



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

INFLUÊNCIA DO TEOR DE FIBRA DE VIDRO E DE ARGILAS MODIFICADAS NA MORFOLOGIA E NAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS COM POLIÉSTER

Daiane Romanzini^{1,2*} (D), Lucas Dall' Agnol (IC)², Ademir J. Zattera² e Sandro C. Amico¹

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre - RS, dromanzi@ucs.br

2 - Universidade de Caxias do Sul – UCS, Caxias do Sul - RS

Resumo: O objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades mecânicas, a morfologia, a dispersão e o coeficiente de expansão térmica de compósitos tricomponentes contendo resina poliéster insaturada / fibra de vidro / argila montmorilonita (MMT). Os compósitos foram preparados por moldagem por transferência de resina, reforçados com duas, três ou quatro mantas de fibra de vidro (~ 10, 15 ou 20 vol.%, respectivamente) e 3 % em massa de MMT Cloisite 30B. Após, as argilas Cloisite 30B e Cloisite Na foram modificadas com metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS) e novos compósitos foram preparados contendo 15 vol.% de fibra de vidro. Foram realizados ensaios de impacto e flexão, e análise de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termomecânica (TMA). Os compósitos contendo argila Cloisite 30B apresentaram tendência à morfologia intercalada e esfoliada até ~ 15 vol.% de fibra de vidro, e em geral apresentaram decréscimo nas propriedades mecânicas em relação àqueles com resina pura. No entanto, os compósitos tricomponentes contendo argilas modificadas com silano apresentaram aumento nas propriedades mecânicas e redução no coeficiente de expansão térmica.

Palavras-chave: *compósitos tricomponentes, resina poliéster, montmorilonita, modificação de argila.*

Influence of glass fiber content and modified clays on the morphology and final properties of polyester / glass fiber / montmorillonite composites

Abstract: This study aims to evaluate the mechanical properties, morphology, clay dispersion and coefficient of thermal expansion of three-component composites of unsaturated polyester resin / glass fiber / montmorillonite clays. The composites were prepared by resin transfer molding, using two, three or four glass fiber mats (~ 10, 15 or 20 vol.%, respectively) and 3 wt.% of Cloisite 30B. After that, the Cloisite 30B and Cloisite Na clays were modified with methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) and composites were prepared with 15 vol.% of glass fibers. Impact and flexural testing, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermomechanical (TMA) analyses were conducted. The composites showed intercalated/exfoliated structure up to ~ 15 vol.% of glass fiber and, in general, reduced mechanical properties in relation to those containing neat resin. However, the composites prepared with silane-modified clays showed improved mechanical properties and lower coefficient of thermal expansion.

Keywords: *three-component composites, polyester resin, montmorillonite, clay modification*

Introdução

Compósitos de resina poliéster insaturada reforçados com fibra de vidro (FV) têm sido utilizados em larga escala no setor automotivo, naval e construção civil devido à facilidade no processamento, elevada resistência química e baixo custo relativo [1-3]. Nos últimos anos é crescente o número de estudos relacionados a nanocompósitos poliméricos, em especial àqueles contendo silicatos em camada, devido à necessidade de melhores propriedades que não são alcançadas somente pelo polímero ou pelos compósitos reforçados com fibras [1,4-5]. Os silicatos têm sido amplamente utilizados como reforço devido à sua elevada área superficial, o que pode proporcionar ao

compósito melhores propriedades térmicas, anti-chamas e mecânicas se comparado ao polímero puro [6].

No entanto, a baixa afinidade entre o silicato hidrofílico e o polímero hidrofóbico causa aglomeração do mineral na matriz polimérica. Portanto, a modificação da superfície das partículas de argila facilita a compatibilidade [7]. Os cátions inorgânicos localizados dentro das galerias (Na^+ , Ca^{2+} , etc) são geralmente substituídos por cátions de amônio ou fósforo, tendo pelo menos um grupo alquila de cadeia longa e, possivelmente, outro grupo substituto [8]. Porém, este tipo de modificação pode não produzir uma ligação eficiente entre a matriz que está intercalando e a argila. Outra possibilidade de modificação química é a funcionalização da argila com silanos. O presente trabalho visa estudar a influência da quantidade de fibra de vidro na morfologia e nas propriedades mecânicas de compósitos tricomponentes contendo argila Cloisite 30B. Também, para um teor de fibra de vidro escolhido, avaliar o comportamento morfológico, mecânico e do coeficiente de expansão térmica dos compósitos tricomponentes utilizando argilas comerciais Cloisite 30B e Cloisite Na e argilas modificadas com silano.

