

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO
ABRASIVO EM MATRIZ EPOXÍDICA**

CAMILA RODRIGUES AMARAL

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO 2014

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO ABRASIVO EM MATRIZ EPOXÍDICA

CAMILA RODRIGUES AMARAL

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF**

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCT / UENF**

14/2014

Amaral, Camila Rodrigues

Desenvolvimento e caracterização de compósito abrasivo em matriz epoxídica / Camila Rodrigues Amaral. – Campos dos Goytacazes, 2014. xvi, 91 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2014.

Orientador: Rubén Jesus Sánchez Rodríguez.

Área de concentração: Polímeros.

Bibliografia: f. 83-91.

1. SISTEMAS EPOXÍDICOS 2. COMPÓSITOS 3. DGEBA 4. ABRASIVOS EPOXÍDICOS 5. PROPRIEDADES MECÂNICAS DGEBA I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados II. Título

CDD 620.118

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO ABRASIVO EM MATRIZ EPOXÍDICA

Camila Rodrigues Amaral

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Comissão Examinadora:

Prof^a. Maria Inês Bruno Tavares (Dsc, Ciência e Tecnologia de polímeros) – IMA/UFRJ- Instituto de Macromoléculas.

Prof. Gustavo Wagner de Menezes (DSc, Engenharia e Ciência dos Materiais) – IFF- Instituto Federal Fluminense.

Prof. Eduardo Atem de Carvalho (PhD, Engenharia Mecânica) – UENF- Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez (PhD, Ciências Químicas- Polímeros) – UENF
Orientador

Dedico a Deus pela força e proteção. Dedico este trabalho aos meus Pais, Marilene e Marco Antônio pelo amor dedicado a mim, ao meu esposo Danielison Torres e a toda minha família pelo grande incentivo e apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu alicerce, guiando-me, iluminando-me, me dando força para superar os obstáculos encontrados durante a caminhada e poder concretizar este trabalho.

Ao meu professor e orientador Rubén J. Sánchez Rodríguez pela confiança, seriedade, paciência, compreensão, amizade e incentivo.

Ao professor Eduardo Atem pela co-orientação neste trabalho e também pela realização de todas as análises de propriedades mecânicas.

Aos Técnicos e funcionários da UENF, Michel Picanço e Carlan Ribeiro pela ajuda incansável em toda a parte estrutural de sistemas, moldes e realizações de entalhes nos corpos de prova; Bruno pela ajuda na oficina mecânica; Rômulo Leite, pelos moldes de silicões doados; Silvio do laboratório de metalurgia física pelos ensaios de microdureza e minha amiga Elaine Cristina Pereira, por todo seu apoio e ajuda no Confocal, muito obrigada. A Shirlene pela ajuda burocrática.

A professora Maria Inês pela realização das análises de RMN.

A professora Ana Lúcia pela doação dos diamantes.

Ao meu ajudante Magno Bessa, pela ajuda durante o meu doutorado e por toda paciência nas horas de desespero e estresse. Ao meu eterno ajudante Lucivan Junior, por todo apoio na realização do trabalho e ajuda na realização dos ensaios de impacto.

Aos meus pais Marco Antônio e Marilene por me apoiarem, e sempre acreditarem em minhas conquistas.

Ao meu querido marido Danielison Torres, pelo amor, paciência, companheirismo, nos principais momentos da minha vida.

As minhas irmãs pela preocupação, carinho e incentivo.

Aos meus amigos: Darlan e Elaine Carvalho por estarem comigo a todo tempo me incentivando e confortando meu coração nas horas difíceis. Kátia Faria, Paula de Paula, Myrian, Emilene, Elisângela, Mário Lucas, Luciana Lezira, Kátia Isabel, Martinha e os demais colegas da pós-graduação, pelo apoio, amizade e companheirismo.

Ao professor e amigo Djalma pelo apoio e ajuda.

A Tereza Elligio pelo apoio e carinho.

A Melina pela ajuda na correção da Revisão Bibliográfica.

A Bárbara pela ajuda nos ensaios de microdureza e confocal.

A Quésia Fonseca, por me incentivar sempre, por ter aguentado com paciência todas as minhas reclamações e angustias e por todas as caronas de segunda-feira durante todo o meu doutorado.

Aos amigos que fiz no SEPOL. Obrigada.

A todos meus familiares.

A UENF pela oportunidade e ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim agradeço a todos que colaboraram direta e indiretamente para que eu pudesse concluir a presente Tese de Doutorado.

Muito obrigada!

Índice Geral

ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos	2
1.2 – Justificativas.....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – Considerações Gerais.....	4
2.1.1- Compósitos de matriz epoxídica.....	8
2.2- Compósitos particulados com poder abrasivo	9
2.2.1- Compósitos particulados com matriz epoxídica DGEBA	11
2.3- Compósitos DGEBA reforçados com partículas de diamante.....	13
2.4- Estrutura da rede, tamanho de partículas e Interface	16
2.5- Relação estrutura/propriedade DGEBA/aminas alifáticas.....	20
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 – Materiais utilizados.....	29
3.2-Formulação dos sistemas epoxídicos DGEBA/aminas	29
3.4-Estudo das propriedades mecânicas dos sistemas DGEBA/aminas	32
3.4.1-Ensaio de flexão em três pontos.....	32
3.4.2- Análise de tenacidade à fratura (K_{IC})	32
3.4.3- Análise de resistência ao Impacto	34
3.4.4- Ensaio de Microdureza Vickers dos sistemas epoxídicos	35
3.4.5- Análise estatística das propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos.....	35
3.5 – Propriedades térmico viscoelástico dos sistemas epoxídicos	36
3.5.1-Análises Dinâmico- mecânica (DMA)	36
3.5.2- Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	36
3.6 – Morfologia da superfície de fratura dos sistemas epoxídicos.....	37
3.7 – Propriedades abrasivas dos sistemas epoxídicos.....	37
3.8 – Análise rugosidade do mármore branco	38

3.9 – Caracterização dos compósitos diamantados.....	39
3.9.1 – Análise morfológica dos compósitos diamantados	40
<i>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</i>	<i>41</i>
4.1 – Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos formulados	41
4.2 – Morfologia da região de fratura dos sistemas epoxídicos formulados.....	52
4.3 – Comportamento viscoelástico dos sistemas epoxídicos DGEBA.....	54
4.4 – Propriedades abrasivas dos sistemas epoxídicos.....	63
4.5 – Estabilidade térmica e composição das formulações abrasivas	64
4.6 – Propriedades mecânicas das formulações abrasivas	66
4.7 – Comportamento térmico viscoelástico dos compósitos epoxídicos.....	75
4.8 – Propriedades abrasivas dos compósitos epoxídicos.....	78
<i>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES</i>	<i>81</i>
<i>CAPÍTULO 6 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	<i>83</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Propriedades dinâmico-mecânica da matriz epoxídica e dos compósitos (Yasmim e Daniel, 2004).....	5
Figura 2- Módulo de flexão para os sistemas epoxídicos DGEBA/D230 e DGEBA/3DCM (Kornmann et al., 2001).....	6
Figura 3- Parâmetros de resistência à abrasão versus a fração em peso de partículas de diamante para as formulações DGEBA/TEPA (●), DGEBA/TETA (▲), DGEBA/D230 (■).....	16
Figura 4- Tenacidade à fratura em função da porcentagem de carga e do tipo de carga para os compósitos a) DGEBA/D230 e b) DGEBA/D400 (McGrath et al., 2008).....	17
Figura 5- Resistência à tração do compósito PP/CaCO ₃ plotado em função da área superficial da carga. Efeito de agregação (Móczo e Pukánszky, 2008).	18
Figura 6- Iniciação e propagação de uma trinca através de agregados de partículas do compósito PP/CaCO ₃ (Móczo e Pukánszky, 2008).	19
Figura 7- MEV da região da fratura dos compósitos (a) DGEBA/D230/20% D e (b) DGEBA/TEPA/20% D (Amaral, 2009).....	20
Figura 8- Curvas tensão-deformação dos sistemas epoxídicos modificados e não modificados com diferentes porcentagens a) DGEBA/D230 e b) DGEBA/D400 (Yang et al., 2007).....	22
Figura 9- Rede entrecruzada da DGEBA com amina TEPA (Amaral, 2009).	23
Figura 10- Rede entrecruzada da DGEBA com amina TETA (Amaral, 2009).	23
Figura 11- Rede entrecruzada da DGEBA com amina D230 (Amaral, 2009).....	24
Figura 12 - Módulo de flexão versus porcentagem de mPDA. □ misturas contendo D230 e ■ misturas contendo T403 (Nograro et al., 1996).....	26
Figura 13 – (a) Módulo de Torção acima da T _g em função da concentração do agente de cura (b) Dependência do peso molecular entre os pontos de entrecruzamento pela diferentes concentrações de resina/amina (Gupta et al., 1985).....	27
Figura 14 – Tamanho da zona plástica em função da densidade de entrecruzamento para diferentes temperaturas (Bos e Nusselder, 1994).	27
Figura 15 – Ensaio da fotoelasticidade dos sistemas DGEBA no Polariscópio.....	34
Figura 16 – (a) Base piramidal, (b) angulação entre as fases opostas, (c) morfologia da indentação Vickers em uma resina epóxi (Low et al., 1998).....	35
Figura 17– Sistema montado para os testes abrasivos.....	38

Figura 18 – Microscópio confocal LEXT Olympus OLS4000	39
Figura 19 – Perfil de acabamento superficial. Gráfico da altura da superfície y , relativa à linha média, contra a distância L	39
Figura 20 - Curvas Tensão e deformação dos sistemas epoxídicos D230, TEPA e TETA.	41
Figura 21 - Curvas Tensão e deformação dos sistemas epoxídicos (a) TEPA, 70% TEPA, 50% TEPA e 30% TEPA (b) TETA, 70% TETA, 50% TETA e 30% TETA.	43
Figura 22 - Módulo de elasticidade em função da % de D230 para os sistemas epoxídicos TETA e TEPA.	44
Figura 23 - Módulo de elasticidade em função da densidade de entrecruzamento dos sistemas epoxídicos TEPA e TETA.	45
Figura 24 - Módulo de elasticidade (•) e Microdureza (■) em função da densidade de entrecruzamento do sistema epoxídico TETA.	46
Figura 25 - Tenacidade à fratura em função da % de D230 para os sistemas epoxídicos TETA e TEPA.	48
Figura 26 - Tamanho da zona plástica (r_p) em função da densidade de entrecruzamento (ρ^*) para os sistemas epoxídicos TETA e TEPA.	49
Figura 27 - Região da zona plástica na ponta da trinca para os sistemas epoxídicos (a) TEPA, (b) TETA e (c) D230 em três tempos diferentes, com uma tensão nominal de 40, 60 MPa à esquerda e depois de liberada a carga a direita em cada série	50
Figura 28 - Concentradores de tensões na ponta da trinca e ao longo do corpo de prova para os sistemas epoxídicos modificados (a) 30% TETA, (b) 50% TEPA e (c) 70% TETA com uma tensão nominal de 10 MPa (a esquerda) e 20 MPa posteriormente	51
Figura 29 - MEV da fratura para os sistemas epoxídicos (500 x) (a) DGEBA/D230, (b) DGEBA/TEPA, (c) DGEBA/TETA, (d) DGEBA/70%TEPA, (e) DGEBA/70%TETA, (f) DGEBA/50%TEPA, (g) DGEBA/50%TETA, (h) DGEBA/30%TEPA e (i) DGEBA/30%TETA.	54
Figura 30 - Curvas tangente de delta e módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA	55
Figura 31 - Curvas tangente de delta e módulo de perda, β relaxação para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA	57
Figura 32 - Curvas tangente de delta e módulo de armazenamento para as formulações TEPA	58

Figura 33- Curvas tangente de delta e módulo de armazenamento para as formulações TETA.....	58
Figura 34- Temperatura de transição vítrea em função da % D230 para as formulações TETA, TEPA e dados yang et al., 2007	59
Figura 35- Curvas tangente de delta e módulo de perda, β relaxação para as formulações TEPA	60
Figura 36- Curvas tangente de delta e módulo de perda, β relaxação para as formulações TETA.....	61
Figura 37- Distribuição de domínios de tempo de relaxação longitudinal do núcleo de hidrogênio (T_1H) para os sistemas epoxídicos.....	62
Figura 38- Curvas TGA versus temperatura para o abrasivo comercial, microdiamante e compósito epoxídico	65
Figura 39- Curvas Tensão e deformação dos Compósitos epoxídicos.	67
Figura 40- Distribuição das tensões em torno de uma partícula dura incorporado em uma matriz abordado por Goodier (1933)	71
Figura 41- MEV de fratura dos compósitos D230 (a) 10000x e (b) 30000x.....	72
Figura 42- MEV de fratura dos compósitos 70% TEPA (a) 10000x e (b) 30000x.....	72
Figura 43- MEV de fratura dos compósitos TEPA (a) 10000x e (b) 30000x.....	72
Figura 44- MEV de fratura dos compósitos 50% TEPA (a) 10000x e (b) 30000x.....	73
Figura 45- MEV de fratura do compósito comercial com aumento de 50x e 150x	73
Figura 46- Micrografia após ensaio de microdureza Vickers (a) D230 e (b) D230/MD	74
Figura 47- Curvas tangente de delta e módulo de armazenamento para as compósitos epoxídicos	75
Figura 48- Curvas tangente de delta e módulo de perda, β relaxação para os compósitos epoxídicos	76
Figura 49- Distribuição de domínios de tempo de relaxação longitudinal (T_1H) obtida por inversão-recuperação para os compósitos epoxídicos.....	78
Figura 50- Micrografia no confocal da rugosidade da pedra antes e depois do processo de desgaste do compósito abrasivo 50% TEPA	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Aplicações e propriedades dos materiais poliméricos	7
Tabela 2- Módulo de elasticidade dos Compósitos Epoxídicos (Amaral, 2009)	15
Tabela 3- Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos (Amaral, 2009).....	24
Tabela 4- Propriedades dos sistemas epoxídicos (Amaral et al., 2013).	28
Tabela 5- Estrutura química, monômeros e funcionalidade	30
Tabela 6- Proporções das misturas dos sistemas epoxídicos	30
Tabela 7- Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos.....	42
Tabela 8- Peso molecular entre os pontos de entrecruzamento e densidade de entrecruzamento dos sistemas epoxídicos.....	42
Tabela 9- Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos.....	43
Tabela 10- Peso molecular entre os pontos de entrecruzamento e densidade de entrecruzamento dos sistemas epoxídicos.....	45
Tabela 11- Microdureza de Vickers dos sistemas epoxídicos	46
Tabela 12- Tenacidade à fratura dos sistemas epoxídicos.....	47
Tabela 13- Valores do módulo de armazenamento e T_g dos sistemas epoxídicos...	56
Tabela 14- Valores do módulo de armazenamento e T_g dos sistemas epoxídicos modificados	59
Tabela 15- Características α relaxação dos sistemas epoxídicos	62
Tabela 16- Características abrasivas dos sistemas epoxídicos.....	63
Tabela 17- Composição do resíduo da análise termogravimétrica do abrasivo comercial.....	66
Tabela 18- Propriedades mecânicas dos Compósitos epoxídicos.....	67
Tabela 19- Parâmetros de interação B dos compósitos epoxídicos diamantados	69
Tabela 20- Tenacidade à fratura dos compósitos epoxídicos diamantados	69
Tabela 21- Microdureza Vickers dos compósitos epoxídicos diamantados.....	74
Tabela 22- Valores do módulo de armazenamento e T_g dos compósitos epoxídicos	76
Tabela 23- Características α relaxação dos compósitos epoxídicos	77

Tabela 24- Características abrasivas dos compósitos epoxídicos79

Resumo de tese apresentada ao CCT – UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO ABRASIVO EM MATRIZ EPOXÍDICA

Camila Rodrigues Amaral

18 de Fevereiro de 2014

Orientador: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

Diversos processos industriais requerem etapas de desgaste e acabamento superficial que envolve operações de abrasão. O estudo de materiais para uso em ferramentas abrasivas nas atividades de desgaste e polimento de rochas ornamentais vem aumentando na última década. Entre estes os compósitos de matriz epoxídica. Compósitos formulados utilizando DGEBA curados com uma série de aminas alifáticas com diferentes funcionalidades e com uma carga abrasiva de diamantes foram estudados avaliando sua potencialidade como abrasivo. As formulações DEGBA com as diferentes aminas alifáticas contendo micropartículas de diamante (MD) apresentaram propriedades mecânicas e abrasivas diferentes e uma relação complexa entre a estrutura da rede, morfologia e interface matriz-carga. Os ensaios de flexão em três pontos, resistência ao impacto, tenacidade à fratura, microdureza vickers e dinâmico mecânico (DMA), foram utilizados para determinar as propriedades dos compósitos epoxídicos. A capacidade abrasiva dos compósitos foi determinada a partir da norma ASTM G99-05 adaptada às condições de estudo. O módulo de elasticidade e de armazenamento dos sistemas D230 e 50% TEPA aumentaram com o conteúdo de MD. Por MEV pode-se notar diferenças na distribuição de fase matriz MD principalmente para compósitos TEPA e 70% TEPA onde ocorreu agregação, podendo ser responsável pelos comportamentos mecânicos e abrasivos. A menor taxa de desgaste do abrasivo foi encontrada para

os compósitos formulados com a D230 e na mistura contendo D230 e 50%TEPA onde a resistência do abrasivo foi maior e sua fragilidade menor. Este resultado pode ser correlacionado com os resultados dos ensaios de microdureza e propriedades mecânicas em geral caracterizando estas formulações, entre as estudadas, como compósitos abrasivos mais eficientes, destacando que a presença do comonômero na rede epoxídica favorece estas propriedades mecânicas e abrasivas nas formulações.

