UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BEATRIZ LOBO WANDERLEY

**Síntese e caracterização de nanocompósitos de fenol-formaldeído
reforçados com argila montmorilonita**

Lorena
2010

BEATRIZ LOBO WANDERLEY

Síntese e caracterização de nanocompósitos de fenol-formaldeído reforçados com
argila *montmorilonita*

Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Mestre em
Ciências do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química na área de concentração:
novos materiais e química fina.

Orientadora: Prof. Dr^a. Maria Lucia Caetano
Pinto da Silva

Lorena

2010

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
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Wanderley, Beatriz Lobo

Síntese e caracterização de nanocompósitos de fenol-formaldeído reforçados com argila *montmorilonita* / Beatriz Lobo Wanderley; orientadora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva.—Lorena: 2010.

121 p: fig.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Novos Materiais e Química Fina) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Resina fenólica 2. *Montmorilonita* 3. Nanocompósitos. I. Título.

620.1'92 – CDU

À memória de Haroldo Lipsky, queridíssimo amigo e conselheiro. Foi o grande responsável pelos meus primeiros passos neste intrigante mundo das resinas fenólicas.

Ao meu companheiro para a vida toda Thiago Nicholas Paulista Vasques, pelo seu amor, carinho, cumplicidade e por ser capaz de tornar a minha vida muito mais feliz!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir mais essa conquista em minha vida.

À minha querida mãe Elizabeth Lobo Wanderley, por todo seu empenho e esforço em me formar como pessoa e me preparar para o mundo. Suas palavras de incentivo e de força sempre me fazem acreditar que sempre posso chegar mais longe.

Ao meu esposo Thiago Nicholas Paulista Vasques, por toda paciência, respeito e apoio incondicionais. Soube entender meu silêncio e minha ausência durante o tempo dedicado a este trabalho.

Aos amigos do Grupo Folclórico finlandês Penedon Kansantanssin Ystävät pelas palavras de incentivo e amizade. Todos aprenderam um pouco sobre a ciência dos polímeros e foram compreensivos durante minhas ausências aos ensaios.

À empresa Quiminvest por permitir meu deslocamento à Lorena durante todo esse período de estudo. Agradeço pessoalmente aos senhores Miguel Angel Quiroga e Augusto Marques Jr. pela oportunidade e incentivo.

À Professora Dr^a. Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva, pela orientação, paciência, disponibilidade, confiança e por ter contribuído enormemente para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Professor Dr. Carlos Yujiro Shigue, por toda a sua contribuição para a concretização deste trabalho. Não tenho palavras para agradecer todas as dicas e conselhos dados. Os momentos em que usei as dependências de seu laboratório me permitiram usufruir de toda a sua generosidade e conhecimento.

Ao Professor Dr. Pedro Carlos de Oliveira por sua contribuição inicial neste trabalho.

À Professora Heizir Ferreira de Castro pelas palavras de incentivo e pela receptividade quando cheguei à Lorena.

Ao Professor Dr. Amilton Martins dos Santos pelas análises de DMA.

Ao Professor Dr. Paulo Atsushi Suzuki pelas análises de DRX.

A todos os funcionários da Escola de Engenharia de Lorena, em especial à Fátima, por toda a cordialidade e auxílio.

Aos amigos Juliana Sanches Carrocci e Fábio Franco pelo apoio e incentivo. Pelas conversas descontraídas e todos os momentos de convivência, sempre agradáveis.

Ao Matheus Sampaio por todas as análises de DMA realizadas, pela explicação do funcionamento da técnica e por todo empenho em me ajudar.

Ao Hugo Oliveira pelas análises de DSC, pela amizade e ajuda durante boa parte da execução deste trabalho. À Marianne que também muito me ajudou com a técnica de DSC e pela amizade.

À Fátima, uma pessoa encantadora que tive o prazer de conhecer no final deste trabalho. Seu apoio e companhia foram extremamente importantes.

Aos laboratoristas Andrêza e Geovani pela colaboração que muito contribuiu para a realização deste trabalho.

“Que seria da vida, se não tivéssemos o sonho de tentar algo novo”

Vincent Van Gogh

“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer”

Mahatma Gandhi

"Alguns homens vêem as coisas como são, e perguntam: Por quê? Eu sonho com as coisas que nunca existiram e pergunto: Por que não?"

George Bernard Shaw

RESUMO

WANDERLEY, B.L. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de fenol-formaldeído reforçados com argila *montmorilonita***. 2010. 121 p. (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

Ao contrário de muitos polímeros, as resinas fenólicas se caracterizam por possuir um grande número de aplicações por conta de sua superior resistência ao fogo e baixa emissão de fumos e ao seu excelente nível de resistência térmica e química, além de seu baixo custo. No entanto, devido à sua estrutura tridimensional, caracterizada pelo alto grau de reticulação, este tipo de resina apresenta baixas tenacidade e resistência à fratura. Com isso, para garantir seu bom desempenho, faz-se necessário promover modificações em sua formulação ou acrescentar agentes de reforço de modo a compensar essas deficiências resultantes de sua estrutura.

São inúmeros os materiais que, usualmente, são incorporados à matriz fenólica. Além da preparação de blendas poliméricas em que uma das fases consiste em um elastômero ou um termoplástico, a introdução de agentes de reforço como materiais fibrosos também são utilizados. São exemplos de agentes de reforço: fibras vegetais, fibras de vidro e de carbono, negro de fumo, argilas entre outros. A mistura de polímeros e argilas pode levar à formação de nanocompósitos de modo a obter excelentes combinações de resistência à fratura, tenacidade, condutividade, resistência ao calor e redução da permeabilidade a gases e líquidos quando comparados com o polímero puro.

Neste trabalho, argilas do tipo *montmorilonita* modificadas foram utilizadas como agente de reforço na preparação de filmes de nanocompósitos de matriz fenólica com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas deste material polimérico quando comparado com o material puro. A resina fenólica utilizada neste trabalho é a do tipo resol, utilizada comercialmente para a formulação de vernizes para revestimento de embalagens metálicas. No estudo foram utilizadas três argilas comerciais: Cloisite[®] sódica (Na) e argilas Cloisite[®] modificadas com sais quaternários de alquilamônio, de códigos 15A e 30B, objetivando verificar qual apresentaria melhor compatibilidade com a matriz fenólica.

Para a preparação de filmes poliméricos uniformes, isentos de defeitos como bolhas, foi feita, de forma preliminar, a seleção de um ciclo de cura apropriado. Como a formação de bolhas é intrínseco à cura da resina fenólica resol, a definição de um esquema de tratamento térmico de cura apropriado constituiu-se em etapa crítica no processo de preparação dos compósitos de resina fenólica/argila *montmorilonita* modificada.

Os filmes curados isentos de defeitos foram caracterizados por difração de raios X, análise termomecânica dinâmica (DMA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os resultados das análises de DRX mostraram para os compósitos preparados com as argilas modificadas 15A e 30B manutenção e até mesmo redução do espaçamento basal da estrutura cristalina das argilas, indicando não ter ocorrido intercalação do polímero nessas argilas; enquanto que para a argila Cloisite[®] Na ocorreu aumento do espaçamento basal. Os resultados de DMA mostraram para a maioria das amostras aumento no módulo de armazenamento em baixa e alta temperatura. Por último, a análise de DSC mostrou redução na temperatura de transição vítrea nos compósitos preparados com as argilas modificadas 15A e 30B, e elevação na composição de 5% da argila Cloisite[®] Na. Os resultados indicam o potencial de reforço mecânico de resinas fenólicas com argilas lamelares do tipo *montmorilonita* sem a necessidade de modificação química.

Palavras-chave: Resina fenólica. *Montmorilonita*. Nanocompósitos

ABSTRACT

WANDERLEY, B. L. **Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde nanocomposites reinforced with montmorillonite clay.** 2010. 121 p. (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

Unlike most polymers, phenolic resins are characterized by having a large number of applications because of its superior fire resistance and low emission of smoke and its excellent level of thermal and chemical resistance, and low cost. However, due to its three dimensional structure, characterized by a high degree of crosslinking, this type of resin has low toughness and fracture resistance. Thus, to ensure their good performance, it is necessary to make enhancements in their formulation or adding strengthening agents so as to compensate for these deficiencies due to its structure.

There are numerous materials that usually are incorporated into the phenolic matrix. Besides the preparation of polymer blends in which one phase consists of an elastomer or a thermoplastic, the introduction of agents such as fibrous reinforcement is also used. Examples of reinforcing agents: vegetable fibers, glass and carbon fibers, carbon black, clay and others. The mixture of polymer clays may cause the formation of nanocomposites in order to obtain excellent combination of fracture strength, toughness, conductivity, heat resistance and reduced permeability to gases and liquids when compared with the pure polymer.

In this work, modified montmorillonite clays were used as a reinforcing agent in the preparation of nanocomposite films of phenolic matrix with the aim of improving the mechanical properties of polymer materials when compared with the pure material. The phenolic resin used in this work is that of the resol type, used commercially for the formulation of varnish for coating metal containers. The study used three types of commercial clay: Cloisite[®] sodium (Na) and Cloisite[®] clays modified with quaternary alkylammonium salts, codes 15A and 30B in order to verify which present better compatibility with the phenolic matrix.

For the preparation of uniform polymeric films, free of defects such as bubbles, was preliminarily selected a suitable cure cycle. As the bubble formation is intrinsic to the cure of resol phenolic resin, the definition of a heat treatment scheme is a critical step in the process of preparing composites of phenolic resin/montmorillonite clay.

The cured films free of defects were characterized by X-ray diffraction (DRX), dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC).

The results of XRD analysis showed the composites prepared with the modified clays 15A and 30B maintained and even reduced the basal spacing within the clay crystal structure, indicating not having occurred polymer intercalation of the clay; for the Cloisite[®] Na clay DRX has shown increased basal spacing. DMA results showed for most of the samples increase in storage modulus at low and high temperatures. Finally, DSC analysis showed a reduction in glass transition temperature of the composites prepared with the modified clays 15A and 30B, and an increase in the composition of 5% in the Cloisite[®] Na clay. The results indicate the potential of enhancement of phenolic resins mechanical properties with layered clays of montmorillonite without chemical modification.

Keywords: Phenolic resin. *Montmorillonite*. Nanocomposites

Lista de Figuras

Figura 1 - Etapas adição e condensação – resóis	25
Figura 2 - Etapas adição e condensação – novolacas.....	25
Figura 3 - Estrutura usual dos resóis	26
Figura 4 - Estrutura usual das novolacas.....	26
Figura 5 - Formação do ânion fenolato	27
Figura 6 - Formação de <i>orto</i> e <i>para</i> hidroximetilfenóis.....	27
Figura 7 - Formação de derivados de dimetilol e trimetilol.....	28
Figura 8 - Reação de auto-condensação de hidroximetilfenóis.....	29
Figura 9 - Representação esquemática dos componentes presentes no pré-polímero fenólico.....	29
Figura 10 - Reação de cura da resina fenólica	30
Figura 11 – Reações químicas durante a cura.....	31
Figura 12 - Etapa 1 - Protonação do formaldeído	32
Figura 13 - Etapas de adição e condensação – novolacas	33
Figura 14 – Produtos da condensação - novolacas.....	33
Figura 15 - Formação dos intermediários iniciais - benzoxazinas e benzilaminas	34
Figura 16 - Segunda etapa - formação de pontes metilênicas	35
Figura 17 - Morfologia característica dos filossilicatos (adaptado, TJONG, 2006)	37
Figura 18 – Ilustrações da estrutura lamelar da família 2:1	40
Figura 19 - Principais classes de compósitos quanto ao tipo de reforço - adaptado de: SCHWARTZ, 1992.....	43
Figura 20 - Classificação dos compósitos	43
Figura 21 - Geometrias dos agentes de reforço (HUSSAIN, 2006).....	46
Figura 22 - Ilustração - Ganho de resistência mecânica.....	48
Figura 23 - Ilustração - Ganho de propriedade de barreira	48
Figura 24 - Nanocompósitos - Projeção de participação nos mercados global e brasileiro (ORBYS, 2009)	49
Figura 25 - Principais tipos de NPSL's – (RUIZ-HITZKY, 2006)	50
Figura 26 - Deformação por: tração, compressão, cisalhamento e torção.	53

Figura 27 – Curva tensão $\times$ deformação típica gerada por um ensaio de tração.....	53
Figura 28 – Curvas tensão $\times$ deformação para diversos tipos de materiais geradas por ensaios de tração.	55
Figura 29 - Estágios do mecanismo de fibrilação , onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão. (BUCKNALL, 1977).....	58
Figura 30 - Mecanismo de deformação por cavitação de polímeros tenacificados com partículas modificadoras (borrachas) (BUCKNALL, 1977).....	58
Figura 31 – Ilustração dos processos de iniciação de trinca e sua propagação em um NPSL de matriz polimérica termorrígida. (TJONG, 2006).....	60
Figura 32 – Mecanismo de Tenacificação	61
Figura 33 – Crescimento da rede durante a polimerização de um monômero trifuncional (Adaptado: PASCAULT, 2002)	63
Figura 34 – Evolução das propriedades físicas de um polímero termorrígido em função da conversão de grupos reativos: Diagrama ilustrativo da aproximação de uma viscosidade infinita e o surgimento do primeiro módulo no equilíbrio no ponto de gel. (PASCAULT, 2002).....	64
Figura 35 - Diagrama TTT – Cura isotérmica para um sistema termorrígido	67
Figura 36 - diagrama de fase conversão versus temperatura para o mecanismo de cura de uma resina termorrígida. (KAISER, 1989).....	70
Figura 37 - Fórmula estrutural da argila montmorilonita Cloisite [®] 15A.....	72
Figura 38 - Fórmula estrutural da argila montmorilonita Cloisite [®] 30B.....	73
Figura 39 - Etapas para o preparo dos moldes.....	74
Figura 40 - Diferença de fase entre deformação e tensão para materiais de comportamento viscoso, elástico e viscoelástico.	75
Figura 41 - Exemplo ilustrativo de difratogramas característicos para estruturas heterogêneas, intercaladas e esfoliadas. (ADAPTADO: TJONG, 2006).	81
Figura 42 - Ilustração do compartimento da amostra	83
Figura 43 – Ilustração de uma curva de DSC característica – Cura resina fenólica.....	85
Figura 44 - Filme produzido nas condições do esquema 01	89
Figura 45 - Filme produzido nas condições do esquema 02.....	89
Figura 46 - Filme produzido nas condições do esquema 04.....	90
Figura 47 - Filme produzido nas condições do esquema 05.....	90
Figura 48 - Filme produzido nas condições do esquema 06.....	91

Figura 49 - Filme produzido nas condições do esquema 08	92
Figura 50 - Filme produzido nas condições do esquema 09	92
Figura 51 - Filmes dos compósitos contendo 5% carga – antes do tratamento térmico	93
Figura 52 - Filmes dos compósitos após o tratamento térmico.....	94
Figura 53 - Curva de DSC - Resina fenólica pura.....	95
Figura 54 - Curva de DMA – Resina fenólica pura	96
Figura 55 – Difratoograma – Argila Cloisite [®] MMT 30B.....	97
Figura 56 – Difratoograma - Argila Cloisite [®] MMT Na	97
Figura 57 – Difratoograma - Argila Cloisite [®] MMT 15A	98
Figura 58 - Curvas de DMA – Módulo de armazenamento - compósitos com MMT 30B	100
Figura 59 - Curvas de DMA - tan delta - Compósitos com MMT 30B	101
Figura 60 - Curvas de DMA – Módulo de armazenamento - compósitos com MMT Na	101
Figura 61 - Curvas de DMA – tan delta - compósitos com MMT Na	102
Figura 62 - Curvas de DMA – Módulo de armazenamento - compósitos com MMT 15A	102
Figura 63 - Curvas de DMA – tan delta - compósitos com MMT 15A	103
Figura 64 - Comportamento do módulo de armazenamento no estado vítreo	103
Figura 65 - Comportamento do módulo de armazenamento no estado borrachoso.....	104
Figura 66 - Comportamento do pico de tan delta.....	104
Figura 67 - Difratoogramas - Compósitos com MMT 30B	106
Figura 68 - Difratoogramas - Compósitos com MMT Na	107
Figura 69 - Difratoogramas - Compósitos com MMT 15A	107
Figura 70 - Tipos de interação que ocorrem na interface polímero-argila (SHI, 1996).....	109
Figura 71 - Curvas DSC - Compósitos com MMT 30B	112
Figura 72 - Curvas DSC - Compósitos com MMT Na	112
Figura 73 - Curvas DSC - Compósitos com MMT 15A	113

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades típicas das resinas fenólicas	36
Tabela 2 - Principais tipos de argilominerais	38
Tabela 3 - Características de argilominerais da família 2:1	41
Tabela 4 – Classificação das nanocargas.....	46
Tabela 5 – Variação da T_g com a adição de nanocargas para diversos polímeros.....	52
Tabela 6 - Propriedades das argilas utilizadas neste trabalho.....	73
Tabela 7 - Principais fontes geradoras de raios X	79
Tabela 8 – Principais aplicações da técnica de DSC	82
Tabela 9 - Etapas para definição do tratamento térmico adotado para a preparação dos filmes da resina fenólica pura.....	88
Tabela 10 – Valores dos módulos de armazenamento e picos de $\tan \delta$ dos compósitos com MMT Na ⁺ , MMT 15A e MMT 30B	105
Tabela 11 – Espaçamento basal – compósitos com MMT Na ⁺ , MMT 15A e MMT 30B	108
Tabela 12 – Apresentação da variação dos ângulos correspondentes aos picos de difração do plano (001) das argilas para os compósitos preparados	108
Tabela 13 - Dados das análises de DSC para os compósitos MMT 30B, MMT Na e MMT 15A .	111

Lista de siglas/abreviações

APTS	Ácido <i>para</i> -tolueno sulfônico
CNA	Argila Cloisite® Na ⁺
C15A	Argila Cloisite® 15A
C30B	Argila Cloisite® 30B
CTBN	Copolímero de acrilonitrila-butadieno com terminação carboxila
CTC	Capacidade de troca catiônica
DEA	Análise dielétrica
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DEQUI	Departamento de Engenharia Química
DMA	Análise termomecânica dinâmica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EEL – USP	Escola de Engenharia de Lorena – USP
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
HDPE	Polietileno de alta densidade
HFM	bis-(hidroxifenil) metano
HMTA	Hexametilenotetramina
MMT	<i>Montmorilonita</i>
nm	Nanômetro
NPSL's	Nanocompósitos polímero-silicato lamelar
NBR	Poli(butadieno-co-acrilonitrila)
PE	Polietileno
PS	Poliestireno
PTFE	Poli(tetraflúor-etileno)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RF	Resina fenólica
T _g	Temperatura de transição vítrea
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1.	Resinas fenólicas	21
2.1.1.	Histórico.....	21
2.1.2.	Mecanismo	24
2.1.2.1.	Mecanismo das resóis.....	26
2.1.2.2.	Mecanismo das novolacas	32
2.1.3.	Propriedades das resinas fenólicas	35
2.2.	Argila montmorilonita.....	37
2.3.	Materiais compósitos	42
2.4.	Nanocompósitos.....	44
2.5.	Comportamento mecânico dos polímeros.....	52
2.6.	A influência do tempo e da temperatura na cura de resinas fenólicas	61
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	71
3.1.	Técnicas e métodos utilizados na caracterização dos materiais.....	71
3.1.1.	Síntese da resina fenólica	71
3.1.2.	Preparo de filmes da resina pura	72
3.1.3.	Preparo dos filmes dos compósitos	72
3.1.4.	Análise termomecânica dinâmica – DMA	74
3.1.5.	Difração de Raios X - DRX	77
3.1.6.	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	82
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
4.1.	Tratamento térmico da resina pura.....	86
4.2.	Preparo dos filmes de nanocompósitos	93
4.3.	Caracterização da Resina fenólica	94
4.4.	Caracterização dos compósitos	98
5.	CONCLUSÕES.....	114
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
	REFERÊNCIAS.....	116

1. INTRODUÇÃO

Desde os tempos mais remotos, a humanidade tem buscado desenvolver novos materiais, em parte, para facilitar as suas tarefas diárias, assim como para gerar conforto e bem estar. A história evolutiva da humanidade está diretamente ligada à sua capacidade de produzir e desenvolver novos materiais. Na atual era da civilização, existe uma gama enorme de materiais utilizados para os mais diversos fins, sendo possível classificar este período de tempo como a Era dos materiais (HERAKOVICH, 1998; SEYMOUR, 1990).