Experimental

Materiais e métodos

As argilas montmorilonita Cloisite[®] 30B (Mt-30B) e Cloisite[®] Na (Mt-Na) foram adquiridas da empresa Southern Clay Products. A resina poliéster ortoftálica insaturada Uceflex UC 5530-M foi fornecida pela empresa Elekeiroz S.A. A manta de fibra de vidro-E de gramatura 300 g/cm² foi adquirida da Owens Corning e o metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS) da Aldrich Chemistry.

Na preparação das argilas modificadas com silano, uma solução contendo MPS (5 g) e etanol PA (200 ml) foi mantida sob agitação magnética durante 1 h. A argila (10 g) foi dispersa em uma solução de etanol P.A (150 mL) / água destilada (150 mL) por agitação magnética durante 40 min e 750 rpm e ambas as soluções foram misturadas e mantidas em agitação magnética durante 24 h a 60 °C. A argila modificada foi seca em estufa por 10 h a 100 °C, e posteriormente moída e peneirada (325 mesh).

Na preparação dos compósitos tricomponentes, a argila foi seca em estufa durante 60 min a 100 °C e adicionada à resina poliéster no teor de 3 % em massa. A homogeneização foi realizada em um agitador mecânico (rotação de 750 rpm) por 40 min. A sonificação foi feita em amplitude de 20% em 3 ciclos de 10 min com intervalos de 10 min, seguido de uma degasagem em estufa a vácuo por 20 min a 25 °C e 0,4 bar. Colocou-se no molde 2, 3 ou 4 mantas de fibra de vidro (perfazendo 10, 15 e 20 vol.%, respectivamente) e os compósitos foram moldados por transferência de resina (RTM), com posterior cura no molde por 1 h à temperatura ambiente e 24 h a 25 °C. A primeira pós-cura foi realizada por 6 h a 80 °C e a segunda pós-cura por 2 h a 120 °C, ambas em estufa com circulação de ar.

Caracterização dos nanocompósitos

A difração de raios-X (DRX - difratômetro XRD 6000 – SHIMADZU) foi realizada utilizando o cobre como fonte (alvo) geradora de raios-X, filtro de níquel, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, na faixa de $2\theta = 1,5^\circ - 12^\circ$ e tempo fixo de varredura com passo de $0,05^\circ/5$ s.

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado em máquina universal de ensaios Emic DL-3000, de acordo com a ASTM D7264M-07. Amostras de $128 \times 13 \times 4$ mm³ foram preparadas e o ensaio foi conduzido usando célula de carga de 100 kgf a uma velocidade de 1,7 mm/min. O ensaio de impacto Izod sem entalhe foi realizado em equipamento CEAST, atendendo a norma ASTM D256-10. Amostras ($63,5 \times 12,7 \times 4$ mm³) foram preparadas, e a máxima energia utilizada no martelo foi de 7,5 J. O valor médio de dez amostras para cada condição foi reportado. A fratura das amostras após o impacto foi avaliada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV – Shimadzu, modelo Superscan SS-550, operando de 10 a 15 kW).

Análise termomecânica (TMA) foi realizada em equipamento TMA-60 (Shimadzu), na faixa de temperatura de 25-160 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, carga de 5 g e dimensões de 8 × 8 × 4 mm³. A nomenclatura utilizada para as argilas Cloisite[®] 30B e Cloisite[®] Na foram Mt-30B e Mt-Na, respectivamente. Os compósitos foram denominados de acordo com a argila ou a resina pura (RP) e a quantidade de fibra de vidro utilizada. Por exemplo, o compósito 30B_(MPS)-FV₍₁₅₎ contém 15 vol.% de fibra de vidro e argila Cloisite 30B modificada com silano MPS.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta o difratograma da argila Mt-30B e dos compósitos com diferentes teores de fibra de vidro. O deslocamento para a esquerda observado para os compósitos 30B-FV₍₁₀₎ e 30B-FV₍₁₅₎ em relação à argila pura sugere que estes possuem estrutura intercalada e/ou esfoliada visto que o deslocamento foi mais acentuado. No entanto, o compósito 30B-FV₍₂₀₎ apresenta reflexão em $2\theta = 2,28$ e a $2\theta = 4,80$, sendo um indicativo de que parte do compósito apresenta morfologia intercalada e parte apresenta estrutura de microcompósito.