Abstract of dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Master Degree in Materials Engineering and Science.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF MATRIX COMPOSITE ABRASIVE EPOXY

Camila Rodrigues Amaral

February 18th, 2014

Advisor: Prof. Rubén J. Sánchez Rodríguez

Several industrial processes require stages of wear and surface finishing operations involving abrasion. The study of materials for use in abrasive tools in milling and polishing of ornamental activities has been increasing over the last decade. Epoxy matrix composites embedded with diamond particles have been investigated. The DGEBA diamond composite cured with a series of aliphatic amines (different functionality and molecular weight between crosslinking points) were studied. The DEGBA formulations with different aliphatic amines and diamond micro particles (MD) showed different mechanical and abrasive properties and a complex relationship between the structure of the network, the network/RM morphology and interface. The dynamic mechanical analysis (DMA), three point bending, impact resistance, fracture toughness and Vickers micro hardness were used to characterize the properties of epoxy composites. To evaluate the abrasion was built a system following the ASTM G99-05 standard adapted to the conditions of the study. The results indicate that the introduction of the co monomer D230 on epoxy networks favored the mechanical and abrasive properties. The elastic and storage modulus of the D230 and 50% TEPA systems increased with the MD content. By SEM can be noticed differences in the distribution of matrix MD phase composites mainly for TEPA and TEPA 70 %, where aggregation occurred and may be responsible for the mechanical and abrasive behavior. The lowest wear rate of the D230 and 50 % TEPA composites are resistant and less fragile, as evidenced on the results of hardness and mechanical properties imply more efficient abrasive composites.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

As propriedades dos compósitos com matriz polimérica são determinadas por quatro fatores que podem influenciar no desempenho do sistema, componentes (matriz e partículas), composição, estrutura da matriz e interações interfaciais partícula/partícula e partícula/matriz (Móczó e Pukánszky, 2008).

A utilização de diferentes materiais para o desenvolvimento de compósitos com melhores propriedades demanda e estimula o desenvolvimento de novas metodologias que estabeleçam a relação estrutura/propriedade, fator importante para aplicação adequada dos compósitos.

Compósitos poliméricos diamantados são utilizados em muitas aplicações industriais como perfuração, corte e polimento de rochas ornamentais onde as propriedades mecânicas (dureza, tenacidade à fratura e resistência química) e a estabilidade térmica são fundamentais para o desempenho do compósito (Basavarajapa et al., 2009).

O desempenho dos compósitos utilizados como abrasivos depende do tipo de carga, tamanho e volume de fração, microestrutura, morfologia e propriedades mecânicas das fases constituintes no compósito, assim como a interface entre as matrizes e o reforço.

A microestrutura e as propriedades mecânicas dos compósitos com matriz termofixa são particularmente relevantes para o uso específico de materiais compósitos como abrasivos, pois o mecanismo de desgaste depende das propriedades mecânicas das fases e pode ser alterado pela densidade das ligações cruzadas, tal como consequência do peso molecular entre as ligações cruzadas e a funcionalidade do co-monômero presente na estrutura da rede, alterando o comportamento mecânico dos polímeros termofixos (Amaral et al., 2013).

As partículas de diamante têm excelentes propriedades de reforço, tais como coeficiente de atrito reduzido, dureza e maior resistência ao desgaste em comparação com partículas de cerâmica utilizadas para esta aplicação (Pernice et al., 2007). Para aplicações abrasivas o tamanho de partícula e distribuição de tamanho deve apresentar uma variação estreita, sendo de grande importância. Dureza, tenacidade, resistência química e friabilidade também devem ser levadas em consideração.

Um dos desafios é encontrar uma matriz para formulação de compósitos abrasivos com alto poder abrasivo e baixa taxa de desgaste da matriz adequado às

condições de trabalho difíceis, tais como temperatura elevada e umidade. As resinas epóxi termofixas podem fornecer boas propriedades mecânicas combinadas com resistência à degradação térmica para serem utilizadas para esta aplicação.

A arquitetura molecular de uma rede de epóxi pode ser caracterizada pelo peso molecular entre os pontos de ligação cruzada (M_c), a densidade de reticulação e/ou a flexibilidade da cadeia entre os pontos de ligação cruzada. Estas propriedades podem depender da relação estequiométrica dos monômeros, condições do processo de cura ou estrutura do comonômero (Grillet et al., 1991).

Compósitos diamantados DGEBA resistentes à abrasão têm despertado o interesse para operações de desbaste e polimento. Em recentes publicações as propriedades mecânicas e abrasivas foram investigadas utilizando diferentes comonômeros (Amaral et al., 2013), por outros autores foram analisadas utilizando um co-monômero TETA (trietilenotetramina), ambos empregando como enchimento partículas micrométricas (MD) (Monteiro et al., 2000).

Mais recentemente compósitos epoxídicos DGEBA/TETA com nanopartículas de diamante (ND) (0,1-0,5%) têm sido o enfoque dos estudos. Mas estas pesquisas tem demonstrado a existência de um limite com baixa carga de partículas ND, devido à elevada tendência de aglomeração destas nanopartículas que afeta o desempenho mecânico (Zhai et al., 2011 e Ayatollahi et al., 2012).

No presente trabalho foi feito um estudo de compósitos DGEBA com micro partículas de diamante empregando diferentes aminas alifáticas e misturas destas aminas que introduziram mudanças na rede epoxídica a fim de melhorar o desempenho mecânico e abrasivo destes compósitos para desgaste de rochas ornamentais.

1.1 – Objetivos

O objetivo do estudo realizado foi desenvolver e caracterizar compósitos diamantados a base de DGEBA utilizando aminas alifáticas com diferentes funcionalidades e misturas destas aminas para modificar a densidade da rede da matriz epoxídica a fim de avaliar o impacto da estrutura da matriz nas propriedades de novas formulações abrasivas.

Os objetivos específicos deste trabalho:

- Utilizar diferentes composições de aminas TEPA e TETA como modificadores da D230.
- Caracterizar as propriedades mecânicas e estabelecer uma correlação com a estrutura da matriz e a interface da carga.
- Caracterizar as propriedades abrasivas comparando com abrasivos comerciais a capacidade de desgaste superficial.
- Desenvolvimento de abrasivo para desgaste e polimento de pedra ornamental.

1.2 – Justificativas

A universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF) localizada numa região em crescimento tem a responsabilidade de contribuir ao avanço tecnológico através do desenvolvimento de novos materiais.

A utilização em larga escala industrial de ferramentas diamantadas para operações abrasivas exige o desenvolvimento de compósitos mais eficientes em relação a sua capacidade abrasiva, sendo específicos para cada aplicação. Em particular a indústria do mármore no Brasil extrai e processa cerca de 5 milhões de toneladas de rochas ornamentais por ano as quais passam pela etapa de desbaste e polimento gerando uma intensa demanda de abrasivos. A empresa ABRASDI, com foco na produção de abrasivos, e colaboradora do presente trabalho que esta direcionada ao desenvolvimento de novos abrasivos virá a contribuir a seu avanço tecnológico com a introdução de um novo abrasivo desenvolvido regionalmente.

Os estudos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa e em particular os resultados de trabalhos anteriores utilizando diferentes aminas alifáticas (Amaral, 2009 e Amaral et al., 2013), são o sustento técnico para a continuidade do estudo das formulações a base de DGEBA procurando um melhor desempenho mecânico e abrasivo em relação aos produtos comerciais existentes no mercado e aprofundamento no conhecimento científico destes compósitos, estabelecendo relações entre a estrutura das matrizes e suas propriedades.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Considerações Gerais

As combinações e as faixas das propriedades dos materiais usados em engenharia estão sendo ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. Um material compósito é uma combinação macroscópica de dois ou mais materiais distintos, tendo uma reconhecível interface entre eles. Compósitos são utilizados para propriedades estruturais, para aplicações ambientais, elétricas e térmicas (Zweben, 1998).

O objetivo principal em se produzir compósito, é de combinar diferentes materiais para produzir um único, com propriedades superiores às dos componentes unitários. Estes foram criados para melhorar combinações de características mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientes e a altas temperaturas (Callister, 2002).

Materiais compósitos são genericamente constituídos por dois tipos de fases; uma é chamada matriz, que é contínua e envolve a outra fase, e a outra é chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são condicionadas pelas propriedades das fases constituintes. Em muitos casos a fase dispersa pode agir como um reforço para a matriz. Além da matriz e da fase dispersa, a interface entre elas também tem papel relevante no desempenho do compósito (Ashby, 2007)

A região interfacial, fase dispersa/matriz, é de fundamental importância na determinação das propriedades dos compósitos, pois é através da interface que os esforços atuantes na matriz são transmitidos ao reforço. A interface representa a região do espaço onde duas fases se interagem. Seu comportamento e propriedades são determinantes para uma série de fenômenos e processos. Em termos de engenharia, interações interfaciais entre polímeros e partículas contribuem para atuação mecânica dos compósitos (Silva, 2003).

O componente fásico de reforço aumenta a rigidez, a resistência mecânica e a resistência à fluência da matriz. Na Figura 1 (Yasmim e Daniel, 2004) é observado um maior módulo de armazenamento com a introdução de reforço na matriz, assim como uma mudança na T_g . As propriedades dos compósitos dependem não só de seus componentes, mas também da proporção entre eles, da interface e da morfologia do sistema (Castelanos 1987, Hayson et al., 1986). Muitos tipos de

reforços têm uma boa condutividade elétrica e térmica, um coeficiente de expansão térmica menor que a matriz e /ou boa resistência ao desgaste (Ashby e Jones, 2007).

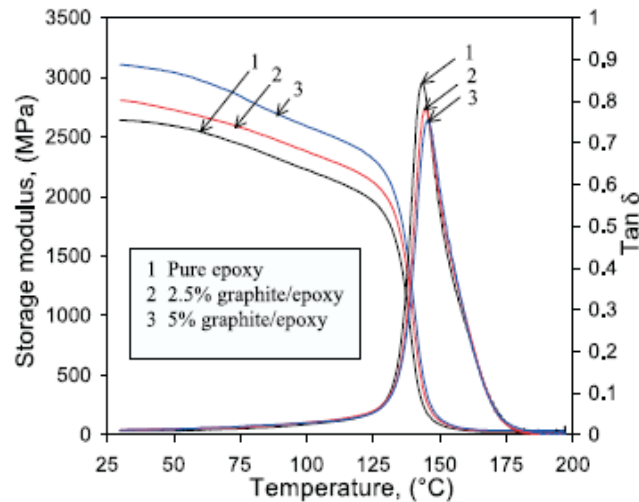


Figura 1- Propriedades dinâmico-mecânica da matriz epoxídica e dos compósitos (Yasmim e Daniel, 2004)

Geralmente para proporcionar um aumento útil nas propriedades, deve haver uma fração de volume significativa (aproximadamente 10% ou mais) do reforço. Na Figura 2 (Kornmann et al., 2001) é observado que o valor do módulo de elasticidade de dois diferentes tipos de compósitos não aumenta significativamente com quantidades inferiores a 5% de carga na matriz epoxídica.

As partículas de reforço tendem a restringir o movimento da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Essencialmente, a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração de carga. O grau de reforço ou melhoria no comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz/partícula. No caso dos compósitos que têm sua resistência aumentada por dispersão, as partículas são, em geral, muito menores, com diâmetros entre 0,01 e 0,1 μm (10 e 100 nm) (Saito e Cost, 1995).

O tamanho reduzido das partículas permite maior interação partícula-matriz que conduz ao fortalecimento do compósito, pois enquanto a matriz suporta a maior porção de uma carga aplicada, as pequenas partículas dispersas agem como uma barreira que impede o movimento das discordâncias, restringindo as discordâncias e

umentando a dureza e a resistência ao escoamento (Callister, 2002).

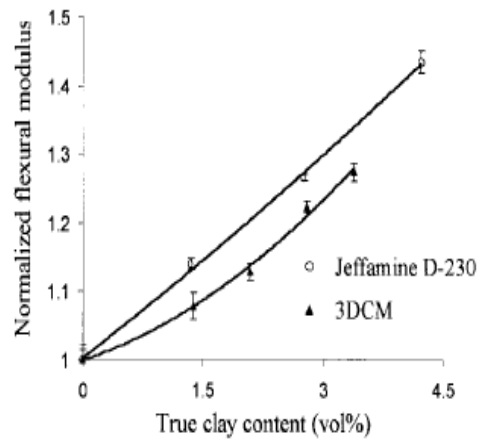


Figura 2-Módulo de flexão para os sistemas epoxídicos DGEBA/D230 e DGEBA/3DCM (Kornmann et al., 2001)

Se o principal objetivo do reforço é proporcionar níveis superiores de resistência e firmeza para o compósito, o objetivo da matriz é de vincular os reforços em virtude das características como adesivo e proteger os reforços contra o ambiente e movimentação. Como uma fase contínua, a matriz controla as propriedades, a força e elevação de temperatura do compósito (Saito e Cost, 1995).

No entanto, a matriz permite a resistência dos reforços a ser utilizado para o seu pleno potencial, fornecendo transferência de carga efetiva de forças externas para o reforço. Além disso, a matriz oferece uma resposta inelástica de forma que as concentrações de tensões são reduzidas dramaticamente no interior e redistribuídos a partir de reforços quebrados (Ray, 2001).

Compósitos de matriz polimérica são cada vez mais utilizados devido a sua elevada resistência, resistência específica e resistência ao desgaste (Basavarajapa et al., 2009). No setor da construção civil, os compósitos poliméricos têm sido utilizados para reparos e adequações de pontes e edificações danificadas. O setor automobilístico vem empregando cada vez mais compósitos poliméricos em componentes de estofamentos, painéis, pisos e até proteções externas. Compósitos com matriz polimérica vêm sendo investigados também como possíveis materiais abrasivos para polimento de pedras ornamentais como mármore e granito (Amaral, 2009).

Os materiais compósitos com matriz polimérica, além de poderem aliar uma

boa resistência mecânica com boa ductilidade da matriz, oferecem a possibilidade de se obter materiais com combinações de propriedades desejadas (Monteiro et al., 1998). Um fator importante observado por Hyer, (1998) é que a limitação de um compósito pode ser uma função das propriedades da matriz. Como exemplo, a estabilidade térmica e a temperatura máxima de serviço do compósito são amplamente determinadas pela matriz polimérica que o constitui. Na tabela 1 são apresentadas algumas aplicações de matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas destacando algumas faixas típicas de valores das propriedades dos dois tipos de polímeros.

Tabela 1- Aplicações e propriedades dos materiais poliméricos

<i>Termorrígidos</i>			
Aplicações	Propriedades		
Rotores, hélices, revestimento protetores, Painéis, pedal de freio, lixas, drios abrasivos	E (GPa)	Resistência à tração	Temperatura serviço (°C)
	1,3-6,0	0,02-0,18	50-450
<i>Termoplásticos</i>			
Aplicações	Propriedades		
Recipientes, para choques de carro, tintas, Separadores de bateria	E (GPa)	Resistência à tração	Temperatura serviço (°C)
	1,0-4,8	0,04-0,19	25-230

É possível, desenvolver novos materiais de engenharia, a base de compósitos poliméricos, através da mistura de duas ou mais substâncias ou ainda pela modificação de um solvente ou plastificante existente no polímero. A qualidade do produto final processado é dependente, em parte, da forma como o compósito é misturado. Os compósitos, em geral, são considerados como materiais multifásicos que exibem uma proporção elevada da propriedade de seus constituintes (Callister, 2002).

O uso de inúmeras opções de materiais para o desenvolvimento de compósitos com propriedades mais elaboradas impulsiona a formação de tecnologias e metodologias que relacionam a estrutura com as propriedades resultantes, influenciando na aplicabilidade dos compósitos. Os polímeros epoxídicos são as matrizes poliméricas mais utilizadas em compósitos que exigem

alta resistência mecânica, além de ser um dos mais importantes tipos de materiais termorrígidos usados como adesivos e/ou compósitos estruturais para aplicações industriais (Garcia et al., 2009).

2.1.1- Compósitos de matriz epoxídica

A pesquisa para obtenção de novos materiais poliméricos tem apresentado um contínuo desenvolvimento. As resinas poliméricas do tipo epóxi constituem um bom exemplo deste desenvolvimento. Estas resinas são uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos amplamente utilizados em diferentes aplicações (Roşu et al., 2002).

As propriedades e o comportamento de materiais compósitos de resinas epoxídicas são resultantes da formação de ligações cruzadas durante a cura, transformando a resina epoxídica em um sistema tridimensional. As resinas epoxídicas são convertidas em materiais termorrígidos através de reações químicas pela adição de compostos chamados agentes de cura ou endurecedores. Tais reações químicas provocam uma mudança no estado físico do material, partindo de um líquido viscoso para um gel elástico que se transforma finalmente em um material sólido vitrificado.

Os polímeros epoxídicos apresentam dureza, resistência química, baixa contração, assim como excelente adesão, como resultado da natureza polifuncional dos monômeros que formam a rede tridimensional.

Quando os sistemas epoxídicos são direcionados para aplicações especiais que exigem alta resistência, é comum a avaliação dos parâmetros da formulação para atingir propriedades otimizadas. Os principais parâmetros incluem um programa adequado de cura, a seleção do agente de cura e a utilização da proporção de resina/agente de cura (Garcia et al., 2005).

Existem várias famílias de agentes de cura, as mais conhecidas e estudadas são as do tipo amina. Dependendo da estrutura química destes agentes, é possível variar as propriedades mecânicas, de extrema flexibilidade a alta resistência e dureza (Nohales et al., 2006).