Na sociedade atual, onde o conceito de uso consciente de energia é latente, exige-se que materiais e estruturas sejam mais eficientes, leves e baratos, fatores que demandam por um crescente e constante desenvolvimento tecnológico (CHAWLA, 1998; KIRK OTHMER, 2004).

Esta enorme e diversa demanda por materiais que atendam a todas as especificações exigidas pelas modernas aplicações tecnológicas tem motivado o desenvolvimento da área de materiais conjugados ou compósitos, onde está implícito o conceito de reforço de uma matriz através da dispersão desta em uma segunda fase (partículas, fibras, etc.), uma vez que se torna difícil encontrar um único tipo de material que possa satisfazer todas as exigências requeridas para determinada aplicação.

A evolução dos compósitos gerou profundas modificações no ramo da Ciência dos Materiais originando novas classes de materiais, novos conceitos e uma ampla faixa de melhorias no que diz respeito ao comportamento mecânico e às outras propriedades dos materiais. (KIRK-OTHMER, 2004)

O uso de cargas orgânicas e inorgânicas em sistemas poliméricos tem se tornado rotineiro. Esse tipo de compósito é fabricado comercialmente para as mais diversas aplicações tais como, artigos esportivos, componentes aeroespaciais e automobilísticos, etc..

Nos últimos vinte anos muita ênfase tem sido dada ao desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos onde pelo menos uma das dimensões da carga é de ordem nanométrica. Esse grande interesse na área de nanotecnologia deve-se ao advento da microscopia de alta resolução no início da década de 1980. Com essa poderosa ferramenta, cientistas tornaram-se capazes de observar a natureza da estrutura de uma superfície com resolução atômica. Simultaneamente, o rápido crescimento da tecnologia da computação

tornou mais fácil caracterizar e prever as propriedades em nanoescala com auxílio da modelagem e simulação (HUSSAIN, 2006).

Em geral, a combinação em baixas concentrações de um único nanomaterial já é suficiente para promover mudanças nas características de uma matriz polimérica. E associado a isso, a disponibilidade de técnicas avançadas de caracterização e simulação, garante a possibilidade de aumentar o seu emprego. Além disso, a maioria dos nanocompósitos poliméricos pode ser processada de maneira similar aos compósitos convencionais, o que torna essa alternativa atrativa do ponto de vista comercial e industrial.

No início da década de 1990, os laboratórios do Centro de Pesquisa da Toyota, localizados no Japão, tornaram-se os pioneiros na formulação efetiva de um nanocompósito a partir da adição de uma pequena quantidade de nanocarga, no caso, argila *Montmorilonita* (MMT), na proporção de 4,7% em massa a uma matriz polimérica de nylon-6 o que resultou numa pronunciada melhoria das propriedades mecânicas e térmicas do material comparado com o desempenho do material puro. Desde então, muitos nanocompósitos de polímero-silicato lamelar têm sido sintetizados a partir de diversos tipos de polímeros termoplásticos e termorrígidos (BYUN, 2001).

A transição de micropartículas para nanopartículas leva a consideráveis mudanças de propriedades físicas, notadamente devido à superior área superficial para um dado volume. Se for considerado que importantes interações químicas e físicas são regidas entre as superfícies, pode-se afirmar que um nanomaterial certamente apresentará diferentes propriedades de um material de mesma composição, porém de maior dimensão (HUSSAIN, 2006). De fato, admite-se que uma mistura íntima de materiais orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica permite atingir combinações de propriedades que não podem ser atingidas pelos componentes individuais.

O presente trabalho tem como meta principal preparar e caracterizar nanocompósitos fenólicos reforçados com argila *montmorilonita* buscando aperfeiçoar as suas propriedades, principalmente em termos de resistência mecânica, quando comparado com o material puro. Buscando atingir esse objetivo, serão avaliados efeitos de parâmetros envolvidos no processo de preparação tais como, o tempo de cura e a proporção de argila. O nanocompósito obtido deverá exibir propriedades de aplicação em revestimento interno de embalagens metálicas.

A escolha da *montmorilonita* como reforço deve-se à existência de inúmeras pesquisas na área de compósitos onde é destacada a adição de silicatos lamelares a resinas

fenólicas com a possibilidade de aumentar as resistências ao impacto e térmica destes materiais com aplicação em segmentos críticos, tais como, revestimentos metálicos de tubulações e outras aplicações estruturais (MANFREDI, 2008).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Resinas fenólicas

2.1.1. Histórico

As resinas sintéticas formadas pela condensação de fenóis com formaldeído foram os primeiros produtos a serem produzidos comercialmente a partir de compostos simples de baixa massa molar. Desde a primeira produção em 1910, as resinas fenólicas passaram por vários aprimoramentos e ainda merecem destaque na indústria dos polímeros. O processo desta resina foi muito estudado por Von Baeyer a partir de 1872, porém, havia pouco interesse por parte da comunidade científica uma vez que o interesse comercial em resinas naquela ocasião era inexistente. Porém, no início do século vinte o cenário se transformou. A produção industrial de formaldeído teve início em 1890 e a consequente redução de seu custo permitiu que o interesse por resinas fenólicas fosse renovado, apesar de, nesse momento, não haver ainda indicadores de possibilidades comerciais para este tipo de reação de condensação (WHITEHOUSE, 1967).

No início da década de 1890, Kleeberg, Tollens e Abel se empenharam em desenvolver compostos fenólicos, mas as resinas por eles formuladas eram insolúveis e infusíveis. Lederer e Manasse, em 1894, mostraram que alcoóis *orto* e *para*-hidroxi benzílicos (fenol-álcoois) poderiam ser obtidos a partir da reação do fenol e formaldeído em meio alcalino. Piria *et al*, em 1845, foram os primeiros a observar a conversão desses intermediários em resinas. O Século XX trouxe a primeira realização em perspectivas industriais para resinas fenólicas. Surgiu um número expressivo de patentes, principalmente em formulações onde as resinas fenólicas atuavam como substituintes em composições de lacas e moldes, particularmente para componentes de isolamento elétrico. Essas patentes eram muito semelhantes, havendo sutis diferenças nos catalisadores utilizados.

A primeira resina fenólica a ser utilizada como um material para a moldagem de isolantes elétricos foi descrita por Smith em 1899, sintetizada a partir de fenol e formaldeído com ácido clorídrico como catalisador e diluída em álcool metílico para

moderar a reação. Luft propôs um processo semelhante, mas seu produto era quebradiço. Outra dificuldade encontrada por todos os envolvidos nestes primeiros trabalhos era a violência da reação de condensação, cujo controle era muito difícil (WHITEHOUSE, 1967).

O clássico artigo de Leo H. Baekeland forneceu a real solução para o problema de formular, de maneira controlada resinas fenólicas de cura rápida passíveis de serem moldadas sem trincas. Baekeland começou seus estudos com resinas sintéticas em 1902, publicando sua primeira patente em 1907 e apresentou seus resultados à comunidade científica em 1909, o que despertou muito interesse na época. Após a publicação de seus estudos, muitos outros documentos foram publicados onde foram revelados princípios básicos de seus desenvolvimentos. Baekeland mostrou que ácidos e bases apresentavam comportamento puramente catalítico e poderiam ser utilizados em pequenas proporções, não em quantidades equimolares ou grandes quantidades como estavam sendo utilizados. Com baixas concentrações de catalisadores ácidos e uma baixa relação molar formaldeído/fenol foi possível utilizar suas resinas, fusíveis e solúveis em solventes como álcool e acetona, em vernizes. Deu-se o nome de novolaca a este tipo de resina (WHITEHOUSE, 1967).

Por outro lado, as resinas obtidas com o uso de catalisadores básicos, como a amônia, também muito estudadas por Baekeland, possuem características distintas em relação às fenólicas obtidas com catalisadores ácidos. Uma dessas características é o seu mecanismo de cura, cujo controle da reação é realizado em três etapas, conhecido como fases A, B e C. Na fase A, a resina pode ser sólida, líquida ou semilíquida e é solúvel em alcoóis e cetonas e em alguns éteres, ésteres e hidrocarbonetos clorados. Sob aquecimento, segue-se para a fase B, onde o material se torna sólido, não funde, mas se torna borrachoso quando aquecido e é insolúvel em solventes comuns. Se há prosseguimento do aquecimento, entra-se na fase C onde a resina se torna totalmente infusível e insolúvel em solventes orgânicos. O reconhecimento desta natureza progressiva da reação permitiu a Baekeland preparar resinas na fase A, fundi-las, colocá-las em moldes onde ocorria a passagem pela fase B para finalmente, alcançar a fase C após promoção de aquecimento de forma apropriada. Esse processo de moldagem tendia a fornecer um material de aspecto esponjoso. Baekeland resolveu essa dificuldade com a aplicação de pressão externa durante a conversão das fases A, B e C. Esse avanço permitiu a moldagem sob altas temperaturas (~150-160°C) além da redução do tempo de cura de horas para minutos (WHITEHOUSE, 1967). Esses materiais apresentavam estrutura quebradiça e baixa resistência mecânica e já

nesta época cargas como serragem de madeira, fibras de algodão ou amianto eram incorporadas à matriz polimérica para melhorar as propriedades mecânicas do produto final.

Outro cientista que muito contribuiu para o desenvolvimento das resinas fenólicas foi Lebach, o primeiro a mostrar que resinas solúveis poderiam se tornar insolúveis pela ação de novas quantidades de catalisador na presença de excesso de formaldeído e sugeriu o uso de hexametilenotetramina (HMTA) para esse propósito, embora o processo de moldagem em dois estágios tenha sido descrito previamente por Aylsworth, Lebach mostrou que produtos da condensação de fenol e formaldeído em meio básico poderiam ser curados de maneira muito mais rápida se fossem produzidos primeiramente em meio ácido.

Após 1910 muitos trabalhos começaram a contribuir para o desenvolvimento das resinas fenólicas. Dentre eles citam-se, o uso de óleos secantes, em meados de 1910, a utilização de fenóis substituídos na década de 1930 e a descoberta da sua capacidade de troca iônica em 1935 (WHITEHOUSE, 1967).

Nos anos subsequentes, muitos outros cientistas tornaram-se notáveis pelas contribuições para o conhecimento das resinas fenólicas.

Desde sua introdução em 1910, graças à sua versatilidade e baixo custo, as resinas fenólicas têm desempenhado papel vital nas mais diversas áreas, tais como, construção civil, automobilística, elétrica e indústrias de eletrodomésticos. Em algumas dessas aplicações, com o passar do tempo, termoplásticos mais baratos e com processo de fabricação mais simples foram substituindo estas resinas. Contudo, muitas outras aplicações foram sendo desenvolvidas e, até o presente momento, se mantém insubstituíveis (KNOP, 1999).

Apesar da atual infinidade de polímeros disponíveis, os fenólicos ainda são, de fato, os materiais preferidos em algumas aplicações de alta tecnologia oferecendo alta confiabilidade em condições severas. Novos produtos e aplicações continuam a surgir e as resinas fenólicas continuam a demonstrar sua versatilidade, singularidade e o seu potencial para enfrentar e se adaptar às exigências de nossa sociedade industrial que está em constante renovação.

Os segmentos de atuação mais importantes das resinas fenólicas são os que dizem respeito à indústria da madeira, isolamento térmico e de compostos de moldagem. Cerca de 75% de toda a resina produzida é consumida nessas três áreas de mercado e de forma notável. Quase todas as aplicações inicialmente estabelecidas por Baekeland no início do

século XX continuam a utilizar as resinas fenólicas e a manter volumes significativos de consumo (KNOP, 1999).

2.1.2. Mecanismo

As resinas fenólicas são produtos da reação de polimerização de policondensação do fenol com o formaldeído, sendo possível considerar três sequências de reação: adição do aldeído ao fenol; crescimento da cadeia de formação do pré-polímero e, finalmente, a reticulação através do mecanismo de cura (KNOP, 1999).

De acordo com o tipo de catalisador empregado – ácido ou básico – e da relação molar fenol/formaldeído, o produto da reação pode ser um resol ou uma novolaca. Quando o catalisador é básico e há excesso de formaldeído no meio reacional, a resina fenólica é dita do tipo resol. Caso o catalisador seja um ácido e o reagente presente em excesso seja o fenol, caracteriza-se a formação de uma resina do tipo novolaca.

Descrever os mecanismos de reação envolvidos na reação entre fenóis e aldeídos é uma tarefa extremamente difícil devido à profunda influência que fatores como temperatura, tipo e quantidade de catalisador, razão molar e tipos de solventes empregados podem exercer nos tipos de produtos obtidos. Inúmeros artigos e livros descrevem algumas hipóteses e propõem alguns modelos, no entanto, nenhuma conclusão definitiva foi alcançada até o presente momento. Neste trabalho foi realizada uma síntese das ideias de diversos autores e acredita-se ser o modelo mais próximo da realidade deste tipo de reação.

A força motriz para a reação é o compartilhamento de uma densidade eletrônica do anel, relativamente elevada, com o carbono presente na molécula de formaldeído. Tanto as reações de formação dos grupos metilol quanto de condensação são dirigidas pelas mesmas forças termodinâmicas, embora a taxas distintas devido a formas de ativação e efeitos estéricos específicos observados nos dois processos (DILLARD, 2002).

A diferença entre processos catalisados por ácidos e bases usando formaldeído está relacionada com as taxas relativas das reações de adição e condensação. Em ambos os casos, água é o subproduto da reação de condensação.

Na condensação de fenóis e formaldeído em meio alcalino, a reação inicial de adição é mais rápida que a reação de condensação. Consequentemente, os intermediários do tipo fenol-álcoois são os predominantes. Estes compostos contêm os grupos metilóis que se condensam entre si para formar ligações do tipo éter ou, mais comumente, com os sítios ativos contidos no anel aromático (posições *orto* e *para*) para formar pontes

metilênicas. A Figura 1 ilustra as etapas de adição e condensação. Os grupos metilóis são hidrofílicos e possuem hidroxilas reativas que podem interagir formando pontes com as terminações presentes em outras moléculas (WHITEHOUSE, 1967).

Figura 1 - Etapas adição e condensação – resóis

Em meio ácido, a reação inicial de adição é mais lenta que a reação de condensação. Os intermediários do tipo fenol-álcoois reagem rapidamente com fenol para produzir compostos fenólicos polinucleares sem a presença de grupos livres do tipo metilol. Estas etapas estão ilustradas na Figura 2. (WHITEHOUSE, 1967).

Figura 2 - Etapas adição e condensação – novolacas

Os termos fenol-álcool e metilolfenol são frequentemente utilizados para se referir aos intermediários formados que contêm grupos metilol.

Determinações de massa molar mostram que, ligeiramente, os condensados resóis líquidos possuem em média menos de dois anéis benzênicos na molécula, enquanto que os condensados resóis sólidos, de três a quatro, como na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura usual dos resóis

As novolacas apresentam misturas isoméricas de fenóis polinucleares com vários comprimentos de cadeia, mas, devido ao excesso de fenol, há um limite de massa molar do produto produzido com uma média de 5 a 6 anéis benzênicos por molécula, conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 - Estrutura usual das novolacas

2.1.2.1. Mecanismo das resóis

São normalmente preparadas com catalisadores básicos e excesso molar de formaldeído. Ocorre a reação de adição entre o fenol e o formaldeído para formar fenol-álcoois, seguido pela reação de condensação entre esses intermediários entre si e outras moléculas de fenol, sendo esse processo repetido sucessivamente.

Na etapa inicial de sua síntese, ocorre a formação do ânion fenolato pela ação do catalisador e consequente solubilização do fenol no meio. O ânion fenolato é estabilizado por deslocamento de carga negativa sendo que as maiores densidades de carga encontram-se nas posições *orto* e *para* do anel fenólico (DILLARD, 2002). Esta primeira etapa é apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Formação do ânion fenolato

Em seguida, ocorre a reação entre o ânion fenolato e o formaldeído que se encontra na forma de metileno glicol, uma vez que, normalmente, é utilizada uma solução aquosa contendo 37% de formaldeído para a síntese das resinas fenólicas. A reação pode ser vista como um ataque nucleofílico do formaldeído às posições ativadas do anel resultando na introdução de grupos hidroximetila nestas posições. Os grupamentos originados, conhecidos como metilóis (KNOP, 1999) são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Formação de *orto* e *para* hidroximetilfenóis

Na sequência, a Figura 7 mostra que ocorre rapidamente outra substituição com a formação de derivados dimetilol e trimetilol, uma vez que há excesso de formaldeído presente no meio reacional (DILLARD, 2002).

Figura 7 - Formação de derivados de dimetilol e trimetilol

Os hidroximetilfenóis formados são relativamente estáveis em meio alcalino, mas podem ocorrer reações de auto-condensação, como ilustrado na Figura 8, gerando fenóis dinucleares e polinucleares ligados entre si, geralmente, por pontes metilênicas. Água e formaldeído são subprodutos da reação.

Figura 8 - Reação de auto-condensação de hidroximetilfenóis

Desta maneira, o produto final da reação entre o fenol e o formaldeído, sob catálise básica, é uma mistura complexa de fenóis mono e polinucleares ligados entre si, geralmente, por pontes metilênicas. Essa mistura é chamada de pré-polímero e pode ser representada conforme Figura 9 (SAUNDERS, 1988):

Figura 9 - Representação esquemática dos componentes presentes no pré-polímero fenólico

Após a evaporação da água (solvente e/ou gerada como subproduto da reação de condensação), obtém-se a resina fenólica.

O aquecimento ou acidificação da resina provoca o início do processo de reticulação, transformando-se em um material infusível e insolúvel (material termorrígido).

O carbono eletrofílico dos grupos metilol livres interage com o anel aromático de uma cadeia vizinha provocando o entrecruzamento através de uma reação de substituição eletrofílica. A figura 10 ilustra este tipo de reação.

Figura 10 - Reação de cura da resina fenólica

Como ilustrado na Figura 11, existem duas possíveis rotas para as reações de condensação (I e II).

Acredita-se que a reação acontece a partir dos íons carbônio formados nos grupos metilol substituintes. Uma ligação do tipo éter é formada quando um íon carbônio reage com um grupo metilol de uma molécula de fenol substituída enquanto uma ligação metilênica é formada se a reação ocorre em uma posição não substituída de uma molécula de fenol (independentemente dela ser ou não substituída). Preferencialmente, espera-se que uma ligação do tipo éter ocorra quando há poucas posições *orto* e *para* livres disponíveis para o ataque pelos íons carbônio. Com isso, percebe-se que existe uma disputa entre as ligações metilênicas e de éter.

Outra reação que ocorre consiste na quebra das ligações éter para formar pontes metilênicas com a perda de formaldeído (reação III na Figura 11). As temperaturas nas quais ocorrem essas reações não são bem conhecidas. Existem trabalhos que citam temperaturas como 150°C, enquanto outros, temperaturas superiores a 220°C.

O formaldeído formado como resultado da reação III e o já presente na resina causam mais substituições nas posições ativas dos fenóis. A formação de ligações cruzadas se dá quando as moléculas de fenol se condensam em mais de duas posições.

Figura 11 – Reações químicas durante a cura

Sabe-se que o mecanismo e as taxas específicas da maioria das reações apresentadas acima são notavelmente dependentes de fatores como o pH, tipo de catalisador e temperatura (SINGH, 2004).

2.1.2.2. Mecanismo das novolacas

Resinas fenólicas do tipo novolaca são preparadas com catalisadores ácidos e excesso molar de fenol.

A reação ocorre como uma substituição eletrofílica (KNOP, 1999). A primeira etapa do mecanismo de reação consiste na protonação do formaldeído, na forma de metileno glicol, ativada pelo catalisador. Ocorre a formação do íon carbônio do tipo hidroximetileno a partir do metileno glicol. Este carbocátion atua como agente de hidroxialquilação, Figura 12.

Figura 12 - Etapa 1 - Protonação do formaldeído

A adição subsequente do íon carbônio hidroximetileno ao fenol é relativamente lenta e determina a velocidade da reação e, tem como resultado, a origem dos isômeros *orto* e *para* metilolfenóis (*orto* e *para*-fenol álcool), sendo estes, os primeiros intermediários formados como visto na Figura 13.

Estes intermediários se condensam rapidamente para formar produtos do tipo bis-(hidroxifenil) metano (HFM), ilustrados na Figura 14, e são predominantes no processo de formação das novolacas.

Figura 13 - Etapas de adição e condensação – novolacas

Há três possíveis isômeros e as proporções nas quais eles são formados, depende do pH do meio reacional.

Figura 14 – Produtos da condensação - novolacas

Desta forma, a estrutura polimérica vai sendo construída, sendo caracterizada pela presença de núcleos fenólicos unidos entre si por pontes metilênicas, sem a presença de grupos metilol livres. Água e fenol são subprodutos da reação.

