinética isotérmica*

O propósito de qualquer estudo cinético é a medida do grau de reação como função do tempo e da temperatura. A fração de reagentes consumidos, a fração de produtos formados ou qualquer outro parâmetro quantitativamente relacionado à reação, no tempo t , é utilizado no cálculo da conversão do sistema, e também da taxa de conversão (BROWN, 2001; GALWEY; BROWN, 1998).

Uma equação básica (equação 17) introduz todos os estudos cinéticos, e determina que a taxa de conversão seja função da concentração de reagentes $f(\alpha)$, multiplicada pela constante de reação k , cuja dependência em relação à temperatura é expressa pela equação de Arrhenius (equação 18):

$$d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha) \quad (17)$$

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (18)$$

onde: A = fator de frequência (1/min); E_a = energia de ativação (J/mol); e R = constante universal dos gases (8,314 J/mol·K).

Os primeiros modelos desenvolvidos para determinar os parâmetros cinéticos de resinas termorrígidas por DSC foram o **modelo autocatalítico** (ŠESTÁK; BERGGREN, 1971) e o **modelo de ordem n** (BORCHARDT; DANIELS, 1957).

Figura 16 – Gráficos esquemáticos de reações de ordem n (a) e reações autocatalíticas (b).

Nos experimentos isotérmicos, se a cinética é de **ordem n** , a reação química tem início tão logo a temperatura começa (Figura 16-a) e a taxa máxima de conversão ocorre em $t = 0$. Este modelo cinético é representado pela equação (19), onde a taxa de conversão é proporcional à concentração do material não reagido ($1-\alpha$), k é uma constante de reação ($1/s$) e n é um expoente que pode ser um número inteiro ou fracionário, mas raramente superior a 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (19)$$

Já as reações **autocatalíticas** (Figura 16-b) são caracterizadas por uma taxa acelerada de reação isotérmica, atingindo seu máximo entre 20 e 40 % de conversão. Este modelo cinético é representado pela equação (20), onde o produto da reação α é o acelerador da reação, k é uma constante de reação e m e n são os expoentes, termos de ordem da reação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (20)$$

Em estudos realizados anteriormente (ABREU, 2006, 2008), constatou-se que as curvas DSC das resinas epóxi apresentam uma cinética de reação semelhante ao do gráfico da Figura 17, com a máxima taxa de conversão ocorrendo para valores de $t > 0$. Ou seja, a reação de cura destas resinas tem características tanto autocatalíticas quanto de ordem n .

Figura 17 – Apresentação do ajuste dos dados experimentais por DSC da resina comercial Stycast 1266 por três modelos cinéticos.

Um terceiro modelo cinético (equação 21) personifica estas observações experimentais: o **Modelo de Sourour-Kamal** (SOUROUR, KAMAL, 1976):

$$d\alpha/dt = (k_1\alpha + k_1')(1 - \alpha)(B - \alpha) \quad (21)$$

onde: k_1' é a constante cinética relativa à adição de amina por moléculas $(HX)_0$, k_1 é a constante cinética relacionada pela adição de amina catalisada por grupos hidroxila e B é a razão inicial de equivalente amina por equivalente epóxi. A equação (21) apresenta o modelo cinético fenomenológico de cura de sistemas epóxi-amina: as hipóteses consideradas no modelo tornam a aplicação do mesmo em diferentes sistemas reativos epóxi particular à composição estequiométrica e a presença de diluentes. Desta forma, a modificação do modelo de Sourour-Kamal considerando o ajuste experimental a dados cinéticos de uma variedade de sistemas epóxi-amina levam à formulação expressa pela equação (22), denominada de **Modelo de Sourour-Kamal modificado** (RYAN; DUTTA, 1979).

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (22)$$

Voltando à Figura 17, somente o último modelo cinético apresenta total equivalência com os dados experimentais, e os outros modelos cinéticos juntos representam uma concatenação do modelo de Sourour-Kamal modificado. Desta forma, este modelo cinético foi adotado neste trabalho para as análises isotérmicas por abranger toda a curva DSC.

2.3.2 Análise dielétrica (DEA)

A análise dielétrica por impedância complexa é uma técnica analítica muito utilizada para o monitoramento do processo de cura de resinas poliméricas, pois fornece informações sobre o comportamento de materiais dielétricos em nível molecular, sendo apropriada para estudo de relaxação molecular de polímeros termorrígidos (MCKUBRE; MACDONALD; MACDONALD, 1987).

Esta técnica vem sendo empregada no monitoramento “in-situ” de processos de fabricação de compósitos de matriz polimérica (KRANBUEHL, 1990; MCILHAGGER; BROWN; HILL, 2000; NIXDORF; BUSSE, 2001). Por causa da sensibilidade do sinal dielétrico às transformações reocinéticas, essa técnica também pode ser usada na avaliação dos parâmetros cinéticos de cura e de evolução da viscosidade em função do tempo (BIDSTRUP; SHEPPARD; SENTURIA, 1989; MARTIN; TUNGARE; GOTRO, 1990).

A variação das propriedades dielétricas com o grau de polimerização de sistemas epóxi pode ser devido aos seguintes fatores:

1. Redução da condutividade iônica devido ao aumento da viscosidade (por causa da redução da mobilidade iônica). Senturia e Sheppard (1986) estabeleceram que a condutividade iônica fosse devida à presença de íons de Na e Cl na resina epóxi, introduzidos durante a fabricação da resina.
2. Orientação e oscilação dos dipolos elétricos permanentes com a intensidade do campo elétrico, através de mecanismos de relaxação do tipo α e β observados em análise espectroscópica em altas frequências (BELLUCI et al., 1994).

3. Diminuição do momento dipolar por unidade de volume devido ao aumento do comprimento da cadeia polimérica e da densidade de reticulação e por causa da substituição de grupos funcionais presentes nos monômeros por dipolos OH que aparecem durante a reação (BUTTA et al., 1995).

Por ser a análise dielétrica uma técnica que mede indiretamente os parâmetros reológicos e cinéticos e que requer cálculos relativamente complexos que levam em conta os parâmetros elétricos de circuito equivalente, normalmente esses resultados são comparados com resultados cinéticos obtidos por análise térmica diferencial (SZYMANSKI; BUKOWSKA; BUKOWSKI, 2000), por análise reológica (MARTIN; TUNGARE; GOTRO, 1990) e por calorimetria diferencial exploratória (HE, 2001; KOIKE, 1993). Szymanski, Bukowska e Bukowski (2000) correlacionaram a resistência elétrica medida por aplicação de corrente elétrica contínua (c.c.) com a taxa de conversão de cura analisada por DTA e encontraram excelente concordância entre os dois resultados. Martin, Tungare e Groto (1990) compararam os resultados de análise dielétrica com os valores de viscosidade ajustados pelo modelo de viscosidade de Arrhenius de dois coeficientes e pelo modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF) em condições isotérmicas para sistema epóxi-amina. He (2001) comparou resultados de DSC isotérmico e não isotérmico com análise dielétrica e correlacionou o fator de perda ε'' com o comportamento reológico e cinético também em sistema epóxi-amina. Koike (1993) mostrou que a regra de Walden, na qual o produto da viscosidade pela condutividade elétrica é constante a uma dada temperatura, é válido para um sistema reativo constituído por resina epóxi e endurecedor amina.

Na análise dos fatores responsáveis pela resposta dielétrica, dois efeitos volumétricos devem ser considerados: a condutividade iônica e a orientação molecular de dipolo (SENTURIA; SHEPPARD JUNIOR, 1986). Em resinas epóxi, a condutividade iônica está relacionada à presença de íons cloreto e sódio remanescentes da fabricação do DGEBA. Se o campo elétrico aplicado em resinas epóxi for E , as n espécies de íons adquirem velocidade v_i . Se admitirmos em comportamento linear, v_i é proporcional a E :

$$v_i = u_i E \quad (23)$$

Se existem N_i íons da espécie i por unidade de volume, com a intensidade de carga de q_i nos n íons, a condutividade iônica σ pode ser expressa por:

$$\sigma = \sum_i q_i N_i u_i \quad (24)$$

Com a lei de Stokes, a relação entre a mobilidade dos íons e as propriedades das resinas pode ser examinada quantitativamente. A mobilidade de uma esfera de raio r_i em um meio com viscosidade η e sujeito a uma força $q_i E$ é dada pela equação (25). Desta forma, o sistema da resina atua como um eletrólito, então todos os efeitos da polarização do eletrodo observados em eletrodos comuns também podem ser observados nas resinas.

$$u_i = \frac{q_i}{6\pi\eta r_i} \quad (25)$$

A Figura 18 ilustra um esquema de orientação de dipolos com a aplicação de campo elétrico. Na cura da resina, os dipolos estão dispersos em um meio viscoso e são impedidos de se unirem pelo crescimento da cadeia. O processo de orientação requer um tempo característico, chamado de tempo de relaxação de dipolo (t_d). Durante uma reação de cura típica, t_d é curto no início da cura, e começa a aumentar quando a resina vitrifica.