Combinações podem ser formadas entre a estrutura epóxi contendo um, dois, três, ou mais locais reativos e a amina com múltiplos grupos nitrogênio-hidrogênio. A distância entre os grupos reativos pode variar. Locais amplamente espaçados

rendem produtos macios e muito flexíveis enquanto frequentes separações curtas rendem produtos duros e frágeis (Lee e Neville, 1967).

As resinas epoxídicas podem ser formuladas em um infinito número, de modo que manipule características tais como estabilidade do sistema, cinética da cura, forma física, desempenho mecânico, resistência química e alta adesão concedida pela cura. Em particular as resina epóxi do tipo DGEBA (diglicidil éter de bisfenol A) são muito utilizadas na formulação de compósitos devido às suas características como resistência química e térmica, além de apresentar boa adesividade (Pires et al., 2005).

As propriedades do compósito dependem de vários fatores, tais como: superfície de contato reforço/matriz, orientação do reforço e de sua distribuição, além das compatibilidades físico-químicas entre as fases. A interface é a responsável pela transferência de esforços dos compósitos e a resina epoxídica, devido sua excelente adesão ao reforço, favorece a região interfacial.

2.2- Compósitos particulados com poder abrasivo

Os materiais compósitos são usados em muitas aplicações onde a alta resistência ao desgaste é exigida, e estes incluem helicóptero, pás, pincéis elétricos dentre outros. Resistência ao desgaste pode geralmente ser reforçada através de uma introdução de uma fase secundária na matriz do material. Deste modo as propriedades ao desgaste podem ser variadas substancialmente através de mudanças na microestrutura, morfologia, propriedades mecânicas, volume de fração da fase reforço, bem como a natureza da interface entre a matriz e o reforço (Lee et al., 2002).

O comportamento de desgaste de compósitos abrasivos de matriz metálica reforçado com Carbetto de silício foi investigado por Sahin e Ozdin (2008). Os autores utilizaram para avaliar o desgaste do material um aparelho de pino sobre disco. A lixa fixada no disco serviu como meio abrasivo e as amostras foram colocadas contra este disco. A taxa de desgaste aumentou com o aumento da carga aplicada e o tamanho das partículas e a interação carga/matriz foi eficaz para os resultados encontrados.

Prasad e seus colaboradores (1997) apresentaram entre os parâmetros utilizados para o desgaste de um compósito a base de zinco e SiC que o tamanho

de abrasivos desempenhou um papel importante na resistência de desgaste destas espécies. Deuis e seus colaboradores (1996) mostraram que um dos fatores que controla o desgaste dos compósitos é o tamanho do grão abrasivo e um fator que afeta a resistência é a tenacidade à fratura dos reforços.

Basavarajapa e seus colaboradores (2009) investigaram as propriedades de desgaste dos compósitos de matriz metálica (alumínio) e partículas de grafite e comprovaram que houve um aumento na resistência do desgaste do material.

Polímeros e suas composições estão sendo cada vez mais utilizadas para diversas aplicações industriais onde são exigidos o desgaste tais como rolo, rodas, cames e embreagens. Compósitos com matriz termofixa podem ser projetados para aplicações específicas. Alguns dos polímeros usados incluem poliéter, poliéster e epóxi. Entre os polímeros, as resinas epóxi possuem excelentes propriedades mecânicas e químicas (Suresha et al., 2009).

Partículas de reforço em matriz polimérica demandam materiais avançados e melhora o desempenho e facilidade no processamento. Muitas investigações têm mostrado que a incorporação de cargas melhorou a resistência ao desgaste e reduziu o coeficiente de atrito. Quantidade de carga adicionada, interação matriz/partícula e o tipo da matriz utilizada são fatores importantes para o desempenho de desgaste abrasivo.

Pesquisadores relataram que o comportamento de desgaste dos polímeros foi aprimorado com a incorporação de sólidos. Segundo Basavarajapa e seus colaboradores (2009) a adição de grafite em compósitos de matriz epóxi apresentaram uma perda de peso menor ao ser conduzido a um ensaio de desgaste e conseqüentemente uma boa resistência ao desgaste.

Na última década, vem crescendo consideravelmente o estudo de materiais objetivando o uso como ferramentas abrasivas nas atividades de beneficiamento de rochas ornamentais, tais como desgaste e polimento (Aigueira e Filgueira, 2006). Ferramentas de corte, perfuração e polimento apresentam como característica comum, o fato de empregarem materiais compósitos para atender sua principal função relacionada com o desgaste abrasivo e que possua matriz com elevada resistência para suportar as cargas mecânicas impostas ao material (Menezes et al., 2007).

Segundo De Oliveira e seus colaboradores (2008) estas ferramentas são feitas normalmente de partículas abrasivas imersas em matrizes cerâmicas

(argamassa de cimento), ou em matriz polimérica (poliéster ou epóxi). As partículas abrasivas são responsáveis pela ação de polimento e normalmente são de pó de diamante sintéticos. As matrizes, tanto cerâmica quanto polimérica, atuam como ligante, retendo as partículas abrasivas na ferramenta de polimento.

Em particular, a matriz de resina epóxi oferece vantagens características de um polímero termorrígido associado à rigidez mecânica e à relativa estabilidade térmica. Por estas razões, compósitos com matriz epóxi incorporados com partículas de diamante foram investigados tendo sido concluído que podem ser efetivos materiais abrasivos para polimento (Monteiro et al., 2005).

A microestrutura e as propriedades mecânicas dos compósitos com matriz termofixa são particularmente relevantes para o uso específico de materiais compósitos como abrasivos, porque o mecanismo de desgaste depende das propriedades mecânicas das fases.

2.2.1- Compósitos particulados com matriz epoxídica DGEBA

Existem várias aplicações que utilizam resina epóxi, como visto anteriormente. É possível destacar o uso como matriz polimérica para a preparação de compósitos devida às suas propriedades mecânicas, térmicas e adesivas. Estas resinas curadas com aminas apresentam um material reticulado (Riegel et al., 1999), resistente (Nogaro et al., 1996) e tenaz (Nogaro et al., 1995), permitindo a formulação de compósitos com propriedades diferenciadas.

Os sistemas epoxídicos são geralmente modificados pela inclusão de cargas de partículas. Estas cargas são adicionadas as resinas epóxi para melhorar a tenacidade à fratura, propriedades elétricas, aumentar a rigidez da resina e a resistência ao desgaste e reduzir o coeficiente de expansão térmica. Muitas variáveis como, por exemplo, a densidade de ligações cruzadas da resina, tipo de partícula, tamanho, distribuição granulométrica e porcentagem de carga podem afetar as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas dos compósitos (McGrath et al., 2008).

As propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos/partículas dependem destas variáveis. Aderência partícula/matriz e carga da partícula podem afetar também as propriedades mecânicas dos compósitos.

d'Almeida e seus colaboradores (1998) investigaram as propriedades

mecânicas de um compósito constituído de microesferas de vidro em função do processamento da matriz. Foi utilizado microesferas de vidro com tamanhos entre 53 e 74 μm e fração de volume 0,20. A razão resina/endurecedor (Epóxi/TETA) foi utilizada como parâmetro do processamento dos compósitos. Foi usada a razão estequiométrica (13 phr) e não estequiométrica (7 e 21 phr). Os resultados experimentais mostraram que as propriedades mecânicas foram significativamente alterados com a introdução das micro esferas e que a mudança na formulação da matriz teve um efeito melhor na interação matriz/partícula (d'Almeida et al., 1998).

As propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos de epóxi com diferentes quantidades de pó de quartzo foram investigadas por Goyanes e seus colaboradores (2000). Estes avaliaram as propriedades dinâmico-mecânica de compósitos de matriz DGEBA/MTHPH com diferentes quantidades de pó de quartzo com tamanhos 106 a 125 μm . Os compósitos foram curados a 120^oC durante 14 horas. A temperatura de transição vítrea teve um incremento com o conteúdo de partícula. O módulo de armazenamento também aumentou com a porcentagem de pó de quartzo, mas efeitos melhores foram vistos com temperaturas superiores a Tg (Goyanes et al., 2000).

No trabalho de Wang e seus colaboradores (2002) as propriedades mecânicas de compósitos com sílica foram testados. A matriz epóxi foi utilizada juntamente com diferentes porcentagens de fração de volume de sílica com tamanho de partículas de 4 μm . Os compósitos foram curados a uma temperatura de 250^oC. Os testes mostraram que em temperaturas elevadas às propriedades do material como limite de escoamento e tensão de escoamento variaram com a fração de volume das partículas.

Segundo Wetzel e seus colaboradores (2003) partículas cerâmicas são conhecidas para melhorar as propriedades mecânicas e tribológicas dos polímeros. Introduzidas em uma matriz epoxídica, a morfologia, tamanho, e dispersão homogênea destas partículas influenciaram bastante no desempenho do compósito. Em seu trabalho Wetzel fez um estudo de diferentes tamanhos de partículas, em micro (silicato de cálcio 4-15 μm) e nanoescala (alumina 13 nm) introduzidas em matriz epóxi (DGEBA/poliamina cicloalifática) para fins de reforço. A adição de nanopartículas de alumina melhorou a rigidez dos compósitos e a introdução de silicato de cálcio aumentou consideravelmente a resistência mecânica (Wetzel et al., 2003).

Kwon e seus colaboradores (2008) discutiram o efeito de dois tamanhos de partículas de sílica sobre as propriedades termo-viscoelásticas de compósitos de epóxi. Com tamanhos esféricos de sílica 0,24 e 1,56 μm foram preparados os compósitos epoxídicos (DGEBA/MTHPA) com fração de volume fixo de partículas de 0,30. Os compósitos foram curados 3 horas a 353 K, com pós cura de 15 horas a 413 K. Os resultados revelaram que as propriedades térmicas e viscoelásticas dos dois tamanhos de partículas são dependentes da temperatura e da composição das partículas que são regidas pela fração de volume e que estão relacionadas com a distribuição (Kwon et al., 2006).

Kwon e seus colaboradores (2008) estudaram a correlação entre a composição dos compósitos com as propriedades mecânicas utilizando partículas de dois tamanhos diferentes. As partículas de sílica com tamanho de 0,24 e 1,56 μm foram misturadas em matriz epoxídica DGEBA em proporções de resina e acelerador 100: 80: 0,5 e fração de volume de partícula constante 0,30. O processo de cura utilizado para os compósitos foi 80°C por 3h e pós cura 140°C por 15h. O módulo de flexão apresentou uma pequena dependência em relação aos dois diferentes tamanhos de partículas e um efeito significativo foi encontrado na resistência à flexão e tenacidade à fratura (Kwon et al.,2008).

As propriedades mecânicas dos compósitos epoxídicos foram avaliadas por Turaif-Al (2010). O autor avaliou as propriedades dos compósitos epoxídicos com dois tamanhos de nanopartículas de TiO_2 (17 e 50 nm) em frações diferentes de peso (1,3,5 e 10%) comparando com partículas de tamanho 220 nm. Os compósitos foram caracterizados por ensaios de tração e flexão. Os resultados indicaram um aumento nas propriedades mecânicas devido à adição de TiO_2 . A quantidade de partículas afetou a matriz e conseqüentemente a qualidade da interface no compósito. Concluíram que o tamanho da partícula utilizada no trabalho teve uma relação direta com as propriedades (Turaif-Al, 2010).

2.3- Compósitos DGEBA reforçados com partículas de diamante

A engenharia de materiais tem dedicado especial atenção à formulação e caracterização de compósitos para uso com alta resistência ao desgaste. A resistência da matriz é um requisito fundamental para materiais utilizados em condições severas de atrito, como aquelas existentes nas operações de desbaste e

polimento.

A resistência ao desgaste, também conhecida como resistência ao poder de abrasão, geralmente pode ser modulada através de diferentes variáveis, como a natureza dos componentes e a metodologia de preparação e cura, que refletem nas características de dureza e estabilidade da matriz e que proporcionam uma relação adequada de dureza/integridade à matriz (Menezes et al., 2006).

Os compósitos abrasivos são ferramentas empregadas para o beneficiamento de chapas de rochas ornamentais que envolvem desgaste, polimento e lustre. As ferramentas diamantadas, empregadas em escala industrial para operações abrasivas, são, hoje, fabricadas em compósitos com matriz mais tenaz, mais dúctil e mais barata.

Compósitos poliméricos epoxídicos diamantados vêm sendo investigados como possíveis materiais abrasivos para polimento de pedras ornamentais como mármore e granito (Menezes et al., 2007 e Amaral, 2009). Em particular as resinas epóxi do tipo DGEBA são muito utilizadas na formulação devido às suas características como resistência química e térmica, além de apresentar boa adesividade.

Zhai e Aytollahi estudaram compósitos epoxídicos DGEBA/TETA com nano partículas de diamante (ND) (0,1-0,5%) e reportaram um módulo elástico máximo de 3,2 GPa para 0,3% e 3,5 GPa para 0,1%. Para estes compósitos, com um aumento da porcentagem de carga ND houve uma diminuição da taxa de desgaste. Mas os autores demonstraram a existência de um limite com baixa carga de partículas ND para estes compósitos, devido à elevada tendência de aglomeração destas nanopartículas que afeta o desempenho mecânico.

Monteiro e seus colaboradores estudaram a matriz epoxídica (DGEBA/TETA) com (0-30%) de micro partículas de diamantes, a fim de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos. Mas a resistência à tração diminuiu com quantidades de carga, como consequência da baixa interface matriz/partícula. Não foi relatada neste estudo a relação dos compósitos diamantados DGEBA com o impacto da microestrutura e morfologia nas propriedades mecânicas e abrasivas.

Amaral (2009) em seu trabalho apresentou um estudo da resina epoxídica DGEBA, analisando o impacto da estrutura das aminas alifáticas (TEPA e D230) nas propriedades mecânicas e abrasivas, com vista na sua utilização em compósitos diamantados para polimento de pedras ornamentais, como mármore e granito.

Diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) curada com aminas alifáticas apresentaram comportamento mecânico diferenciado (Tabela 2).

O comportamento diferenciado deve-se à microestrutura das matrizes e à distribuição das micro partículas de diamante na fase epóxi. A rigidez dos compósitos pode ser melhorada pela adição das micro partículas de diamante que tem uma rigidez muito maior do que as matrizes epoxídicas. No entanto a força depende fortemente da transferência de tensão entre as partículas e a matriz. Uma boa interação matriz/partícula, a tensão aplicada pode ser efetivamente transferida para as partículas da matriz e isso melhorar a força.

Tabela 2- Módulo de elasticidade dos Compósitos Epoxídicos (Amaral, 2009)

Compósitos Epoxídicos	E (GPa)
DGEBA/D230	2,6
DGEBA/D230/20%D	4,7
DGEBA/D230/40%D	5,3
DGEBA/TEPA	2,4
DGEBA/TEPA/20%D	2,9
DGEBA/TEPA/40%	3,2

Amaral (2009) investigou também as propriedades abrasivas dos compósitos epoxídicos. As curvas de resistência ao desgaste das matrizes DGEBA/TEPA, DGEBA/TETA, DGEBA/D230 e seus compósitos com micro partículas de diamante 0-40% em peso (Figura 3) indica que a incorporação de partículas de diamante aumenta a resistência ao desgaste para os três sistemas estudados. Valores marcadamente superiores para o sistema DGEBA/TEPA.

Pode-se observar para o sistema D230 que a resistência ao desgaste é praticamente constante para os compósitos, pois a superfície de abrasão praticamente tem a mesma densidade de diamantes.

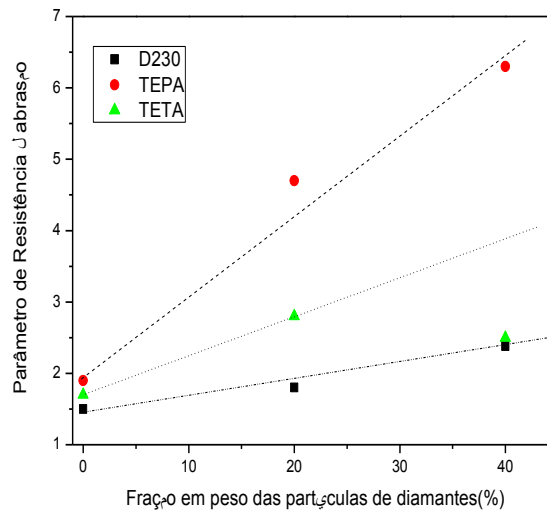


Figura 3- Parâmetros de resistência à abrasão versus a fração em peso de partículas de diamante para as formulações DGEBA/TEPA (●), DGEBA/TETA (▲), DGEBA/D230 (■).

Estudar a relação estrutura/propriedade da matriz epoxídica é de suma importância para entender melhor a relação que se tem com as propriedades mecânicas e abrasivas dos materiais compósitos, inclusive analisar a adesividade deste sistema com uma melhor interface matriz/partícula. A matriz DGEBA como citado anteriormente é um bom indicativo de materiais compósitos abrasivos.

2.4- Estrutura da rede, tamanho de partículas e Interface

As propriedades dos compósitos com matriz polimérica são determinadas por quatro fatores que podem influenciar no seu desempenho: propriedades dos componentes (matriz e partículas), composição, estrutura e interações interfaciais partícula/partícula e partícula/matriz.

As características da matriz influenciam fortemente o efeito da carga sobre as propriedades mecânicas. A distribuição homogênea das partículas na matriz polimérica é de suma importância (Móczo e Pukán, 2008).

Estas propriedades são determinadas também pelas características de suas partículas. O tamanho pode ter influência acentuada nas propriedades dos compósitos. Segundo Móczo e Pukán (2008) o módulo de elasticidade aumenta com

a diminuição destas partículas.