Devido à ausência de grupos reativos do tipo metilol, as resinas fenólicas do tipo novolaca não são capazes de promover reação de reticulação apenas com a presença de calor. Quando misturadas com compostos capazes de formar pontes metilênicas, como por exemplo, HMTA, e garantindo que existam posições reativas livres no anel aromático

(posições *orto* e *para*), o processo de reticulação se inicia com o processo de cura onde se torna um material infusível e insolúvel (WHITEHOUSE, 1967).

O mecanismo mais aceito sugere as seguintes etapas (KNOP, 1999):

1 – Formação dos intermediários iniciais benzoxazinas e benzilaminas onde a quantidade relativa de cada intermediário é função do número de posições *orto* e *para* disponíveis. (Figura 15)

Além da geração de benzoxazinas e bezilaminas, triazina, diaminas, e estruturas contendo grupamentos éter também podem ser formadas durante o estágio inicial da cura.

Figura 15 - Formação dos intermediários iniciais - benzoxazinas e benzilaminas

2 – Decomposição, oxidação e/ou reações subsequentes dos intermediários iniciais com estruturas fenólicas, amínicas, amídicas, imídicas, benzaldeídos e outras possíveis presentes formando pontes metilênicas, (Figura 16).

Figura 16 - Segunda etapa - formação de pontes metilênicas

Assume-se que a estrutura química da novolaca com o término da cura é controlada pela quantidade inicial de HMTA adicionada à resina e pela razão de posições *orto/para* disponíveis no polímero.

2.1.3. Propriedades das resinas fenólicas

As resinas fenólicas são polímeros de natureza termorrígida e são reconhecidas por sua superior resistência ao fogo e por possuir baixa emissão de fumaça, o que a torna atraente como componente em retardantes de chama, sendo assim utilizadas no revestimento interno de aeronaves e na fabricação de componentes para a indústria aeroespacial. Por possuir excelente estabilidade térmica e dimensional além de boa resistência química, são utilizadas para moldagens que exijam precisão e aplicação em

ambientes agressivos. Estas características permitem que as resinas fenólicas sejam adaptáveis para um vasto ramo de outras aplicações que se somam às já citadas. A lista é muito longa, como a formulação de ligantes para fibras de madeira e de vidro, laminados, composição de moldes para fundição, materiais abrasivos, dentre as aplicações tradicionais. Podem-se citar ainda peças de desgaste de motores para foguetes, armamentos militares, artigos esportivos, peças fotorresistentes para a confecção de *chips* e placas de circuito impresso para eletroeletrônicos, e agentes de cura para resinas epoxídicas. Essa grande versatilidade deriva do grande número de formulações possíveis, que se deve à sua compatibilidade com um grande número de cargas, solventes e outros compostos. Além disso, devido ao grande número de moléculas derivadas do fenol, as possibilidades de combinações reacionais são muito elevadas. Vale ressaltar ainda que, além dos aldeídos, o fenol também pode reagir com alcenos, tais como o estireno, diciclopentadieno, benzenos vinílicos, poliálcoois e vários óleos secativos. As propriedades físicas das resinas fenólicas são, muitas vezes, um fator determinante para a sua escolha diante de alternativas possíveis (DILLARD, 2002).

Sua baixa absorção de água permite o emprego em isolantes elétricos e revestimentos, além da tradicional aplicação em adesivos laminados.

Essas excelentes propriedades resultam de sua estrutura química tridimensional altamente reticulada. No entanto, essa elevada densidade de ligações cruzadas, resultante da reação de cura, também é responsável pela principal desvantagem desta resina, sua baixa resistência à fratura. Os polímeros de origem fenólica são mais frágeis, quando comparados a muitos outros polímeros, o que impede seu uso em determinadas aplicações. A Tabela 1 sumariza as principais propriedades das resinas fenólicas.

Tabela 1 - Propriedades típicas das resinas fenólicas

Propriedades típicas das resinas fenólicas
Boa capacidade de isolamento térmico e elétrico
Elevadas resistência, rigidez e dureza
Elevada estabilidade dimensional
Baixo coeficiente de expansão térmica
Propriedades termomecânicas favoráveis
Alta resistência a meios agressivos
Alta resistência térmica
Bom comportamento quando exposta ao fogo e picos de temperatura

(KNOP, 1999)

2.2. Argila montmorilonita

De um modo geral, as argilas são materiais provenientes da decomposição de rochas feldspáticas, cujo processo possui duração de milhões de anos. Estes materiais são encontrados de forma abundante na superfície da Terra e são constituídos por minerais finamente divididos, dentre eles, uma classe se destaca, chamada argilominerais (SOUZA SANTOS, 1989) que são responsáveis pelas propriedades de interesse dentro das argilas.

Em comparação com outros elementos de carga inorgânicos, as argilas minerais possuem várias características que as tornam muito atrativas, como por exemplo, a presença de cátions metálicos, como o sódio, lítio e cálcio, encontrados entre as lamelas com cargas negativas de silicato que funcionam como espaçadores. Com isso, cátions orgânicos podem ser acoplados às superfícies das argilas através de troca iônica.

Os argilominerais, por definição, são silicatos hidratados com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas tetraédricas de óxido de silício, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes (ferro, magnésio ou alumínio).

A palavra filossilicato deriva do grego *phylon*, que significa folha, uma vez que todos os membros desse grupo possuem hábito achatado ou em escama (MACHADO, 2009).

Figura 17 - Morfologia característica dos filossilicatos (adaptado, TJONG, 2006)

Com base nas semelhanças de composição química e estrutura cristalina os argilominerais são divididos em grupos e, de acordo com a forma pela qual as folhas tetraédricas estão ligadas às octaédricas são divididas em famílias. Quando as camadas do argilomineral compreendem uma folha de octaedro e uma folha de tetraedro, este argilomineral é denominado 1:1. Por analogia, quando as camadas compreendem uma folha de octaedro e duas folhas de tetraedros, como um sanduíche, este é denominado 2:1.

Existem várias classificações para os argilominerais. Na Tabela 2 são apresentados os tipos mais comuns da classe dos silicatos lamelares.

Tabela 2 - Principais tipos de argilominerais

Família	Grupo	Argilominerais
1:1	Caulinita	Caulinita, Haloisita, etc.
1:1	Serpentina	Amesita, Crisotila, Antigorita, etc.
2:1	Esmectita	Montmorilonita , Saponita, Hectorita, etc.
2:1	Micas hidratadas	Moscovita-ilita, Flogopita, etc.
2:1	Vermiculita	Vermiculita, etc.

Adaptado, SOUZA SANTOS, 1989

Bentonita é o nome dado às rochas cujo argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas são predominantes (KIRK-OTHMER, 2004). Seu nome deriva do local onde sua presença foi observada pela primeira vez, Benton Shale, em Wyoming, nos Estados Unidos.

Conforme ilustrado na Tabela 2, o grupo das esmectitas é representado pelos argilominerais pertencentes à família 2:1, cuja estrutura cristalina é constituída por duas folhas tetraédricas de dióxido de silício com uma folha central octaédrica de hidróxido de alumínio (Gibbsita) ou magnésio (Brucita) unido por átomos de oxigênio comuns às folhas (SOUZA SANTOS, 1989). A esse conjunto dá-se o nome de lamela. As lamelas são empilhadas com um espaçamento uniforme denominado espaçamento basal, interlamelar ou galeria, onde residem os cátions trocáveis. O empilhamento das lamelas é regido por forças polares relativamente fracas como, por exemplo, forças de Van der Waals.

Uma folha de argila possui cerca de 1 nm de espessura e quando empilhadas apresentam largura em torno de 100nm. Para comparação, uma fibra de vidro de 13 µm de diâmetro e comprimento de 0,3 mm é 4×10^9 vezes o tamanho de uma camada de silicato lamelar típico. Em outras palavras, se o mesmo volume de fibra de vidro e silicato lamelar fossem uniformemente dispersos, haveria, aproximadamente, 10^9 vezes o excesso de camadas de silicato, tendo elevada área superficial disponível (MAI, 2006).

O espaçamento basal varia com a natureza do cátion presente, da quantidade de água disponível ou de outras moléculas polares presentes capazes de promover separação total das lamelas. Quando a argila é colocada em água ou na presença de umidade, os cátions trocáveis se hidratam, o que promove um aumento do espaçamento basal e, com

isso, os cátions interlamelares ficam suscetíveis a serem trocados por outros cátions. Os íons trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos (SOUZA SANTOS, 1989).

Substituições isomórficas que ocorrem no interior das lamelas, como por exemplo, a substituição do íon Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou por Fe^{2+} , ou ainda, Mg^{2+} substituído por Li^{1+} , geram cargas negativas que são contrabalanceadas por íons metálicos alcalinos ou alcalinos terrosos (normalmente Na^{1+} e Ca^{2+}) situados entre as lamelas. Como dito, as forças iônicas que mantêm as lamelas empilhadas são relativamente fracas, o que permite que a intercalação de pequenas moléculas entre as lamelas seja facilitada (DUBOIS, 2000).

A estrutura lamelar pode ser representada conforme a Figura 18.

Figura 18 – Ilustrações da estrutura lamelar da família 2:1

A argila *montmorilonita* (MMT) possui elevada área superficial, podendo variar de 200 m²/g a 800 m²/g, o que facilita a troca iônica com o meio disperso.

Este tipo de silicato lamelar tem como característica, possuir uma carga superficial moderada (80 – 150 meq/100g) conhecida como CTC – Capacidade de troca catiônica – sendo expressa em unidade de miliequivalentes por 100g (meq/100g). A CTC é uma das propriedades que tornam as argilas pertencentes ao grupo das esmectitas interessantes do ponto de vista de uso em nanocompósitos.

A Tabela 03 apresenta as fórmulas, capacidade de troca catiônica e comprimento de partícula de argilominerais da família 2:1.

Tabela 3 - Características de argilominerais da família 2:1

Argilominerais	Fórmula	CTC (meq/100g)	Comprimento de partícula (nm)
<i>Montmorilonita</i>	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$	110	100 – 150
Hectorita	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200 – 300
Saponita	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86,6	50 - 60

Uma das justificativas pelo interesse pela MMT para aplicação na área de nanocompósitos poliméricos deve-se à sua capacidade de inchamento das lamelas ao ponto de serem completamente separadas. Em adição, pode-se citar a sua capacidade de permitir a troca do tipo do cátion, sendo possível transformar a argila, originalmente hidrofílica, em organofílica, de forma a ter maior compatibilidade com cada tipo de polímero e processo para obtenção de nanocompósitos. Isto se consegue, por exemplo, com a troca dos cátions hidratáveis presentes nas galerias por aminoácidos e surfatantes catiônicos tais como os sais de alquilamônio e alquilfosfônio como exemplo. A intercalação desses tipos de cátions altera a natureza da superfície da lamela de hidrofílica para hidrofóbica além de promover aumento substancial do espaçamento basal (DUBOIS, 2000). Adicionalmente, estes cátions fornecem grupos funcionais que podem interagir com as cadeias poliméricas o que garante melhor compatibilidade entre as fases orgânica e inorgânica (CHOI, 2000).

Na literatura são citados muitos outros tipos de moléculas utilizadas na modificação das argilas para melhorar a compatibilidade com a matriz polimérica (HUSSAIN, 2006).

2.3. Materiais compósitos

Um compósito pode simplificarmente ser definido como um material que apresenta duas ou mais fases distintas. O componente, descontínuo, chamado de reforço, fornece a principal resistência ao esforço, e o contínuo, chamado de matriz, é o meio de transferência deste esforço (MANO, 1999). Para a formação do material compósito é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz polimérica e o agente de reforço, proporcionando a transferência de esforços mecânicos da matriz polimérica para os reforços (NUNES, 2006).

A finalidade desta combinação consiste em agregar características específicas para o material resultante, as quais dependerão da aplicação desejada. Os materiais compósitos podem ser projetados de forma a obter excelentes combinações de resistência, tenacidade, densidade, dureza, condução, resistência a altas temperaturas e corrosão (HERAKOVICH, 1998; MANO, 1999).

Os primeiros materiais compósitos produzidos pelo homem surgiram após a humanidade ter abandonado as cavernas, quando surgiu a necessidade de construção de moradias. Inicialmente, esta necessidade foi suprida pela enorme quantidade de madeira e pedras disponíveis. No entanto, a escassez destes materiais em algumas regiões fez com que o homem passasse a utilizar barro para a produção de tijolos secos ao sol. Estes tijolos eram muito quebradiços, o que foi sendo melhorado pela introdução de palhas de arroz ou de milho (materiais de reforço) ao barro (matriz), deixando-os mais resistentes e duráveis.

Desde então, os compósitos têm sido utilizados para solucionar problemas de natureza tecnológica e, atualmente, muitos componentes automotivos, marinhos e aeroespaciais, artigos esportivos, dentre outros bens de consumo são fabricados a partir destes materiais.

Existem diversos tipos de materiais que podem ser empregados como matriz, tais como os metálicos, poliméricos ou cerâmicos. Já os agentes de reforço são caracterizados segundo a sua geometria, ou seja, se possui uma estrutura particulada, fibrosa ou lamelar. A Figura 19 ilustra as principais classes de compósitos existentes.

Compósitos contendo uma matriz polimérica têm se tornado muito comuns, sendo utilizados constantemente em diversos setores industriais. Dessa forma, pode-se promover ganhos em termos de propriedades mecânica, térmica, óptica e físico-química quando comparado com o polímero puro (DUBOIS, 2000).

Figura 19 - Principais classes de compósitos quanto ao tipo de reforço - adaptado de: SCHWARTZ, 1992

A formação de uma rede tridimensional de um polímero na presença de um agente de reforço apresenta peculiaridades em relação ao processo a partir da reação sem a presença de uma carga. O aspecto principal que se deve levar em consideração em uma reação de policondensação com a presença de um agente de reforço consiste no comportamento da reação na região interfacial (LIPATOV, 1995). A Figura 20 apresenta a classificação dos compósitos.

Figura 20 - Classificação dos compósitos

2.4. Nanocompósitos

Nanotecnologia é a área do conhecimento envolvida com a capacidade potencial de criar objetos a partir de dimensões na escala nanométrica, usando técnicas e ferramentas, muitas das quais ainda em desenvolvimento, capazes de posicionar átomos ou moléculas no lugar desejado. Acredita-se que, se o Homem atingir todo o potencial deste sistema de engenharia molecular, o resultado será uma nova revolução industrial. Além disso, terá também importantes consequências econômicas, sociais, ambientais e militares. Nanotecnologia também pode ser definida como a aplicação da ciência de sistemas em escala nanométrica. Um nanômetro (nm) equivale a um bilionésimo de metro, ou 10^{-9} m. Sistemas reais em escala nanométrica têm tamanhos que variam de 1 a 100 nm. É uma tecnologia emergente que se baseia na utilização de átomos como blocos de construção. A utilização de átomos como unidade básica permite, em teoria, a construção de nanomáquinas capazes de realizar tarefas até agora inimagináveis e, permite ainda, desenvolver novos materiais, novos computadores e novos sistemas de arquivo de informação, somente como alguns exemplos (NUNES, 2006). No atual estágio de desenvolvimento dos nanocompósitos existe uma série de desafios tecnológicos e, por outro lado, um grande potencial de crescimento da utilização deste tipo de material devido às melhorias que são obtidas. O desenvolvimento dos nanocompósitos significa um salto na elaboração de materiais para uso nos mais diversos segmentos. As indústrias automotivas, aéreas e militares, por exemplo, pesquisam a melhoria de resistência ao impacto. No caso específico das resinas fenólicas, destacam-se as pesquisas para aplicações onde propriedades relativas a resistências química, térmica e mecânica são requeridas.

Os nanocompósitos formam uma nova classe de compósitos que possuem uma fase dispersa com, pelo menos, uma dimensão em escala nanométrica. Outra característica marcante que os diferem dos compósitos propriamente ditos refere-se à sua elevada área interfacial por unidade de peso da fase dispersa, cerca de $750 \text{ m}^2/\text{g}$.

As propriedades dos nanocompósitos dependem da escala de tamanho de seus componentes e do grau de mistura entre as fases. Dependendo da natureza de seus componentes e do seu método de preparo, diferenças significativas nas propriedades dos materiais são observadas.

Os típicos nanomateriais mais investigados na atualidade são as nanopartículas, nanotubos, nanofibras, fulerenos e nanofios. Em geral, esses materiais, assim como os

compósitos convencionais, são classificados pelas suas geometrias, ou seja, materiais particulados, lamelares ou fibrosos. Dentre todas as cargas inorgânicas com uso potencial na produção de nanocompósitos, os silicatos lamelares são as mais estudadas, destacando-se o grupo das esmectitas, que são de fácil obtenção e cuja química de intercalação com as cadeias poliméricas é bem conhecida.

De acordo com o número de dimensões pertencentes à escala nanométrica as nanocargas são classificadas em três grupos: quando as três dimensões estão na ordem de nanômetros, fala-se em nanopartículas isodimensionais, tais como as nanopartículas esféricas de sílica obtidas por métodos *in situ* do tipo sol-gel. Se apenas duas dimensões estão na escala nanométrica, tem-se uma estrutura de forma alongada onde se exemplifica os nanotubos de carbono ou os nanofilamentos de celulose os quais têm sido largamente estudados devido aos excepcionais ganhos de propriedades obtidos; o terceiro grupo de nanocompósitos é caracterizado por possuir apenas uma dimensão na faixa nanométrica. Neste caso, a carga se apresenta na forma de folhas com espessura de cerca de 1 nm e largura na ordem de centenas a milhares de nanômetros. Essa família de compósitos pode ser identificada sob a nomenclatura de nanocompósitos de polímero-cristais lamelares cuja obtenção, em grande parte, se dá por meio da intercalação do polímero, ou monômero a ser polimerizado, no interior das galerias destes cristais lamelares. A Tabela 4 ilustra os grupos de nanocargas.

Tabela 4 – Classificação das nanocargas

Tamanho / dimensionalidade	Ilustração	Exemplos
a, b, c: 1 – 100 nm 3 dimensões - nano		Nanopartículas de sílica Negro de fumo Fullerenos
a, b: 1 – 100 nm c > 100 nm 2 dimensões - nano		Nanofios Nanofibras Nanotubos
c: 1 – 100 nm 1 dimensão - nano		Esmeclitas Caulinitas

(RUIZ-HITZKY, 2006)

Geometrias comuns e suas respectivas relações área superficial / volume são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 - Geometrias dos agentes de reforço (HUSSAIN, 2006)

De acordo com a Figura 21, para materiais fibrosos e lamelares a relação área/volume é dominada especialmente, para nanomateriais pelo primeiro termo da equação. Os segundos termos das equações, respectivamente $2/l$ e $4/l$, exercem pouca influência e, frequentemente, são omitidos, se comparados com o primeiro item. No entanto, uma mudança de uma faixa micrométrica para uma faixa nanométrica no diâmetro da partícula, na espessura da lamela ou no diâmetro da fibra provoca um grande efeito na relação entre a área superficial e o volume.

No caso das partículas e fibras, a área superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao seu diâmetro. Com isso, quanto menor o diâmetro, maior sua área superficial por unidade de volume (HUSSAIN, 2006).

Há uma grande variedade de materiais cristalinos, sintéticos ou naturais, que são capazes de, sob condições específicas, serem intercalados com um polímero (DUBOIS, 2000). Dentre todos os potenciais precursores de nanocompósitos, aqueles baseados em argilas e silicatos lamelares têm sido amplamente investigados, provavelmente devido às facilidades de obtenção e de intercalação inerentes a este tipo de material (DUBOIS, 2000).

Silicatos lamelares dispersos em uma matriz polimérica em nanoescala atuam como um agente de reforço para formar nanocompósitos polímero-silicatos lamelares (NPSL's), uma importante classe de nanocompósitos que são capazes de promover aumento do módulo elástico, da biodegradabilidade de polímeros, das resistências mecânica, química e térmica, redução da permeabilidade de gases e da emissão de fumaça, retardamento de chama entre outras características. Outra vantagem destas nanocargas consiste em utilizar quantidades bem superiores, 5% em massa, em comparação com as cargas tradicionais, 20 a 50% em massa. A melhoria acentuada dessas propriedades ocorre sem aumento expressivo da densidade (LÓPEZ, 2008) e perda nas propriedades ópticas, quando comparadas aos polímeros puros ou compósitos convencionais. Isto se deve ao fato que a espessura de cada folha de argila é muito menor do que o comprimento de onda da luz visível. As Figuras 22 e 23 ilustram, respectivamente, os ganhos de resistência mecânica e de barreira a gases.