Figura 18 – Esquema do processo de orientação de dipolo ao se aplicar um campo elétrico.

Na análise dielétrica, o meio dielétrico (a amostra) é submetido a uma tensão alternada periódica para medição de sua condutividade elétrica. Um gerador de função senoidal produz um sinal de excitação periódico de amplitude V_i . O sinal de saída é amplificado e comparado com o sinal de excitação, e decompõe-se em dois sinais contínuos: o valor eficaz do sinal de resposta V_0 e o ângulo de fase ϕ entre o sinal de excitação e o sinal de resposta (DIEFENDERFER, 1979).

Já a impedância Z é definida como a oposição total oferecida a um dispositivo ou circuito pelo fluxo de corrente alternada a uma dada frequência. É um importante parâmetro para caracterizar circuitos elétricos, e é representada como uma quantidade complexa no diagrama de Argand-Gauss como um vetor, e consiste de uma componente real Z' e uma componente imaginária Z'' (equações 26 a 30 e Figura 19):

Figura 19 – Componente real e imaginária da impedância.

$$Z = Z' - j \cdot Z'' \quad (26)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (27)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (28)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (29)$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (30)$$

O circuito equivalente da amostra é um circuito RC (Figura 20), que pode ser equacionado pela equação (31), cuja solução para a tensão $\hat{V}_i$ é dada pela equação (32):

Figura 20 – Circuito equivalente da amostra.

$$\hat{V}_i = Z\hat{I} \quad (31)$$

$$\hat{V}_i = V_i e^{j\omega t} \angle \theta \quad (32)$$

onde: $\hat{V}_i$ = fasor tensão de excitação do circuito RC; Z = impedância equivalente do circuito; $\hat{I}$ = fasor corrente do circuito; $j = \sqrt{-1}$; V_i = valor eficaz do fasor de tensão $\hat{V}_i$, θ = ângulo de fase da tensão.

A impedância equivalente ao circuito RC mostrado acima é calculada como:

$$Z = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} - j \cdot \frac{\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} \quad (33)$$

onde: $\omega = 2\pi f$ = frequência angular; e f = frequência em Hz. Lembrando que a capacitância é igual a:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (34)$$

onde: ε = permissividade elétrica do epóxi; A = área de seção transversal do capacitor, e d = distância entre os eletrodos. Como $\omega R_p C$ é igual ao fator de dissipação (D), logo a impedância real e a imaginária são:

$$Z' = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} = \frac{D}{\omega \cdot C(D^2 + 1)} \quad (35)$$

$$Z'' = \frac{-\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} = \frac{-1}{\omega \cdot C(D^2 + 1)} \quad (36)$$

2.3.3 Análise termomecânica dinâmica (DMTA)

A análise DMTA é amplamente utilizada na caracterização de polímeros para detecção de processos de relaxação macroscópico e molecular, sendo possível então obter dados sobre o grau de cristalinidade de polímeros termoplásticos ou o grau de cura de polímeros termorrígidos e o efeito da concentração de aditivos em compósitos. Uma propriedade inerente aos polímeros é o seu comportamento viscoelástico, que significa apresentar características mecânicas simultâneas de materiais elásticos e plásticos.

O fenômeno de relaxação da cadeia polimérica, de segmentos dela, ou ainda de grupos laterais é associado ao tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares, o que, num ensaio de DMTA, implica que, quando submetido a uma tensão σ cíclica (por exemplo, senoidal), o material polimérico responde também na forma de uma deformação ε cíclica (Figura 21), atrasada de um ângulo δ com relação à sollicitação (MENARD, 1999).

Figura 21 – Resposta de um corpo viscoelástico a uma sollicitação cíclica do tipo senoidal.

Em um ensaio típico de deformação cíclica, sendo F a força aplicada, A a área da secção transversal do corpo de prova (CP), ω a frequência de oscilação e t o tempo de ensaio, as variáveis deformação e tensão são descritas cada uma na forma de um vetor, representadas por um número complexo j (equações 38 e 43). Aqui, $\varepsilon(t)$ é a deformação a um dado tempo (equação 37) e ε_0 é a deformação na amplitude máxima, enquanto que $\sigma(t)$ é a tensão a um dado tempo (equação 39), σ_0 é a tensão máxima e δ é o ângulo de fase. Estendendo a equação (39), temos a equação (40). A equação (41) representa a tensão em fase com a deformação, e a equação (42) a tensão fora de fase.

$$\varepsilon(t) = \frac{\Delta L}{L_0} = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (37)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'', \text{ onde } j = \sqrt{-1} \quad (38)$$

$$\sigma(t) = \frac{F}{A} = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (39)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\text{sen}(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \text{sen}(\delta)] \quad (40)$$

$$\sigma' = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \cos(\delta) \quad (41)$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cos(\omega t) \text{sen}(\delta) \quad (42)$$

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'', \text{ onde } j = \sqrt{-1} \quad (43)$$

A razão entre as variáveis σ e ε é o módulo complexo E^* (equação 44). Para cada componente da tensão, pode-se calcular um módulo de elasticidade, no qual E' é o módulo de armazenamento (equação 45), e E'' é o módulo de perda (equação 46). A razão entre o módulo de perda e o de armazenamento é denominado de fator de perda $\tan \delta$ (equação 47).

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E' + jE'' \quad (44)$$

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (45)$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen}(\delta) \quad (46)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (47)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATRIZ EPÓXI

Para sintetizar os compósitos híbridos orgânico/inorgânico, empregou-se, como matriz polimérica, o sistema epóxi tricomponente **Araldite®**, fornecido pela filial brasileira (cidade de São Paulo – SP) da empresa americana *HUNTSMAN*. Os componentes desta resina são: o pré-polímero à base de resina bisfenol A Araldite® MY 790-1 CH, o endurecedor à base de anidrido Aradur® HY 1102 e o acelerador à base de amina terciária DY 062. As Tabelas 2 e 3 informam as estruturas químicas e as características físicas destas partes reativas, cuja proporção de mistura foi de 100/90/1 partes em massa de pré-polímero/endurecedor/acelerador.

Tabela 2 – Características químicas e físicas do pré-polímero epóxi (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, 2008).

Araldite® MY 790-1 CH	
<i>Estrutura</i>
<i>Nome (Sigla)</i>	Éter diglicidil de bisfenol A (DGEBA)
<i>Aparência</i>	Sólido branco (é necessário fundi-lo antes de misturá-lo estequiometricamente aos outros componentes reativos)
<i>Viscosidade (25 °C)</i>	4000 – 5500 mPa·s
<i>Viscosidade (70 °C)</i>	60 – 80 mPa·s
<i>Teor de epóxidos</i>	5,70 – 5,90 equiv/kg
<i>Densidade (25 °C)</i>	1,15 – 1,20 g/cm ³
<i>Ponto de fusão</i>	50 – 55 °C

Tabela 3 – Características do endurecedor e do acelerador (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, 2008, 2009; HUNSTSMAN QUÍMICA BRASIL, 2007).

	Endurecedor	Acelerador
	Aradur® HY 1102	DY 062
<i>Estrutura</i>
<i>Nome</i>	Anidrido metilhexahidroxiftálico	Benzildimetilamina
<i>(Sigla)</i>	(MHHPA)	(BDMA)
<i>Aparência</i>	Líquido branco transparente	Líquido amarelo claro
<i>Viscosidade (25 °C)</i>	~ 70 mPa.s	≤ 10 mPa.s
<i>Densidade (25 °C)</i>	1,13 – 1,17 g/cm ³	0,89 – 0,91 g/cm ³

Segundo especificações técnicas (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS, 2008; SISTEMA..., 2010), a mistura estequiométrica dos componentes Araldite® MY 790-1 CH e Aradur® HY 1102 na razão de 100/90 partes em massa resulta em um líquido impregnante aplicado em motores, geradores e condutores elétricos. Suas propriedades típicas que justificam esta aplicação são: tempo de impregnação de 1 dia, viscosidade de 475 mPa.s a 25 °C, processo de pós-cura a 140 °C, temperatura de transição vítrea de $T_g = 150$ °C e rigidez dielétrica de 30 kV/mm.

Em um viscosímetro rotacional *BROOKFIELD* analógico, mediu-se a viscosidade em função do tempo de reação a 60 °C deste sistema epóxi (Figura 22). Pode-se notar que nas duas primeiras horas de reação, a viscosidade diminui de 370 mPa.s para 30 mPa.s, ou seja, diminui 1 ordem de grandeza. Isto demonstra como a resina Araldite® apresenta baixa viscosidade logo após a mistura dos reagentes e durante a cura em estufa, facilitando o uso da resina como matriz para a dispersão do talco. Desta forma, promove-se uma esfoliação hidrodinâmica da carga durante a mistura e durante a polimerização da fase matriz.

Figura 22 – Viscosidade em função do tempo de aquecimento a 60 °C do sistema Araldite®. Depois de 2 h deste tratamento térmico, a viscosidade da resina epóxi diminuiu uma ordem de grandeza.