Mas segundo McGrath e seus colaboradores (2008), ao analisarem a tenacidade à fratura de dois compósitos DGEBA/D230 e DGEBA/D400 em função do tamanho das partículas e porcentagem de cargas (Figura 4), asseguraram que para ambos os sistemas a tenacidade à fratura dos compósitos aumenta com o aumento da quantidade de cargas e nenhuma tendência em relação ao tamanho da partícula foi observada para os dois sistemas.

No entanto, só a granulometria não é suficiente para caracterizar uma carga. O conhecimento da distribuição do tamanho de partículas é importante. Partículas maiores podem causar falhas. A concentração de tensões aumenta com o tamanho da partícula e adesão a matriz/partícula depende do seu tamanho.

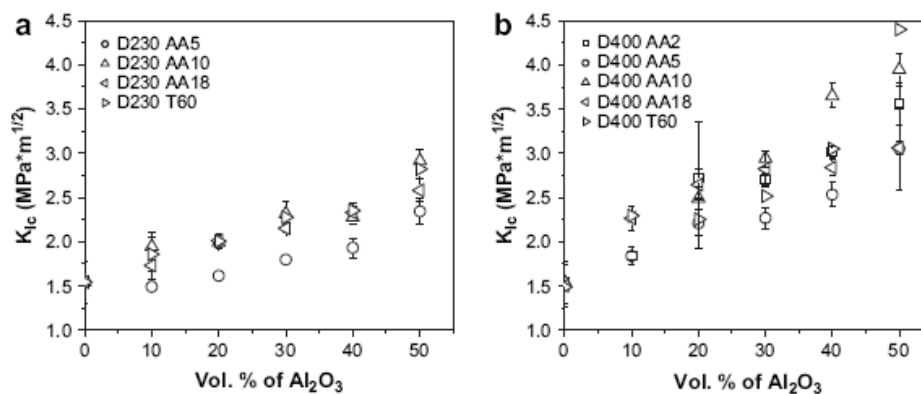


Figura 4- Tenacidade à fratura em função da porcentagem de carga e do tipo de carga para os compósitos a) DGEBA/D230 e b) DGEBA/D400 (McGrath et al., 2008)

A área superficial da carga está relacionada com a distribuição de tamanho de partícula e, tem um impacto direto sobre as propriedades dos compósitos. A adsorção destes aditivos é proporcional à área da interface matriz/partícula. A adsorção pode alterar a estabilidade da matriz, enquanto a interação matriz/partícula influencia significativamente nas propriedades mecânicas como, por exemplo, resistência à tração e resistência ao impacto (Pukánszky e Maurer, 1995).

A matriz/partícula e a interação partícula/partícula são determinadas pela energia de superfície das cargas e podem influenciar nas propriedades. Ambas as interações podem ser modificadas por tratamento de superfície. Aquelas que não

são tratadas têm uma dispersão de partículas melhor, mas a interação matriz/partícula diminui, enquanto resultados de resistência são melhorados com acoplamento químico ou físico.

A agregação das partículas no preenchimento dos compósitos é um fenômeno conhecido na literatura. A experiência tem mostrado que a probabilidade de agregação aumenta com o tamanho da partícula. A viscosidade da matriz pode ter também importância durante a homogeneização dos compósitos.

A presença de agregados é quase sempre prejudicial para as propriedades mecânicas dos compósitos, como é apresentado na Figura 5 (Móczo e Pukánszky, 2008).

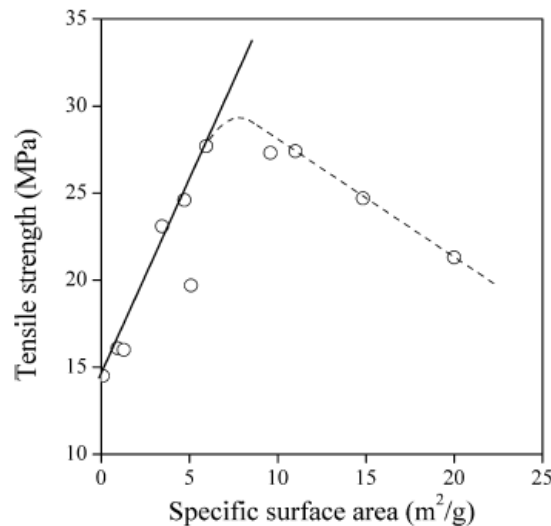


Figura 5- Resistência à tração do compósito PP/CaCO₃ plotado em função da área superficial da carga. Efeito de agregação (Móczo e Pukánszky, 2008).

A força do compósito inicialmente aumenta com o aumento da área específica da carga. A resistência dos compósitos contendo partículas agregadas diminui drasticamente com o aumento do número de agregados. Estes podem atuar como sítios de iniciação à fratura. O fenômeno é demonstrado na Figura 6 (Móczo e Pukánszky, 2008) onde apresenta o início de propagação de uma trinca através da presença de agregados do compósito PP/CaCO₃.

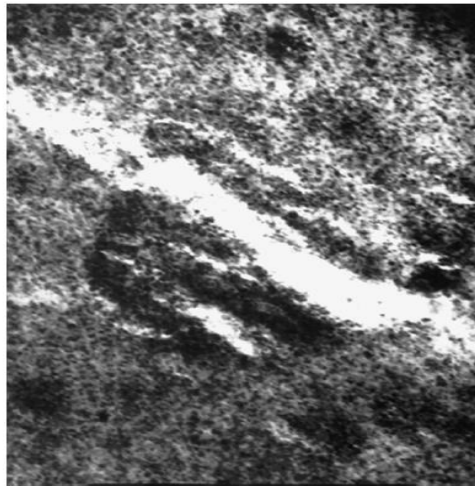


Figura 6- Iniciação e propagação de uma trinca através de agregados de partículas do compósito PP/CaCO₃ (Móczy e Pukánszky, 2008).

Amaral (2009) apresentou um estudo em relação a compósitos com presença de aglomerados de partículas. Analisaram as propriedades mecânicas de dois diferentes tipos de compósitos epoxídicos, DGEBA/TEPA e DGEBA/D230. Observou-se que o compósito DGEBA/D230 apresentou um comportamento diferenciado em relação ao compósito DGEBA/TEPA. Para as diferentes porcentagens de diamante D230 houve uma pequena mudança associada a um impacto igual na estrutura devido à camada superficial e aglomeração das partículas (Figura 7). Este comportamento mecânico está relacionado com as diferenças de distribuição da carga observada por MEV por este autor.

Outro fator relevante demonstrado por Amaral (2009) é o maior valor apresentado no módulo de armazenamento para os compósitos D230 em relação à TEPA. Este fato poderia estar associado à interação interfacial e aderência da matriz nas partículas, já que para a amina D230 sua característica é amina flexível e supostamente mais aderente.

As interações interfaciais desempenham um papel decisivo na determinação das propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos. Um dos fatores que pode influenciar a interação é a força da ligação adesiva. A aproximação matriz/partícula é baseada na teoria de molhamento de contato. O trabalho de aderência pode ser usado para caracterização da matriz (Miller et al., 1988).

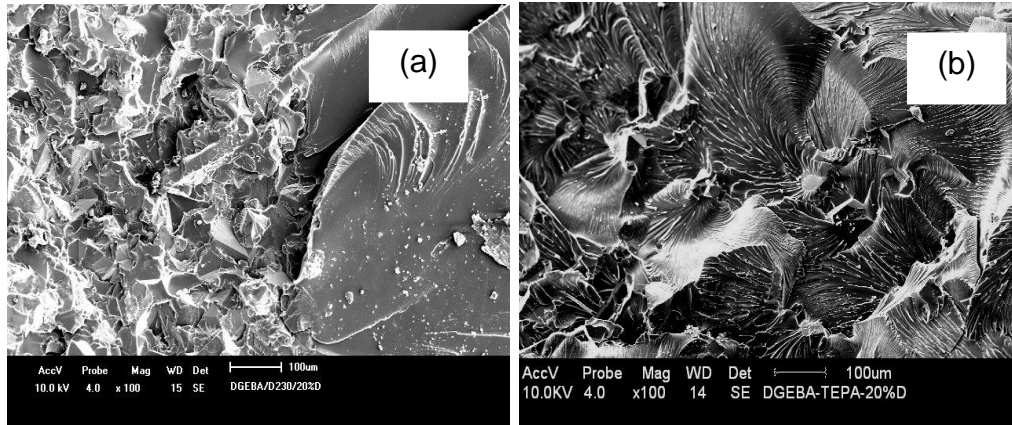


Figura 7- MEV da região da fratura dos compósitos (a) DGEBA/D230/20% D e (b) DGEBA/TEPA/20% D (Amaral, 2009).

A aderência descreve adequadamente a força de interação. Esta é criada principalmente por forças secundárias e a espessura da interface depende da força de interação e da área de contato entre carga e polímero. A área da interface está relacionada com a superfície específica da carga que é inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

O desempenho máximo de um compósito pode ser alcançado se o molhamento do reforço pelo polímero é perfeito. Quanto mais forte for a interface matriz/partícula, melhor as propriedades mecânicas dos compósitos (Debnath et al., 2004).

Após a matriz atingir o seu ponto gel, é desenvolvido uma força em torno da partícula. A magnitude desta força é determinada pela composição da matriz, grau de cura e cinética de polimerização (Debnath et al., 2004).

2.5- Relação estrutura/propriedade DGEBA/aminas alifáticas

Os materiais epoxídicos são muito utilizados em diferentes aplicações industriais tais como adesivos e materiais compósitos. Para obter alto desempenho destes materiais, especialmente quando se deseja adquirir boas propriedades mecânicas, é importante tanto o controle do procedimento de síntese quanto o do processamento. Assim, é possível entender a relação estrutura-propriedade destes materiais (Garcia et al., 2010).

As propriedades dos sistemas epoxídicos podem ser transformadas através

de uma variedade de opções de monômeros incluindo aromático, que são rígidos e são materiais estruturais com um alto valor de T_g , e monômeros alifáticos. O peso molecular e a distribuição do peso molecular, bem como a funcionalidade química dos monômeros podem ser variados para fornecer maior controle sobre as propriedades. Este processo químico faz com que o sistema epoxídico seja utilizado em uma variedade de aplicações, incluindo ferramentas e materiais compósitos (McGrath et al., 2008).

Segundo Perez e Gerard (1996) a arquitetura molecular dos sistemas epoxídicos podem ser modificados por mudanças na densidade de entrecruzamento e/ou a flexibilidade da cadeia entre os pontos de entrecruzamento. A densidade de entrecruzamento pode ser modificada mudando a relação entre a estequiometria dos monômeros ou por mudanças no processo de cura (Gupta et al., 1985)

Outra característica importante da arquitetura de rede é a relacionada à flexibilidade como resultado de mudanças entre os pontos de entrecruzamento. Isto pode ser alcançado utilizando diferentes monômeros epoxídicos do tipo alifáticos. Entretanto, também podem ser realizadas mudanças pela utilização de diferentes co-monômeros (Jordan et al., 1992).

As resinas epoxídicas podem ser caracterizadas também pela sua viscosidade. Como é um parâmetro fundamental, a temperatura define as condições do processamento. A extensão da reação depende da reatividade da amina, temperatura de reação, e da razão entre os equivalentes molares do grupo epoxídico e da amina (Gonzalez, 2006).

É possível melhorar as propriedades do polímero para aplicações específicas, escolhendo entre as grandes variedades de agente de cura e resinas epóxi disponíveis. A funcionalidade dos reagentes controla o desenvolvimento e a densidade de ligações cruzadas da rede. Desta forma é possível a construção de redes controladas modificando, por exemplo, apenas o peso molecular entre as ligações cruzadas. Uma maneira de conseguir esta modificação é reagir uma resina bifuncional como uma mistura de aminas de diferentes funcionalidades (Blanco et al., 2005).

Yang e seus colaboradores (2007) avaliaram as propriedades mecânicas do sistema DGEBA/DETD modificado com diferentes porcentagens da Jefamina D230 e D400. As curvas de tensão e deformação do sistema epoxídico modificado e não modificado estão apresentados na Figura 8 (Yang et al., 2007).

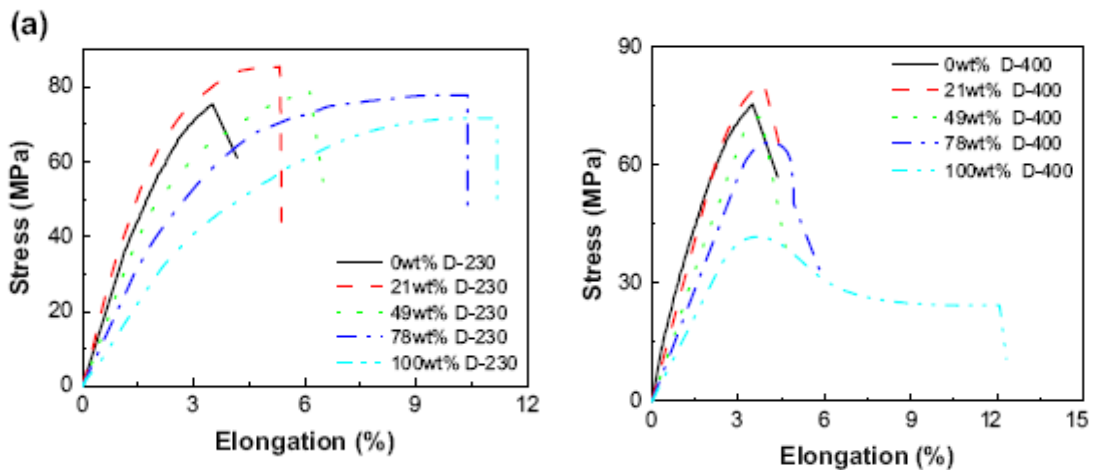


Figura 8- Curvas tensão-deformação dos sistemas epoxídicos modificados e não modificados com diferentes porcentagens a) DGEBA/D230 e b) DGEBA/D400 (Yang et al., 2007)

A deformação aumenta com o aumento de D230 e D400. A adição de aminas flexíveis leva ao aumento da resistência à tração. A tensão interna ocasionada por sistemas epoxídicos rígidos pode afetar o desempenho do sistema, criando microfissuras e reduzindo a força de adesão. A introdução de aminas flexíveis pode reduzir drasticamente esta tensão interna.

A estrutura dos agentes de cura causa efeito nas propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos. Garcia e seus colaboradores (2007) justificam uma melhora nas propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos com a funcionalidade dos agentes de cura. Yong-gu e seus colaboradores (1990) concluíram um aumento no módulo elástico a partir de modificações estruturais das redes epoxídicas.

Amaral (2009) destaca as propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos (TEPA, TETA e D230), Figuras 9,10 e 11, com o impacto das diferenças estruturais introduzidas na rede pela estrutura e funcionalidade das aminas utilizadas como agentes de entrecruzamento.

O agente de cura TEPA (Figura 9) apresenta alta funcionalidade (7). Esta estrutura da molécula do agente de cura, baseada numa cadeia linear com grupos funcionais ativos espaçados a uma distância curta na cadeia principal confere alta funcionalidade (Amaral, 2009).

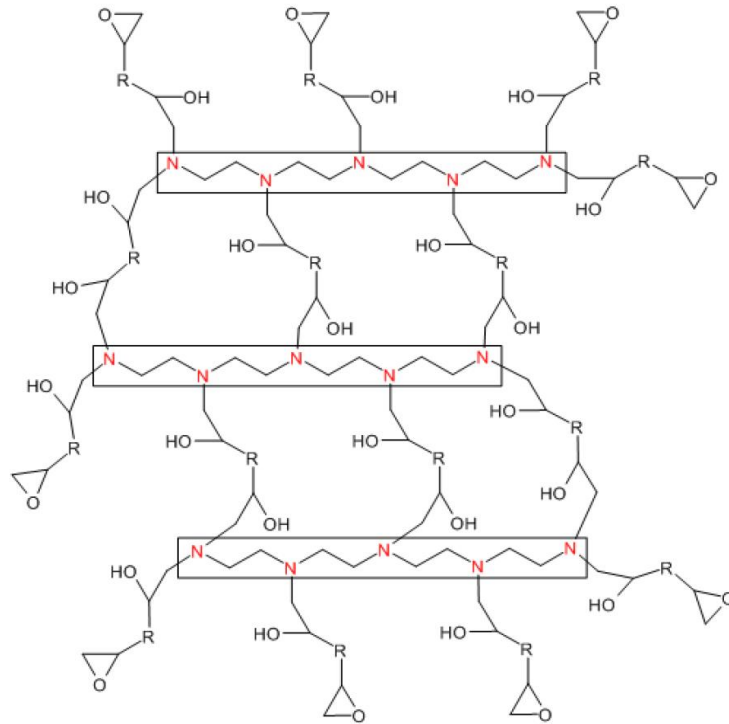


Figura 9- Rede entrecruzada da DGEBA com amina TEPA (Amaral, 2009).

A amina TETA (Figura 10) apresenta também em sua estrutura química uma distância curta dos pontos ativos, apresentando uma funcionalidade um pouco menor (6).