Figura 22 - Ilustração - Ganho de resistência mecânica

Figura 23 - Ilustração - Ganho de propriedade de barreira

Os nanocompósitos, atualmente, detêm cerca de 1% do mercado de termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. Espera-se que essa penetração seja acelerada a partir de 2010 atingindo cerca de 10% nos próximos 15 anos. As projeções para 2015 apontam para um mercado global de 11 bilhões de dólares, sendo 650 milhões no Brasil. Este cenário é representado através do gráfico da Figura 24 (ORBYS, 2009).

Figura 24 - Nanocompósitos - Projeção de participação nos mercados global e brasileiro (ORBYS, 2009)

As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913, os NPSL's são conhecidos desde a década de 1950.

Conforme a natureza dos componentes utilizados (silicato lamelar, cátion orgânico e matriz polimérica) e do método de preparo do nanocompósito, podem-se obter os seguintes tipos de nanomateriais: compósito convencional (microcompósito); compósito intercalado e compósito esfoliado (Figura 25).

Figura 25 - Principais tipos de NPSL's – (RUIZ-HITZKY, 2006)

Quando o polímero não consegue intercalar-se entre as camadas do silicato, um compósito com separação de fases é obtido e este material não é classificado como um nanocompósito, mas sim, um microcompósito.

A dispersão das lamelas nos polímeros é dificultada pela tendência inerente das argilas em formar aglomerados conhecidos por tactóides devido à elevada energia de coesão interlamelar existente. Este tipo de energia pode ser enfraquecido com o tratamento da argila com a adsorção de moléculas orgânicas. A penetração interlamelar destas moléculas aumenta a compatibilidade entre a argila e a matriz polimérica, fornecendo um caráter organofílico ao silicato (ROSOFF, 2002).

Na estrutura intercalada, onde uma cadeia polimérica consegue penetrar entre as camadas de silicato, observa-se uma morfologia bem ordenada de multicamadas onde há alternância entre a camada polimérica orgânica e a camada do silicato, inorgânica. Quando as camadas de silicato estão completa e uniformemente dispersas na matriz polimérica, uma estrutura denominada esfoliada, ou comumente chamada delaminada, é obtida. Se a dispersão não for realizada de maneira apropriada o nanomaterial não apresentará a melhoria esperada de propriedades mecânicas se comparado a um compósito convencional, podendo inclusive apresentar resultados negativos. Nanocompósitos esfoliados, comparados aos intercalados, possuem maior homogeneidade entre as suas fases, portanto, é a estrutura mais desejável quando se estuda a elaboração de um nanocompósito (HUSSAIN, 2006).

O primeiro passo para a fabricação de um compósito polimérico nanoestruturado corresponde à escolha do método de fabricação mais apropriado.

Os principais métodos de preparação de NPSL's são:

a) Esfoliação-adsorção

Nesta técnica, o silicato lamelar é esfoliado em um solvente polar adequado. O polímero, solúvel ao solvente utilizado na esfoliação da argila, adsorve as folhas delaminadas e quando o solvente é evaporado, as folhas se reorganizam, originando uma estrutura multicamadas ordenada.

b) Intercalação com polimerização *in situ*

As folhas de argila são dispersas em um monômero. Em seguida, tem-se início a reação de polimerização, onde o polímero se forma entre as lamelas.

c) Intercalação no estado fundido

Consiste na mistura mecânica da argila com a matriz polimérica no estado fundido. Durante o processamento, os fluxos de cisalhamento e extensão auxiliam na dispersão da argila. A obtenção de nanocompósitos por intermédio desta técnica possui a vantagem de ser uma via de obtenção muito simples, sem a necessidade de uso de solventes.

As pesquisas de nanocompósitos de matriz fenólica evoluem lentamente se comparadas com outras matrizes poliméricas. Isto se deve às suas características peculiares principalmente no que diz respeito ao seu mecanismo de cura (WOLFRUM, 1999). Sua complexa estrutura química dificulta a intercalação como, por exemplo, com silicatos lamelares. Esse fato limita o número de estudos desenvolvidos se comparados com outras resinas de natureza termorrígida tais como as resinas epoxídicas e os poliésteres insaturados. Além disso, deve-se ressaltar a formação de água, subproduto da reação de cura, outro fator agravante para a formulação desses nanocompósitos uma vez que a liberação de vapor d'água durante o processo de cura origina a formação de bolhas que ficam presas no interior do filme (KAYNAK, 2006) e afetam o desempenho mecânico de forma negativa (KAYNAK, 2009).

Os primeiros estudos sobre nanocompósitos a partir de uma resina fenólica do tipo resol intercalada com silicatos lamelares foram realizados por Byun e colaboradores (2001) onde ficou constatada a dificuldade em promover esfoliação neste tipo de material. A técnica adotada foi a intercalação no estado fundido. Wang e colaboradores (2004) utilizaram a técnica de intercalação com polimerização *in situ*, cuja elevação da Tg e ganho de resistência ao impacto foram observados.

Como visto, a perfeita distribuição das folhas de silicato ao longo de toda a matriz polimérica garante o grau máximo de ganho de propriedades. Para que isso aconteça, alguns fatores devem ser considerados tais como, comprimento de cadeia do agente

modificador da argila e sua estrutura final, agente de cura, parâmetros cinéticos da reação de cura, viscosidade, funcionalidade da matriz, dentre outros (HUSSAIN, 2006).

Kaynak e Tasan (2009) observaram elevação da resistência à flexão em 7%, 11% da tensão de ruptura à flexão, 16% da resistência ao impacto e 66% dos valores de tenacidade à fratura.

Outro efeito citado na literatura com a adição de nanopartículas diz respeito à alteração da T_g da matriz polimérica. Tanto o aumento com a diminuição da temperatura de transição vítrea têm sido relatados o que depende da interação entre a matriz e a partícula. Em muitos casos expostos na literatura, o valor da T_g obtido apresenta variações sutis ($<10^\circ\text{C}$) como pode-se observar na Tabela 5 (PAUL, 2008).

Tabela 5 – Variação da T_g com a adição de nanocargas para diversos polímeros

Polímero	Nanocarga	Variação da T_g ($^\circ\text{C}$)
Poliestireno	Silicato lamelar (5% em massa)	6,7
Poli(cloreto de vinila)	Argila esfoliada – MMT - $<10\%$ em massa	-1 a -3
Poli(dimetil-siloxano)	Sílica – 2 – 3 nm	10
Poli(metacrilato de metila)	Silicato lamelar (2,5 – 15,1% em massa)	4 - 13
Borracha natural	Silicato lamelar (5% em massa)	3

(PAUL, 2008)

2.5. Comportamento mecânico dos polímeros

O comportamento mecânico dos polímeros é função da composição, estrutura e dos tipos de interação que ocorrem em nível molecular (MARK, 2005). Suas propriedades mecânicas são caracterizadas pelo modo com que esses materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas. (CANEVAROLO, 2002).

Os modos principais pelos quais um material sofre deformação são: tração, cisalhamento, compressão e torção. A Figura 26 ilustra estes quatro tipos de deformação em corpos sólidos, onde F é a força aplicada à amostra.

Figura 26 - Deformação por: tração, compressão, cisalhamento e torção.

Quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tende a sofrer uma deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação ocorrida define o módulo do material. Assim, quanto maior for o seu módulo, maior será sua resistência à deformação (LUCAS, 2001).

Uma forma usual de avaliar o comportamento mecânico de um material consiste na construção de um gráfico de tensão – deformação conforme ilustrado na Figura 27. A curva formada permite identificar as características mecânicas de cada material.

Figura 27 – Curva tensão x deformação típica gerada por um ensaio de tração.

Em geral, o material apresenta uma região linear (segmento A-B), na qual a razão tensão/deformação é constante. Esta razão é o módulo do material testado. Além da informação a respeito da resistência à deformação, é possível saber que valor de tensão é

necessário para deformar o material. Este é o ponto de escoamento (ponto C), considerado o limite de resistência à tração na qual a tensão alcança seu valor máximo na curva tensão-deformação, o que corresponde à maior tensão que o material pode resistir. O escoamento pode ser definido como o ponto no qual o material deixa de se deformar elasticamente, ou seja, de maneira reversível, para se deformar de modo irreversível, ou seja, plasticamente. Caso esta tensão continue a ser aplicada e mantida, ocorre a fratura (ponto D) (MENARD, 1999).

No entanto, esta curva apresenta várias formas, de acordo com o tipo de material. Os ensaios de tensão-deformação podem ser realizados aplicando-se uma tensão e medindo-se a deformação sofrida pelo material (ensaio de fluência ou “creep”) ou aplicando-se uma deformação e medindo-se a tensão resposta do material (ensaio de relaxamento de tensão).

Materiais rígidos e quebradiços, como as resinas fenólicas, apresentam elevado módulo de elasticidade e não apresentam um ponto de escoamento bem-definido. São ainda, materiais que deformam muito pouco ou não deformam antes da ruptura. Este tipo de comportamento é ilustrado na Figura 28a. Materiais rígidos e resistentes, Figura 28b, também apresentam módulo de elasticidade, tensão de escoamento e resistência elevados. A ruptura ocorre com valores de deformação baixos. Um exemplo é o polioximetileno.

O policarbonato é um exemplo de polímero rígido e tenaz. Seu comportamento está ilustrado na Figura 28c, onde se observa módulo e tensão de escoamento elevados. Observa-se também alta alongação na ruptura. O polietileno, caracterizado como macio e tenaz apresenta módulo e tensão de escoamento baixos e uma alongação muito alta na ruptura, como pode ser visto na Figura 28d. O PTFE é caracterizado por possuir módulo e tensão de escoamento baixos com moderada alongação na ruptura. É o caso de materiais macios e frágeis, ilustrado na Figura 28e.

Figura 28 – Curvas tensão $\times$ deformação para diversos tipos de materiais geradas por ensaios de tração.

A área abaixo da curva de tensão-deformação é proporcional à energia necessária para a ruptura do material e é quantificada como a tenacidade (MARK, 2005). Em vista disso, a tenacidade pode ser definida como sendo a quantidade de energia absorvida que o material suporta em um ensaio mecânico. Essa é uma propriedade que, frequentemente, apresenta um fator decisivo na escolha de um polímero para determinada aplicação. É um grande desafio conciliar não somente propriedades de tenacidade, mas também de resistência à fratura que deve ser alcançado sem perdas em outras propriedades ou sem aumento considerável de custo.

Sólidos perfeitamente elásticos, quando submetidos a uma deformação, armazenam toda a energia sob a forma de energia potencial. Na deformação de líquidos, toda a energia é dissipada sob a forma de calor. Os polímeros apresentam um comportamento viscoelástico, intermediário entre sólido e líquido e com isso, parte da energia é armazenada e parte é dissipada sob a forma de calor.

Embora tenha surgido uma série de novas classes de polímeros de alto desempenho e propriedades superiores às pertencentes às resinas fenólicas, estas ainda possuem grande

interesse industrial e comercial, mesmos após completar seu primeiro centenário de utilização.

As resinas fenólicas são utilizadas como matérias-primas desde a fabricação de *commodities* e materiais de construção até materiais de alta tecnologia na indústria aeroespacial. Em determinadas aplicações estas resinas não são substituídas pelo fato de que, até o presente momento, nenhum outro tipo de material tem apresentado excelente resistência mecânica, química e térmica, além de estabilidade dimensional de forma semelhante (REGHUNADHAN NAIR, 2004).

Apesar de suas excelentes propriedades, devido à sua característica de baixa resistência ao impacto e à fratura, devido principalmente, à sua característica vítrea, seu campo de aplicações se torna limitado. Com o intuito de minimizar essa desvantagem, alguns materiais são utilizados como agentes de tenacificação, tais como: a introdução de elastômeros, como borracha natural, NBR e CTBN; plásticos, como polisulfonas e poliamidas; óleos como óleo de castanha de caju, óleo de tungue e óleo de linhaça; fibras, como fibra de vidro e de aramida. Dentre estes materiais, os elastômeros são os mais utilizados devido ao seu baixo custo e eficiência elevada. Netes sistemas, as blendas resultantes apresentam partículas dispersas que possibilitam uma eficiente transferência de tensão da resina fenólica quebradiça para as partículas dispersas de borracha. Em contrapartida, após a incorporação de elastômeros à matriz fenólica, ocorre uma redução de sua resistência térmica e de seu módulo. Outros agentes capazes de promover melhorias em termos de resistência ao impacto são os nanotubos e os silicatos lamelares. Essas nanopartículas são capazes de fornecer ganhos de propriedades para as resinas fenólicas, inclusive de tenacidade (MA, 2005).

Entende-se que o mecanismo de tenacificação da matriz polimérica com a incorporação desses materiais seja semelhante ao regido pelas partículas elastoméricas. Aumentar a tenacidade de um material termorrígido significa aumentar a resistência ao início e à propagação da fratura. Estudos revelam que segmentos flexíveis introduzidos sob a forma de agentes tenacificantes ou agentes flexibilizantes são capazes de controlar a fratura, originada durante um teste mecânico (LONGUET, 1999).

A tenacificação de polímeros termorrígidos geralmente é alcançada quando termoplásticos ou elastômeros na forma de domínios dispersos são incorporados na matriz vítrea contínua. A presença desses domínios de tamanho uniforme e relativamente pequeno tende a aumentar a resistência de crescimento da trinca. O mecanismo de fratura é governado pela viscoelasticidade, pelo escoamento por cisalhamento (*shear yielding*) e

deformação de dilatação (cavitação) e pela fibrilação (via *crazing*). O controle da morfologia, da estrutura das fases separadas e da adesão interfacial pode fornecer um produto com um bom balanço de propriedades (HUANG, 1993).

Propostas iniciais de mecanismos de tenacificação foram baseadas em fenômenos observados em termoplásticos. As teorias iniciais de tenacificação basicamente concentram-se na fase elastomérica e no seu respectivo papel na prevenção da fratura frágil da matriz. Considerava-se que as partículas de borracha agiam como obstáculos para a propagação da trinca. Era sugerido que as faces opostas de uma trinca em crescimento seriam mantidas unidas pelas partículas de borracha. Essas partículas seriam estiradas à medida que a matriz se rompesse, inibindo assim a propagação da trinca. A presença da borracha permitiria a formação de um grande número de microtrincas, ao invés de uma única trinca catastrófica. Esta teoria (teoria das microtrincas) explicava o embranquecimento sob tensão observado em polímeros tenacificados, e a habilidade de absorver grande quantidade de energia de deformação antes de fraturarem. Todavia, essa teoria não explicava como a energia era absorvida num ensaio de resistência ao impacto, e as diferenças observadas no comportamento de fratura de alguns polímeros.

Posteriormente, foi proposta a teoria de escoamento por cisalhamento. Esta teoria estabelece que as bandas de cisalhamento são formadas pelo deslizamento de planos específicos (para materiais semi-cristalinos e cristalinos) em regiões sujeitas a altas deformações cisalhantes, representando uma resposta plástica do material a um carregamento mecânico. O escoamento normalmente é acompanhado de pequenas mudanças na densidade devido a perturbações no empacotamento molecular, porém sem perda na coesão, como na microfibrilação. Esse mecanismo de deformação em polímeros tenacificados com borracha pode ser decomposto em três estágios:

1. Formação das bandas de cisalhamento: a tensão externa aplicada, σ_0 , é concentrada entre as partículas na forma de tensão elástica, σ_k . Nas regiões em que a tensão de cisalhamento é máxima, formam-se bandas de cisalhamento entre as partículas em ângulos de 45° em relação à tensão aplicada.

2. Formação de vazios: a concentração de tensão aumenta nas partículas e surgem microvazios dentro delas, ou seja, elas cavitam.

3. Deformação por cisalhamento induzido: processos de cisalhamento são iniciados nas regiões de matriz que ligam uma partícula às outras por causa da alta tensão local. Essa deformação plástica ocorre simultaneamente em todas as áreas compostas pela matriz e,

por isso, essa é a etapa em que há a maior absorção de energia (BUCKNALL, 1977; MILLS, 1993, MICHLER, 2005).

A Figura 29 ilustra os três estágios acima descritos.

Figura 29 - Estágios do mecanismo de fibrilação, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão. (BUCKNALL, 1977).

Outro mecanismo proposto consiste na formação de uma frente de cisalhamento em torno da partícula elastomérica, absorvendo a energia de deformação (Figura 30). Este mecanismo é sempre acompanhado da cavitação da partícula elastomérica (aparecimento de vazios) que também absorve energia.

Figura 30 - Mecanismo de deformação por cavitação de polímeros tenacificados com partículas modificadoras (borrachas) (BUCKNALL, 1977)

A cavitação das partículas borrachosas é causada pela deformação por cisalhamento da matriz, dependendo da natureza do polímero.

A formação de buracos na fase elastomérica é uma das importantes maneiras que polímeros tenacificados podem responder à tensão aplicada, mas a sua significância não foi reconhecida até dez anos atrás por várias razões:

(1) era difícil distinguir naquela época a falha coesiva (formação de buracos dentro da partícula de borracha) de falha adesiva (formação de buracos na interface matriz-partícula);

(2) a cavitação da partícula era considerada um mecanismo secundário, causado pela microfibrilação extensiva ou escoamento por cisalhamento na matriz circundante, do que uma resposta primária à tensão;

(3) muitos pesquisadores consideravam a evidência de cavitação em amostras como não conclusivas, baseando-se no fato que poderiam ser originadas devido ao procedimento de preparo das amostras (BUCKNALL, 1977).

A deformação por cavitação pode ser observada através de microscopia da superfície de fratura de um material após carregamento.

Em vista disso, micrografias geradas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) podem fornecer informação útil a respeito do comportamento das fraturas em nanocompósitos. Micrografias apresentam fraturas características de iniciação de trincas. Sob resolução máxima, pode-se observar algumas microtrincas. Isso implica que a nanocarga também pode ser muito eficiente em desviar a propagação das trincas.

Microvazios são formados no interior das lamelas. Subsequentemente, microtrincas se formam em consequência de um esforço. A microdeformação e os mecanismos de tenacificação de um nanocompósito esfoliado são ilustrados na Figura 31. Aparentemente, as microtrincas formadas entre as lamelas da argila (a e b) tendem a se ligar umas as outras e se espalham conforme a tensão aumenta (c e d). As folhas de argila desviam a propagação das trincas e funcionam como obstáculos tornando o trajeto das trincas tortuoso (e e f) e, assim, aumenta a tenacidade da resina.

Figura 31 – Ilustração dos processos de iniciação de trinca e sua propagação em um NPSL de matriz polimérica termorrígida. (TJONG, 2006)

O uso de partículas inorgânicas como agentes de tenacificação foi estudado e o processo de tenacificação pode ser resumido em três estágios (TJONG, 2006):

- 1) Concentração de tensão. As partículas atuam como concentradoras de tensão devido às suas propriedades elásticas ser diferentes daquelas da matriz polimérica.
- 2) Cavitação. A concentração de tensão dá origem à construção de tensão triaxial ao redor das partículas promovendo uma formação de vazios em seu interior.
- 3) Escoamento por cisalhamento. Os vazios resultantes da descolagem alteram o estado de tensão na vizinhança dos vazios na matriz polimérica. Este fenômeno reduz a sensibilidade em relação às trincas e promove o escoamento por bandas de cisalhamento.

A Figura 32 ilustra os três estágios do processo de tenacificação.

Figura 32 – Mecanismo de Tenacificação

A presença de nanopartículas inorgânicas com elevada área superficial é capaz de alterar o estado de tensão ao seu redor ao longo da matriz polimérica. Esse tipo de carga é considerado mais eficaz do que partículas elastoméricas na função de promover ganhos de resistência ao impacto uma vez que não há perda da rigidez dos polímeros termorrígidos.

Na formação de nanocompósitos, as argilas tendem a atuar de duas formas: na primeira, atuam como nanocarga, elevando a T_g e o módulo de armazenamento do material. Na segunda, as argilas podem atuar como plastificante, diminuindo a T_g e o módulo de armazenamento.