3.2 FASE DISPERSA: TALCO

Para concretizar a manufatura dos compósitos poliméricos, a fase dispersa estudada neste trabalho foi os talcos **TALMAG GM-7**, que foi extraído na Serra das Éguas (localizada na cidade de Brumado – BA) pela empresa brasileira *MAGNESITA*. Suas propriedades físicas típicas estão descritas na Tabela 4. Segundo o fabricante (MAGNESITA, 2009a; 2009b) este filossilicato de magnésio apresenta:

- Pureza química: é livre de contaminantes como dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que reduziriam a eficiência de nucleação do polímero matriz (capacidade de se ordenar tridimensionalmente e cristalizar – isto somente para polímeros termoplásticos);
- Distribuição de tamanhos de partícula adequada: partículas pequenas (1 – 10 μm) melhoram o desempenho do produto final;
- Grande área superficial: por ser um mineral lamelar, a área superficial das lamelas hidrofóbica é maximizada com a esfoliação, sendo aplicado como reforçante em peças de interior de veículos e para-choque.

Tabela 4 – Propriedades do talco TALMAG GM-7 (MAGNESITA, 2009a).

Parâmetros controlados	TALMAG GM-7
Perda ao fogo (%)	$\geq 4,75$
SiO ₂ (%)	$\geq 56,0$
Al ₂ O ₃ (%)	$\leq 1,50$
Fe ₂ O ₃ (%)	$\leq 0,50$
MgO (%)	$\geq 29,0$
Brancura FMY	≥ 94
Umidade (%)	$\leq 0,5$
Densidade aparente solta (g/m ³)	$\leq 0,13$
D-98 Sedigraph (μm)	$\leq 7,0$
D-50 Sedigraph (μm)	$\leq 2,5$
D-10 Sedigraph (μm)	$\leq 1,0$
Índice de refração	1,588
Área superficial BET (m ² /g)	$\geq 8,0$

As Figuras 23 e 24 mostram micrografias do talco TALMAG GM-7 em diferentes ampliações.

Figura 23 – Micrografias do talco TALMAG GM-7, com ampliação de 5000 x.

Figura 24 – Micrografias do talco TALMAG GM-7, com ampliação de 9000 x.

As figuras demonstram a morfologia de argilominerais de camada 2:1, onde a curvatura das camadas estruturais é inibida pelo arranjo em sanduíche das duas folhas de silicato com a folha interna de brucita, resultando em uma ausência de ligações fortes entre as folhas, o que permite a formação de partículas lamelares de diversas espessuras, podendo atingir até a espessura da folha. Assim, os filossilicatos se apresentam como placas finas de perfil irregular ou como agregados de placas de espessura variável, de perfil irregular e de contornos mal definidos ou esmaecidos ou ripas finas.

3.3 ANÁLISE DSC

Nas dependências do nosso laboratório, no máximo 10 mg de cada amostra líquida de resina epóxi e de cada amostra de resina modificada com talco foi encapsulada em cadinhos herméticos de alumínio (Figura 25).

Em seguida, o cadinho das amostras foi colocado (junto com o cadinho de referência) no interior do forno do Calorímetro exploratório diferencial TA INSTRUMENTS modelo DSC® Q10. Este equipamento foi previamente calibrado com o metal Índio (99% de pureza – $\Delta H_f = 28,59 \text{ J/g}$ – $T_f = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$), e uma curva em branco foi

determinada. Todos os ensaios, isotérmicos e dinâmicos, foram realizados sob atmosfera de $N_{2(g)}$ com fluxo de 50 mL/min.

Figura 25 – Corte transversal do suporte de amostra para análise DSC. Uma tampa e uma panela seladas formam um cadinho hermético circular de alumínio, cuja capacidade volumétrica é de 10 mm³. Seu modelo é denominado “TA INSTRUMENTS”.

3.3.1 Análise dinâmica

Os experimentos dinâmicos de reação das resinas Araldite® pura e dos compósitos epóxi/talco foram realizados em três taxas distintas: 2,5 °C/min, 5 °C/min e 10 °C/min, na faixa de temperatura de -90 °C a 250 °C (1ª etapa). Após a cura não isotérmica, todas as amostras foram aquecidas novamente de 0 °C a 250 °C para medição da T_g resultante e averiguação de possíveis reações residuais, ΔH_{res} (2ª etapa). Foram interpretados os dados experimentais de fluxo de calor, conversão e taxa de conversão em função da temperatura para construir curvas de E_a em função da conversão e prever, através do método Isoconversional, a temperatura de cura isotérmica das amostras. Como será visto na seção de Resultados, a temperatura determinada foi de 120 °C.

3.3.2 Análise isotérmica

- I) O primeiro modo de ensaio isotérmico aplicado às amostras de resina Araldite® pura foi:
 - 1ª etapa: reação parcial realizada à uma única temperatura (determinada previamente pelo método Isoconversional). Cada amostra de resina epóxi-

anidrido foi reagida em um tempo diferente: 6 min, 10 min, 20 min, 30 min, 120 min, 150 min e 180 min.

- 2ª etapa: aquecimento da amostra a partir da temperatura de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

O propósito deste ensaio foi de medir o tempo necessário para a cura isotérmica da resina epóxi-anidrido na temperatura escolhida, e determinar T_g e ΔH_{res} . Como será visto na Seção de Resultados, o tempo determinado para cura a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi de 180 min.

II) O segundo experimento isotérmico foi aplicado nas amostras de resina Araldite® pura e nos compósitos resina epóxi-anidrido-talco e foi dividido em 3 etapas:

- 1ª etapa: reação à temperatura de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 180 min.
- 2ª etapa: aquecimento da amostra a partir da temperatura de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- 3ª etapa: repetição da etapa anterior.

A proposta da 1ª etapa foi de obter dados experimentais sobre fluxo de calor, conversão e taxa de conversão em função do tempo de reação e de aplicar a estes dados experimentais o modelo cinético de Sourour-Kamal modificado para calcular seus parâmetros cinéticos. A razão da 2ª etapa foi de verificar a existência ou não de picos residuais de reação. Por fim, o objetivo da 3ª etapa foi de medir a T_g .

3.4 ANÁLISE DEA

No nosso laboratório, as amostras de resina Araldite® pura e dos compósitos epóxi/talco foram depositadas em um suporte do tipo capacitor de placas paralelas (Figuras 26 e 27), confeccionado com duas chapas de fenolite cobreada com 1,5 mm de espessura cada, sendo que a face cobreada foi utilizada como eletrodo do polímero. Foi colocada uma tira retangular de fibra de vidro de 0,2 mm de espessura entre os eletrodos para garantir uma distância fixa.

Figura 26 – Esquematização do suporte de amostra para ensaio DEA. Duas chapas de fenolite e dois fios de cobre funcionaram como eletrodos, e tiras de fibra de vidro demarcaram a área (A) de depósito do compósito líquido epóxi-anidrido-talco. Uma fita de PTFE firmou as peças e o fio do termopar.

O espaço interno entre as placas foi preenchido com o epóxi (área = 4 cm^2) e um termopar foi alojado sobre a superfície externa da placa. O conjunto placas e termopar foi então fixado com fita de PTFE, colocado dentro de uma estufa e aquecido a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. O equipamento utilizado neste trabalho para medição da impedância foi a Ponte *HEWLETT PACKARD* modelo LCR Meter 4262A, e as análises foram feitas sob frequência de 10 kHz .

3.5 ANÁLISE DMTA

Os corpos de prova da resina Araldite® pura e da resina modificada com 1% a 10% em massa de talco GM-7 foram construídos após:

- Mistura estequiométrica manual em béquero (à temperatura ambiente) do pré-polímero, do endurecedor e do acelerador por 3 min;
- Adição manual (à temperatura ambiente) do talco à resina líquida obtida acima. A mistura foi realizada até percepção visual da dispersão macroscópica do talco. Quanto maior o teor de talco, maior o teor de brancura da mistura final. No entanto, em nenhum momento o compósito se tornou 100 % opaco;
- Imediata deposição da resina e dos compósitos em moldes metálicos cobertos de desmoldante;
- Aquecimento do conjunto molde metálico + resina em estufa, para cura a 120 °C por 180 min e pós-cura a 140 °C por 150 min.
- Finalizada a reação total, a resina e os compósitos foram retirados dos moldes, cortados e usinados no comprimento total de 55 mm, largura de cerca de 10 mm e espessura de cerca de 3 mm.

O equipamento usado neste ensaio foi o Analisador dinâmico mecânico *NETZSCH* modelo DMA 242E Artemis, instalado no Laboratório de Caracterização Térmica do Departamento de Engenharia de Materiais (LOM) da Escola de Engenharia de Lorena. O suporte (Figura 27) dos corpos de prova foi do tipo *Three-Point Bending* de vão livre igual a 40 mm), o que fez com que as regiões efetivamente analisadas dos CPs fossem as descritas na Tabela 5. As análises foram realizadas nas seguintes condições: deformação constante, amplitude de 10 μm , frequência de 1 Hz e fator proporcional igual a 1,1.