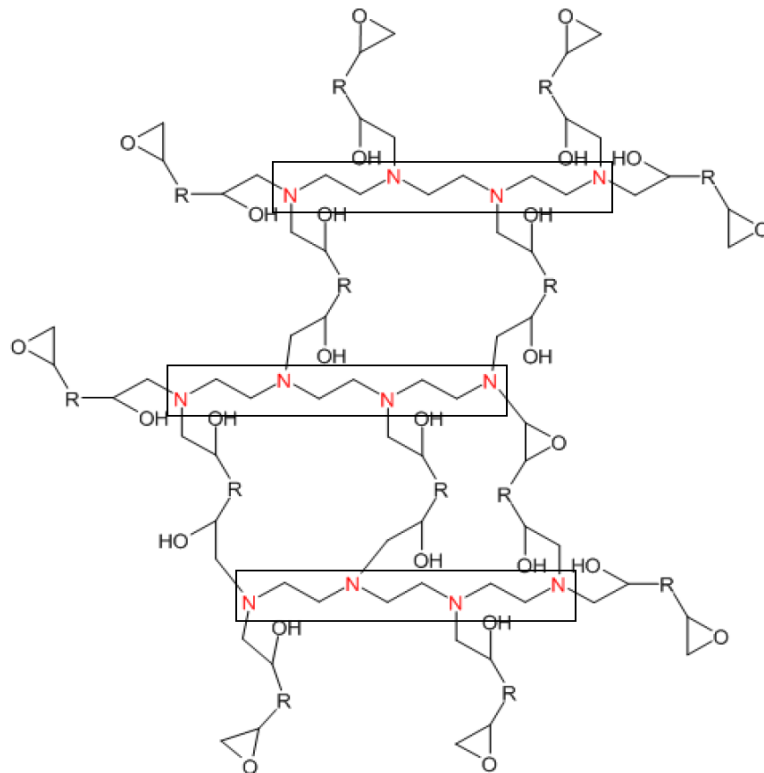


Figura 10- Rede entrecruzada da DGEBA com amina TETA (Amaral, 2009).

O agente de cura D230 de menor funcionalidade (4) (Figura 11) quando comparada aos dois endurecedores anteriores, garantem uma estrutura de rede que apresenta maior separação entre os pontos de entrecruzamento, e menor densidade de ligações cruzadas, o que origina relativa flexibilidade e mobilidade a nível segmentar na rede tridimensional, e pode explicar uma maior resistência mecânica (Tabela 3).

Tabela 3- Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos (Amaral, 2009).

Sistemas epoxídicos	E (GPa)
DGEBA/TEPA	2,4
DGEBA/TETA	2,2
DGEBA/D230	2,6

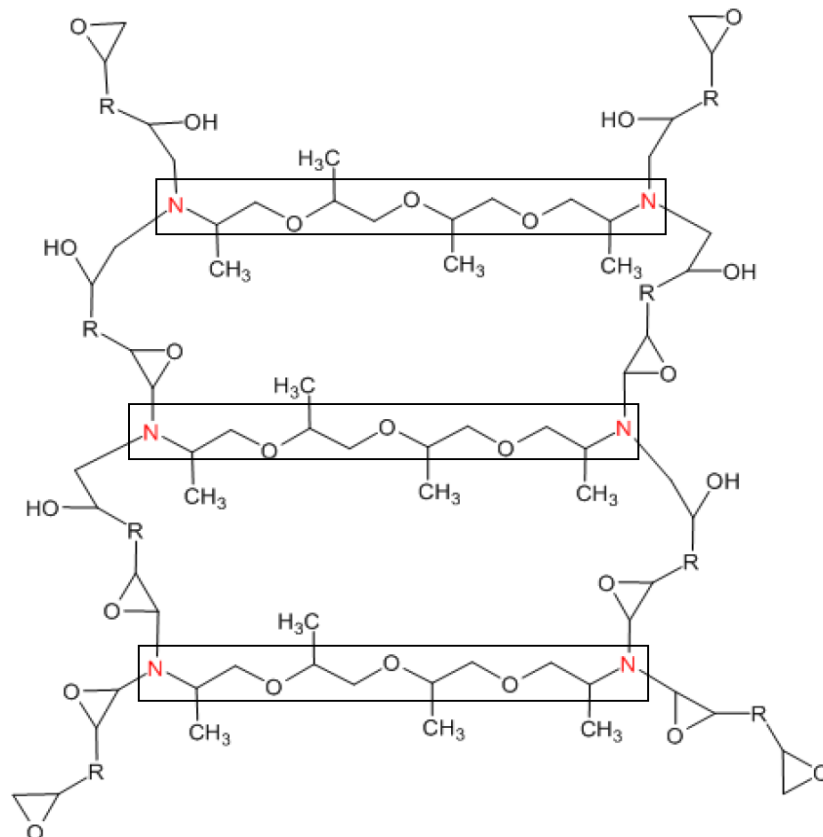


Figura 11- Rede entrecruzada da DGEBA com amina D230 (Amaral, 2009)

Modificação da estrutura epóxi é um método eficaz para melhorar a resistência, por exemplo, modificação química a partir de uma estrutura epoxídica rígida com uma estrutura flexível. Estas diferenças nos segmentos podem caracterizar o material quanto a suas propriedades mecânicas. Locais amplamente espaçados rendem produtos macios e flexíveis enquanto separações curtas rendem produtos duros e frágeis (Lee e Neville, 1967).

De acordo com Nograro e seus colaboradores (1995), reforçar a tenacidade de resinas epoxídicas com um segundo componente, tal como uma borracha ou um modificador termoplástico, tem sido documentado nos últimos anos. A introdução de um segundo componente na matriz epoxídica protege a quebra melhorando a tenacidade à fratura.

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 (Gonzalez, 2006).

Segundo Grillet e seus colaboradores (1991), a incorporação de diaminas flexibilizantes em redes de epóxi é esperada para melhorar não só a tenacidade à fratura como também a resistência ao impacto (Grillet et al., 1991). A otimização das propriedades finais requer um conhecimento das relações entre estrutura e propriedade.

Nograro e seus colaboradores (1996) realizaram um estudo das propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos DGEBA com dois tipos diferentes de aminas alifáticas D230 e T403. Analisaram as propriedades mecânicas por ensaio de flexão (Figura 12) destes sistemas com introdução de uma segunda fase: diferentes porcentagens de mPDA (m-fenil diamina). Observaram que à medida que se tem maior quantidade de amina D230, o módulo de elasticidade aumenta.

A explicação pode estar na modificação dos segmentos de cadeia que conforma a rede tridimensional da estrutura da resina curada. A densidade de entrecruzamento diminui e conseqüentemente aumenta a mobilidade dos segmentos entre os nós da rede originando um maior módulo elástico (Garcia et al., 2007).

Conforme McGrath e seus colaboradores (2008) a densidade de reticulação da resina afeta a tenacidade à fratura. Compósitos DGEBA/D400 apresentaram maior tenacidade à fratura comparada a compósitos DGEBA/D230. A maior

tenacidade dos compósitos D400 pode estar relacionada à maior contração de cura deste sistema. As condições de cura e o processamento dos sistemas epoxídicos também devem ser considerados.

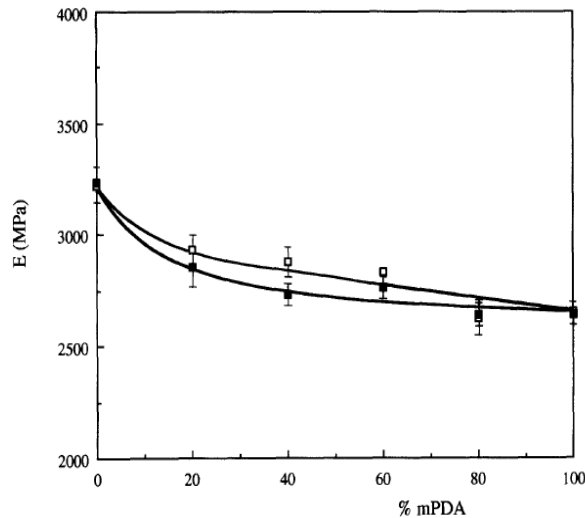


Figura 12 - Módulo de flexão versus porcentagem de mPDA. □ misturas contendo D230 e ■ misturas contendo T403 (Nograro et al., 1996).

Uma característica das redes epóxi/aminas é o fato de que, quando utilizadas uma série de aminas estruturais o módulo de elasticidade é uma função decrescente da densidade de entrecruzamento e comporta-se de maneira contrária a temperatura de transição vítrea. Urbaczewski-espuche e seus colaboradores salientaram a relação existente entre a flexibilidade da cadeia e a densidade de entrecruzamento das redes, devido à estrutura dos co-monômeros, com as propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos.

Estudos também associam a densidade de entrecruzamento com o peso molecular entre os pontos de entrecruzamento (M_c) da rede epoxídica. Menores valores de M_c correspondem a redes mais entrecruzadas e conseqüentemente, com maior densidade de entrecruzamento.

Gupta e seus colaboradores (1985) fizeram um estudo das redes epoxídicas DGEBA com diferentes proporções de mPDA, relacionando o M_c , a densidade das redes e as propriedades mecânicas (Figura 13). Com o acréscimo de amina (phr) o módulo diminuiu. O módulo apresenta uma relação com a densidade de ligações cruzadas. Acima da T_g as cadeias moleculares têm mais mobilidade. Este valor foi

mais elevado para 15 phr, onde se tem o menor M_c .

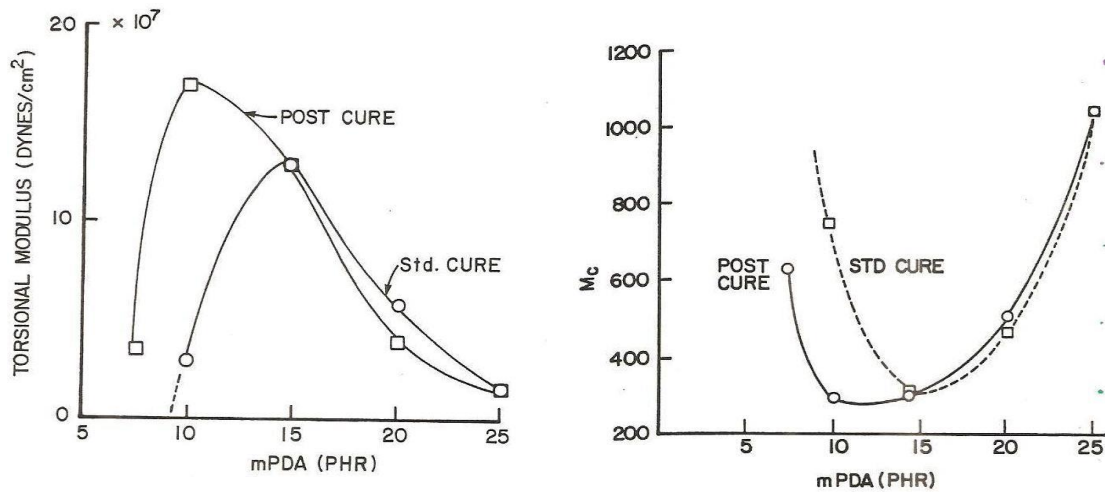


Figura 13 – (a) Módulo de Torção acima da T_g em função da concentração do agente de cura (b) Dependência do peso molecular entre os pontos de entrecruzamento pela diferentes concentrações de resina/amina (Gupta et al., 1985)

Bos e Nusselder (1994) propôs uma dependência do tamanho da zona plástica em função da densidade de entrecruzamento de uma rede polimérica (Figura 14). Os resultados indicam que o limite de escoamento, bem como o tamanho da zona plástica aumenta com a diminuição da densidade de entrecruzamento.

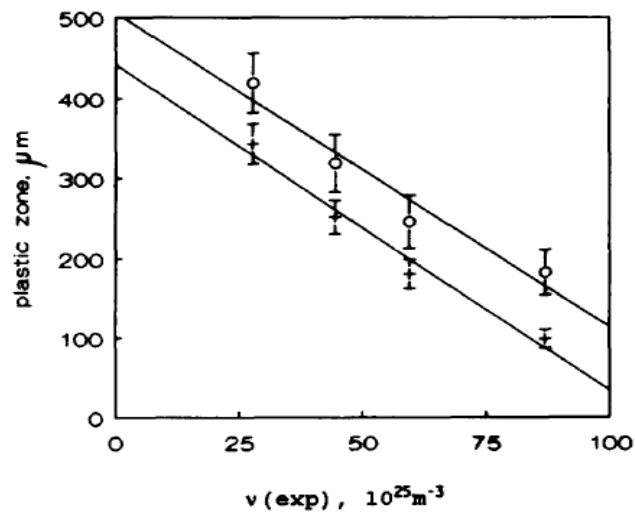


Figura 14 – Tamanho da zona plástica em função da densidade de entrecruzamento para diferentes temperaturas (Bos e Nusselder, 1994).

Amaral et al., 2013 estudou as propriedades mecânicas e viscoelásticas de formulações à base do DGEBA com diferentes aminas alifáticas TEPA, TETA e D230. O comportamento de fratura destes sistemas epoxídicos foi correlacionado com o peso molecular entre os pontos de entrecruzamento (M_c) e o tamanho da zona plástica (r_p). A rede D230 apresentou as melhores propriedades mecânicas, juntamente com a maior tenacidade à fratura e deformação durante a fratura (Tabela 4). Os resultados foram consequência das características estruturais incluindo o maior peso molecular entre os pontos de entrecruzamento e a menor densidade de ligações cruzadas.

Tabela 4- Propriedades dos sistemas epoxídicos (Amaral et al., 2013).

Sistemas epoxídicos	K_{Ic} (GPa)	r_p (mm)	M_c	ρ^*
DGEBA/TEPA	1,29 \pm 0,7	0,0085	289,77	0,699
DGEBA/TETA	1,79 \pm 0,4	0,0140	275,41	0,702
DGEBA/D230	2,40 \pm 0,6	0,0362	303,33	0,676

M_c peso molecular entre os pontos de entrecruzamento; ρ^* densidade de entrecruzamento.

O estudo da modificação da estrutura epóxi, assim como um estudo da relação estrutura/propriedade da matriz nos compósitos é adequado para otimizar as propriedades mecânicas, como consequência do nível de entrecruzamento e favorecimento da interface da matriz com a carga. Assim sendo um bom indicativo de boa aderência matriz/partículas.

As propriedades mecânicas, assim como as características microestruturais têm particular importância nas propriedades dos materiais. O mecanismo de desgaste depende das propriedades mecânicas e pode estar relacionado com a dureza do material.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais utilizados

- a) Resina epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)
Fornecido pela Dow Química S/A; nome comercial: DER 331.
Densidade: 1,16 g/ml, massa molar: 340,41g/mol.
- b) Tetraetilenopentamina (TEPA)
Fornecida pela Fluka.
Densidade: 0,99 g/ml, massa molar: 189,31.
- c) 0,0'-Bis (2-aminopropil) polipropileno glicol (Jefamina D230)
Fornecida pela Fluka.
Densidade: 0,95g/ml, massa molar: 230 g/mol.
- d) Trietilenotetramina (TETA)
Fornecida pela Fluka.
Densidade: 0,98 g/ml, massa molar: 146,23 g/mol
- e) Partículas de diamantes na faixa de 3-6 μm .
Produzidas no setor de Materiais Superduros do Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Estadual do Norte Fluminense, LAMAV/UENF.

3.2-Formulação dos sistemas epoxídicos DGEBA/aminas

As formulações utilizadas estão baseadas no oligômero éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA) com os três co-monômeros do tipo aminas alifáticas apresentadas na (Tabela 5). Os co-monômeros utilizados foram Trietilenotetramina (TETA), Tetraetilenopentamina (TEPA) e O,O' bis (2-aminopropil polipropilenoglicol) (Jeffamina D230), e misturas destas aminas (Tabela 6).

Os sistemas epoxídicos foram formulados na razão estequiométrica, equivalente epóxi-equivalente amina ($r=1$). Os pesos equivalentes das aminas TEPA, TETA e Jefamina D230, foram determinados por titulação utilizando a técnica potenciométrica (Garcia et al., 2007).

A resina DGEBA foi previamente desidratada a vácuo (70 mbar) a 90°C e

resfriada a 50-60°C para adição dos co-mônômeros. Todas as formulações foram preparadas com pequena agitação para evitar a introdução de bolhas de ar e lançados em moldes de aço com dimensões de 1,0x 1,2x 0,4 cm³. As formulações foram curadas a temperatura ambiente por 24 h e o processo de pós cura a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea (pedido de patente depositado sem PI 1004172-9, Brasil).

Tabela 5- Estrutura química, monômeros e funcionalidade

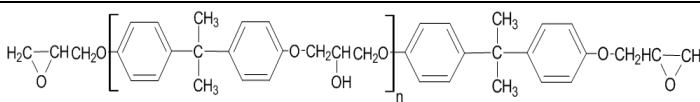
Estruturas	Monômeros	Funcionalidade
	DGEBA	2
H ₂ N-(CH ₂) ₂ -CH ₂ -[-O-CH ₂ -HC-(CH ₃)] _x -NH ₂	D230	4
H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂	TETA	6
H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH-(CH ₂) ₂ -NH ₂	TEPA	7

Tabela 6- Proporções das misturas dos sistemas epoxídicos

<i>Sistemas Epoxídicos</i>	
<i>TEPA</i>	<i>TETA</i>
100%TEPA/0%D230	100%TETA/0%D230
70%TEPA/30% D230	70% TETA/30% D230
50% TEPA/50% D230	50% TETA/50% D230
30% TEPA/70% D230	30% TETA/70% D230
0% TEPA/100%D230	0%TETA/100%D230

A densidade de entrecruzamento das redes DGEBA a temperatura ambiente foi calculada por:

$$\rho^* = \rho (V_w/M) \quad (\text{equação 1})$$

Onde ρ é a densidade, M é o peso molecular da unidade de repetição (CRU) e V_w é o volume de Van der Waals. V_w foi obtido pela soma dos grupos molares demonstradas por Bondi (1964). O CRU da estrutura da rede escolhido foi representado com base em duas moléculas de DGEBA e uma de amina.

Considerou-se o peso molecular da resina epóxi igual a 340 g/mol.