2.6. A influência do tempo e da temperatura na cura de resinas fenólicas

Polímeros termorrígidos são materiais que sofrem alterações, do ponto de vista, químico, sob aquecimento. Essas alterações podem acontecer em uma etapa ou em várias (MENARD, 1999). A cura de polímeros termorrígidos é um processo complexo que afeta suas propriedades reológicas devido a mudanças nas propriedades físicas e químicas do material (SINGH, 2004). Essas mudanças ocorrem de forma irreversível, por intermédio de reação química, usualmente acompanhada pela ação de calor e sob condições variáveis de pressão. Essa complexidade se deve à existência de mudanças nas etapas de geleificação e vitrificação durante suas transformações químicas. Apesar do mecanismo de cura das resinas fenólicas ter sido apresentado na seção 2.1.2., algumas considerações mais

profundas devem ser tratadas para auxiliar na discussão dos resultados. A preparação dessas resinas e sua estrutura química influenciam o mecanismo de cura que afeta diretamente a qualidade do produto final. O profundo conhecimento da cura é extremamente importante, no entanto, não existem muitos estudos sobre o assunto. Deve-se ter ciência que um processo de cura muito rápido pode ser tão prejudicial quanto um processo muito lento. Frequentemente, um ciclo de cura altamente agressivo resulta em um material enfraquecido, pois condições inadequadas de temperatura e tempo não permitem a formação de uma cadeia reticulada plenamente desenvolvida. Geralmente observa-se a formação de regiões com uma densidade alta de ligações cruzadas e de regiões com poucas ligações cruzadas. Em vista disso, o que se procura é manter um equilíbrio onde seja otimizado o tempo de processamento e as propriedades do produto final. Normalmente, o processo de cura é realizado em múltiplos estágios com o intuito de garantir que a reação seja completa além de permitir que a viscosidade do material permaneça baixa o tempo suficiente para a liberação de subprodutos (convém ressaltar que a cura é uma reação de condensação) e componentes voláteis que possam estar presentes, evitando assim, a formação de bolhas que conferem ao material uma porosidade que interfere em suas propriedades mecânicas. O perfil de cura é uma boa forma de prever o desempenho de um polímero termorrígido assim como permite fazer uma investigação sensível sobre as condições de processamento (MENARD, 1999).

O processo de cura das resinas fenólicas se dá a elevadas temperaturas (150 - 200°C) ou a baixas temperaturas (60°C) com a adição de um catalisador ácido e seu mecanismo de reação é regido por reações de policondensação de diversas espécies de fenóis substituídos presentes.

De um modo geral, resinas termorrígidas se distinguem das termoplásticas em um aspecto importante: seu processamento inclui as reações químicas da cura. A cura começa pelo crescimento e ramificação das cadeias. Conforme o andamento da reação, o aumento da massa molar se acelera e, eventualmente, várias cadeias começam a se ligar em uma rede de infinita massa molar. A transformação abrupta e irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico ou borrachoso é chamada de ponto de gel.

O ponto de gel de um sistema quimicamente reticulado pode ser definido como o instante no qual a massa molar ponderal média diverge para o infinito. A partir do ponto de gel, a reação continua com a formação de uma rede com alto grau de reticulação.

A cura é ilustrada esquematicamente na Figura 33 para um material termorrígido. A reação nos estágios iniciais da cura, (a $\rightarrow$ b) o número total de moléculas diminui, pois elas

se unem e produzem moléculas maiores e ramificadas. Do ponto de vista macroscópico, as resinas termorrígidas podem ser caracterizadas por um aumento em sua viscosidade η (Figura 34). Com a continuidade da reação ($b \rightarrow c$), o aumento da massa molar acelera e todas as cadeias começam a se unir no ponto de gel em uma rede de massa molar infinita. O ponto de gel coincide com a primeira aparição de um módulo de equilíbrio (independente do tempo). A reação continua além da geleificação ($c \rightarrow d$) para completar a formação da estrutura reticulada. Do ponto de vista macroscópico, propriedades físicas, tais como o módulo, são construídas em níveis característicos de uma rede totalmente desenvolvida.

Figura 33 – Crescimento da rede durante a polimerização de um monômero trifuncional (Adaptado: PASCAULT, 2002)

Figura 34 – Evolução das propriedades físicas de um polímero termorrígido em função da conversão de grupos reativos: Diagrama ilustrativo da aproximação de uma viscosidade infinita e o surgimento do primeiro módulo no equilíbrio no ponto de gel. (PASCAULT, 2002)

A geleificação e a vitrificação são fenômenos macroscópicos relevantes, em termos reológicos, que ocorrem durante o processo de cura de polímeros termorrígidos.

A geleificação corresponde à formação incipiente de uma estrutura cuja massa molecular média do material se torna extremamente alta devido à reticulação, e, com isso, o material se torna infusível e insolúvel. Esta é a característica mais distintiva das resinas termorrígidas. Portanto, esta transformação é uma etapa crítica uma vez que o polímero não escoar e não é mais possível processá-lo a partir deste ponto. Uma resina termorrígida perde sua capacidade de escoar e não é mais capaz de ser processada acima do ponto de gel e, portanto, a geleificação define o seu limite superior de processabilidade. Do ponto de vista reológico, este ponto é definido como uma transformação irreversível de um líquido viscoso para um sólido elástico (MENARD, 1999).

Uma distinção pode ser elaborada entre o fenômeno da geleificação em nível molecular e sua consequente geleificação em nível macroscópico. A geleificação em nível molecular ocorre em um estágio bem definido da reação química desde que o mecanismo de reação é independente da temperatura e de reações laterais. É dependente da funcionalidade, reatividade e da estequiometria dos reagentes. As consequências macroscópicas da geleificação incluem uma aproximação rápida em direção a uma viscosidade infinita e o desenvolvimento de propriedades elásticas não presentes na resina pré-gel. Após a geleificação, o processo de cura prossegue mais lentamente porque a mobilidade das cadeias poliméricas fica mais restrita devido ao aumento da densidade de

ligações cruzadas. Esse aumento provoca um acréscimo na T_g e nas propriedades mecânicas do material.

A geleificação não inibe a cura (ou seja, a taxa de reação se mantém invariável durante esta transição) e não pode ser detectada por técnicas sensíveis apenas à reação química como DSC. Além do ponto de gel, a reação procede através da formação de uma rede infinita com aumento substancial do grau de reticulação, da T_g e de outras propriedades físicas.

Conforme o processo de cura prossegue, a T_g irá aumentar até alcançar a T_{cura} , quando ocorre a vitrificação. Neste ponto, a resina alcança um determinado grau de conversão, onde há o aumento do número de reticulações e da massa molar e envolve uma transformação a partir de um estado sólido gel para um estado sólido vítreo, que ocorre quando a temperatura de transição vítrea (T_g) coincide com a temperatura de cura (T_c). É um fenômeno completamente diferente da geleificação que pode ou não ocorrer durante a cura, dependendo da temperatura de cura em relação à T_g para a cura completa. Devido à vitrificação, a mobilidade molecular diminui profundamente e as reações químicas cessam, apesar de existirem trabalhos mais recentes que estudam o comportamento da cura após a vitrificação, mostrando que essas reações não cessam por completo no estado vítreo.

A vitrificação pode ser evitada se a cura for levada a temperaturas igual ou acima da $T_{g\infty}$, a temperatura de transição vítrea para a rede totalmente curada. A vitrificação pode ser detectada em técnicas baseadas em medidas de propriedades mecânicas (DMA), elétricas (DEA) e viscoelásticas (reômetro) (DOMÍNGUEZ, 2010) segundo os critérios reológicos:

- Ponto em que o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E'') são iguais, ou seja, $\tan \delta = 1$.
- Ponto em que $\tan \delta$ se torna independente da frequência.
- Ponto de máximo de $\tan \delta$.
- Ponto de cruzamento entre a linha tangente à curva do módulo elástico e a linha base de $E'=0$
- Ponto a partir do qual a taxa de crescimento do módulo viscoso diminui durante a cura.

No estado vítreo, a taxa da reação sofre um decréscimo significativo e cai abaixo da taxa de reação química quando a reação começa a ser controlada pela difusão dos reagentes. Ao contrário da geleificação, a vitrificação é reversível por aquecimento.

Geralmente, a mudança de controle químico para controle de difusão da reação pode ser observado pelo decaimento da taxa de reação, onde se observa frequentemente, que a T_g alcança 10 a 15°C acima da temperatura de cura. Embora não seja comum, é possível que a difusão controle a cinética de cura previamente à vitrificação, sendo também possível, para reações lentas, se manter sob o controle químico no estado vítreo.

A devitrificação do polímero ocorre quando a temperatura de transição vítrea diminui devido à degradação térmica a uma dada temperatura.

Existem dois tipos de diagramas utilizados para a visualização das diferentes fases e transições envolvidas durante o mecanismo de cura e assim, prever transformações em suas propriedades. O primeiro, conhecido como diagrama TTT (Transformação - Tempo - Temperatura), apresenta em seus eixos a temperatura e o tempo, proposto por Gillham e Enns, apresenta uma semelhança com os diagramas de transformação utilizados na metalurgia (MENARD, 1999). O segundo, CTT (Transformação - Temperatura - Conversão), proposto por R. J. J. Williams é necessário para determinar os valores de conversão associados às transformações específicas de geleificação e vitrificação (KAISER, 1989).

Diagramas TTT, como ilustrado na Figura 35, são úteis para ilustrar as mudanças fenomenológicas que ocorrem durante a cura, tais como a geleificação, vitrificação, a cura propriamente dita e a decomposição térmica. Sua construção é muito simples e consiste na realização de uma série de experimentos isotérmicos observando que efeitos são apresentados no estado físico do material ao longo do tempo.

Figura 35 - Diagrama TTT – Cura isotérmica para um sistema termorrígido

Este tipo gráfico foi desenvolvido para auxiliar a compreensão do processo isotérmico de cura e das propriedades do material após a cura. Apenas as trajetórias horizontais apresentam significado físico. Neste diagrama generalizado, os tempos de geleificação e de vitrificação são plotados como funções da temperatura de cura. Em diferentes temperaturas de cura são apresentados os intervalos de tempo em que ocorrem a geleificação, vitrificação, degradação térmica e separação de fase (para o caso de sistemas onde se promove a incorporação de agentes de reforço). Esses diagramas retratam as transformações em função do tempo, por isso não apresentam as condições de equilíbrio. É uma maneira conveniente para comparar as propriedades de cura em diferentes sistemas e para a escolha dos melhores intervalos de tempo e de temperatura de modo que a geleificação e a vitrificação ocorram de maneira controlada. O diagrama TTT pode ser ampliado para incluir informações a respeito da viscosidade e conversão se um modelo cinético do ciclo completo de cura é conhecido. O comportamento cinético da reação de

cura ocorre concomitantemente às alterações em seu comportamento reológico, sendo comum denominar o fenômeno de comportamento reocinético. Por se tratar de uma reação exotérmica, inicialmente esse comportamento é caracterizado pelo predomínio de uma queda na viscosidade, devido ao aumento da temperatura interna da formulação. Logo após, tem início o aumento de sua massa molar, ou seja, inicia-se a reticulação, provocando um aumento na viscosidade. Portanto, o conhecimento do comportamento reocinético é de suma importância para o estabelecimento de ciclos de cura destinados ao processamento de compósitos, pois a partir dele é que se determina o ciclo térmico e as etapas do processo de cura mais adequado.

Um esquema generalizado deste tipo de diagrama, como o ilustrado na Figura 35, indica três temperaturas críticas marcadas no eixo da temperatura: T_{g0} , $T_{g\infty}$, T_{g-gel} .

T_{g0} é a temperatura de transição vítrea da resina antes do início da reação, onde a conversão é igual a zero. Em princípio, o sistema não apresenta reatividade abaixo desta temperatura. Para minimizar a reação durante o armazenamento, sistemas não reagidos devem ser armazenados sob temperaturas cerca de 20 a 50 °C abaixo da T_{g0} , isto é, temperaturas baixas e mantidas sob o estado vítreo. $T_{g\infty}$ é a temperatura de transição vítrea máxima do sistema e corresponde à estrutura totalmente curada e T_{g-gel} é a temperatura na qual a geleificação e vitrificação coincidem. Em processos que ocorrem entre T_{g0} e T_{g-gel} o sistema irá reagir sem geleificar até que a sua temperatura de transição vítrea seja igual à temperatura de cura, ponto no qual o estágio da vitrificação começa e a reação pode ser controlada pela difusão. Em reações entre T_{g-gel} e $T_{g\infty}$, o líquido viscoso se torna um fluido viscoelástico, passando a ser borrachoso e por fim, vítreo. A geleificação precede a vitrificação e tem-se ingresso à região sol/gel borrachosa, uma rede borrachosa reticulada se forma e cresce até que a T_g coincide com a T_{cura} onde a reação começa a ser controlada pela difusão.

Um sólido com massa molar finita e um gel com massa molar infinita formam, geralmente, uma mistura binária nesta região. Uma linha que designa a cura completa é indicada no diagrama separando a região sol/gel borrachosa da região gel borrachosa e a região sol/gel vítreo da região gel vítreo. Contornos de isoviscosidade, início da separação de fase e eventos térmicos também são apresentados. A curva de temperatura de cura contra o tempo de vitrificação apresenta, tipicamente, um formato de S. Para a vitrificação, em temperaturas abaixo de T_{g-gel} , o sistema apresenta baixa massa molar e, um aquecimento subsequente tornará o material fluido e passível de processamento.

Caso uma cura isotérmica seja prolongada após a vitrificação, a T_g pode alcançar a $T_{g\infty}$, para qualquer valor de T_{cura} entre T_{g-gel} e $T_{g\infty}$. A região vítrea entre T_{g-gel} e $T_{g\infty}$ é por conseguinte, subdividida em duas regiões por uma linha inclinada definida como “cura completa”. De uma maneira similar à prolongação da linha de cura completa pela região vítrea, a linha de geleificação corta a linha de vitrificação, o que implica dizer que a geleificação pode ocorrer em temperaturas menores do que T_{g-gel} . Para reações que ocorram sob temperaturas inferiores a $T_{g\infty}$, o material irá geleificar, mas não vitrificar na ausência de degradação. Um elastômero (gel borrachoso) é formado após a prolongação da cura além da linha de cura completa (KAISER, 1989).

Com valores de temperatura acima de $T_{g\infty}$, a rede permanece em um estado borrachoso, após a geleificação, sem que outras reações ocorram, como degradação térmica ou reticulação oxidativa. No caso da fabricação de compósitos de carbono, a degradação da rede é parte do processo. O manuseio e processamento das resinas termorrígidas são muito dependentes da geleificação e vitrificação. Por exemplo, as resinas termorrígidas são sempre identificadas por três estágios de cura: estágios A, B e C. O estágio A se refere à etapa que precede o início da reação de cura da resina. No estágio B, a reação já está em andamento e o sistema se encontra vitrificado, abaixo do ponto de gel, no qual, sobre aquecimento, a resina volta a escoar e pode ser processada e curada, já que a vitrificação é um processo reversível. No estágio C, a cadeia se encontra totalmente curada. Desse modo, no estágio B uma resina termorrígida necessita que a vitrificação ocorra antes da geleificação, e este processo pode ser realizado através da manutenção da temperatura de reação abaixo da T_{g-gel} . Estágio B sempre fornece sistemas otimizados para processamento.

Em geral, resinas termorrígidas que necessitam ser sólidas durante o estágio de processamento de pré-cura terão $T_g > T_{processo}$, enquanto resinas que necessitam apresentar algum escoamento durante o estágio de processamento de pré-cura terão $T_g \leq T_{processo}$. Para evitar a vitrificação e obter cura completa em um tempo razoável, geralmente, a reação de cura deve ser realizada em temperaturas próximas ou maiores que $T_{g\infty}$ (MARK, 2005).

Um exemplo generalizado do diagrama CTT é ilustrado na Figura 36, onde se destaca a conversão em função da temperatura em diferentes condições de cura e seus materiais resultantes podem ser discutidos, se algumas simplificações puderem ser consideradas como, por exemplo, a suposição da conversão de geleificação (x_{gel}) ser independente da temperatura e as reações de decomposição ser independentes da extensão da reação. Para temperaturas entre as faixas de T_{go} e $T_{g\infty}$ a conversão máxima (x_g) é

limitada pela curva de vitrificação. Em x_g , a reação de cura é finalizada. Apenas quando $T > T_{g\infty}$ pode ser obtida uma reação completa. Com isso, dependendo da temperatura de cura e da conversão, um material definido como vítreo não geleificado, vítreo geleificado (parcialmente ou totalmente curado), um líquido, borrachoso ou decomposto termicamente pode ser obtido (KAISER, 1989).

Figura 36 - diagrama de fase conversão versus temperatura para o mecanismo de cura de uma resina termorrígida. (KAISER, 1989)

Uma conclusão importante que pode ser feita a partir dessas considerações é que a T_g de um material será igual à temperatura de cura (PAUL, 2008). Valores experimentais de T_g são, usualmente, 5 – 20 °C maiores. Essa discrepância pode ser explicada pela falta de precisão em sua determinação. Os valores da T_g são dependentes da taxa de aquecimento e não há uma transição bem definida. A transição vítrea é, de longe, a transição mais importante entre todas as transições e relaxações pelas quais um polímero amorfo pode passar. Quando um polímero amorfo passa pela transição vítrea, todas as suas propriedades relativas ao seu processamento e/ou desempenho mudam de modo considerável. Essas mudanças são importantes tanto na determinação das características de processamento e desempenho dos polímeros e na seleção de métodos adequados para a medida de sua temperatura de transição vítrea (MARK, 2005).

A geleificação em reações de condensação ocorre, normalmente, entre 50 e 80% de conversão (grau de cura $x - 0.5 - 0.8$).

O grau de conversão no ponto de gel x_{gel} é constante para as resinas termorrígidas, independente da temperatura de cura. Por essa razão, o tempo de geleificação versus temperatura pode ser usado para medir a energia de ativação para a cura.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Técnicas e métodos utilizados na caracterização dos materiais

A seguir, serão descritas todas as etapas deste trabalho, incluindo-se os reagentes, equipamentos e procedimentos utilizados.

A síntese da resina fenólica utilizada foi realizada no Laboratório de Pesquisa e desenvolvimento da Empresa Quiminvest, localizada em Porto Real/RJ.

Os filmes da resina pura e dos nanocompósitos foram feitos inicialmente no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Empresa Quiminvest. Devido às dificuldades encontradas para produção de filmes livres de bolhas, os demais filmes foram produzidos nas instalações do Laboratório de Materiais Compósitos no Departamento de Engenharia de Materiais na Escola de Engenharia de Lorena – USP.

3.1.1. Síntese da resina fenólica

A resina utilizada neste trabalho é do tipo Resol, cuja relação molar fenol/formaldeído é 0,94 e será identificada pelo código RF-01. Sua composição consiste em 70% em massa de resina e 30% em massa de álcool etílico.

Esta é uma resina fabricada e comercializada pela empresa Quiminvest (Porto Real, RJ).

A síntese consiste na adição das matérias-primas em meio alcalino. Promove-se aquecimento até início de refluxo total. Após 90 minutos dá-se início à destilação sob pressão reduzida. Durante esta etapa amostras são retiradas para análise do índice de refração. Por esta técnica se define o término da destilação. Em seguida, o pH é corrigido com ácido fosfórico (H_3PO_4) até a faixa neutra e promove-se o ajuste da resina de modo a atender as suas especificações técnicas de viscosidade e teor de sólidos.

3.1.2. Preparo de filmes da resina pura

A maior parte do tempo dedicado à etapa experimental deste trabalho foi destinada à escolha do tratamento térmico adequado a ser utilizado para a reação de cura da resina e a consequente produção de filmes para as caracterizações e comparações entre a RF pura e os nanocompósitos reforçados com silicatos lamelares.

Para o preparo dos filmes, uma amostra de 100 g de resina foi vertida em um molde de silicone e levada à estufa para ser curada. No estudo do processo de cura da resina, os parâmetros temperatura e tempo de exposição variaram dentro das faixas 40°C – 130°C e 1h – 120h respectivamente.

3.1.3. Preparo dos filmes dos compósitos

As cargas utilizadas neste trabalho foram as argilas produzidas pela Southern Clay Products, Inc. do tipo *Montmorilonita* natural pertencentes à linha de produtos denominada Cloisite®. Foram escolhidas duas argilas modificadas com sais quaternários de amônio (Cloisite®15A e Cloisite®30B) e uma não modificada (Cloisite® Na⁺).

A Cloisite® Na⁺ possui a fórmula geral $\text{Na}_x(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

A modificação na argila Cloisite®15A é promovida pelo sal quaternário de amônio, Cloreto de bis (alquilo de sebo hidrogenado) dimetil amônio, cuja estrutura pode ser simbolizada por 2M2HT, onde M simboliza os grupamentos metila e HT é a representação da cadeia de sebo hidrogenado constituída por cerca de 65% de C₁₈, 30% de C₁₆ e 5% de C₁₄.

Figura 37 - Fórmula estrutural da argila montmorilonita Cloisite® 15A

A Cloisite®30B é modificada pelo cloreto de bis(hidroxietil) metil alquilo de sebo não hidrogenado simbolizado por MT2EtOH onde M simboliza o grupamento metila e T é

a representação da cadeia de sebo constituída por cerca de 65% de C₁₈, 30% de C₁₆ e 5% de C₁₄.