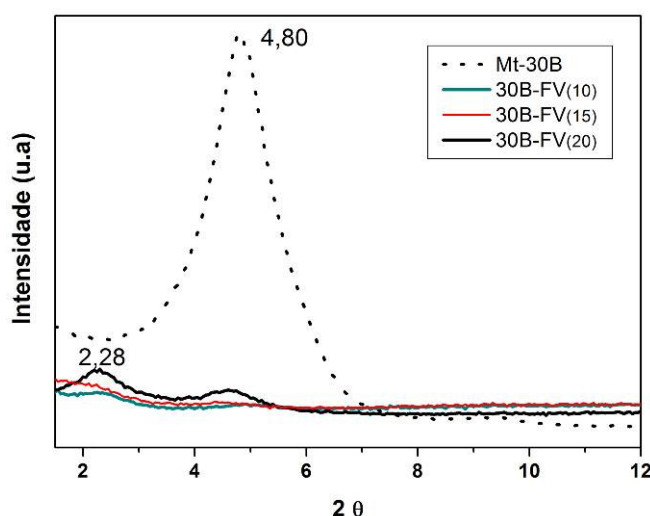


Figura 1. Difratograma da argila Mt-30B e dos compósitos contendo diferentes teores de fibra de vidro

A Tabela 1 apresenta os valores encontrados no difratograma e os valores d_{001} calculados, onde se evidencia um aumento significativo na distância basal para todos os compósitos. Para o compósito com 10 vol.% de FV, o aumento foi de 2,03 nm (~ 230%), e no compósito com 15 vol.% de FV observou-se o aumento mais significativo passando de 1,84 nm para 5,89 nm (~ 450%). Esse aumento é importante para facilitar a difusão da resina poliéster no interior das galerias da argila, e desta forma, resultar em compósitos de morfologia intercalada e/ou esfoliada.

Tabela 1. Ângulo 2θ dos picos cristalinos e valores para d_{001}

Amostra	Ângulo 2θ dos picos cristalinos (°)	Valores para d_{001} (nm)
Mt-30B	4,80	1,84
30B-FV ₍₁₀₎	2,28	3,87
30B-FV ₍₁₅₎	1,50	5,89
30B-FV ₍₂₀₎	2,28 / 4,80	3,87 / 1,84

A Fig. 2 apresenta os resultados para a resistência ao impacto (a), a resistência à flexão (b) e o módulo em flexão (c) para os compósitos preparados com Cloisite 30B em diferentes teores de fibra de vidro. De maneira geral, os compósitos tricomponentes apresentaram decréscimo na resistência

ao impacto e à flexão, o que pode ser explicado pela aglomeração das argilas, que resultam em regiões que apresentam concentração de tensões. Resultados similares foram obtidos por Becker et al. [9], ao avaliar as propriedades mecânicas de compósitos contendo hidróxido duplo lamelar (HDL) e fibra de vidro em resina epóxi. Similarmente, estes observaram melhores propriedades mecânicas apenas com a incorporação de FV, e a redução com adição de HDL foi relacionada à formação de aglomerados que geraram acúmulos de tensões e início de defeitos na rede.