O peso molecular entre os pontos de entrecruzamento dos sistemas DGEBA foram calculados teoricamente usando a equação:

$$M_c = (m_a + 2m_e)/3 \quad (\text{equação 2})$$

Onde m_a e m_e são os pesos moleculares dos monômeros amina e epóxi respectivamente (Grillet et al., 1991).

3.3 – Formulação dos compósitos diamantados

As micropartículas de diamante foram sintetizadas pela transformação catalítica de pó de grafite com um pó de liga de NiMn a 1300 ° C e pressão de 4,3 GPa, em um dispositivo de alta pressão do tipo bigorna (Skury et al., 2003). O diamante produzido com o tamanho de partículas de 3-6 µm tem um tamanho adequado para utilização em desbaste e polimento de pedras ornamentais.

Os diamantes sintetizados são quebradiços. Para evitar a falha catastrófica, todas as partículas de diamante deve ter uma capacidade de micro fratura sob cargas graves e desenvolver novas arestas de corte, propriedades estas conhecidas como friabilidade. A friabilidade é como um índice de propriedades independente das partículas abrasivas. A friabilidade oferece a possibilidade de determinar a resistência das partículas, reduzindo o seu tamanho e, portanto, que é quase semelhante às cargas que os abrasivos são submetidos durante as operações de abrasivos (Skury et al., 2006).

As formulações dos compósitos diamantados foram preparadas com uma concentração de diamantes 100, equivalente a 4,4 quilates/cm³ (especificação utilizada nas empresas para produção de material abrasivo), com tamanho de partícula entre 3-6 µm. As micropartículas de diamante (MDP) foram misturadas juntamente com a resina DGEBA sob agitação constante e logo após 5 min foi feita a adição do co- monômero (aminas em quantidades estequiométricas). As misturas foram colocadas num molde de vidro com dimensões de 1,0x 1,2x 0,4 cm³. As diferentes formulações foram curadas nas mesmas condições utilizadas nas matrizes (item 3.2) previamente caracterizadas.

3.4-Estudo das propriedades mecânicas dos sistemas DGEBA/aminas

3.4.1-Ensaio de flexão em três pontos

Foi avaliado o desempenho mecânico das diferentes redes de epóxi. Estas foram testadas sob condições de flexão em três pontos. Os ensaios mecânicos foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 5582, disponível no SMMA/LAMAV. Os valores de tensão de flexão (σ), módulo de flexão (E) e deformação (ε) foram determinados. As medições foram realizadas utilizando uma velocidade de 1,7 mm/min, com suporte de comprimento igual a 50 mm, célula de carga 10 KN e as amostras com dimensões iguais a 65 x 12 x 4 mm de acordo com a norma ASTM D 790-03. Foram feitas replicas com três corpos de prova. Os resultados foram calculados pelas seguintes Equações:

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\varepsilon = 6Dd/L^2 \quad (\text{Equação 4})$$

$$E = L^3m/4bd^3 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: P é a carga, b e d são a largura e a espessura da amostra respectivamente, L é o comprimento entre apoios, D é a deformação máxima do centro do feixe e m é o declive da parcela inicial em linha reta da curva de carga de deformação.

3.4.2- Análise de tenacidade à fratura (K_{Ic})

O processo de fratura está associado com a formação de trincas nas regiões onde existe uma concentração localizada de tensões. A propriedade Tenacidade à Fratura (K_{Ic}) consiste na habilidade de um determinado material resistir à fratura quando uma trinca está presente (resistência à propagação de trincas). Para a determinação de K_{Ic} por flexão em três pontos, de acordo com a norma ASTM D 5045, foi induzido uma trinca no corpo de prova. O ensaio foi realizado com uma velocidade de 1,7 mm/min. Foram testadas 3 amostras para cada sistema epoxídico e a tenacidade à fratura foi determinada através da seguinte equação:

$$KIC = (P_{\text{máx}} / BW^{1/2}) * f(a/w) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde: P é a carga máxima da falha, B é a espessura da amostra, W é o comprimento total, “a” é o comprimento da trinca e f (a/w) é a expressão usada de acordo com a geometria da amostra apresentada na norma ASTM D5045.

Informações adicionais sobre a fratura dos materiais foi obtida utilizando a teoria de Irwin (em condições de deformação plana). A condição requerida pelo Estado Deformação Plana é que o componente de deformação fora do plano da peça seja nulo ($\epsilon_z = 0$). Este estado pode ser induzido aumentando-se a dimensão naquela direção (z). A presença do EDP é fundamental, uma vez que impede o surgimento de deformação plástica significativa fora da região da ponta da trinca (não confundir com r_p). Assim, quando se mede a energia gasta na propagação da fratura, através da formação de superfícies livres (faces da trinca), a parte despendida na deformação plástica (fora do plano) é mínima e não prejudica no cálculo da Tenacidade à Fratura (K_{Ic}) do material. A zona plástica formada em torno da ponta da trinca é um fator importante na evolução do comportamento da fratura. Esta relação entre a zona plástica e a tenacidade à fratura foram estudados (Deok et al., 2002).

O tamanho da zona plástica, r_p , é um parâmetro importante para classificar o tipo de fratura que ocorreu, e pode ser calculado quando o estado de tensão na raiz do entalhe (ou trinca) é EDP, forma-se uma região que parece com “asas de borboleta”, onde na direção do plano de propagação da trinca não haveria presença de cores. Quando o estado de tensões é o conhecido como Estado de Tensões Planas (ETP) forma-se uma região de formato elipsoidal na raiz do entalhe. Desta forma a técnica fotoelástica é valiosa não só como ferramenta qualitativa (medida de r_p), mas também qualitativa (validar a hipótese do estado de tensões reinantes no corpo).

$$r_p = (1/6\pi) * (KIC/\sigma_y)^2 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: r_p é o tamanho da zona plástica e σ_y tensão de escoamento.

Para complementar os estudos da zona plástica foi utilizada uma técnica experimental fotoelástica aplicando uma carga no entalhe do corpo de prova para análise precisa de fatores de concentração de tensões e determinação qualitativa da distribuição de tensões nas formulações epoxídicas localizando pontos mais

solicitados através de um sistema de cores (Figura 15). Nesta técnica, como se pode ver nas figuras que se seguem, os diferentes níveis de tensão e deformação em cada ponto do corpo modificam o índice de birrefringência do material naquele ponto, causando o surgimento de uma cor. Pontos de mesma cor apresentam mesmo estado de tensão. As áreas de mesma cor são chamadas de franjas e na fronteira entre uma cor e outra, ocorre uma ordem de franja inteira. No interior de cada cor, de acordo com a intensidade, existem as franjas de ordem fracionárias. Assim, de posse de uma tabela de cores pode-se avaliar o estado de tensões existentes no material. Como este trabalho emprega a técnica apenas para medir o tamanho da zona plástica formada na raiz do entalhe, a mera presença de uma cor, onde antes não havia, indicará a presença de deformações plásticas e do tamanho aproximado da região.



Figura 15 – Ensaio da fotoelasticidade dos sistemas DGEBA no Polariscópio

3.4.3- Análise de resistência ao Impacto

O ensaio de impacto do tipo Izod mede a energia absorvida pelo material quando este se fratura, é expresso em termos de energia cinética consumida pelo pêndulo para quebrar o corpo de prova. Ensaios foram realizados usando corpos de

prova com entalhe, utilizando um equipamento de pendulo com uma velocidade de 3,46 m/s. Foram utilizados corpos de prova retangulares (65x 12x 4mm). Os ensaios foram realizados a 20°C e a energia de impacto expressa em $J.m^{-1}$. Foram testadas 3 amostras para cada formulação. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D256-00.

3.4.4- Ensaio de Microdureza Vickers dos sistemas epoxídicos

A indentação de vickers é um método para a caracterização de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. É uma metodologia empregada em testes para avaliação do desempenho mecânico dos materiais (Low et al., 1998). O ensaio de microdureza foi baseado na resistência que o material apresentou à penetração de uma pirâmide triangular de diamante (Figura 16) sob uma carga de 4,9 N por 10 segundos para cada penetração. As análises foram executadas em um microdurômetro digital HMV-2T Shimadzu, realizando-se 3 medidas para cada amostra.

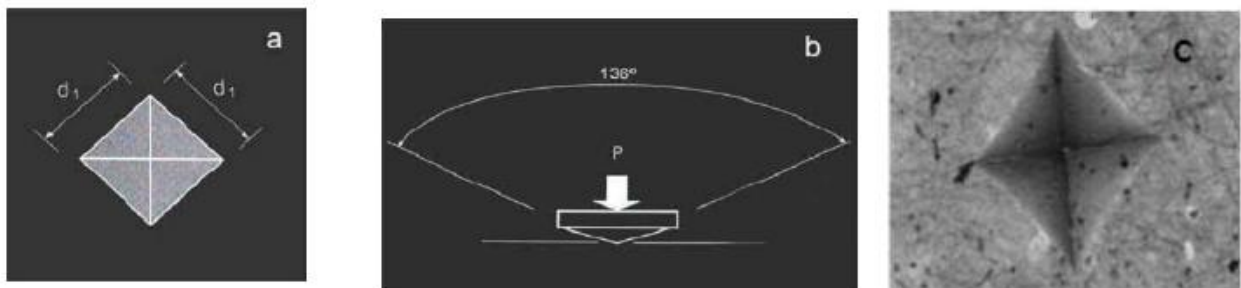


Figura 16 – (a) Base piramidal, (b) angulação entre as fases opostas, (c) morfologia da indentação Vickers em uma resina epóxi (Low et al., 1998)

3.4.5- Análise estatística das propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos

Dado a dispersão das propriedades estudadas e o pequeno número de amostras disponíveis foi feito o teste conhecido como Teste-t para confirmar se de fato a adição de um dado componente causava um aumento real na propriedade estudada. Este teste-t é amplamente aplicado no controle de qualidade industrial e nos experimentos científicos.

A hipótese para os casos estudados foi adotada 5% de nível de significância com $\nu=4$ (3+3-2) e α 0,05. A comparação é feita de um lado só da curva de Gauss, já que o teste é de superioridade. Ou seja, caso $t > t(\alpha)$, pode se concluir com 95% de confiança que a adição de um dado componente em um dado teor causou um aumento real na propriedade em questão.

3.5 – Propriedades térmico viscoelástico dos sistemas epoxídicos

3.5.1-Análises Dinâmico- mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi realizada na unidade de caracterização térmica do SEPOL/LAMAV com o objetivo de estudar o comportamento térmico mecânico e as relaxações secundárias das diferentes redes epoxídicas originadas pelas misturas de aminas. Estes ensaios foram realizados utilizando corpos de prova retangulares, com dimensões aproximadamente de 35 x 12 x 4 mm³ em um DMA 2980 multi-frequência da TA Instruments com módulo de resfriamento (GCA). A garra utilizada foi de flexão em três pontos. As condições de análise utilizadas foi a frequência de 1 Hz, amplitude de 10 μ m, força estática de 0,1 N e taxa de aquecimento de 2^oC min⁻¹. O módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta = E''/E'$ foram obtidos a partir de -25 a 190^oC, enquanto a temperatura de transição vítrea (T_g) foi reportada a partir da temperatura máxima no pico de $\tan \delta$.

3.5.2- Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica amplamente utilizada, em particular à ressonância de baixo Campo que é uma técnica poderosa para obter informação sobre a mobilidade molecular utilizando medições de relaxação obtidas a partir do tempo de relaxação do núcleo de hidrogênio no modo spin-rede (T_1H). A utilização desta técnica tem como propósito determinar a existência de diferentes domínios de tempo de relaxação nos materiais poliméricos epoxídicos, objeto de estudo, sua relação com a estrutura e o impacto da carga na relaxação molecular.

As análises de RMN de baixo campo foram feitas no equipamento Maran Ultra (Oxford Instruments), operando num campo magnético de 23,4MHz localizado

no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro – IMA/UFRJ. Para o ensaio de relaxação longitudinal (Inversão – recuperação) teve uma sequência de pulso: $180^\circ - \tau - 90^\circ$, operando num intervalo de tau: 0,1 a 5000 milissegundos, tendo 1 segundo de tempo de espera entre cada medida de tau em uma temperatura de 28°C .

3.6 – Morfologia da superfície de fratura dos sistemas epoxídicos

A análise da superfície de fratura foi feita com o objetivo principal de avaliar o tipo de fratura que originaram nos sistemas epoxídicos após o ensaio de flexão, assim como o comportamento diferenciado de fratura para cada sistema estudado. Estas amostras foram metalizadas com ouro durante 5 minutos. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu, modelo SSX-550 no Instituto Alberto Luiz Coimbra de pós-graduação e pesquisa de Engenharia, COPPE/UFRJ.

3.7 – Propriedades abrasivas dos sistemas epoxídicos

Para avaliar o desgaste por abrasão das formulações DGEBA, foi construído um sistema mostrado na Figura 17. Os ensaios foram realizados acompanhando a norma ASTM G99-05 adaptada às condições do estudo realizado, utilizando as formulações em formato de pino sobre um disco de mármore branco sob a condição seco-deslizante e água.

O disco de mármore foi preparado com as dimensões de diâmetro interno 33,61 mm e diâmetro externo 58,20 mm e os pinos com 12,5 mm de diâmetro. O teste foi realizado com uma velocidade constante de 716 RPM e carga de 664,98 N aplicada sobre a amostra. O ensaio foi feito em dois tempos de 10 min., fazendo um intervalo entre estes tempo. Os sistemas epoxídicos foram pesados antes e após cada ensaio numa balança analítica ($\pm 10^{-4}\text{g}$) para o cálculo da taxa de desgaste (w) (Equação 8).

$$W = \Delta m / \rho F d \quad (\text{Equação 8})$$

Onde: Δm é a perda de massa, ρ é a densidade da espécie, F a força normal aplicada durante o teste e d é a distância total do deslizamento.



Figura 17– Sistema montado para os testes abrasivos

3.8 – Análise rugosidade do mármore branco

A rugosidade do mármore foi medida antes e após os ensaios de desgaste por Microscopia Confocal. A Microscopia Confocal a laser tem como objetivo fornecer informações sobre a textura da superfície horizontal, rugosidade e, também, avaliar a superfície dos materiais.

Foi utilizado o microscópio confocal LEXT Olympus OLS4000 (Figura 18). Esse microscópio a laser obtém melhor resolução em relação ao MEV, diminuindo o comprimento de onda da fonte de luz. Ele permite observar a rugosidade em linha e plano, podendo ser feita a rugosidade de toda a superfície. A tecnologia confocal pode também ser usada como um sensor de altura.



Figura 18– Microscópio confocal LEXT Olympus OLS4000

A forma mais comum de referência à rugosidade de uma superfície é através da rugosidade média ou R_a . Essa grandeza é definida como a média aritmética do desvio de altura da superfície, a partir de uma linha média através do perfil. A linha média é definida de forma que áreas iguais do perfil ficam acima e abaixo dessa linha (Figura 19).

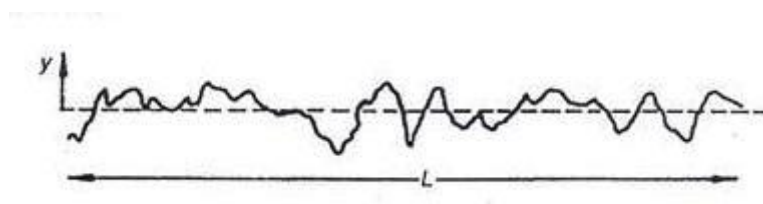


Figura 19– Perfil de acabamento superficial. Gráfico da altura da superfície y , relativa à linha média, contra a distância L .

3.9 – Caracterização dos compósitos diamantados

A caracterização dos compósitos foi realizada como discutidos nos itens 3.4-

3.8 citados anteriormente.

3.9.1 – Análise morfológica dos compósitos diamantados

A análise morfológica foi realizado na região de fratura dos corpos de prova após ensaio de flexão com o objetivo de analisar a distribuições das micro partículas de diamantes e a interface diamante/matriz. Estas amostras foram metalizadas com ouro durante 5 minutos. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) no laboratório CBB/UENF.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento experimental do presente trabalho de Doutorado.

4.1 – Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos formulados

As características microestruturais e conseqüentemente as propriedades mecânicas, têm particular importância nas propriedades dos materiais. Em específico para aplicações abrasivas uma das características importantes a serem levadas em conta além da resistência química do material, é a tenacidade à fratura e dureza.

O comportamento mecânico das formulações DGEBA utilizadas como matriz é apresentada na Figura 20. As curvas tensão versus deformação foram registradas a temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). O módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento (σ_y), tensão de máxima de ruptura (σ_{\max}) e energia de impacto (E_i) foram resumidos na Tabelas 7.

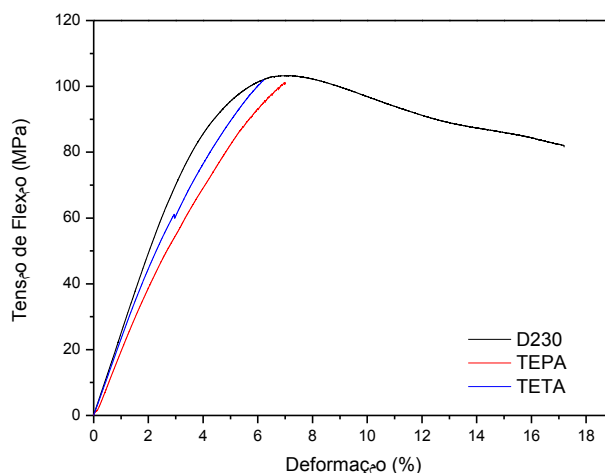


Figura 20- Curvas Tensão e deformação dos sistemas epoxídicos D230, TEPA e TETA.