Figura 38 - Fórmula estrutural da argila montmorilonita Cloisite[®] 30B

A Tabela 6 apresenta as principais características das nanocargas utilizadas na preparação dos nanocompósitos polímero-silicatos lamelares de natureza fenólica.

Tabela 6 - Propriedades das argilas utilizadas neste trabalho

Argila	Modificador orgânico	Concentração do modificador, (meq/100g argila)	Teor de umidade, (%)	Espaçamento basal d ₀₀₁ (Å)	Densidade, g/cm ³
CLOISITE [®] 15 A	2M2HT	125	<2	31,5	1,66
CLOISITE [®] 30 B	MT2EtOH	90	<2	18,5	1,98
CLOISITE [®] Na ⁺	NÃO HÁ	NÃO HÁ	4 - 9	11,7	2,86

Southern Clay Products, Inc.

O processo adotado de dispersão da carga à matriz fenólica foi esfoliação–adsorção. Inicialmente a argila foi esfoliada em álcool etílico anidro na proporção de 1:2,6 partes e, em seguida, adicionada à matriz fenólica, nas proporções de 1, 2, 3,4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10% em massa.

Para o preparo dos filmes foram criados moldes com placas de vidro. Uma película de PTFE foi aplicada à placa de vidro e, em seguida, foi utilizada fita isolante para evitar o transbordamento do material. Dessa maneira, placas de vidro foram preparadas para cada composição e concentração de carga (Cloisite[®] 15A, Cloisite[®] 30B e Cloisite[®] Na⁺, variando a concentração de 1% até 10%). Para a identificação dos filmes foi adotada a seguinte simbologia: inicialmente a inscrição da letra C para esclarecer que se trata de um

compósito. Em seguida, a identificação do tipo de nanocarga adotado, ou seja, Na para a Cloisite® Na⁺, 15A para a Cloisite® 15A e 30B para a Cloisite® 30B. Por fim, a introdução da numeração 1 a 10 para a indicação de qual concentração de nanocarga foi utilizada, respectivamente.

A Figura 39 ilustra as etapas de preparação dos moldes.

Figura 39 - Etapas para o preparo dos moldes

No estudo do processo de cura dos compósitos, os parâmetros temperatura e tempo de exposição foram variados dentro das faixas 40°C – 130°C e 2h – 120h respectivamente.

Nesta seção é apresentado um levantamento das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho: DMA, XRD e DSC. Isso permitiu o entendimento de seus princípios e auxiliou na forma como os resultados apresentados puderam ser interpretados.

3.1.4. Análise termomecânica dinâmica – DMA

Este tipo de ensaio fornece informações úteis acerca da natureza viscoelástica de um polímero. É uma ferramenta versátil ao estudo dos efeitos da estrutura molecular nas propriedades de um polímero.

Dados obtidos por este tipo de análise fornecem informação direta acerca do módulo elástico (E'), do módulo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ($\tan \delta = \frac{E''}{E'}$) de um polímero quando sujeito a uma solicitação mecânica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, rigidez, módulo e amortecimento.

Neste tipo de análise, uma tensão (ou deformação) é uma função oscilatória, normalmente, do tipo senoidal, com uma frequência angular $\omega = 2\pi f$.

Seja a aplicação de uma deformação senoidal:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (\text{eq. 01})$$

ε_0 é a amplitude e ω , a frequência.

A tensão resposta medida é função da temperatura ou frequência e é dependente do comportamento do material.

Para um corpo puramente elástico a lei de Hooke é obedecida. Consequentemente, se um corpo de comportamento elástico ideal é submetido a uma deformação senoidal, a tensão resposta também será senoidal e estará em fase com a deformação, isto é,

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{eq.02})$$

Sabe-se que o módulo é a razão entre a tensão e a deformação. ($E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$)

$$\sigma = E \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (\text{eq. 03})$$

Para um fluido puramente viscoso, a Lei de Newton dita que a tensão é dada por

$$\sigma = \eta \dot{\varepsilon}$$

Ou seja,

$$\sigma = \eta \varepsilon_0 \omega \cos(\omega t) \quad (\text{eq. 04})$$

Neste caso, a tensão resposta também é do tipo senoidal, porém a deformação e a tensão estão defasadas em 90° . A resposta de materiais viscoelásticos está entre estes dois extremos. Com isso, tensão e deformação senoidais estão fora de fase por um ângulo delta, δ ($0 \leq \delta \leq \pi/2$).

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{eq.05})$$

O comportamento desses materiais está ilustrado na Figura 38.

Figura 40 - Diferença de fase entre deformação e tensão para materiais de comportamento viscoso, elástico e viscoelástico.

A equação 04 pode ser desenvolvida conforme os passos abaixo:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \\ \sigma &= \underbrace{\sigma_0 \text{sen}(\omega t) \cos(\delta)}_{(I)} + \underbrace{\sigma_0 \cos(\omega t) \text{sen}(\delta)}_{(II)} \end{aligned} \quad (\text{eq. 06})$$

- Componente em fase com a deformação e está relacionada à energia elástica armazenada;
- Componente 90° fora de fase com a deformação e está relacionada à energia viscosa dissipada.

A razão entre cada um desses componentes da tensão resposta e a deformação senoidal aplicada, fornece:

$$E' = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta)}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \quad (\text{eq. 07}) \quad E'' = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta)}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \quad (\text{eq. 08})$$

O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação, E' , é denominado módulo de armazenamento. O módulo oriundo da componente de tensão resposta 90° fora de fase com a deformação, E'' , é denominado módulo de perda. Assim, um material de comportamento viscoelástico é caracterizado por dois valores de módulo. Matematicamente é comum representar o módulo do sistema, E^* , como um número complexo, composto por $E^*=E'+E''$.

A razão entre os módulos de perda e armazenamento define uma grandeza denominada tangente de perda, fator de dissipação ou $\tan \delta$ dado por:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{eq. 09})$$

E' é a parte real do módulo complexo ($E^* = E' + iE''$), e E'' é a parte imaginária. $\tan \delta$ é uma medida da razão entre a energia dissipada na forma de calor pela máxima energia potencial armazenada no material durante um ciclo completo de oscilação. Materiais mais rígidos irão apresentar valores menores de $\tan \delta$.

$$\tan \delta = \frac{1}{\pi} \ln \frac{A_1}{A_2} \quad (\text{eq.10})$$

A_1 e A_2 são as amplitudes de dois picos consecutivos.

Esta é uma relação muito útil na caracterização de sistemas poliméricos, pois é um indicativo de quanto o comportamento do material viscoelástico desvia do comportamento puramente elástico. Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada para deformá-lo. Materiais com comportamento puramente viscoso exemplificam um caso extremo de total dissipação de energia na forma de calor, apresentando um amortecimento infinito ($\tan \delta = \infty$ ou $\delta = 90^\circ$). Por outro lado, um material perfeitamente elástico, como uma mola ideal, não apresenta amortecimento ($\tan \delta = 0$). Os polímeros apresentam um comportamento intermediário entre os citados anteriormente.

Uma das utilizações mais comuns da análise de DMA consiste na determinação da T_g que apresenta grande vantagem de ser um método direto de medição permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica. A técnica de DMA é muito sensível na detecção de mudanças nos movimentos dos segmentos de cadeias poliméricas (transições). As relaxações secundárias que acontecem no estado vítreo podem ser facilmente estudadas, bem como processos de relaxações mais significativos, como os que ocorrem na temperatura de transição vítrea, T_g . Existem muitas maneiras para se determinar a temperatura de transição vítrea: pela temperatura do início da queda em E' , do início ou dos picos na curva de E'' ou no pico de intensidade máxima na curva de $\tan \delta$. Esta última foi a opção adotada neste trabalho.

Todos os materiais amorfos apresentam T_g , em que o comportamento mecânico do material varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico. A T_g é um dos parâmetros mais importantes de um polímero, determinando a temperatura máxima de aplicação (para polímeros rígidos) e a mínima temperatura de uso para polímeros elastoméricos.

Em polímeros termorrígidos, a T_g varia de acordo com o grau de reticulação. Quanto maior for a extensão do entrecruzamento, mais restritos são os movimentos. A alta densidade de ligações entrecruzadas pode elevar a T_g para valores acima da temperatura de decomposição do material.

As análises de DMA foram realizadas em um equipamento, da marca *TA Instruments*, modelo 2980. O módulo utilizado foi DMA multi-frequência – tensão com a garra do tipo tension. O intervalo de temperatura foi de 30 a 230 °C com incremento de temperatura de 3°C e isoterma de 0,07 minuto. As dimensões dos corpos de prova (comprimento, largura, espessura) foram: 128 mm x 32 mm x 9 mm.

3.1.5. Difração de Raios X - DRX

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo

interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 10), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{eq. 11})$$

n = ordem de difração

λ = comprimento de onda da radiação incidente

D = espaço interplanar do cristal

θ = ângulo de difração

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre si distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos.

Em equipamentos analíticos, a geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, os elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim, um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K e ao fazer isto, libera energia na forma de um fóton de radiação X.

Uma vez que cada camada eletrônica possui diversos subníveis, diversas emissões são possíveis em termos de energia.

As fontes (alvos) geradores de raios X mais comuns são cobre, molibdênio e cobalto.

Tabela 7 - Principais fontes geradoras de raios X

Fonte	Comprimento de onda $k\alpha_1$ (Å)	Filtro
Cobre	1,542	Níquel
Molibdênio	0,709	Zircônio
Cobalto	1,789	Ferro
Cromo	2.289	Vanádio

Esta técnica exige que o feixe de radiação seja monocromático. Assim, de forma equivalente ao raio ultravioleta, onde a movimentação de prismas permite que apenas faixas estreitas de comprimentos de onda incidam sobre a amostra, na difração de raios X existem as seguintes alternativas: a mais simples é através da utilização de fontes com bandas de emissão intensas, as quais podem ser filtradas; outra alternativa consiste na utilização de fontes radioativas como o cobalto (estas fontes são mais comuns em equipamentos industriais para controles rotineiros) e, por último, pela utilização de um cristal analisador com estrutura bem definida que atuaria como uma grade de difração. Este último é o monocromador mais utilizado em equipamentos de raios X e utiliza o efeito de difração para gerar um feixe monocromático. Cristais de fluoreto de lítio e cloreto de sódio, dentre outros, podem ser utilizados como monocromadores.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Ao se caracterizar argilominerais, a utilização da técnica de difração de raios X torna-se ainda mais indicada, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados. A análise química poderia então ser associada à análise racional, porém os resultados obtidos não apresentam elevada confiabilidade, além deste procedimento não ser indicado para identificar fases polimórficas. A semelhança do comportamento térmico dos argilominerais também descarta a utilização isolada das técnicas termo-diferenciais, que também são mais dispendiosas e demoradas.

A técnica de DRX é utilizada para identificar estruturas intercaladas, como por exemplo, os silicatos lamelares que possuem unidades repetitivas de estrutura multicamada, sendo possível determinar o espaçamento basal. Em NPSL's onde há a intercalação de cadeias poliméricas entre as lamelas da argila, é possível observar o aumento do espaçamento basal e comparar com o espaçamento interlamelar da argila utilizada. Por esta técnica pode-se observar as alterações que ocorrem com o pico característico em baixo ângulo (plano 001), pois este tende a variar devido ao aumento do espaçamento basal. Em estruturas intercaladas, apesar do aumento do espaço entre as folhas de argila, ainda existe uma força atrativa entre elas de modo a mantê-las sob a forma de uma estrutura ordenada, sendo possível observar este fenômeno por esta técnica.

Em contraste, a ausência de picos é observada em estruturas esfoliadas devido à perda de registro estrutural entre as folhas de argila. A ausência de picos de difração pode indicar que a argila está completamente esfoliada ou delaminada na matriz polimérica. No entanto essa constatação só pode ser utilizada como uma evidência para a formação de uma estrutura esfoliada se for realizada uma análise conjunta a partir de outra técnica de caracterização. A análise exclusiva por DRX pode induzir a falsas interpretações. Uma série de fatores, tais como a diluição da argila, alargamento do pico e orientações preferenciais fazem com que a caracterização de NPSL's esteja suscetível a erros. A microscopia eletrônica pode ser utilizada em conjunto com a DRX para confirmar o diagnóstico de formação de um nanocompósito esfoliado (TJONG, 2006).

A Figura 41 apresenta as mudanças no formato dos picos que podem indicar que houve intercalação ou esfoliação em um compósito.

Figura 41 - Exemplo ilustrativo de difratogramas característicos para estruturas heterogêneas, intercaladas e esfoliadas.
(ADAPTADO: TJONG, 2006).

As análises de DRX foram realizadas em um equipamento, da marca *Shimadzu*, modelo XRD 6000. A fonte geradora de raios X é de cobre com voltagem de 40kV e corrente de 30 mA. O intervalo de 2θ utilizado foi de 4 a 70° , com passo angular de $0,05^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

3.1.6. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base da técnica popularmente conhecida como DSC. A análise pode ser realizada com um programa de aquecimento ou resfriamento, com velocidade de variação de temperatura programável (em geral, na faixa de 5 a 20 °C/min). Ainda existe a possibilidade de operar o experimento no modo isotérmico, a qualquer temperatura dentro da faixa de operação do equipamento, durante um período de tempo pré-determinado.

A técnica de DSC é usada para avaliar as mudanças químicas e físicas que ocorrem nos sistemas poliméricos. A técnica de DSC permite, entre outras coisas, determinar a temperatura de transição vítrea (T_g). Algumas de suas vantagens dizem respeito ao uso reduzido de quantidade de amostra e à rapidez da análise.

A propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência (termicamente inerte).

A Tabela 8 apresenta as principais análises que podem ser realizadas.

Tabela 8 – Principais aplicações da técnica de DSC

Aplicações para a técnica de DSC	
<ul style="list-style-type: none"> • Determinação de reações de decomposição • Diagramas de fase • Cinética de reação • Reações de desidratação • Calor de adsorção • Calor de reação e polimerização • Calor de cristalização, fusão e sublimação 	<ul style="list-style-type: none"> • Determinação de pureza • Estabilidade térmica e resistência à oxidação • Determinação de transição vítrea • Determinação de calor específico • Determinação de grau de cristalinidade • Cinética de cristalização • Estudo de estabilidade térmica

(LUCAS, 2001)

A Figura 42 apresenta o esquema do compartimento da amostra e da referência que são colocadas, cada uma, em cápsulas idênticas posicionadas sobre um disco termoeletrico e aquecidas por uma fonte de calor.

Figura 42 - Ilustração do compartimento da amostra

Antes de iniciar um experimento, deve-se conhecer a linha base das curvas geradas pelo equipamento, que é obtida realizando-se o ensaio com duas cápsulas vazias ou deixando-se a célula sem as cápsulas das amostras. Além da determinação da linha base deve ser realizada a calibração do equipamento que irá permitir a determinação quantitativa da capacidade calorífica de uma amostra. Isto é obtido fazendo uma análise em que a amostra é uma substância padrão, isto é, tem os valores da temperatura de fusão bem determinados e padronizados.

As condições experimentais (programação da temperatura, atmosfera do forno e vazão do gás de arraste) empregadas na obtenção da linha base devem ser as mesmas dos experimentos das amostras que se pretende analisar. A linha base ideal é aquela paralela ao eixo x, ao longo de toda a faixa de temperatura. Entretanto, variações no sentido positivo ou negativo do sinal podem ocorrer, e em geral, estão associadas com a construção do forno, vazão do gás de arraste, desgaste do equipamento devido ao uso, material residual depositado sobre o sensor ou a combinação de alguns desses fatores. Em alguns equipamentos, o desvio da linha base pode chegar a $\pm 1,0$ mW na faixa total de temperatura. Outras alterações da posição da linha base podem ser decorrentes de variação de calor específico da amostra, perda de massa da amostra ou alteração da programação da temperatura durante o experimento.

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente, transições de primeira e segunda ordem.

As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia (endotérmica ou exotérmica) e dão origem à formação de picos. Como exemplo de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de polímeros pode-se citar: fusão, perda de massa de amostra por vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição, dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção e outras.

As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém, sem variação de entalpia. Assim, essas transições não geram picos, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S. Um exemplo é a transição vítrea. No DSC, em geral, a diferença de temperatura entre a amostra a ser analisada (T_A) e a amostra de referência (T_R) serve de base de cálculo do calor absorvido ou liberado pela amostra e o resultado será negativo ($\Delta T < 0$) para os eventos endotérmicos e, conseqüentemente, o resultado será positivo ($\Delta T > 0$) para os eventos exotérmicos. Para evitar confusões, costuma-se representar nas curvas o sentido do fluxo de calor.

Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém, ao invés de medir a diferença de temperatura durante a transformação que ocorre na amostra, um sistema de controle (servossistema) aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra ou para a referência, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico. Isto tem como finalidade manter a amostra e a referência com a mesma temperatura. Outra definição para a técnica de DSC encontrada na literatura é de que a temperatura da amostra acompanha a temperatura de referência através do ganho ou perda de calor controlado pelo equipamento.

O registro da curva é expresso em termos de fluxo de calor (miliwatts – mW) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ou tempo (min).

A Figura 43 apresenta uma curva DSC típica das resinas fenólicas, onde tipos básicos de transformações podem ser observados: transformações exotérmicas e transições de segunda ordem. Como exemplo de transição de segunda ordem pode-se citar a T_g na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina. As áreas sobre os picos são proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação (CANEVAROLO, 2002; LUCAS, 2001).

Figura 43 – Ilustração de uma curva de DSC característica – Cura resina fenólica (Adaptado: SIBILIA, 1996).

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento, da marca *TA Instruments*, modelo Q10 utilizando o método de rampa cuja faixa de temperatura adotada foi de 30 - 280 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A quantidade de amostra utilizada variou entre 6,0 e 9,0 mg. Os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Tratamento térmico da resina pura

Como visto na seção 2.1.2, a reação de cura das resinas fenólicas do tipo resol pode ocorrer por aquecimento e/ou acidificação, e, neste último caso, os ácidos fosfórico, clorídrico, *p*-fenol sulfônico ou *p*-tolueno sulfônico normalmente são utilizados como catalisador.

Os resóis possuem grupos reativos metilol livres que tornam possível o auto desencadeamento do processo de reticulação pela promoção de aquecimento, sem a necessidade da introdução de um agente de cura. A reação de cura ocorre entre os grupos metilol ou entre estes grupos e posições *orto* e *para* livres do anel fenólico. Durante esse processo exotérmico, sabe-se que moléculas de água (subproduto da condensação), formaldeído (resóis são formuladas com excesso deste reagente) e álcool (solvente utilizado na resina) são liberadas, resultando numa estrutura tridimensional altamente reticulada. No entanto, conforme a reação avança, a viscosidade aumenta o que dificulta a liberação desses subprodutos. O aprisionamento dessas moléculas na resina curada origina microvazios que afetam de forma negativa as propriedades da resina.

Foi constatado que o aparecimento desse fenômeno se dá por volta dos 60 - 80°C. Para a eliminação dessas bolhas, o tratamento térmico foi estendido o maior tempo possível para permitir que todos os vapores pudessem ser liberados de modo a evitar a retenção no interior do filme na forma de bolhas evitando assim, o aumento abrupto da viscosidade e a diminuição da mobilidade molecular antes do processo de cura chegar ao fim. Alguns autores comentam a ocorrência deste evento (PARAMESWARAN, 2009; RIVERO, 2009; KAYNAK, 2006; WOLFRUM, 1999). Esses problemas associados com a cura de compostos fenólicos foram amplamente resolvidos por Baekeland, que desenvolveu métodos de moldagem que empregam calor e pressão para obter produtos com menor porosidade. Outro método proposto para reduzir os microvazios consiste em adicionar à resina diluentes como glicóis que reduzem a viscosidade da resina, o que auxilia na liberação dos subprodutos da condensação. Além disso, os glicóis são capazes de dispersá-los em minúsculas gotículas imperceptíveis em comprimentos de onda de luz visível. (PARAMESWARAN, 2009; KAYNAK, 2006; SINGH, 2004).

O critério inicial adotado neste trabalho para a escolha das temperaturas e seus respectivos intervalos de tempo do ciclo de cura foi reproduzir as condições de trabalho

descritas por Kaynak e Tasan (2006) onde duas rotas de cura foram definidas para dois tipos de resina fenólica. Na primeira rota de cura, o processo se deu apenas pela promoção de aquecimento onde os intervalos de exposição às temperaturas de 40°C, 60°C, 80°C, 100°C e 130 °C foram 12h, 24h, 24h, 10h e 1h respectivamente. Já na segunda rota, além do aquecimento, foi adicionado o catalisador ácido *p*-tolueno sulfônico (APTS) na proporção de 5% em volume e o processo de cura ocorreu às temperaturas de 60°C e 130 °C por 4h e 1h respectivamente.