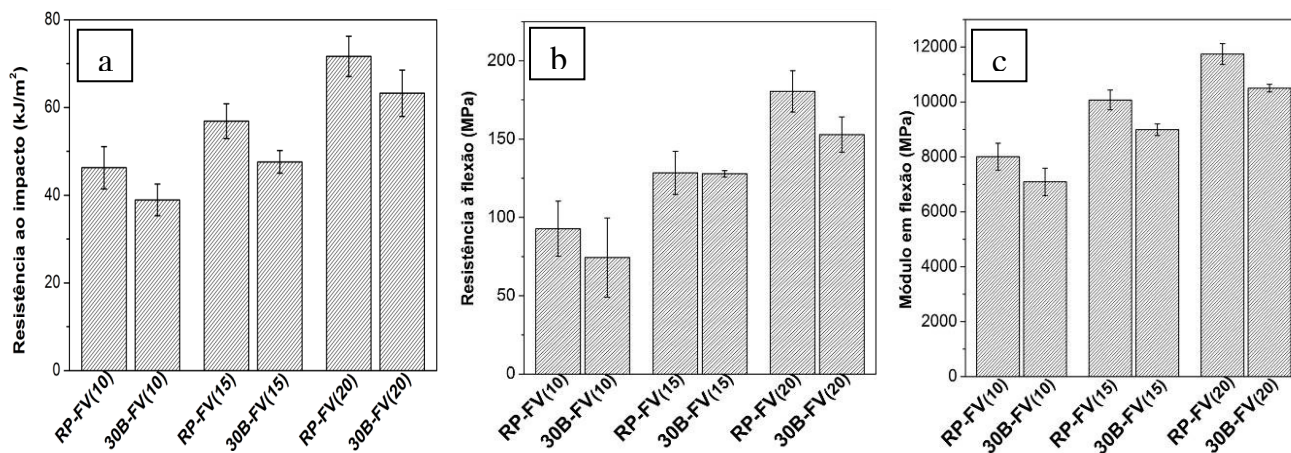


Figura 2. Resistência ao impacto (a), resistência à flexão (b) e módulo em flexão (c) para os compósitos preparados com Cloisite 30B e variando o teor de fibra de vidro.

Na Fig. 3 pode-se visualizar a presença de aglomerados de argila, com uma maior concentração para a amostra 30B-FV₍₂₀₎, confirmando os resultados mecânicos. A modificação das argilas com silano pode ser uma forma de evitar a redução nas propriedades mecânicas em compósitos tricomponentes contendo ~ 15 vol.% de fibra de vidro. Na Tabela 2 pode-se observar que a incorporação de argilas modificadas com silano resultou em aumento tanto na resistência ao impacto, quanto na resistência à flexão e módulo, provavelmente devido à interação da argila com a matriz polimérica e possivelmente da argila com a fibra de vidro.

A Figura 4 mostra a presença de argila nas proximidades das fibras de vidro para as amostras Na(MPS)-FV(15) e 30B(MPS)-FV(15). A amostra Na-FV(15) apresentou regiões com maior concentração de argila, e houve redução no tamanho dos aglomerados na amostra Na(MPS)-FV(15), após modificação com silano. Consequentemente, pode-se observar na Tabela 2 uma mais acentuada redução no coeficiente de expansão térmica (CET) para as amostras Na(MPS)-FV(15) e 30B(MPS)-FV(15), abaixo e acima da região de transição vítrea do material, que é em torno de 115 °C.

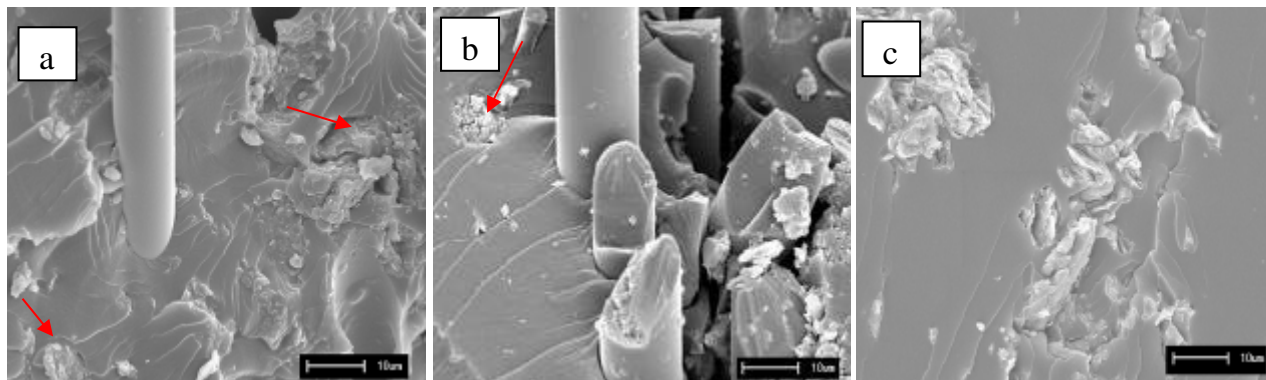


Figura 3. MEV dos compósitos (a) 30B-FV₍₁₀₎, (b) 30B-FV₍₁₅₎ e (c) 30B-FV₍₂₀₎ (ampliação: 1000×)

Tabela 2. Propriedades mecânicas e coeficiente de expansão térmica (CET) para os compósitos tricomponentes preparados com três mantas de fibra de vidro (~ 15 vol.%) e diferentes argilas.