Nas formulações das matrizes DGEBA não modificadas, ou seja, utilizando apenas uma amina como co-monômero (Tabela 7) observa-se um maior módulo de

elasticidade e energia de impacto para o sistema D230 comparado com as formulações nas quais utilizaram co-monômeros TEPA e TETA. Este comportamento deve ser consequência da menor densidade de entrecruzamento e a presença de um grupo flexibilizante no comonômero. Este grupo flexibilizante formando uma cadeia tipo éter flexibiliza o segmento da cadeia entre os pontos de entrecruzamento (Tabela 5, 8 e Figura 11).

A menor densidade de entrecruzamento da D230 é determinada pela sua menor funcionalidade e maior massa molar dos segmentos entre os pontos de entrecruzamento (Tabela 8). De igual forma pode ser analisada as densidades das redes apresentadas quando utilizadas os co-monômeros TEPA e TETA. O sistema epoxídico TEPA possui maior módulo de elasticidade e maior resistência ao impacto quando comparado com o sistema TETA, devido à sua menor densidade de entrecruzamento e maior massa molar dos segmentos entre os pontos de entrecruzamento.

Tabela 7- Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	E_i (J/m)
D230	2,28 ±0,13	92,01 ±0,16	81,94±0,20	57,97 ±0,36
TEPA	2,26 ±0,13	95,59 ±0,11	100,79 ±0,10	57,02 ±0,34
TETA	2,23 ±0,08	97,58 ±0,15	101,61 ±0,14	54,62 ±0,76

E módulo de elasticidade; σ_y tensão de escoamento; σ_{max} tensão máxima de ruptura; E_i energia de impacto.

Tabela 8- Peso molecular entre os pontos de entrecruzamento e densidade de entrecruzamento dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	M_c	ρ^*
D230	303,33	0,676
TEPA	289,77	0,699
TETA	275,41	0,702

M_c peso molecular entre os pontos de entrecruzamento; ρ^* densidade de entrecruzamento.

Observa-se que as propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos modificados tiveram seus valores aumentados quando comparados com os sistemas não modificados TEPA e TETA (Figura 21 e Tabela 9). Com exceção da resistência ao impacto para o sistema 30% TETA. É interessante notar que estas propriedades

dos sistemas epoxídicos modificados apresentaram um aumento com a introdução do co-mônômero D230 nas redes.

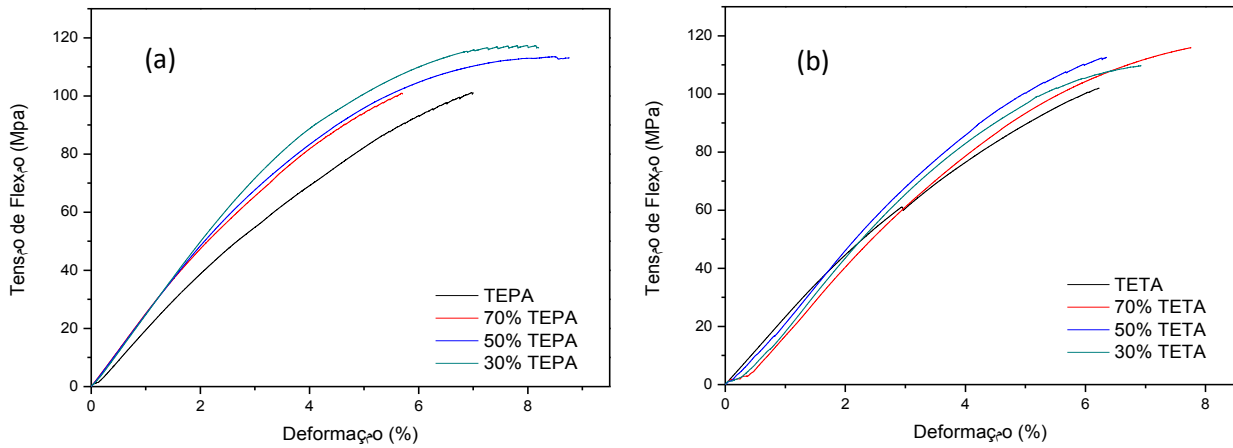


Figura 21- Curvas Tensão e deformação dos sistemas epoxídicos (a) TEPA, 70% TEPA, 50% TEPA e 30% TEPA (b) TETA, 70% TETA, 50% TETA e 30% TETA.

Tabela 9- Propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	E_i (J/m)
TEPA	2,26 ±0,13	95,59 ±0,11	100,79 ±0,10	56,60 ±0,54
70%TEPA	2,37 ±0,02	94,72 ±0,12	101,06 ±0,15	57,42 ±0,63
50%TEPA	2,41 ±0,18	98,08 ±0,11	112,99 ±0,17	58,29 ±0,61
30%TEPA	2,44 ±0,05	105,63 ±0,12	117,06 ±0,21	58,71 ±0,55
TETA	2,23 ±0,08	95,58 ±0,15	101,61 ±0,14	54,62 ±0,76
70%TETA	2,29 ±0,02	103,67 ±0,14	115,58 ±0,17	55,87 ±0,61
50%TETA	2,45 ±0,27	99,13 ±0,15	111,85 ±0,14	59,19 ±0,78
30%TETA	2,47±0,13	98,80 ±0,21	110,00 ±0,11	57,87 ±0,77

E módulo elástico; σ_y tensão de escoamento; σ_{max} tensão máxima de ruptura; E_i energia de impacto

Um comportamento similar nas propriedades mecânicas é observado nos trabalhos de Nograro e colaboradores (1996) para formulações epoxídicas (DGEBA) obtidas utilizando o co-mônômero Jefamina D230 e a amina aromática meta fenil diamina (mPDA) em proporções equivalente epóxi-equivalente amina, ao qual introduz segmentos mais rígidos na rede epoxídica que a amina alifática D230. Estes resultados também mostraram um aumento do módulo de flexão com a incorporação do co-mônômero mais flexível D230.

Nos sistemas DGEBA estudados (Figura 22) o módulo de elasticidade aumenta com a quantidade de D230 presente nas formulações e observa-se uma relação decrescente com a densidade de entrecruzamento (Tabela 10 e Figura 23). Resultados que relacionam este comportamento tem sido discutido na literatura, Grillet e seus colaboradores (1990) avaliando as redes DGEBA curadas com diferentes aminas aromáticas pela sua estrutura química e flexibilidade constatou a partir dos resultados encontrados que o valor do módulo de tração diminuiu com o aumento da densidade de reticulação.

Gupta et al., (1985) afirmou que a densidade de entrecruzamento é um fator decisivo na determinação do módulo a temperatura ambiente. O estudo foi realizado a partir da relação de diferentes ensaios mecânicos com quantidades variadas de agente de cura mPDA e resina epóxi DGEBA.

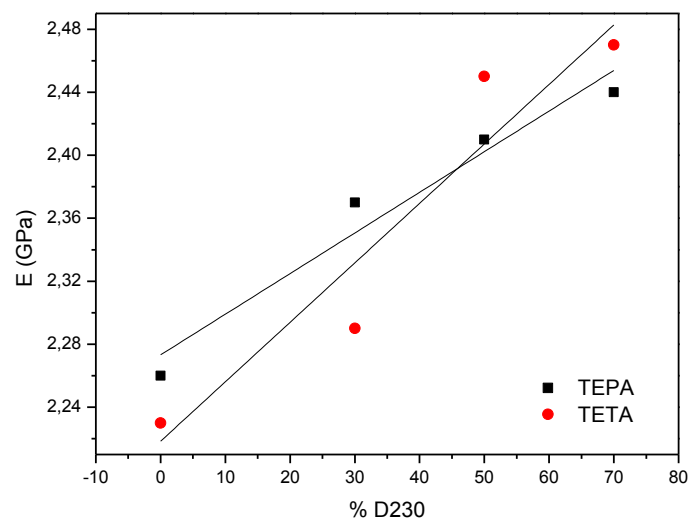


Figura 22- Módulo de elasticidade em função da % de D230 para os sistemas epoxídicos TETA e TEPA.

A introdução do co-mônômero D230 nas redes epoxídicas favoreceu as propriedades mecânicas destes sistemas, que no ponto de vista macroscópico pode ser explicado a partir das colocações realizadas por yang e seus colaboradores (2007) em que um aumento do módulo e da resistência ao impacto é atribuído à redução do esforço interno. A nível microscópico deve-se ao relaxamento das cadeias moleculares provocado pela adição de D230 que introduz segmentos mais flexíveis nas redes epoxídicas.

Tabela 10- Peso molecular entre os pontos de entrecruzamento e densidade de entrecruzamento dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	M_c	ρ^*
TEPA	189,31	0,699
70% TEPA	294,11	0,692
50% TEPA	296,83	0,688
30% TEPA	299,53	0,683
TETA	146,24	0,702
70% TETA	284,06	0,694
50% TETA	289,64	0,689
30% TETA	295,23	0,684

M_c peso molecular entre os pontos de entrecruzamento; ρ^* densidade de entrecruzamento

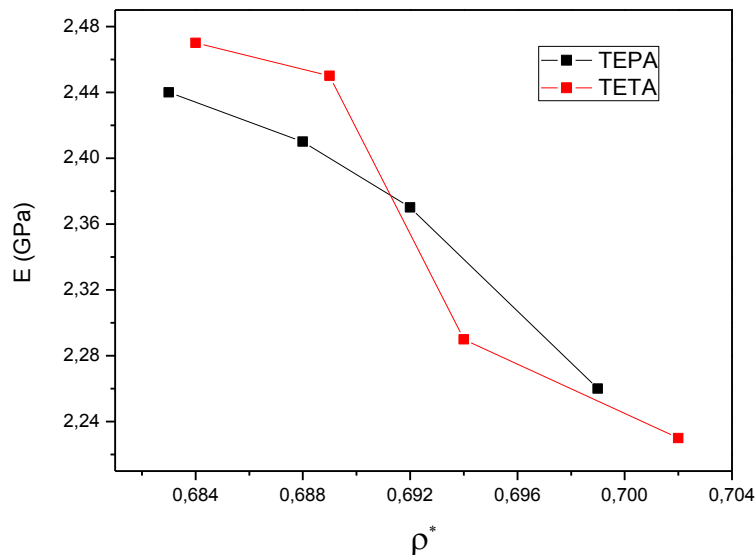


Figura 23- Módulo de elasticidade em função da densidade de entrecruzamento dos sistemas epoxídicos TEPA e TETA.

As observações das propriedades mecânicas descritas e relacionadas com a amina D230 como agente modificador nos sistemas epoxídicos, pode também ser observadas pelos resultados de microdureza Vickers. A dureza é um parâmetro que expressa à resistência à deformação do material de encontro a uma força concentrada na sua superfície.

Com o aumento da incorporação de D230 nas redes epoxídicas o valor de microdureza dos sistemas epoxídicos diminui (Tabela 11) como consequência da diminuição da densidade de entrecruzamento e a introdução de segmentos mais flexíveis. Estes resultados apontam que a microdureza Vickers destes materiais é

uma função direta da densidade de entrecruzamento e uma função inversa do módulo de elasticidade (Figura 24).

Tabela 11- Microdureza de Vickers dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	Microdureza Vickers (HV)
TEPA	18,57 ±0,35
70% TEPA	18,10 ±0,42
50% TEPA	17,70 ±0,98
30% TEPA	15,63 ±0,49
D230	15,63 ±0,14
TETA	19,16 ± 0,14
70% TETA	16,07 ±0,70
50% TETA	16,00 ±0,49
30% TETA	15,65 ±0,77
D230	15,63±0,14

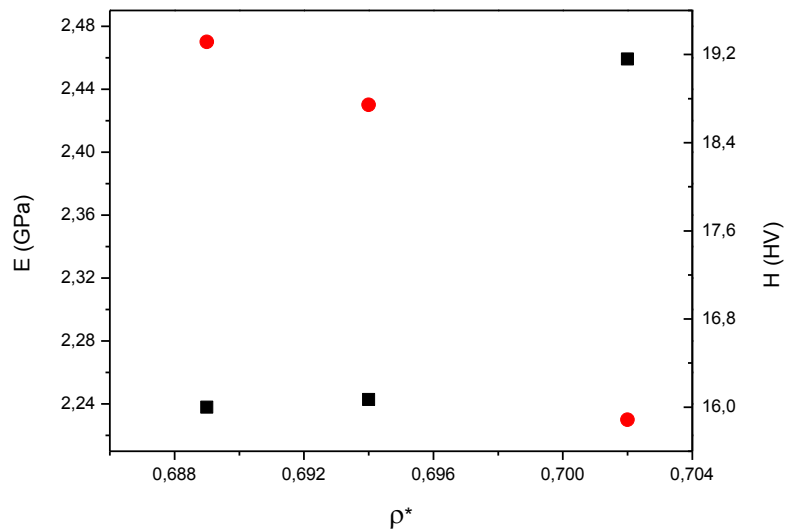


Figura 24- Módulo de elasticidade (●) e Microdureza (■) em função da densidade de entrecruzamento do sistema epoxídico TETA.

Os resultados referentes à tenacidade à fratura, reportados na Tabela 12 indicam que o sistema epoxídico não modificado D230, apresentou maior tenacidade à fratura quando comparado com os sistemas TETA e TEPA. Este resultado está correlacionado com o maior módulo de elasticidade e maior resistência ao impacto. A nível molecular, o maior valor de tenacidade à fratura é consequência da

flexibilidade da rede que está associada a um menor valor da tensão de escoamento (Tabela 9- pág.43) e uma região da zona plástica maior (Tabela 12). Quando são observadas as outras redes não modificadas TEPA e TETA, o sistema epoxídico TETA possui uma maior tenacidade à fratura, o que pode ser justificado também pelo maior valor da zona plástica em relação ao sistema TEPA.

Nota-se que houve um incremento no valor de tenacidade à fratura dos sistemas epoxídicos modificados com a adição de D230 (Figura 25). Este comportamento é consequência do aumento da capacidade da rede de absorver ou dissipar energia quando submetido a uma solicitação de tensão e requer uma mobilidade das redes epoxídicas que foram superiores com a maior quantidade do co-monômero nas redes (Froimowicz et al., 2005 e Nograro et al., 1996). A introdução das sequências originadas pelo co-monômero D230 promoveu a tenacificação destas redes epoxídicas.

Tabela 12- Tenacidade à fratura dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	K_{IC} (MPa m ^{1/2})	r_p (mm)
TEPA	0,85 ±0,18	0,0042
70%TEPA	1,00 ±0,01	0,0059
50%TEPA	1,12 ±0,12	0,0069
30%TEPA	1,22 ±0,18	0,0071
D230	2,26 ±0,08	0,032
TETA	1,00 ± 0,12	0,0057
70%TETA	1,15 ±0,02	0,0065
50%TETA	1,16 ±0,10	0,0073
30%TETA	1,18 ±0,18	0,0076
D230	2,26 ±0,08	0,032

Alguns autores tem estudado a influência da flexibilidade da cadeia e demonstrado que um endurecedor (co-monômero) flexível melhora a resistência à fratura da rede DGEBA (Urbaczewski et al., 1991 e Phillips et al., 1978). Os estudos realizados por estes autores dos sistemas epoxídicos DGEBA/3DCM com proporções superiores de um pré-polímero DGEBD determinado por possuir um agente flexibilizante em sua cadeia apresentam um aumento da proporção destes endurecedores devido a um efeito cooperativo de flexibilidade da cadeia e um aumento de M_c .

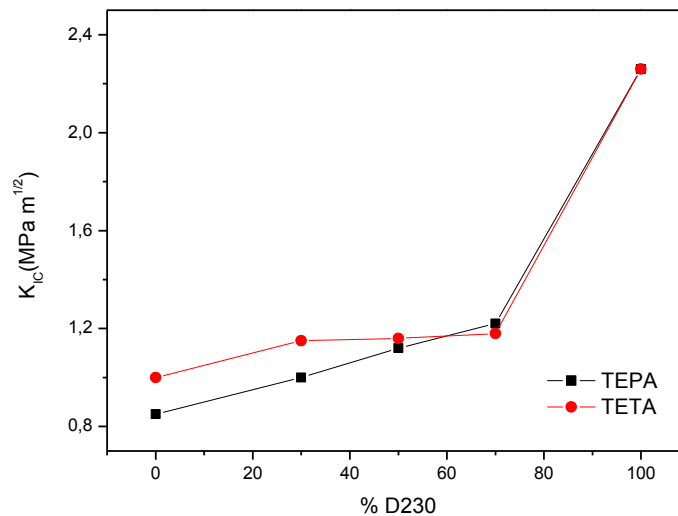


Figura 25- Tenacidade à fratura em função da % de D230 para os sistemas epoxídicos TETA e TEPA.

O parâmetro r_p (zona plástica) nos permite uma classificação qualitativa para aprofundar nas diferenças já observadas com as outras técnicas no comportamento de fratura dos sistemas DGEBA e poder relacionar com a sua estrutura. Segundo Bos e Nusselder (1994) o tamanho da zona plástica aumenta com o decréscimo da densidade de entrecruzamento e esta observação pode ser constatada no presente trabalho (Figura 26).

Os valores de r_p dos sistemas não modificados TETA e TEPA calculados a partir da equação 7 (pág. 34) (Tabela 12) são menores e mais próximos de zero do que o observado para o sistema D230. Para os sistemas modificados os valores de r_p foram maiores com a maior quantidade de D230 introduzidas nestas redes. Observa-se um aumento da zona plástica com o decréscimo da densidade de entrecruzamento para os sistemas modificados, assim como uma diferença maior para o sistema epoxídico modificados TETA em comparação com o sistema TEPA.