Quanto aos tipos de resina, além da resina fenólica pura, testes foram realizados com resina fenólica diluída em monoetilenoglicol e dietilenoglicol.

As temperaturas e os respectivos intervalos de tempo de exposição citados acima foram utilizados com a resina pura. No caso da resina contendo etilenoglicóis os esquemas que foram utilizados são descritos abaixo:

Cura por aquecimento: 60°C, 80°C, 100°C e 130°C por 24h, 12h, 10h e 1h respectivamente.

Cura por meio de catalisador e aquecimento: 60°C, 70°C, 80°C e 130 °C por 1h cada temperatura.

A Tabela 9 enumera os principais esquemas de cura adotados neste trabalho.

Os esquemas 01, 02, 04 e 05 são os mesmos descritos por Kaynak, já os demais esquemas foram adaptações guiadas pelas observações dos filmes que foram sendo gerados ao longo do período de estudo.

A quantidade de catalisador foi escolhida conforme pesquisa desenvolvida por Wolfrum e Ehrenstein (1999) que estudou a influência dos parâmetros envolvidos na reação de cura nas propriedades mecânicas de resinas fenólicas. Um dos parâmetros estudados neste processo foi a variação de 2 a 17% da concentração do catalisador utilizado. Como foi afirmado que as melhores condições estariam na faixa de 7 – 15%, o teor de 10 % foi escolhido por ser um valor intermediário desta faixa.

Com o objetivo de reduzir as bolhas, alguns testes foram realizados com a adição de etilenoglicol à resina. A concentração de 20% em massa foi adotada seguindo as condições utilizadas no trabalho publicado por Singh e Palmese (2003).

**Tabela 9 - Etapas para definição do tratamento térmico adotado para a preparação dos filmes da resina
fenólica pura**

Esquema	Temperatura (°C)	Tempo (h)
01	60	4
	130	1
02	60	1
	70	1
	80	1
	130	1
	130	1
03	40	4
	60	8
	80	2
	90	2
	130	2
04	60	24
	80	12
	100	10
	130	1
05	40	12
	60	24
	80	24
	100	10
	130	1
06	40	48
	60	48
	80	2
	100	10
	130	1
07	40	24
	50	48
	60	48
	80	24
	100	10
08	130	1
	40	120
	60	48
	80	24
	100	12
09	130	2
	40	120
	50	48
	60	48
	80	24
	100	12
	130	2

Os primeiros testes realizados - esquemas 01 e 02 – reproduzem a rota de aquecimento com catalisador citada por Kaynak e Tasan (2006). APTS foi utilizado como catalisador na proporção de 10% em massa em ambos os esquemas e 20% em massa de etilenoglicol foi adicionado à resina no esquema 02. Devido à formação de bolhas e à coloração escura do filme, o uso do APTS foi descartado nos ensaios seguintes com o objetivo de diminuir a velocidade da reação de cura. Julgou-se que o aspecto escuro, de coloração vinho, foi ocasionado pela degradação do material.

As Figuras 44 e 45 apresentam os aspectos dos filmes gerados com os ciclos de cura dos esquemas 01 e 02.

Figura 44 - Filme produzido nas condições do esquema 01

Figura 45 - Filme produzido nas condições do esquema 02

Antes de reproduzir a rota de aquecimento (esquemas 04 e 05), foi testado o esquema 03 porque surgiu o interesse em observar o comportamento do material em temperaturas inferiores a 60°C e superiores a 80°C de modo a tentar identificar o início da

formação das bolhas (foi incluído um período de tempo a 40°C e outro a 90°C). O intervalo de tempo a 70°C foi descartado por não terem sido observadas modificações consideráveis na faixa de 60 - 80°C. A escolha dos intervalos de tempo foi definida de forma empírica. No entanto, não foi possível preparar um filme nesta condição devido à formação de muitas bolhas.

Em virtude deste resultado, foram estudados os esquemas 04 e 05. Pode-se observar que a coloração vinho não foi mais observada. Porém, o número de bolhas aumentou consideravelmente, em comparação ao filme gerado pelo Esquema 01 e nenhuma melhoria significativa com a adição de 20% em peso de etilenoglicol à resina no Esquema 04 foi observada. Portanto, o método proposto para reduzir os micro vazios com adição à resina de diluentes como glicóis foi descartado. Os filmes produzidos por esses esquemas são ilustrados pelas Figuras 46 e 47.

Figura 46 - Filme produzido nas condições do esquema 04

Figura 47 - Filme produzido nas condições do esquema 05

Com base nestes resultados e pela constatação de que os intervalos críticos de temperatura situam-se entre 60°C e 80°C a estratégia adotada foi ampliar o período de tempo em que a resina permanece a 40 – 60°C esperando assim, impedir o aprisionamento das bolhas no interior do filme. E assim foi definido o esquema 06. O intervalo de tempo a 40°C foi ampliado em 36 horas em comparação com o esquema 05 e o intervalo a 60°C em 24 horas. Por acreditar que a partir de 80°C não seria necessário um período tão longo de exposição, este foi reduzido para 12 horas ao invés de 24 horas. Pela Figura 48, pode-se observar que a ampliação do tempo de exposição da resina na faixa de 40 - 60°C apresentou um resultado positivo uma vez que o diâmetro das bolhas foi reduzido e regiões livres destes vazios, ainda que em escala muito pequena, começaram a surgir. Contudo, chegou-se a conclusão de que o intervalo de 24 horas a 80°C deveria ser mantido de modo a prolongar o tempo de cura e permitir a expulsão dos vapores.

Figura 48 - Filme produzido nas condições do esquema 06

Assim, o esquema 07 foi definido. O intervalo de tempo a 80°C foi retomado para 24 horas e ampliou-se o intervalo de tempo para temperaturas inferiores a 60°C. Foi estipulado o aumento do período de 48h para 72h, porém, com o objetivo de constatar se realmente o momento crítico se inicia por volta de 60°C, foi incluído um período a 50°C e, portanto, o ciclo de cura passou a ter uma etapa de 24h a 40°C e outra de 48h a 50°C. No entanto, muitas bolhas se formaram ao ponto de uma grande bolha ser criada e levantar todo o material do molde.

Após esse resultado, o esquema 08 foi definido onde foi retirado o intervalo de tempo a 50°C e ampliada a etapa a 40°C passando a ter uma duração de 120 horas. Os

intervalos de tempo nas temperaturas de 100 e 130°C também foram ampliados para prolongar a reação de cura. A Figura 49 ilustra os avanços alcançados por este Esquema.

Figura 49 - Filme produzido nas condições do esquema 08

Como as regiões livres de bolhas aumentaram de forma sutil, foi elaborado o esquema 09 onde foi incluído o intervalo de 48 horas a 50°C, mantendo as demais etapas, de modo a verificar se a redução de bolhas é observada. Através da Figura 50, observa-se uma redução considerável do número de bolhas. Dessa forma, foi definido como o melhor esquema de tratamento térmico o de número 09 para a preparação de filmes da resina fenólica pura.

Figura 50 - Filme produzido nas condições do esquema 09

Após a escolha do tratamento térmico, foi dada continuidade na preparação dos compósitos e nos seus respectivos tratamentos térmicos. O molde de silicone foi substituído pelo molde da placa de vidro, pois dessa forma foi possível controlar a espessura do filme o que facilitou o seu preparo e a sua retirada do molde.

4.2. Preparo dos filmes de nanocompósitos

A escolha do método de esfoliação – adsorção se deu, principalmente pela facilidade da técnica e devido a uma tentativa mal sucedida com a polimerização *in situ*. A intercalação no estado fundido foi descartada por não ser aplicável a este tipo de resina (resol). Tal técnica poderia ser adotada caso a matriz polimérica de estudo fosse uma novolaca, pois antes da mistura com HMTA este tipo de resina é termoplástica.

A Figura 51 apresenta uma das placas contendo as amostras de compósitos preparadas para o tratamento térmico para a reação de cura. Placas semelhantes foram preparadas para as três argilas nas concentrações de 1 a 10%.

Figura 51 - Filmes dos compósitos contendo 5% carga – antes do tratamento térmico

Durante a preparação dos compósitos, com a simples mistura das argilas à resina RF-01 foi possível observar que existe uma maior compatibilidade com as argilas Cloisite® Na⁺ e 30B. Talvez esse fenômeno possa ser explicado devido à presença de grupamentos hidroxila nestas argilas. A dispersão das argilas Cloisite® Na⁺ e 30B na matriz fenólica foi feita de forma mais rápida do que da Cloisite® 15A. Como visto na seção 2.1.2.1, os metilolfenóis são os intermediários predominantes no pré-polímero. Sua natureza

hidrofílica, devido à presença desses grupamentos reativos que possuem hidroxilas além de posições livres reativas nos anéis aromáticos, pode promover interações com as terminações OH presentes na cadeia alifática da argila modificada 30B através de ligações do tipo pontes de hidrogênio. Isto pode explicar a boa dispersão desta argila na matriz fenólica. A argila Cloisite® Na⁺ também possui hidroxilas entre as suas lamelas, apesar de possuir espaçamento basal menor ($d_{001}=11,7\text{\AA}$) o que pode impedir a entrada do polímero em suas lamelas se comparado com a argila modificada Cloisite® 30B ($d_{001}=18,5\text{\AA}$). Já a argila Cloisite® 15A, pelo seu caráter hidrofóbico, apresenta uma certa incompatibilidade com a resina fenólica. Isso pode explicar a observação de uma dispersão mais difícil neste caso.

O tratamento térmico, segundo o Esquema 09, permitiu a confecção de filmes sem bolhas e com aparência homogênea. Não foi observada, a olho nu, a formação de fases nem de aglomerados. A Figura 52 apresenta a aparência dos filmes gerados para os três tipos de argilas utilizados. Todos os filmes apresentaram aspecto visual semelhante.

Figura 52 - Filmes dos compósitos após o tratamento térmico

4.3. Caracterização da Resina fenólica

Após o tratamento térmico a resina RF-01 foi analisada pelas técnicas de DSC, DMA e DRX.

A análise de DSC foi ferramenta útil que auxiliou na definição do tratamento térmico adequado. Através das curvas apresentadas na Figura 53, definiu-se o valor de 130°C para a temperatura final do esquema 09 adotado neste trabalho. A análise realizada

foi dividida em duas etapas. Foram definidas duas rampas de aquecimento. Na primeira rampa, a faixa de aquecimento foi de 30 a 280°C e a segunda, de 50 a 280°C.

Na primeira curva DSC, observa-se que a amostra não está totalmente curada devido à presença do pico exotérmico ou pico de vitrificação cuja entalpia é de 211J/g e temperatura, 190,95°C. A T_g encontrada foi de 122°C, sendo esta a temperatura mínima para que aconteça a cura. Na segunda rampa, a T_g encontrada foi de 184°C e não aparece nenhum pico de vitrificação indicando que a amostra está totalmente curada.

RF - 01 - Dados das análises de DSC

Figura 53 - Curva de DSC - Resina fenólica pura

Pela análise de DMA foi encontrada a temperatura do pico da tangente de delta um valor de 148°C que normalmente se associa à temperatura de transição vítrea. É importante frisar que o valor do pico da tangente de perda ($\tan \delta$) não é um valor termodinâmico como o valor obtido pela análise de DSC. Os picos de $\tan \delta$ estão diretamente ligados com as relaxações mecânicas que ocorrem durante as transições. Apesar de sua associação à temperatura de transição vítrea, o valor numérico dessa propriedade obtido pela técnica de DSC é mais confiável. O módulo de armazenamento na região vítrea foi de 2,1 GPa e na região borrachosa, 31,6 MPa como pode ser visto na Figura 54.

RF - 01 - Dados das análises de DMA

Figura 54 - Curva de DMA – Resina fenólica pura

Através da difração de raios X as argilas utilizadas neste trabalho foram caracterizadas e as Figuras 55, 56 e 57 apresentam seus difratogramas. Os valores calculados do espaçamento basal das argilas Cloisite[®] MMT 30B, Na e 15A foram, respectivamente, 18,60Å, 11,95 Å e 21,04 Å. Os dados obtidos a partir da literatura técnica são, respectivamente, 18,5 Å, 11,7 Å e 31,5 Å.

Cloisite MMT 30B

Figura 55 – Difratoograma – Argila Cloisite[®] MMT 30B

Cloisite MMT Na

Figura 56 – Difratoograma - Argila Cloisite[®] MMT Na

Figura 57 – Difratoograma - Argila Cloisite[®] MMT 15A

4.4. Caracterização dos compósitos

A fim de verificar o efeito do aumento da concentração das argilas empregadas como reforço, os compósitos foram caracterizados utilizando-se as técnicas de DMA, DRX e DSC. As Figuras 58, 60 e 62 mostram as curvas da variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos preparados contendo diferentes concentrações de argila. As Figuras 59, 61 e 63 apresentam as curvas da variação dos picos de $\tan \delta$.

As curvas mostram que, no contexto geral, o módulo de armazenamento para compósitos preparados com resina fenólica e MMT é mais alto do que para a resina fenólica pura. Isto indica que a incorporação da argila fornece um bom efeito reforçante. Valores mais altos de módulo de armazenamento, tanto em baixas quanto em altas temperaturas estão relacionados com a adição de argila e diferentes intensidades de reforço podem ser observadas de acordo com a dispersão das folhas de silicato na matriz polimérica (SINHA, 2003).

O comportamento do módulo de armazenamento mais interessante refere-se à região borrachosa (temperaturas acima de 130°C), pois nesta faixa ocorre o processamento da resina. Nota-se que, para os três tipos de argilas, apenas os compósitos com concentração entre 1 e 2% em massa apresentaram valores de módulo de armazenamento inferiores ao valor do módulo referente à resina fenólica pura o que implica dizer que concentrações pequenas não apresentam efeito reforçante em níveis consideráveis.

O aumento das temperaturas dos picos de $\tan \delta$ pode informar que houve interação entre as camadas de argila dispersas na matriz polimérica que restringem a movimentação das cadeias do polímero.

As Figuras 64, 65 e 66 e a Tabela 10, auxiliam a análise dos dados obtidos. Através das Figuras 65 e 66, pode-se observar que o aumento da concentração de argila na formulação dos compósitos tende a fornecer um incremento no ganho de propriedades termomecânicas. Esse comportamento evolui até uma concentração ótima e a partir desse ponto verifica-se um decaimento. Esse comportamento é facilmente deduzido pois sabe-se que o efeito reforçante possui um limite não sendo possível ampliá-lo de forma indefinida.

De acordo com a Tabela 10, pode-se concluir que, na maioria dos compósitos preparados, a adição de um silicato lamelar, independente do tipo, promoveu um incremento no valor do módulo de armazenamento em toda a faixa de temperatura estudada. É mostrado na literatura que as variações no comportamento termo dinâmico mecânico de NPSL's tendem a ser mais significativas acima da temperatura de transição vítrea (patamar borrachoso), o que é confirmado também pela Figura 64. Acredita-se que o aumento de temperatura favorece as interações entre matriz polimérica e carga inorgânica e quão melhor seja esta interação, menor será a mobilidade dos segmentos moleculares (DUBOIS, 2000). Com isso, pode-se esperar que o aumento do módulo esteja intimamente ligado à indicação de que uma estrutura esfoliada ou intercalada tenha sido gerada. Apenas com a microscopia eletrônica seria possível afirmar precisamente qual o tipo de estrutura fora criada. Inclusive, se a formação do filme foi homogênea ou se foram criadas subregiões com altas concentrações de argila em detrimento de regiões com concentrações muito baixas. Ainda em relação aos dados apresentados na Tabela 10, observa-se que a adição de silicatos lamelares parece afetar a mobilidade molecular da matriz fenólica, fato esperado. Com exceção dos compósitos com as menores e maiores concentrações de argila sódica (CNA1, CNA2, CNA9 e CNA10), dos compósitos com as maiores concentrações da argila modificada 30B (C30B9 e C30B10) e do compósito C15A2, todos os outros

compósitos apresentaram deslocamentos da temperatura do pico de $\tan \delta$ para valores acima do encontrado para a resina fenólica pura. O maior valor observado foi para o compósito C15A5.

Os compósitos que apresentaram os melhores resultados foram aqueles cujas concentrações de argila variaram entre 3 e 8%. Nesta faixa, observam-se valores de módulo de armazenamento e temperatura do pico de $\tan \delta$ superiores aos valores da resina fenólica pura. No caso dos compósitos CNa9 e CNa10, os valores de E' , respectivamente, 90 e 65 MPa e os valores de temperatura do pico de $\tan \delta$ iguais a 142,8 e 135°C. Esses resultados reforçam a afirmação de que existe um limite para a adição de uma carga à matriz polimérica. Estes resultados indicam que o efeito de reforço foi substituído pelo efeito plastificante. Argilas em concentrações maiores que 8% passam a não atuar como uma agente de reforço, mas como carga de enchimento.

C30B – Dados das análises de DMA

Figura 58 - Curvas de DMA – Módulo de armazenamento - compósitos com MMT 30B

C30B – Dados das análises de DMA

Figura 59 - Curvas de DMA - tan delta - Compósitos com MMT 30B

CNa – Dados das análises de DMA

Figura 60 - Curvas de DMA – Módulo de armazenamento - compósitos com MMT Na

CNa – Dados das análises de DMA

Figura 61 - Curvas de DMA – tan delta - compostos com MMT Na

C15A – Dados das análises de DMA

Figura 62 - Curvas de DMA – Módulo de armazenamento - compostos com MMT 15A

C15A– Dados das análises de DMA

Figura 63 - Curvas de DMA – tan delta - compósitos com MMT 15A

E' versus % carga - Estado vítreo (80 °C)

Figura 64 - Comportamento do módulo de armazenamento no estado vítreo

E' versus % carga - Estado borrachoso (225 °C)

Figura 65 - Comportamento do módulo de armazenamento no estado borrachoso

Picos de tan delta versus % carga

Figura 66 - Comportamento do pico de tan delta

Tabela 10 – Valores dos módulos de armazenamento e picos de tan delta dos compósitos com MMT Na+, MMT 15A e MMT 30B

Compósito	E' (80°C) - GPa	E' (225°C) - MPa	Pico de tan - δ °C
C30B1	4,1	26	151,7
C30B2	4,3	77	151,9
C30B3	11,0	56	169,8
C30B4	3,0	92	154,0
C30B5	5,2	69	152,1
C30B6	3,1	137	155,1
C30B7	4,7	78	162,9
C30B8	14,4	105	149,6
C30B9	5,1	85	146,0
C30B10	5,3	91	143,7
CNa1	3,9	21	131,3
CNa2	4,4	24	138,3
CNa3	4,1	69	166,3
CNa4	2,4	101	159,6
CNa5	8,7	60	165,6
CNa6	4,3	93	155,6
CNa7	5,4	75	161,5
CNa8	7,4	78	150,3
CNa9	6,4	90	142,8
CNa10	5,3	65	135,0
C15A1	13,8	23	153,9
C15A2	9,1	21	137,0
C15A3	6,2	59	165,0
C15A4	4,1	36	154,4
C15A5	4,8	88	170,5
C15A6	4,0	38	154,9
C15A7	5,1	104	170,2
C15A8	3,3	227	157,3
C15A9	2,0	457	163,9
RF-01	2,1	32	148,3

Para o estudo da estrutura obtida na preparação dos compósitos foram realizadas análises de DRX com varredura de 4 a 70°. Para calcular o espaçamento basal foi aplicada a Lei de Bragg conforme a Equação 11. Os picos de difração de interesse na caracterização de nanocompósitos são os que aparecem em regiões de baixo ângulo cuja região contém os picos de difração do plano (001) das argilas. Neste trabalho esses picos aparecem na região entre 4 e 10°.

As Figuras 67, 68 e 69 e a Tabela 11 apresentam os resultados de DRX obtidos para MMT 30B, MMT Na e MMT 15A e de todos os compósitos preparados.

Ao analisar os difratogramas e os dados numéricos da Tabela 11 observa-se que apenas os compósitos a base de montmorilonita não modificada apresentaram resultados positivos.