Figura 27 – Esquemática do suporte para ensaio DMTA. Ele é composto por um apoio para o CP do compósito epóxi-anidrido-talco curado e por uma sonda que aplica uma tensão senoidal ao CP no modo de flexão. Modelo deste suporte: “THREE-POINT BENDING”.

Tabela 5 – Dimensões dos corpos de prova ensaiados por análise DMTA.

Teor de talco TALMAG GM-7 (% m/m)	Comprimento x largura x espessura (mm)
0	40,00 x 10,00 x 4,10
1	40,00 x 10,05 x 3,00
2	40,00 x 10,05 x 3,10
3	40,00 x 10,05 x 3,00
4	40,00 x 10,05 x 3,10
5	40,00 x 10,55 x 3,40
6	40,00 x 10,05 x 3,15
7	40,00 x 10,05 x 3,15
8	40,00 x 9,75 x 3,10
9	40,00 x 10,00 x 3,15
10	40,00 x 10,05 x 3,10

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O instrumento utilizado para observação da morfologia dos compósitos epóxi-anidrido-talco o microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca LEO modelo 1450VP, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena.

Corpos de prova dos compósitos foram fraturados criogenicamente e as superfícies resultantes foram fixadas num suporte por meio de fitas de carbono. Em seguida, as superfícies foram metalizadas com filme de ouro de 20 nm de espessura, aplicado por 15 min; a corrente utilizada foi de 15 mA.

As micrografias foram obtidas no modo de elétrons secundários, com voltagem de aceleração de 20,00 kV, corrente de 80 mA e distância de trabalho de 15 mm.

4 RESULTADOS

4.1 ANÁLISE DSC DINÂMICA – RESINA ARALDITE® PURA – MÉTODO ISOCONVERSIONAL

Curvas DSC de cura dinâmica da resina Araldite® pura e curvas de detecção da T_g resultante são apresentadas abaixo para múltiplas taxas de aquecimentos: $\beta_{\text{cura}} = 2,5$ °C/min (Figura 28), $\beta_{\text{cura}} = 5,0$ °C/min (Figura 29) e $\beta_{\text{cura}} = 10,0$ °C/min (Figura 30). Todas as 3 curvas que demonstram as T_g alcançadas não apresentaram picos de reação residual, o que indica que cada cura não isotérmica ocorreu na sua totalidade. Os valores de cada T_g estão mostrados na Tabela 6.

Diante desta constatação, calculou-se a entalpia total de cura dinâmica (ΔH_{cura}) de cada pico exotérmico delimitando-se linhas-base nos seus extremos (temperatura inicial – T_i e fluxo de calor inicial – Q_i ; temperatura final – T_f e fluxo de calor final – Q_f). Os coeficientes de inclinação (a) e de intercepção (b) da equação linear ($Q = a \cdot T + b$) destas linhas-base estão descritas na Tabela 6.

Os valores calculados de ΔH_{cura} (Tabela 6) diferem entre si, gerando um valor médio de 320 J/g com desvio padrão de 17 J/g. Segundo Hale (2002), este fenômeno pode acontecer quando a taxa de aquecimento for tão superior a ponto de não haver tempo suficiente de se completar a reação, ou a taxa de aquecimento for tão inferior a ponto de o equipamento não detectar o baixo sinal emitido pela amostra.

A partir das linhas-bases construídas, podem-se normalizar os picos de reação e compará-los por meio da Figura 31.

O pico se desloca para faixas de temperatura maiores à medida que a taxa de aquecimento aumenta, por causa do menor tempo disponível para se completar a reação. A partir do pico normalizado, pode-se calcular a conversão (Figura 32-a) e a taxa de conversão (Figura 32-b) das amostras em função da temperatura. Estas curvas de conversão se deslocam da mesma forma que as curvas da Figura 31.

Figura 28 – (a) Curva de cura dinâmica a 2,5 °C/min da resina Araldite® pura: delimitação de sua linha-base a partir dos valores mínimo e máximo de fluxo de calor; (b) Curva de T_g obtida imediatamente após a reação de cura.

Figura 29 – (a) Curva de cura dinâmica a 5 °C/min da resina Araldite® pura: delimitação de sua linha-base a partir dos valores mínimo e máximo de fluxo de calor; (b) Curva de T_g obtida imediatamente após a reação de cura.

Figura 30 – (a) Curva de cura dinâmica a 10 °C/min da resina Araldite® pura: delimitação de sua linha-base a partir dos valores mínimo e máximo de fluxo de calor; (b) Curva de T_g obtida imediatamente após a reação de cura.

Tabela 6 – Cura dinâmica da resina Araldite® pura: extremos de cada curva dinâmica, extremos de cada pico de reação, coeficientes lineares de cada linha-base linear ($Q = a \cdot T + b$), entalpia de cada reação de cura, e T_g .

		Cura a...		
		2,5 °C/min	5 °C/min	10 °C/min
Etapa 1: Curva dinâmica	$Q_{\min}$ (W/g)	$-8,00 \cdot 10^{-2}$	$-1,60 \cdot 10^{-1}$	$-3,70 \cdot 10^{-1}$
	$Q_{\max}$ (W/g)	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$7,41 \cdot 10^{-1}$	1,36
	$h = Q_{\max} - Q_{\min}$	$4,62 \cdot 10^{-1}$	$9,01 \cdot 10^{-1}$	1,73
	$0,01h + Q_{\min}$	$-7,54 \cdot 10^{-2}$	$-1,51 \cdot 10^{-1}$	$-3,53 \cdot 10^{-1}$
Etapa 1: Pico de reação	T_i (°C)	61	71	80
	T_p (°C)	128	140	152
	T_f (°C)	196	224	242
	t_i (min)	42	28	17
	t_p (min)	69	42	24
	t_f (min)	96	58	33
	Q_i (W/g)	$-6,46 \cdot 10^{-2}$	$-1,19 \cdot 10^{-1}$	$-3,04 \cdot 10^{-1}$
	Q_p (W/g)	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$7,41 \cdot 10^{-1}$	1,36
	Q_f (W/g)	-0,074	$-1,48 \cdot 10^{-1}$	$-3,50 \cdot 10^{-1}$
Etapa 1: Linha-base linear $Q = aT + b$	a	$-6,76 \cdot 10^{-5}$	$-1,83 \cdot 10^{-4}$	$-2,84 \cdot 10^{-4}$
	b	$-6,04 \cdot 10^{-2}$	$-1,06 \cdot 10^{-1}$	$-2,81 \cdot 10^{-1}$
Etapa 1: Entalpia de reação de cura	ΔH_{cura} (W·min/g)	5,08	5,32	5,63
	ΔH_{cura} (J/g)	305	319	338
Etapa 2:	T_g (°C)	117	112	107

Figura 31 – (a) e (b): Picos de fluxo de calor (normalizado através de linha-base linear) em função da temperatura. Cada pico corresponde a uma diferente cura dinâmica da resina Araldite® pura.

Figura 32 – Conversão (a) e taxa de conversão (b) da resina Araldite® pura quando curada a diferentes taxas de aquecimento.

Figura 33 – Energia de ativação em função da conversão da resina Araldite® pura: curva calculada a partir do método Isoconversional.

Figura 34 – Previsão do tempo de cura isotérmica da resina Araldite® pura por meio do método Isoconversional

A curva de Energia de ativação em função da conversão, para a resina Araldite® pura, pelo método Isoconversional, pode ser construída e é mostrada na Figura 33. Comparando esta figura com a Figura 5, que propõe a reocinética de cura de polímeros termorrígidos, a Energia de ativação se mantém constante no momento de propagação das cadeias poliméricas dentro do meio reacional ($0 < \alpha < 0,5$), diminui no período de reticulação no interior dos **microgéis** ($0,5 < \alpha < 0,98$) e aumenta novamente no período de formação de ligações químicas entre os **microgéis** para formar o **macrogel**.

Finalmente, a partir da curva de Energia de ativação em função da conversão, foi possível prever em que tempo a resina Araldite® pura reagiria completamente se aquecida em diferentes temperaturas. Isto é mostrado na Figura 34, onde é possível constatar que, para 60 minutos de reação, a reação a 105 °C alcança 85 % de conversão, enquanto que a 120 °C, a conversão aumenta para 90 %. O aumento na conversão para um mesmo período de tempo não é significativo para temperaturas acima de 120 °C. Neste trabalho então, a temperatura de cura isotérmica da resina Araldite® pura foi estipulada em 120 °C.

4.2 ANÁLISE DSC – MATRIZ ARALDITE® – REAÇÕES PARCIAIS DE CURA

O segundo estudo preliminar da resina Araldite® pura tem o objetivo de descobrir qual é o tempo necessário para curar a resina epóxi-anidrido a 120 °C e qual é o máximo

de rigidez que esta formulação de resina alcança nesta temperatura. O valor de temperatura de transição vítrea é diretamente relacionado com o grau de reticulação da resina termorrígida.