Amostra	Propriedades Mecânicas			CET ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	
	Resistência ao impacto (kJ/m^2)	Resistência à flexão (MPa)	Modulo em flexão (MPa)	40-70 $^{\circ}\text{C}$	130-160 $^{\circ}\text{C}$
RP-FV(15)	56,9 \pm 4,0	128,5 \pm 13,8	10071 \pm 360	83,3	400,0
Na-FV(15)	52,7 \pm 3,5	155,2 \pm 10,9	10524 \pm 395	80,4	371,6
Na(MPS)-FV(15)	60,8 \pm 5,1	162,2 \pm 5,9	11209 \pm 298	55,6	368,9
30B-FV(15)	47,6 \pm 2,6	127,9 \pm 1,9	8941 \pm 68	71,3	366,1
30B(MPS)-FV(15)	63,7 \pm 6,2	165,9 \pm 11,3	11131 \pm 567	65,0	349,4

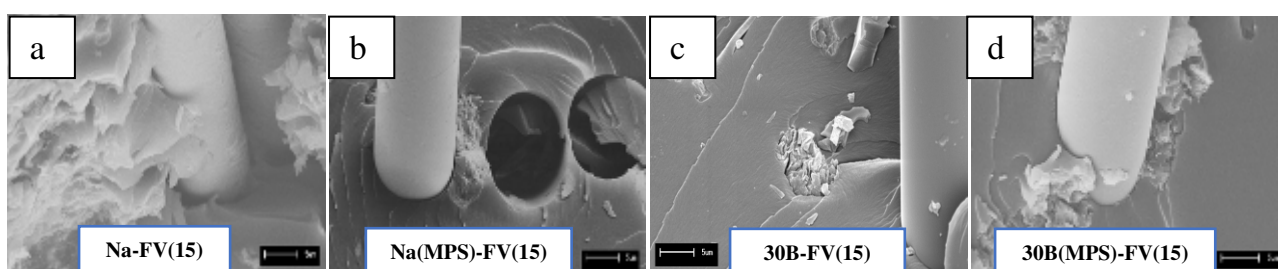


Figura 4. MEV (ampliação de 2000 \times) dos compósitos: (a) Na-FV₍₁₅₎, (b) Na(MPS)-FV₍₁₅₎, (c) 30B-FV₍₁₅₎ e (d) 30B(MPS)-FV₍₁₅₎.

Conclusões

Os compósitos contendo ~ 15 vol.% de fibra de vidro apresentaram boa dispersão com morfologia de tendência intercalada e esfoliada. O aumento da quantidade de fibra de vidro para ~ 20 vol.% resulta em aumento de aglomerados de argila Mt-30B. Os compósitos preparados com argila Mt-30B não apresentaram bom desempenho mecânico. Porém, aqueles contendo argilas modificadas com silano apresentaram aumento nas propriedades mecânicas e redução no coeficiente de expansão térmica.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

1. M. Chieruzzi; A. Miliozzi; J. M. Kenny *Compos Part A – Appl S*, 2013, 45, 44.
2. L. Xu; L. J. Lee *Polymer*, 2004, 45, 7325.
3. L. Yuan, X.Y. Ma, G. Z. Liang, H. X. Yan *Compos Sci Technol*, 2007, 67, 2311.
4. R. Barbosa; E. M. Araújo; T. J. A. Melo *Rev Eletrônica Mater*, 2006, 1.1, 50.
5. R. A. Paz; E. M. Araújo, R. Barbosa, O. D. Pereira, T. J. A. Melo. *Rev Eletrônica Mater*, 2007, 2.3, 8.
6. A. Almeida, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
7. E. T. Thostenson; C. Li; T.-W Chou. *Compos Sci Technol*, 2005, 65, 491.
8. P. Bordes; E. Pollet; L. Avérous *Prog Polym Sci*, 2009, 34, 125.
9. C. M. Becker, T. A. Dick, F. Wypych, H. S. Schrekker, S. C. Amico *Polym Test*, 2012, 31, 741.