C30B – Dados das análises de DRX

Figura 67 - Difratogramas - Compósitos com MMT 30B

CNa – Dados das análises de DRX

Figura 68 - Difractogramas - Compósitos com MMT Na

C15A – Dados das análises de DRX

Figura 69 - Difractogramas - Compósitos com MMT 15A

Tabela 11 – Espaçamento basal – compósitos com MMT Na⁺, MMT 15A e MMT 30B

Produto	Espaçamento basal d (Å)	Produto	Espaçamento basal d (Å)	Produto	Espaçamento basal d (Å)
30B	18,60	Na	11,95	15A	21,04
C30B1	18,03	CNa1	16,22	C15A 1	9,26
C30B2	17,33	CNa2	16,22	C15A 2	9,07
C30B3	16,99	CNa3	17,16	C15A 3	17,16
C30B4	16,99	CNa4	15,92	C15A 4	17,16
C30B5	17,33	CNa5	18,03	C15A 5	17,67
C30B6	16,99	CNa6	17,33	C15A 6	17,85
C30B7	16,83	CNa7	16,83	C15A 7	15,37
C30B8	17,33	CNa8	17,16	C15A 8	17,16
C30B9	17,50	CNa9	16,52	C15A 9	-
C30B10	17,33	CNa10	18,22	C15A 10	-

Tabela 12 – Apresentação da variação dos ângulos correspondentes aos picos de difração do plano (001) das argilas para os compósitos preparados

Compósito	2θ	Compósito	2θ	Compósito	2θ
C30B1	4,90	CNa1	5,50	C15A1	9,55
C30B2	5,10	CNa2	5,45	C15A2	9,75
C30B3	5,20	CNa3	5,15	C15A3	5,15
C30B4	5,20	CNa4	5,55	C15A4	5,15
C30B5	5,10	CNa5	4,90	C15A5	5,00
C30B6	5,20	CNa6	5,10	C15A6	4,95
C30B7	5,25	CNa7	5,25	C15A7	5,75
C30B8	5,10	CNa8	5,15	C15A8	5,15
C30B9	5,05	CNa9	5,35	C15A9	-
C30B10	5,10	CNa10	4,85	C15A10	-
30B	4,75	Na	7,40	15A	4,20

De acordo com a Tabela 12, os compósitos preparados com a Cloisite[®] Na⁺ apresentaram deslocamentos do pico 7,40° para valores mais baixos, aumentando o espaçamento basal, mostrando assim, que existem grandes chances de ter ocorrido intercalação entre as camadas da argila.

Confrontando os resultados obtidos através das análises de DMA e DRX pode-se concluir que mesmo com um baixo grau de intercalação, como os resultados alcançados, através da difração de raios X, pelos compósitos preparados com as argilas Cloisite[®] 15A e

30B, podem ser alcançados grandes efeitos de reforço na região borrachosa para NPSL's uma vez que foi observado aumento do módulo de armazenamento em relação à resina pura.

O fato de apenas os compósitos preparados com a *montmorilonita* sódica terem apresentado aumento do espaçamento basal pode ser explicado pela diferença das forças de interação entre polímero e superfície do silicato quando esta apresenta cátions Na^+ , muito mais forte, ou as cadeias modificadas das argilas Cloisite[®] MMT 15A e 30B com forças de interação mais fracas (LEBARON, 1999). Segundo SHI e colaboradores, (1996), o polímero pode se adsorver diretamente à rede quimicamente inerte nas superfícies basal das camadas de silicato. Além disso, as cadeias do alquil amônio podem se "dissolver" em diferentes graus na matriz polimérica. Estes dois tipos de interações interfaciais são designados, respectivamente, por tipos A e B. Outro tipo de interação que ocorre é o C, onde há contato apenas entre as bordas hidroxiladas da camada de silicato com a matriz polimérica. Os tipos de interação A e B são as mais importantes. A presença dos sais quaternários de amônio contendo cadeias de átomos de carbono (C_{18} , C_{16} e C_{14}) longas parece influenciar de forma negativa o processo de intercalação, principalmente em relação às interações que ocorrem na interface matriz polimérica-argila. Os sais quaternários de amônio parecem estar se desprendendo da argila e migrando para fora da galeria, o que explicaria a diminuição do espaçamento basal. A Figura 70 ilustra os diferentes tipos de interação que podem ocorrer na interface.

Figura 70 - Tipos de interação que ocorrem na interface polímero-argila (SHI, 1996)

As análises de DSC foram interessantes, pois mostraram que o tratamento térmico relativo ao Esquema 09 não promoveu a cura completa para os compósitos. Esse fato justifica a presença dos picos de vitrificação em todas as amostras, como pode ser visto pelas Figuras 71, 72 e 73.

Os valores de ΔH apresentados na Tabela 13 correspondem ao valor da entalpia da reação de cura. Em comparação com a resina fenólica pura, cujo valor é 211J/g, os valores obtidos para todos os compósitos foram numericamente menores, o que pode significar que a presença das argilas promoveu um retardamento do processo de cura. Os resultados obtidos os compósitos preparados com a argila modificada Cloisite[®] 30B e com a não modificada Cloisite[®] Na mostram um comportamento semelhante: os valores das entalpias apresentam uma tendência decrescente de acordo com o aumento da concentração de argila. Esse efeito é mais pronunciado com a presença da argila 30B o que confirma que a presença de uma cadeia de átomos de carbono (C_{18} , C_{16} e C_{14}) longa do sal quaternário de amônio dificulta a reticulação. No caso da argila sódica, também é observado que os valores da entalpia diminuem com o aumento da concentração de argila. Esse resultado mostra que houve compatibilização das argilas com a resina. Os valores encontrados para os compósitos à base da argila 15A indicam que não houve compatibilização entre a carga e a matriz polimérica. Pode-se considerar que não houve variação significativa da entalpia de cura de acordo com o aumento da concentração de carga no compósito.

O grau de reticulação mais baixo seria comprovado pela redução da Tg (conf. DSC). A temperatura de transição vítrea está associada à transição Tg2, apresentada na Tabela 13. Isso explicaria os valores de temperatura de pico de tan delta mais altos pelas análises de DMA, que estão diretamente ligados com relaxações mecânicas. Como a Tg diminuiu, uma maior mobilidade molecular de grupamentos ou partes de grupos laterais pode ocorrer. No entanto, o compósito CNa5, apresentou valor de Tg superior ao da resina fenólica pura. Houve um aumento sutil, assim como previsto por PAUL (2008). Tg1 corresponde a transições que ocorrem durante a reação de cura. Essas transições estariam associadas à fase gel ainda presente no material que se encontra parcialmente reticulado. Esse tipo de transição não é observado na resina fenólica pura, como pode ser visto na Figura 53. Esse resultado também justifica se dizer que houve a redução da velocidade da reação de cura.

Tabela 13 - Dados das análises de DSC para os compósitos MMT 30B, MMT Na e MMT 15A

Compósito	T _{g1} (°C)	T _{g2} (°C)	ΔH(J/g)	T _p (°C)
C30B1	65,5	113,6	116,1	193,0
C30B2	67,1	103,8	60,9	200,4
C30B3	69,4	122,7	84,9	198,3
C30B4	66,0	114,8	49,6	200,9
C30B5	72,8	114,6	69,3	191,5
C30B6	63,5	112,6	96,0	192,0
C30B7	67,2	115,0	72,6	195,4
C30B8	61,8	109,2	69,4	193,5
C30B9	63,5	107,4	87,8	194,1
C30B10	65,9	105,4	68,5	193,6
CNa1	64,0	111,6	84,6	192,0
CNa2	65,9	111,9	115,5	192,0
CNa3	66,9	113,3	111,2	193,9
CNa4	64,6	116,3	104,8	193,8
CNa5	73,4	125,4	100,0	196,1
CNa6	67,4	108,5	61,0	198,9
CNa7	55,3	113,4	95,5	194,4
CNa8	67,3	111,8	60,5	200,4
CNa9	67,3	116,3	95,3	195,7
CNa10	67,3	111,3	75,1	195,9
C15A1	67,5	116,9	84,0	195,0
C15A2	69,1	104,93	97,1	197,8
C15A3	73,4	121,57	94,1	194,5
C15A4	63,7	112,47	122,8	192,5
C15A5	75,9	121,59	109,8	193,4
C15A6	66,3	112,07	118,9	192,3
C15A7	69,4	122,05	78,4	194,0
C15A8	63,6	113,28	129,4	193,2
C15A9	63,9	115,12	113,2	193,1
C15A10	68,9	118,18	127,5	193,1
RF-01	-	122,03	211,3	191,0

C30B – Dados das análises de DSC

Figura 71 - Curvas DSC - Compósitos com MMT 30B

CNa – Dados das análises de DSC

Figura 72 - Curvas DSC - Compósitos com MMT Na

C15A – Dados das análises de DSC

Figura 73 - Curvas DSC - Compósitos com MMT 15A

5. CONCLUSÕES

Apesar de muito antiga, a literatura trata de forma superficial as informações a respeito das resinas fenólicas. Seu mecanismo de reação não é totalmente conhecido, havendo algumas hipóteses e teorias. Essa escassez de informações em relação a outros tipos de polímeros, frequentemente se justifica pela sua complexa estrutura tridimensional formada durante a reação de cura. Neste trabalho foi possível coletar e reunir um grande número de informações a seu respeito.

A proposta inicial do trabalho se baseou na caracterização da resina fenólica pura e na comparação dos nanocompósitos então formulados. Para a caracterização desses materiais é necessário promover a reação de cura e preparar filmes. No entanto, a grande dificuldade em definir um esquema de tratamento térmico apropriado devido à formação de bolhas tornou necessário estabelecer outra metodologia para dar continuidade aos estudos.

Os resultados obtidos pelas análises de DMA e DRX realizadas com a resina fenólica pura e os compósitos mostram a potencialidade de aplicação para esse sistema matriz fenólica/argila *montmorilonita*.

Considerando os resultados obtidos pelas análises de difração de raios X, somente os compósitos preparados com a argila Cloisite[®] MMT Na apresentou estrutura intercalada devido ao aumento do espaçamento basal. Pode-se concluir com base nos resultados de DMA e DSC que possivelmente um nanocompósito foi obtido com esta argila, pois todos os compósitos apresentaram aumento de módulo elástico tanto em baixas quanto em altas temperaturas. Foi observada também elevação na temperatura de transição vítrea T_g em uma das composições de compósitos. Conclui-se que a faixa de concentração de argila que melhoram as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos situa-se entre 3 e 8% m/m.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em virtude dos resultados obtidos neste trabalho, como proposta para trabalhos futuros, um estudo reocinético de nanocompósitos de matriz fenólica reforçados com argila *montmorilonita* sódica com concentração entre 3 e 8% poderia ser realizado. Além disso, poderiam ser feitos testes com argilas nacionais em substituição à argila comercial Cloisite[®]. Ensaio mecânicos de tração e flexão bem como ensaio termogravimétrico possibilitariam, respectivamente, quantificar o ganho de propriedades mecânicas e avaliar a estabilidade térmica dos materiais. Ensaio de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão poderiam confirmar a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. A técnica de DSC também pode ser utilizada para uma análise profunda do processo de cura, uma vez que ela permite efetuar um estudo cinético desta reação. Assim, será possível garantir que o melhor ciclo de cura será escolhido além de enriquecer o embasamento científico deste trabalho. Assim, será possível, dentro de uma abordagem científico-tecnológica, estudar sua viabilidade de aplicação comercial.

REFERÊNCIAS

ALONSO, M. V.; OLIET, M.; PÉREZ, J.M.; RODRÍGUEZ, F.; ECHEVERRÍA, J. Determination of curing kinetic parameters of lignin–phenol–formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods. **Thermochimica Acta**, v. 419, 2004, p. 161-167.

BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. Oxford: Elsevier Science, 1999, p. 635-667.

BUCKNALL, C. B. **Toughened plastics**. London: Applied Science publishers LTD, 1977.

BYUN, H. Y.; CHOI, M. H.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of resol type phenolic resin/layered silicate nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v. 13, 2001, p. 4221–4226.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002, p. 42–57; 138–168.

CHAWLA, K. K. **Composites materials**. New York: Springer, 1998, p. 1–129.

CHOI, M.; CHUNG, I.; LEE, J.D. Morphology and curing behaviors of phenolic resin-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation. **Chemistry of Materials**, v.12, 2000, p. 2977-2983.

DEAN, A.; VOSS, D. **Design and analysis of experiments**. New York: Springer-Verlag, 1999, p.1–37; 421–453.

DILLARD, D. A.; POCIUS, A. V.; CHAUDHURY, M. **Adhesion science and engineering**. New York: Elsevier Science, 2002, vol. 2: Surfaces, chemistry and applications, p. 869–945.

DOMÍNGUEZ, J. C.; ALONSO, M. V.; OLIET, M.; RODRÍGUEZ, F. Chemorheological study of the curing kinetics of a phenolic resol resin gelled. **European Polymer Journal**, 2010, v. 46, p. 50-57.

DOMÍNGUEZ, J. C.; ALONSO, M. V.; OLIET, M.; ROJO, E.; RODRÍGUEZ, F. Kinetic study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis. **Thermochimica Acta**, 2010, v. 498, p.39-44.

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

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Materials Science and Engineering**, 2003, v. 23, p. 763–772.

GOODMAN, SIDNEY H. **Handbook of thermoset plastics**. New Jersey: Noyes Publications, 1998, p. 23-71.

HARPER, A. C. **Handbook of plastics technologies**, the complete guide to properties and performance. New York: McGraw-Hill, 2006, p. 6.2–6.30.

HERAKOVICH, C. T. **Mechanics of fibrous composites**. New York: John Wiley, 1998, p. 1–7.

HUANG, Y.; HUNSTON, D. L.; KINLOCH, A. J.; RIEW, C. K. Toughened plastics I: **Science and engineering**. Washington: C.K. Riew, 1993.

HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. Review article: polymer matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: an overview. **Journal of Composite Materials**, 2006, v. 40, n. 17, p. 1511–1575.

KAISER, T. Highly crosslinked polymers. **Progress in Polymer Science**, 1989, v. 14, p. 373–450.

KAYNAK, C.; TASAN, C. C. Effects of production parameters on the structure of resol type phenolic resin/layered silicate nanocomposites. **European Polymer Journal**, 2006, v. 42, p. 1908–1921.

KAYNAK, C.; TASAN, C. C. Mechanical performance of resol type phenolic resin/layered silicate nanocomposites. **Polymer Composites**, 2009, v. 30, p. 343–350.

KIRK-OTHMER, **Encyclopedia of chemical technology**, 5th edition. New York: Wiley-Interscience, 2004, v. 6, 17, 18 e 26, p. 664 – 701, 44 – 64; 756 – 798; 750 – 783.

KNOP, A.; PILATO, L. A.; GARDZIELLA, A. **Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology**. Germany: Springer, 1999.

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

LIPATOV, YU. S. **Polymer reinforcement**. Canada: ChemTec Publishing, 1995.

LIU, L. Z.; ZHU, X. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt - intercalation process. **Journal of Applied Polymer Science**, 1998, v. 71, p. 1133-1138.

LONGUET, L. B.; BONNET, A.; PICHOT, C. Epoxy networks toughened by core-shell particles: Influence of the particles structure and size on the rheological and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 1999, v. 72, p. 849-858.

LÓPEZ, M.; BLANCO, M.; VÁZQUEZ, A.; GABILONDO, N.; ARBELAIZ, A.; ECHEVERRÍA, J. M.; MONDRAGON, I. Curing characteristics of resol-layered silicate nanocomposites. **Thermochimica Acta**, 2008, v. 467, p. 73-79.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros**. Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais Ltda., 2001, p. 287-342.

MA, H.; WEI, G.; LIU, Y.; ZHANG, X.; GAO, J.; HUANG, F.; TAN, B.; SONG, Z.; QIAO, J. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin, **Polymer**, 2005, v.46, p. 10568-10573.

MACHADO, F. B.; MOREIRA, C. A.; ZANARDO, A.; ANDRE, A. C.; GODOY, A. M.; FERREIRA, J. A.; GALEMBECK, F.; NARDY, A. J. R.; ARTUR, A. C.; OLIVEIRA, M. A. F. Enciclopédia multimídia de minerais. Disponível em <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/filossilicatos/filossilicatos.html>>. Acesso em 14 out. 2009.

MAI, Y.-W.; YU, Z.-Z. **Polymer nanocomposites**. New York: CRC PRESS, 2006, p. 21-44; 97-122; 151-204; 341-412.

MANFREDI, L. B.; PUGLIA, D.; TOMASUCCI, A.; KENNY, J. M.; VÁZQUEZ, A. Influence of clay modification on the properties of resol nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, 2008, v. 293, p. 878-886.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 1999, p. 58-64.

MARK, F. H. **Encyclopedia of polymer science and technology**, 3rd edition. New York: WileyBlackwell, 2005, v. 2, p. 655–677.

MARK, F. H. **Encyclopedia of polymer science and technology**, 3rd edition. New York: WileyBlackwell, 2005, v.7, p. 322–367.

MARK, F. H. **Encyclopedia of polymer science and technology**, 3rd edition. New York: WileyBlackwell, 2005, v. 10, p. 334–366.

MARK, F. H. **Encyclopedia of polymer science and technology**, 3rd edition. New York: WileyBlackwell, 2005, v. 12, p. 207–260.

MARRAS, S. I.; TSIMPLIARAKI, A.; ZUBURTIKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Morphological, thermal, and mechanical characteristics of polymer/layered silicate nanocomposites: The role of filler modification level. **Polymer Engineering & Science**, 2009, v. 49, p. 1206–1217.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis**: a practical introduction. Boca Raton, FL: CRC Press LLC, 1999, p. 29–46; 102–158.

MICHLER, G. H.; BALTA-CALLEJA, F. J. **Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.

MILLS, N. J. **Plastics**: microstructure and engineering applications, 2nd Edition. London: Ed. Arnold-Hodder Headline Group, 1993.

MITCHELL, BRIAN S. **An introduction to materials engineering and science**: for chemical and materials engineers. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004, p. 99–114; 459–529.

NUNES, L. R.; RODOLFO JR., A.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2006, p. 122–127; 186–195.

PARAMESWARAN, P. S.; BHUVANESWARY, M. G.; THACHIL, E. T. Control of microvoids in resol phenolic resin using unsaturated polyester. **Journal of Applied Polymer Science**, 2009, v. 113, p. 802–810.

PASCAULT, J. P.; SAUTEREAU, H.; VERDU, J.; WILLIAMS, R. J. J. **Thermosetting polymers**. New York: Marcel Dekker, 2002.

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

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

REGHUNADHAN NAIR, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. **Progress in Polymer Science**, 2004, v. 29, p. 401–498.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E.C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2000, v. 10, n. 2, p. E4–E10.

RIVERO, G.; VÁZQUEZ, A.; MANFREDI, L. B. Resol/montmorillonite nanocomposites obtained by in situ polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, 2009, v. 114, p. 32-39.

ROSOFF, M. **Nano-surface chemistry**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2002, p. 653–673.

RUIZ-HITZKY, E.; VAN MEERBEEK, A. Clay mineral and organoclay–polymer nanocomposito. **Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science**, 2006, v. 1 p. 583–621.

SAUNDERS, K. J. **Organic polymer chemistry**: an introduction to the organic chemistry of adhesives, fibres, paints, plastics and rubbers. 2nd Edition. London: Chapman & Hall, 1988, p. 316–319.

SCHWARTZ, M. **Composite materials handbook**. 2nd Edition. New York: McGraw-Hill, 1992, p. 1-7.

SIBILIA, J.P. **A guide to materials characterization and chemical analysis**. 2nd Edition. New York: VCH, 1996, p. 272.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J. Interfacial effects on the reinforcement of polymer-organoclay nanocomposites. **Chemistry of Materials**, 1996, v.8, p. 1584-1587.

SEYMOUR, R. B. **Polymer composites**. Utrecht: VSP, 1990, p. 73–81.

SINGH, K. P.; PALMESE, G. R. Enhancement of phenolic polymer properties by use of ethylene glycol as diluents. **Journal of Applied Polymer Science**, 2004, v. 91, p. 3096–3106.

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

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 1989, v. 1.

SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC. Boletins Técnicos das argilas montmorilonita Cloisite®, disponível em www.scprod.com. Acesso em 10 de novembro de 2009.

TJONG, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, 2006, v. 53, p. 73–197.

WANG, H; ZHAO, T; YAN, Y; YU, Y. Synthesis of resol-layered silicate nanocomposites by reaction exfoliation with acid-modified montmorillonite. **Journal of Applied Polymer Science**, 2004, v. 92, p. 791–797.

WHITEHOUSE, A. A. K; PRITCHETT, E. G. K.; BARNETT, G. **Phenolic resins**. London: The Plastics Institute, 1967, p. 1–51.

WOLFRUM, J.; EHRENSTEIN, G. W. Interdependence between the curing, structure and the mechanical properties of phenolic resins. **Journal of Applied Polymer Science**, 1999, v. 74, p. 3173–3185.

YALCIN, B.; CAKMAK, M. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. **Polymer**, 2004, v. 45, p. 6623–6638.