Para isto, 7 amostras de resina epóxi-anidrido foram encapsuladas separadamente, e cada uma foi submetida a um tempo diferente de cura isotérmica por DSC a 120 °C: a primeira foi reagida por 6 minutos, a segunda por 10 minutos, a terceira por 20 minutos, a quarta por 30 minutos, a quinta por 120 minutos, a sexta por 150 minutos e a sétima por 180 minutos. Para cada amostra, esta foi a etapa 1 deste método de estudo. A etapa 2 foi a submissão de cada amostra parcialmente reagida a uma corrida dinâmica a 10 °C/min para detecção da temperatura de transição vítrea.

Figura 35 – Comparação entre curvas reposicionadas de fluxo de calor em função da temperatura. Cada curva corresponde a uma amostra distinta, que foi previamente curada a 120 °C.

As curvas de fluxo de calor obtidas na **etapa 2** estão mostradas na Figura 35. Cada curva apresentou um ponto de inflexão, que indica a transição vítrea do material, e logo depois apresentou um pico exotérmico cuja altura diminuiu com o aumento do tempo de cura isotérmica. Este pico exotérmico corresponde à cura residual de amostras que curaram por pouco tempo isotermicamente.

A partir das curvas da Figura 35, colheram-se então valores de T_g e de entalpia de cura residual (ΔH_{res}). A entalpia de cura residual foi calculada por meio da área abaixo do pico de cura residual. Todos estes valores estão dispostos na Tabela 7 e foram cruzados entre si na Figura 36. Quando a resina Araldite® pura é curada a 120 °C por 120 minutos ou mais, a temperatura de transição vítrea estaciona num valor de 130 °C em média. Porém, a entalpia de cura residual continua diminuindo, atingindo um valor de 10,5 J/g com 180 minutos de cura. A temperatura do pico (T_p) de reação residual variou entre valores de 149 °C a 160 °C, indicando a necessidade de um estágio de pós-cura em uma temperatura superior a 120 °C para se alcançar a cura completa do material.

A partir dos dados experimentais de ΔH_{res} em função de T_g , foi possível traçar uma linha de tendência polinomial de grau 3 no gráfico da Figura 36 para calcular qual seria a temperatura de transição vítrea se a resina curasse completamente em um único estágio de cura a 120 °C. O valor alcançado foi de 150 °C.

Tabela 7 – Dados térmicos da etapa 2, após cada cura parcial da resina Araldite® a 120 °C.

<i>Tempo de cura (min)</i>	<i>T_g (°C)</i>	<i>ΔH_{res} (J/g)</i>	<i>T_p (°C)</i>
0	-39	338	152
6	-15	203	154
10	21	97,6	152
20	80	23,5	149
30	104	19,7	152
120	131	13,6	160
150	130	12,2	149
180	129	10,5	155

Figura 36 – Ajuste polinomial da curva de entalpia residual de cura em função da T_g alcançada para obtenção da T_g da resina curada totalmente.

4.3 ANÁLISE DSC – COMPÓSITOS – DURANTE ESTÁGIO DE CURA A 120 °C

Para iniciar as análises cinéticas da resina Araldite® pura e de seus compósitos com talco TALMAG GM-7, foi necessário estipular uma temperatura e um tempo de cura isotérmico. Baseando-se nos resultados mostrados nas Seções 4.1 e 4.2, escolheu-se a temperatura de 120 °C aplicada durante um intervalo de tempo de 180 min.

A primeira análise isotérmica a acompanhar a cura a 120 °C da resina epóxi-anidrido pura e das resinas epóxi-anidrido-talco foi a análise DSC, cujo método de operação constituiu-se de três etapas sequenciais, nas quais puderam ser obtidas os seguintes dados experimentais:

- **Etapa 1:** curva isotérmica de fluxo de calor emitido durante a cura de cada amostra;
- **Etapa 2:** curva dinâmica de fluxo de calor emitido durante aquecimento a 10 °C/min da amostra já reagida;
- **Etapa 3:** curva dinâmica de fluxo de calor emitido durante segundo aquecimento a 10 °C/min da amostra já reagida;

Como pode ser visto na Figura 37 para a resina Araldite® pura, e nas Figuras 38 a 47 para os compósitos de resina Araldite® com 1 % a 10 % (m/m) de talco TALMAG GM-7, a curva dinâmica obtida na **etapa 2** apresentou um pico de reação residual (ΔH_{res} – linha base em azul) logo após o seu ponto de inflexão (T_g). Já a curva dinâmica gerada pela **etapa 3** apresentou um ponto de inflexão (T_g') e não mostrou nenhum tipo de pico de reação residual, indicando que a cura completa de todas as amostras foi alcançada durante a primeira corrida dinâmica (etapa 2). As curvas dinâmicas das etapas 2 e 3 foram reposicionadas para melhor visualização.

A curva isotérmica da **etapa 1** apresentou um pico de fluxo de calor em um tempo de cura $t > 0$, e foi normalizada para que o valor de fluxo de calor em 180 min de reação fosse de 0 W/g. A partir desta nova curva de fluxo de calor foi calculada a entalpia de cura isotérmica (ΔH_{iso}) de cada amostra. Com os valores de ΔH_{iso} e ΔH_{res} particulares a cada amostra, foi possível construir curvas de conversão e taxa de conversão em função do tempo de cura. Cruzando os dados experimentais de $d\alpha/dt$ e α , foi possível também calcular os parâmetros cinéticos de Sourour-Kamal modificado com excelente correlação (r^2). As curvas de taxa de conversão e de fluxo de calor são isomórficas

Figura 37 – Resina Araldite® pura: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 38 – Resina Araldite® com 1 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 39 – Resina Araldite® com 2 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 40 – Resina Araldite® com 3 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 41 – Resina Araldite® com 4 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 42 – Resina Araldite® com 5 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 43 – Resina Araldite® com 6 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 44 – Resina Araldite® com 7 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 45 – Resina Araldite® com 8 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 46 – Resina Araldite® com 9 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Figura 47 – Resina Araldite® com 10 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) cura a 120 °C; (b) detecção de pico de reação residual e de temperatura de transição vítrea; (c) conversão e taxa de conversão em função do tempo; (d) aplicação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

As curvas das Figuras 37-c até 47-c foram construídas através de duas expressões:

$$d\alpha/dt = Q/(\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}) \quad \text{e} \quad \alpha = \int_0^t Q \cdot dt / (\Delta H_{iso} + \Delta H_{res}), \quad \text{onde} \quad \Delta H_{iso} = \int_0^{180 \text{ min}} Q \cdot dt \quad \text{e}$$

ΔH_{res} é igual a área abaixo do pico de reação residual delimitado dentro da faixa de temperatura de 130 °C a 200 °C.

Nas Tabelas 8 e 9 e nas Figuras 48 a 51, temos os seguintes valores:

- **O tempo no pico de da/dt :** período de máximo crescimento de cadeias (componente autocatalítico do modelo de Sourour-Kamal modificado – Figura 17). Talco, nos teores de 1% a 7 % e 10 % (m/m), retardou o crescimento das cadeias;
- **ΔH_{iso} :** calor envolvido no crescimento das cadeias e na reticulação. Todos os teores de talco reduziram a entalpia de cura isotérmica da matriz Araldite®.
- **Coefficiente k_1 :** as curvas da 1ª etapa de cura diminuem após 10 min, pois são regidas pelo componente de ordem n do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado (Figura 17). Talco, em 4 %, 6 %, 8 % e 9 % de massa, aumentou a ordem de reação.
- **T_g :** quão rígido tornou-se o material depois de passar pela etapa isotérmica de cura. Todos os teores de talco tornaram a matriz Araldite® menos rígida.

Tabela 8 – Termos cinéticos de cura a 120 °C dos compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7.

Teor de talco (% m/m)	1ª Etapa			2ª Etapa		3ª Etapa
	Tempo (min) no pico de da/dt	ΔH_{iso} (W·min/g)	α a 180 min	ΔH_{res} (W·min/g)	T_g (°C)	T_g' (°C)
0	6	5,37	0,954	$5,53 \cdot 10^{-1}$	134	136
1	9	5,01	0,985	$7,80 \cdot 10^{-2}$	124	126
2	9	5,07	0,973	$1,38 \cdot 10^{-1}$	127	126
3	8	4,12	0,996	$1,63 \cdot 10^{-2}$	108	107
4	8	4,80	0,991	$4,17 \cdot 10^{-2}$	123	119
5	8	4,69	0,992	$3,83 \cdot 10^{-2}$	113	113
6	6	4,24	0,997	$1,26 \cdot 10^{-2}$	117	103
7	7	5,21	0,962	$2,08 \cdot 10^{-1}$	135	133
8	4	3,72	0,973	$1,05 \cdot 10^{-1}$	98	95
9	5	3,72	0,959	$1,60 \cdot 10^{-1}$	98	98
10	9	4,96	0,964	$1,83 \cdot 10^{-1}$	132	130

Tabela 9 – Constantes e expoentes do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado.

Teor de talco (% m/m)	k_1 (1/min)	k_2 (1/min)	m	n
0	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$0,83 \cdot 10^{-1}$	$6,04 \cdot 10^{-1}$	0,98
1	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{-2}$	$9,32 \cdot 10^{-1}$	0,99
2	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$4,71 \cdot 10^{-2}$	$4,58 \cdot 10^{-1}$	$9,13 \cdot 10^{-1}$
3	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-1}$	$8,51 \cdot 10^{-1}$	1,36
4	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$2,73 \cdot 10^{-1}$	1,27	1,60
5	$3,09 \cdot 10^{-2}$	$1,63 \cdot 10^{-1}$	1,05	1,31
6	$3,56 \cdot 10^{-2}$	$2,20 \cdot 10^{-1}$	$8,82 \cdot 10^{-1}$	1,31
7	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$7,05 \cdot 10^{-2}$	$5,15 \cdot 10^{-1}$	$9,66 \cdot 10^{-1}$
8	$5,27 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$	$8,01 \cdot 10^{-1}$	1,34
9	$4,48 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-1}$	$8,14 \cdot 10^{-1}$	1,34
10	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-2}$	$5,33 \cdot 10^{-1}$	$9,82 \cdot 10^{-1}$

Figura 48 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7 curados a 120 °C, o tempo no qual está localizado o pico de $d\alpha/dt$.

Figura 49 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7 curados a 120 °C, o valor da entalpia de cura isotérmica.

Figura 50 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7 curados a 120 °C, o valor do coeficiente cinético k_1 .

Figura 51 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, a temperatura de transição vítrea das amostras curadas a 120 °C.

4.4 ANÁLISE DEA – COMPÓSITOS – DURANTE ESTÁGIO DE CURA A 120 °C

A segunda análise isotérmica que acompanhou a cura a 120 °C da resina Araldite® pura e dos compósitos de resina Araldite® com talco TALMAG GM-7 foi a análise dielétrica. Nesta caracterização, foram construídas curvas de impedância real (Figura 52) e impedância imaginária (Figura 53) a partir das leituras de capacitância (C) e fator de dissipação (D) das amostras a 10 kHz em ponte RLC.

A curva de Z' de cada amostra apresentou um pico cuja posição em relação ao tempo de cura varia. Este pico representa a movimentação dos dipolos elétricos no meio reacional à medida que a reação de cura prossegue.

Já as curvas de Z'' em função do tempo de cura, para todos os compósitos, apresentaram uma inflexão que indica o momento de aumento na quantidade de cargas elétricas da matriz Araldite®, à medida que a reação de cura prossegue.

Figura 52 – Comparação entre curvas de impedância real (Z') para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, o tempo no qual está posicionado o pico de Z' . Todas as curvas de Z' foram reposicionadas no eixo das ordenadas para melhor visualização, estando equidistantes em 0,01 unidades.

Para avaliar a influência da adição de talco na cura desta resina epóxi-anidrido, os valores do tempo onde o pico de Z' está posicionado estão dispostos na Tabela 10 e no gráfico de colunas da Figura 54. Em relação à amostra de resina Araldite® pura, os picos das curvas de Z' dos compósitos apresentaram tanto o efeito de retardamento quanto de aceleração da cura a 120 °C, dependendo da quantidade de talco adicionada à matriz polimérica. Os picos de Z' dos compósitos com alto teor de talco (8 % a 10 % m/m) foram deslocados para tempos maiores. Este comportamento só se repetiu para a amostra com baixa concentração de 1 % (m/m) de talco. Para os compósitos restantes, a reação foi

acelerada, atingindo o valor mais baixo de tempo de cura na concentração de 4 % (m/m) de talco.

Figura 53 – Comparação entre curvas de impedância imaginária (Z'') para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, o tempo extrapolado de início da inflexão da curva de Z'' .

Para avaliar em que momento começa o acúmulo de cargas elétricas na matriz Araldite®, foi colhido o tempo extrapolado de início da inflexão da curva de Z'' , e este valor, para cada compósito, é mostrado na Tabela 10 e no gráfico de colunas da Figura 55. A adição de 3 %, 4 % e 7 % (m/m) de talco na matriz epóxi-anidrido diminuiu o tempo em que este fenômeno ocorre. Por outro lado, a adição de 1 %, 8 %, 9 % e 10 % (m/m) de talco aumentou o tempo para ocorrer este acúmulo de cargas.

Tabela 10 – Valores do tempo no qual está localizado o pico de impedância real e do tempo no qual está localizado o início extrapolado de impedância imaginária, em função do teor de talco TALMAG GM-7 adicionado à matriz epóxi Araldite®.

Teor de talco (% m/m)	Tempo (min) no pico de Z'	Tempo (min) no início extrapolado de Z''
0	14	13
1	17	15
2	13	11
3	10	8
4	9	8
5	12	10
6	13	10
7	13	8
8	20	15
9	19	14
10	17	12

Figura 54 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compostos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, o tempo no qual está posicionado o pico de impedância real (Z').

Figura 55 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, o tempo extrapolado de início da inflexão de Z'' .

4.5 ANÁLISE DSC – COMPÓSITOS – APÓS ESTÁGIO DE CURA E PÓS-CURA

Como já descoberto anteriormente neste trabalho, amostras de resina Araldite® pura e de resina modificada por talco TALMAG GM-7, quando reagidas apenas à temperatura de 120 °C por 180 min, apresentam cura incompleta, necessitando de um estágio de pós-cura em temperatura superior a 120 °C.

Desta forma, para alcançar a cura completa dos compósitos, foi necessária, em temperatura ambiente, a preparação estequiométrica de novas misturas de resina epóxi-anidrido e resina epóxi-anidrido-talco. As novas misturas líquidas resultantes foram depositadas em moldes metálicos e submetidas a um diferente processo de aquecimento em estufa. Este processo foi composto de dois estágios: cura a 120 °C a 180 min e pós-cura a 140 °C por 150 min. Depois deste novo processo de aquecimento, CPs foram obtidos para cada composição de talco.

Para verificar se a cura destas novas resinas epóxi-anidrido e epóxi-anidrido-talco foi completa, pequenas frações de seus CPs foram retiradas, encapsuladas e caracterizadas em uma corrida dinâmica por DSC a 10 °C/min.

Deste tipo de ensaio térmico, resultaram curvas de fluxo de calor apresentadas na Figura 56. A partir do ponto de inflexão das curvas, valores de T_g foram obtidos e estão mostrados na Tabela 11. Para melhor entendimento de como a adição de talco TALMAG GM-7 na matriz Araldite® influencia a passagem do material do estado vítreo para o estado borrachoso, os valores de T_g foram dispostos em um gráfico de colunas (Figura 57).

Figura 56 – Comparação entre curvas de fluxo de calor (Q), para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, o valor de temperatura de transição vítrea (T_g) no ponto de inflexão da curva. Todas as curvas de Q foram reposicionadas no eixo das ordenadas para melhor visualização, estando equidistantes em 0,15 unidades.

Tabela 11 – Valores de T_g dos CPs dos compósitos.

Teor de talco (% m/m)	T_g (°C)
0	139
1	145
2	148
3	140
4	137
5	141
6	145
7	137
8	142
9	141
10	131

Figura 57 – Gráfico de colunas comparando a T_g entre diferentes CPs dos compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7.

As curvas térmicas apresentaram apenas uma temperatura de transição vítrea para cada amostra de resina epóxi-anidrido, tanto a pura quanto as modificadas por talco. Além disso, nenhum pico de reação residual foi detectado após o ponto de inflexão das curvas. Isto indica a cura completa dos compósitos e da resina epóxi-anidrido pura, e que o segundo estágio de cura a 140 °C a 150 min foi o estágio responsável por isto. Desta forma, os CPs destes novos sistemas termorrígidos podem ser caracterizados por outras análises, como, por exemplo, análise DMTA e análise MEV. Os resultados destas outras análises serão mostrados adiante nas Seções 4.6 e 4.7.

Voltando à análise de DSC das amostras completamente curadas, em relação à resina epóxi-anidrido pura, houve aumento da T_g quando se adicionou talco nas concentrações mássicas de 1 % a 3 %, 5 % a 6 % e 8 % a 9 %. Por outro lado, nas concentrações mássicas de 5 %, 7 % e 10 % de talco, a T_g foi abaixo de 139 °C.

4.6 ANÁLISE DMTA – COMPOSTOS – APÓS ESTÁGIO DE CURA E PÓS-CURA

Realizaram-se ensaios termodinâmico-mecânicos de CPs da resina Araldite® pura e da resina modificada por talco TALMAG GM-7, após estas amostras em estufa terem sido curadas a 120 °C e pós-curadas a 140 °C. Destes ensaios mecânicos originaram-se curvas de módulo de armazenamento (Figura 58), módulo de perda (Figura 59) e tangente de perda (Figura 60).

Figura 58 – Comparação entre curvas de módulo de armazenamento (E') para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compostos, o valor que o E' atinge a 25 °C e a 170 °C.

Figura 59 – Comparação entre curvas de módulo de perda (E'') para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7.

Neste ensaio, o módulo de armazenamento, para todos os compósitos e para a resina epóxi-anidrido pura, aumentou com a redução da temperatura. Além disso, com o aumento do teor de talco, o E' aumenta (com exceção da concentração de talco a 1 % m/m) e sua curva se desloca para temperaturas maiores (com exceção do teor de talco a 10 % m/m).

Já se analisando as curvas de módulo de perda em temperatura ambiente, quando o talco é adicionado à matriz Araldite® em concentrações baixas (1 % a 4 % m/m), o E'' da matriz termorrígida diminui. No entanto, quando se adiciona o talco TALMAG GM-7 em altas concentrações (5 % a 10 % m/m), o E'' da matriz Araldite® aumenta. Em todas as

amostras analisadas, o módulo de perda é 1 ordem de grandeza menor que o módulo de armazenamento.

Figura 60 – Comparação entre curvas de tangente de perda ($\tan\delta$) para a resina Araldite® pura e para as modificadas por talco TALMAG GM-7. Colheu-se, para cada um destes compósitos, a temperatura na qual o pico está posicionado. Todas as curvas de $\tan\delta$ foram reposicionadas no eixo das ordenadas para melhor visualização, estando equidistantes em 0,2 unidades.

Na matriz Araldite®, concentrações de talco de 1 % até 9 % (m/m) foram responsáveis por deslocar o pico de tangente de perda para temperaturas superiores a da matriz epóxi-anidrido pura. Somente na concentração de 10 % (m/m) de talco o pico se deslocou para uma temperatura inferior a 143 °C.

Das curvas de módulo de armazenamento de todas as amostras, foram colhidos os valores de E' nas temperaturas de 25 °C (estado vítreo) e de 170 °C (estado borrachoso). Estes valores estão dispostos na Tabela 12 e agrupados em gráficos de coluna (Figuras 61 e 62). No estado vítreo, o E' de todos os compósitos aumenta linearmente a partir de 2 % m/m de talco. Já no estado borrachoso, o E' aumentou de forma não linear, sendo que os maiores valores foram alcançados na baixa concentração de 3 % m/m de talco e na alta concentração de 8 % m/m.

Das curvas de tangente de perda, foi medida a temperatura em que está posicionada o seu pico para cada composição de talco. Seus valores estão dispostos na Tabela 12 e no gráfico de colunas da Figura 63. Aqui o aumento da temperatura do pico de $\tan\delta$ também não foi linear. Os valores mais altos se encontram no baixo teor de talco de 2 % (m/m) e nos altos teores de talco de 6 % e 9 % (m/m).

Tabela 12 – Valores do módulo de armazenamento (E') e da temperatura no qual está posicionado o pico de $\tan\delta$, em função do teor de talco TALMAG GM-7 adicionado à matriz epóxi Araldite®.

Teor de talco (% m/m)	E' (MPa) a 25 °C	E' (MPa) a 170 °C	T (°C) no pico de $\tan\delta$
0	2087	73	143
1	2022	152	153
2	2266	162	156
3	2312	166	151
4	2366	157	151
5	2887	127	147
6	2819	156	155
7	2590	165	152
8	3070	166	149
9	2964	154	152
10	3246	149	135

Figura 61 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, o valor que o módulo de armazenamento (E') atinge a 25 °C.

Figura 62 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, o valor que o módulo de armazenamento (E') atinge a 170 °C.

Figura 63 – Gráfico de colunas comparando, entre diferentes compósitos de resina Araldite® e talco TALMAG GM-7, a temperatura na qual está posicionado o pico de tangente de perda.

4.7 ANÁLISE MEV – COMPÓSITOS – APÓS ESTÁGIO DE CURA E PÓS-CURA

Uma micrografia de elétrons secundários da superfície de fratura criogênica de um CP da resina Araldite® pura é apresentada na Figura 64, sendo uma imagem com ampliação de 3000x. Já as micrografias de superfície de fratura dos CPs de compósitos de resina Araldite® com talco TALMAG GM-7 são apresentados nas Figuras 65 a 74, reunindo, para cada composição, duas imagens: a primeira com ampliação de 1000x e a segunda com ampliação de 3000x.

A topografia da resina epóxi-anidrido pura apresentou uma única região densa e macroscópica. A topografia dos compósitos com baixos teores de talco (1 % a 4 % m/m) apresentou rugosidade superior em relação à resina epóxi pura, e suas morfologias alternaram entre pontos proeminentes particulados (pontos brancos) e regiões baixas lamelares (regiões cinza escuro). Porém, a topografia dos compósitos com altos teores de talco (5 % a 10 % m/m) alcançou porosidade ainda mais alta, pois exibiu muitos picos particulados (regiões cinza claro) com poucos vales (regiões cinza escuros ou pretos).

Figura 64 – Micrografia da resina Araldite® pura, com ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 μm.

(a)

(b)

Figura 65 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 1 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 μm para ambas as fotos.

(a)

(b)

Figura 66 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 2 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 μm para ambas as fotos.

(a)

(b)

Figura 67 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 3 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.

(a)

(b)

Figura 68 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 4 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.

(a)

(b)

Figura 69 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 5 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.

Figura 70 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 6 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.

Figura 71 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 7 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x, com barra de escala de 20 µm; (b) ampliação de 3000x, com barra de escala de 10 µm.

Figura 72 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 8 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.

Figura 73 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 9 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.

Figura 74 – Micrografia da resina Araldite® modificada com 10 % m/m de talco TALMAG GM-7: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 3000x. A barra de escala é de 20 µm para ambas as fotos.

Para melhor visualização do efeito da adição do talco na matriz epóxi-anidrido, as micrografias com ampliação de 3000x dos compósitos foram reunidas lado a lado na Figura 75. O efeito do teor de talco nos compósitos foi visível no tamanho das partículas presentes em cada morfologia. Em concentrações a partir de 5 % em massa, a presença destas partículas é majoritária, com seu tamanho diminuindo e a sua quantidade aumentando à medida que o teor de talco aumenta.

Figura 75 – Comparação entre micrografias (com ampliação de 3000x) para a resina Araldite® modificada por diferentes teores mássicos de talco TALMAG GM-7.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo térmico, cinético e dielétrico durante a cura de um compósito constituído de uma matriz de resina epóxi-anidrido e de talco como carga modificadora das características dielétricas e mecânicas da matriz polimérica. Foram analisadas também as propriedades termomecânica dinâmicas e de morfologia microscópicas dos compósitos completamente curados.

A microscopia eletrônica de varredura mostrou ser excelente para a proposta de um mecanismo de distribuição de talco nos compósitos, dependendo do teor presente. Em altas concentrações de talco (5 % a 10 % m/m), a topografia altamente rugosa da superfície de fratura indica que partículas de talco, durante a cura da matriz epóxi-anidrido, estejam se fixando entre as estruturas de microgéis da matriz, dificultando a formação das estruturas de macrogéis e desta forma dificultando a completa reticulação da matriz. Já em baixas concentrações de talco (1 % a 4 % m/m), a distribuição e lamelação da carga é facilitada, pois nestas quantidades o talco não tem tendência de se aglomerar, e os microgéis da matriz epóxi-anidrido são bastante grandes.

Esta proposta pode explicar os resultados da análise da cura dos compósitos. A concentração da carga retarda o processo de cura, conforme observado pela análise dielétrica; a temperatura de transição vítrea do compósito curado apresentou valores mínimos nas concentrações de 7 e 10%. Os resultados da análise termomecânica dinâmica mostraram o aumento no módulo de armazenamento a 25°C de 2,1 GPa (0% talco) a 3,3 GPa (10% talco), indicando haver o efeito reforçador do talco sobre a matriz polimérica, mas também deslocando o pico de tangente de perda para duas regiões diferentes, abaixo e acima de 5 % (m/m) de talco.

Finalizando, pode-se concluir que, embora o talco seja uma carga normalmente utilizada como carga de enchimento e cuja finalidade é a redução do custo de matéria prima na fabricação de compósitos, pode ser empregada em concentrações até 10% em massa como carga de reforço e como retardante de cura de resina epóxi-anidrido.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. M. S. P. **Avaliação da reocinética de cura de resina epóxi utilizando análise viscosimétrica e comparação com análises térmicas**. Lorena: EEL – USP, 2006. 42p. (Relatório de iniciação científica - Processo FAPESP nº 2005/00520-8. Orientador: Carlos Y. Shigue).
- ABREU, M. M. S. P. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise**. Lorena: EEL – USP, 2008. 118p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2008.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials. **Materials Science and Engineering B**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- BELLUCCI, F. et al. Impedance spectroscopy of reactive polymers. **Journal of Polymer Science Part. B: Polymer. Physics**, v. 32, p. 2519-2527, 1994.
- BIDSTRUP, S. A.; SHEPPARD, N. F.; SENTURIA, S. D. Dielectric analysis of the cure of thermosetting epoxy amine systems. **Polymer Engineering Science**, v. 29, n. 5, p. 325-328, 1989.
- BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. **Journal of American Chemical Society**, v. 79, p. 41-46, 1957.
- BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAHALY, G. **Handbook of clay science**. [S.I.]: Elsevier, 2006. cap. 2, p. 19-86.
- BROWN, M. E. Reaction kinetics from thermal analysis. In: _____. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2001. p. 181-214.
- BUTTA, E. et al. Dielectric analysis of an epoxy resin during cross-linking. **Journal of Polymer Science Part. B: Polymer Physics**, v. 33, p. 2253-2261, 1995.
- CARRADO, K. A. Polymer clay nanocomposites. In: SHONAIKE, G. O.; ADVANI, S. G. **Advanced polymeric materials**. Boca Raton: CRC Press, 2003. cap. 10.

CLARK, R. J.; STEEN, W. P. Talc in polypropylene. In: KARIAN, H. G. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2003. cap. 8.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1285-1294, 2007.

DIEFENDERFER A. J.; HOLTON, B. E. **Principles of electronic instrumentation**. 2nd ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1979. 555 p.

DIFFERENTIAL scanning calorimetry. Produced by H. K. D. H. Bhadeshia. Cambridge: University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy, 2002. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal2.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2008.

ESMALTES e vernizes. **Revista Química e Derivados**, 2007. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd463/tintas3.html>>. Acesso em 14 jun. 2008.

GALWEY, A. E.; BROWN, M. E. Kinetic background to thermal analysis and calorimetry. In: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. New York: Elsevier Science B.V., 1998. v. 1, p. 147-224.

HADAD, D.K. Physical and chemical characterization of epoxy resins. In: MAY, C. A. **Epoxy Resins: chemistry and technology**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 1089-1172.

HANCU, L. L. et al. Considerations about filling materials influence upon deflection of epoxy resin under cryogenic conditions. **Materiale plastice**, v. 44, p. 155-157, 2007.

HALE, A. Thermosets. In: CHENG, S. Z. D. **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2002. v. 3, cap.9, p. 295-354.

HE, Y. DSC and DEA studies of underfill curing kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 367, p. 101-106, 2001.

HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS. **Accelerator DY 062**. The Woodlands: HUNTSMAN, 2009, 7p. Technical data.

_____. **MY 790-1 CH / HY 1102**: Araldite® impregnating resin system. The Woodlands:

HUNTSMAN, 2008, 7p. Technical data.

HUNTSMAN QUÍMICA BRASIL. **Acelerador DY 062**. São Paulo: HUNTSMAN, 2007. 7p. Folheto de informação de segurança e produtos químicos.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

INGRAM, S. et al. Some factors influencing exfoliation and physical property enhancement in nanoclay epoxy resins based on diclicidyl ethers of bisphenol A and F. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 106, p. 5-19, 2007.

KOIKE, T. Determination of glass transition temperature from viscosity and conductivity measurements for an epoxy-amine system during curing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, p. 1943-1950, 1993.

KRANBUEHL, D. E. et al. Chemical and rheological changes during cure in resin-transfer molding in situ monitoring. In: POLYMER CHARACTERIZATION: PHYSICAL PROPERTY, SPECTROSCOPIC AND CHROMATOGRAPHIC METHODS. **Advances in Chemistry Series 227**. Washington, DC, EUA: American Chemical Society, 1990. p. 249.

KREIBICH, U.T.; LOHSE, F.; SCHMID, R. Polymers in low temperature technology. In: CLARK, A. F.; REED, R. P.; HARTWIG, G. **Nonmetallic materials and composites at low temperatures**. New York: Plenum Press, 1979. p.1-32.

LAPCIK Jr, L. et al. Effect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 2742-2747, 2008.

LU, Y.; LAROCK, R. C. Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersions: effects of polyol functionality and hard segment content on properties. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 3332-3340, 2008.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). In: _____. **Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001. p. 247-285.

LUZENAC the mineral. 2004. Disponível em:

<http://www.luzenac.com/talc_the_mineral.htm>. Acesso em: 25 set. 2009.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004a. p. 229-261.

MAGNESITA. Divisão de minerais. **TALMAG GM-7**. Contagem: MAGNESITA, 2009a, 1p. Folha de dados técnicos.

_____. **TALMAG GM-7**: agente nucleante em termoplásticos semi-cristalinos. Contagem: MAGNESITA, 2009b, 7p. Catálogo.

MARTIN, G. C.; TUNGARE, A. V.; GOTRO, J. T. Modeling rheological and dielectric properties during thermoset cure. In: POLYMER CHARACTERIZATION: PHYSICAL PROPERTY, SPECTROSCOPIC AND CHROMATOGRAPHIC METHODS. **Advances in Chemistry Series 227**. Washington, DC, EUA: American Chemical Society, 1990. p. 235.

MCILHAGGER, A.; BROWN, D.; HILL, B. The development of a dielectric system for the on-line cure monitoring of the resin transfer molding process. **Composites Part A**, v. 31, p. 1373-1381, 2000.

MCKUBRE, M. C. H.; MACDONALD, D. D.; MACDONALD, J. R. Measuring techniques and data analysis. In: MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley, 1987. p. 133-190.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**. Boca Raton: CRC Press, 1999. 205 p.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 1719-1725, 1994.

MIKA, T. F.; BAUER, R. S. Curing agents and modifiers. In: MAY, C. A. **Epoxy resins: chemistry and technology**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 465-550.

MIRACLE, D. B.; DONALDSON, S. L. Introduction to Composites. In: **ASM Handbook**. Ohio: ASM International, 2001. v. 21: Composites.

MITCHELL, B. S. **An introduction to materials engineering and Science**: for chemical

and materials engineers. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. 954 p.

NIXDORF, K.; BUSSE, G. The dielectric properties of glass-fiber-reinforced epoxy resin during polymerization. **Composite Science Technology**, v. 61, p. 889-894, 2001.

PASCAULT, J. P. et al. Are Cured Thermosets Inhomogeneous? In: _____. **Thermosetting Polymers**. New York: Marcel Dekker, 2002.

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

PAULY, J-J. **Mineral forms of talc extend opacity, develop rheology improve adhesion properties**. 2000. Disponível em: <<http://www.allbusiness.com/manufacturing/chemical-manufacturing-paint/462837-1.html>>. Acesso em 12 nov. 2008.

PONTES, I. F.; ALMEIDA, S. L. M. Talco. In: LINS, F. F.; LUZ, A. B. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. cap. 29, p. 607-628.

PRIME, R. B. Thermosets. In: TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, Inc., 1997. v. 2. p. 1380-1766.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003

RUIZ-HITZKY, E.; VAN MEERBEEK, A. Clay mineral – and organoclay – polymer nanocomposite. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of clay science**. [S.I.]: Elsevier, 2006. cap. 10-3, p. 583-621.

RYAN, M. E.; DUTTA, A. Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation. **Polymer**, v. 20, p. 203-206, 1979.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992a. v. 1. 408 p.

_____. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992b. v. 2. 446 p.

SCHADLER, L. S. Polymer-based and Polymer-filled Nanocomposites. In: AJAYAN, P.

M., SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science and Technology**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. cap 2, p. 77-153.

SCHAEFER, D. W.; JUSTICE, R. S. How nano are nanocomposites? **Macromolecules**, v. 40, p. 8501-8517, 2007.

SENTURIA, S. D.; SHEPPARD JUNIOR, N. F. Dielectric analysis of thermoset cure. **Advances in Polymer Science**, v. 80, p. 1-47, 1986.

ŠESTÁK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 3, p. 1-12, 1971.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6a ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 557 p.

ŠIMON, P. Considerations on the single-step kinetics approximation. **Journal of Thermal analysis and Calorimetry**, v. 82, p. 651-657, 2005.

ŠIMON, P. Isoconversional methods: fundamentals, meaning and application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 123-132, 2004.

SISTEMA epóxi Araldite® para indústria elétrica. Disponível em: <<http://www.maxepoxi.com.br>>. Acesso em: 20 set. 2010.

SOUROUR, S.; KAMAL, M. R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 14, p. 41-59, 1976.

SOUZA, F. C. T. **Síntese de látices híbridos de poliestireno e argila montmorilonita pelos mecanismos de polimerização radicalar livre via emulsão e miniemulsão**. 2010. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2010.

SZYMANSKI, A. B.; BUKOWSKA, A.; BUKOWSKI, W. Epoxide cross-linking studies by means of recording of electrode current. **Journal of Molecular Liquids**, v. 86, p. 279-283, 2000.

TINTAS Epóxi. **Revista Química e Derivados**, 2006. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd453/tintas_epoxi1.html>. Acesso em 14

jun. 2008.

UGLEA, C. V. Epoxy resins. In: _____. **Oligomer technology and applications**. New York: Marcel Dekker, 1998. p. 393-456.

XUE, S.; PINNAVAIA, J. J. Porous synthetic smectic clay for the reinforcement of epoxy polymers. **Microporous and mesoporous materials**, v. 107, p. 134-140, 2008.