Yamini e Young (1980) estudando a propagação de trincas para uma série de redes epoxídica, inclusive o sistema DGEBA/TETA concluíram que ocorreu uma deformação plástica na ponta da trinca durante a propagação e que o comportamento desta propagação de trincas pode ser controlado pela deformação plástica característica destes sistemas.

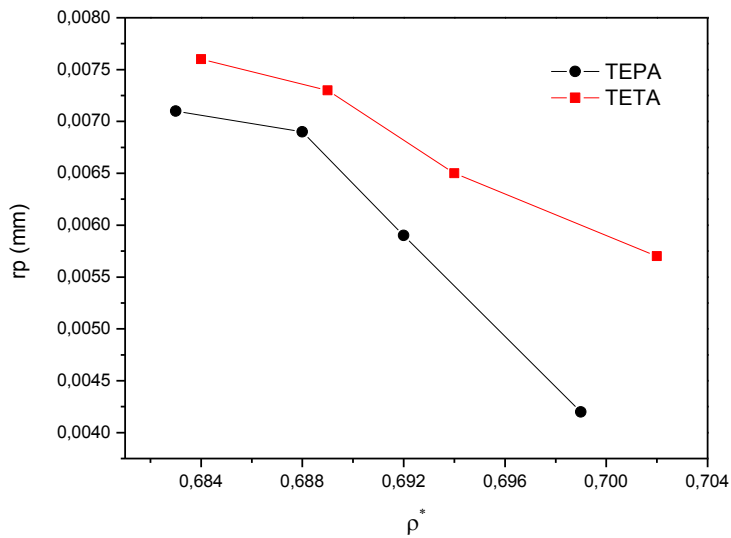


Figura 26- Tamanho da zona plástica (r_p) em função da densidade de entrecruzamento (ρ^*) para os sistemas epoxídicos TETA e TEPA.

O estudo da existência e do tamanho da zona plástica foi realizado de forma inédita para o sistema epóxi utilizando como técnica de medida fotoelasticidade (Figura 27) (Amaral et al., 2013). As evidências experimentais indicam que a rede formada a partir do co-monômero D230 (Figura 27 c) apresenta um mecanismo de fratura diferente das redes formadas com os co-monômeros TEPA e TETA.

Avaliando os resultados mecânicos já apresentados, assim como o parâmetro r_p (tamanho da zona plástica) e as medidas fotoelásticas pode se dizer que a rede D230 pode ser classificada como menos frágil com valores mais próximos de K_{Ic}/σ_y .

Nograro e seus colaboradores (1996), como referido anteriormente, concluíram que os sistemas DGEBA utilizando o co-monômero mPDA apresentaram uma mudança no comportamento mecânico com a introdução de D230 uma vez que observaram uma deformação maior. Assim indicaram que o mecanismo de fratura passou de frágil para dúctil com a introdução da amina alifática D230 na rede.

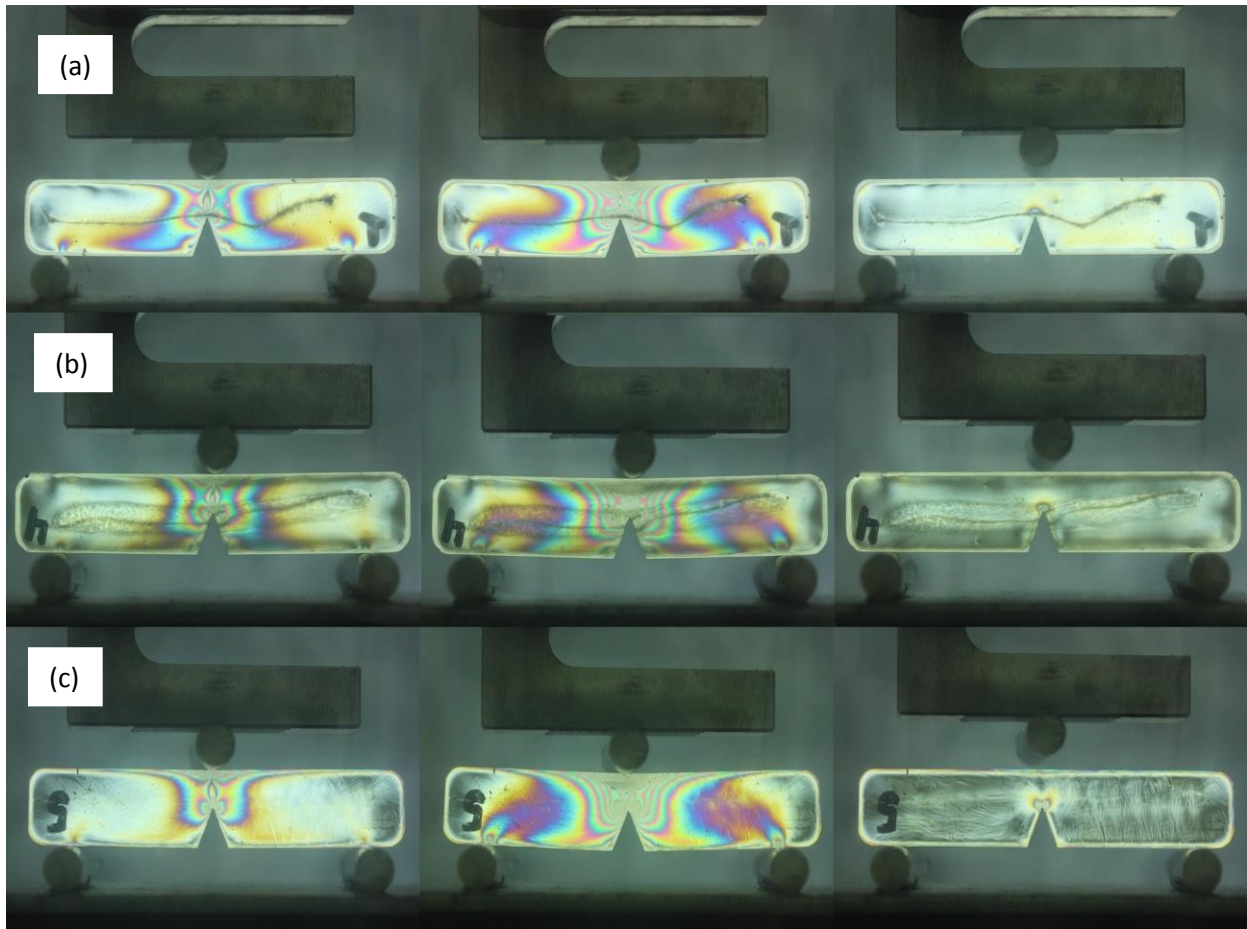


Figura 27- Região da zona plástica na ponta da trinca para os sistemas epoxídicos (a) TEPA, (b) TETA e (c) D230 em três tempos diferentes, com uma tensão nominal de 40, 60 MPa à esquerda e depois de liberada a carga a direita em cada série

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos e misturas dependem fortemente da dispersão e da morfologia da fase secundária. Durante a deformação em materiais não homogêneos, concentradores de tensões estão localizados geralmente perto do limite da interface e nas bordas dos sistemas. A falha é iniciada na área forçada, de modo que o conhecimento da distribuição destas tensões é importante (Pawlak e Galeski, 2002).

Pode ser visto (Figura 28) para os sistemas epoxídicos modificados 50% TEPA, 30% TETA e 70% TETA regiões com alta ordem de franja. A ordem de franja não só aparece na ponta da trinca, mas também ao longo do corpo de prova e nas extremidades, podendo representar assim concentradores de tensões e ser característico de sistemas com locais onde não se obteve a homogeneidade. Esta

heterogeneidade será analisada posteriormente a partir dos resultados encontrados em outros ensaios e propriedades.

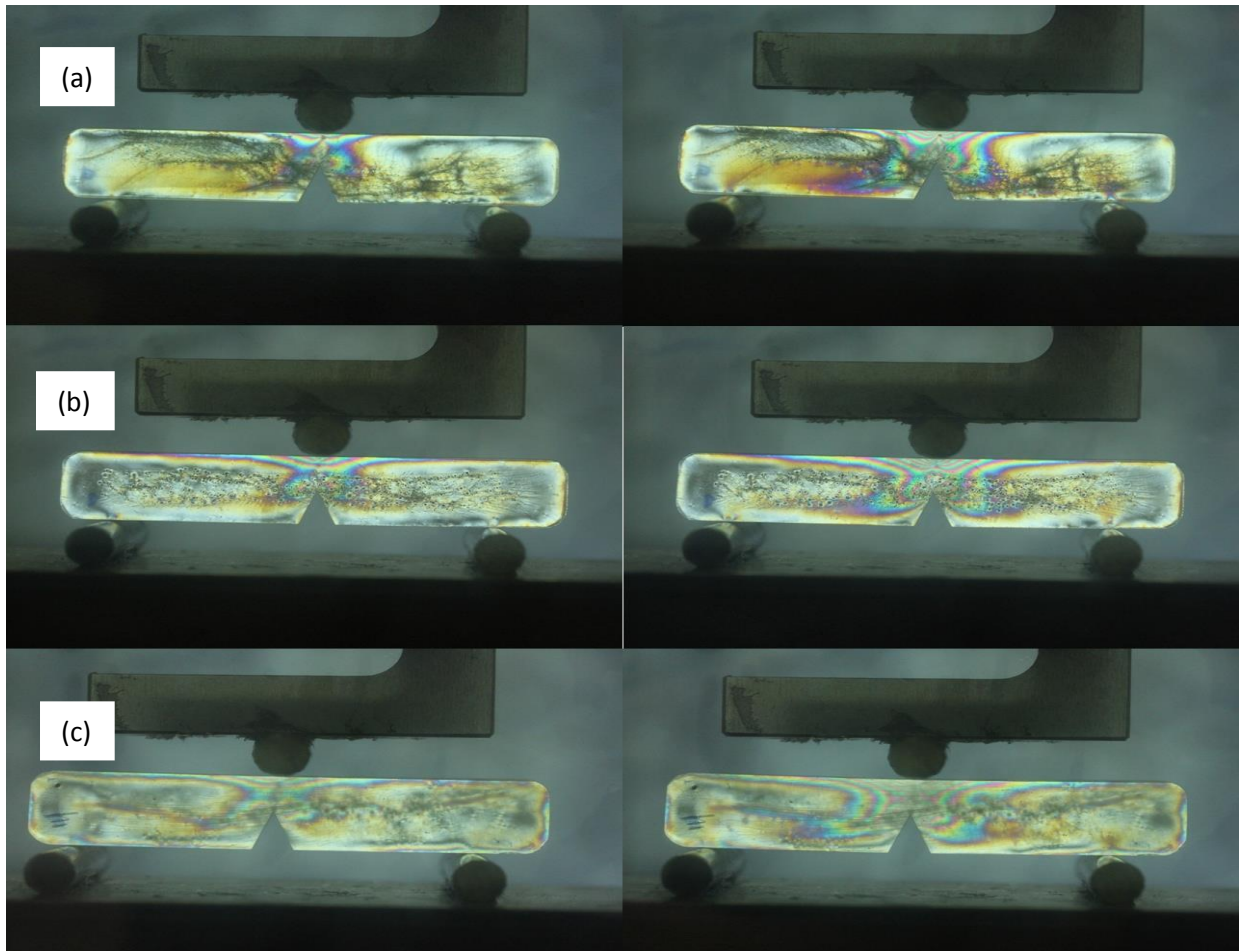


Figura 28- Concentradores de tensões na ponta da trinca e ao longo do corpo de prova para os sistemas epoxídicos modificados (a) 30% TETA, (b) 50% TEPA e (c) 70% TETA com uma tensão nominal de 10 MPa (a esquerda) e 20 MPa posteriormente

De acordo com Palawlak e Galeski (1996) as tensões residuais são fatores importantes que podem influenciar nas tensões dos sistemas poliméricos. As tensões residuais podem ser produzidas durante a cura de epóxi, devido ao coeficiente de expansão térmico ou o encolhimento durante a cura. As causas de tensões residuais são geralmente diferenciadas a partir das propriedades termomecânicas dos constituintes.

Para constatar o significado estatístico das propriedades mecânicas

determinadas e a dispersão dos valores determinados foi utilizado o Teste t, considerando do ponto estatístico o reduzido número de amostras estudadas. Esta análise mostrou que a adição de D230 ocasionou um aumento real nas propriedades analisadas e a diferença encontrada tem significado podendo correlacionar com as características de cada formulação.

4.2 – Morfologia da região de fratura dos sistemas epoxídicos formulados

As micrografias da superfície de fratura dos sistemas DGEBA (Figuras 29 a-i) obtidas com a técnica de microscopia eletrônica de varredura apresentaram camadas planas e irregulares. O maior número de camadas irregulares indica que o material sofreu uma rápida fratura, resultado de fratura típica de material frágil e/ou materiais rígidos. No entanto, a região de fratura da rede DGEBA contendo D230 apresentou camadas superficiais com laterais irregulares, que não foram observados na fratura das redes DGEBA contendo TEPA e TETA.

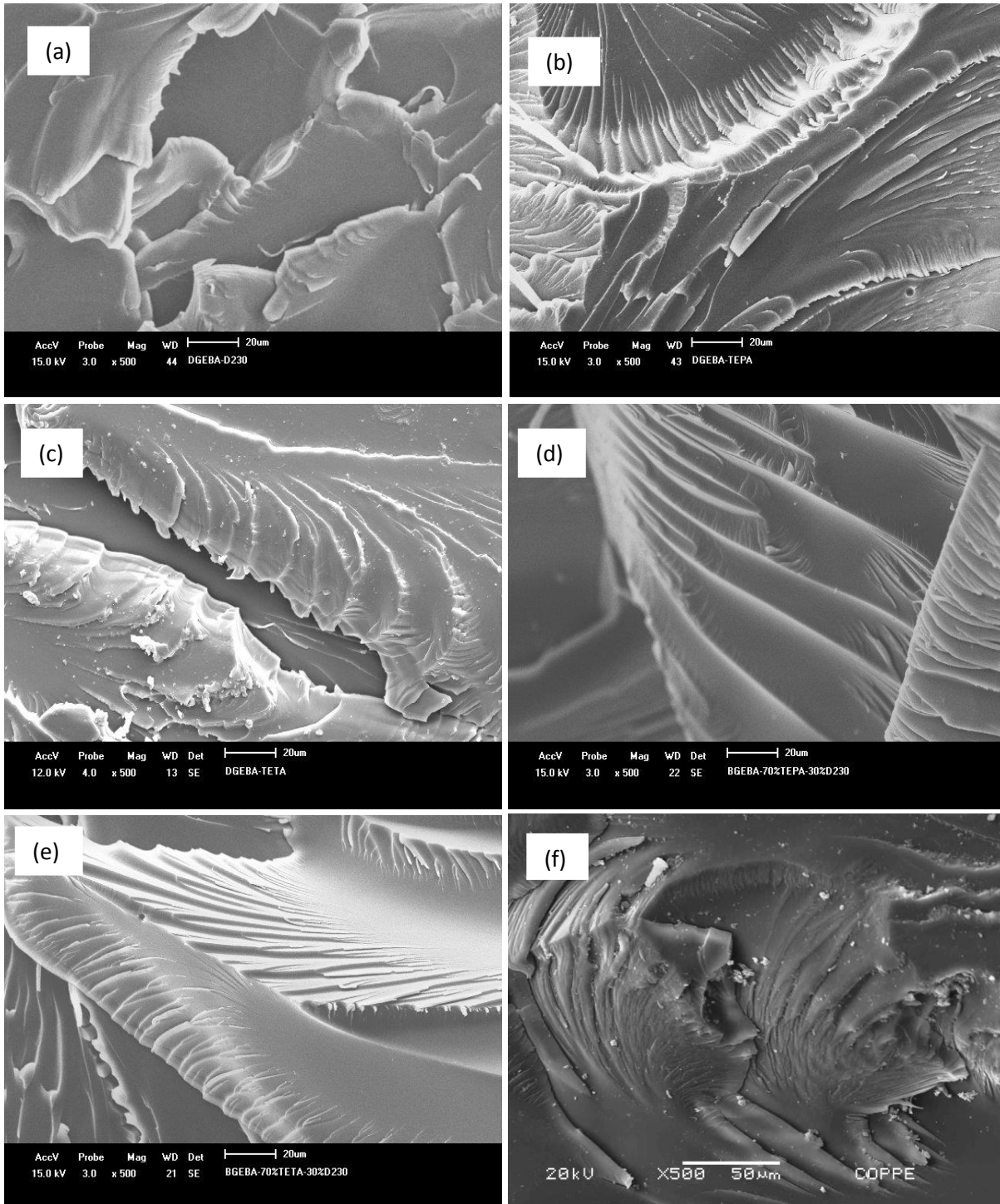
A imagem da região de fratura observada na formulação DGEBA/D230 (Figura 29-a) apresenta uma deformação característica de um comportamento menos frágil. Este comportamento mecânico menos frágil da rede epoxídica é consequência da introdução de uma sequência entre os pontos de entrecruzamento com maior M_c devido ao co-monômero D230 em relação aos co-monômeros TEPA e TETA.

Crawford e Lesser (1999) ao determinar as energias de fratura associadas às redes DGEBA/EDA observou a existência desta relação com o M_c que pode modificar o tipo de fratura de um processo frágil para dúctil com o aumento de M_c . A energia de fratura aumenta à medida que a resistência ao escoamento diminui.

Nos sistemas DGEBA modificados também se observa as diferenças nas micrografias à medida que a porcentagem de D230 é maior. Onduras e cumes podem ser vistos na superfície de fratura. A energia necessária para a propagação das fissuras na superfície aumenta.

Yang e colaboradores (2007) encontraram também que a energia necessária para a propagação das fissuras na superfície de fratura aumenta com a presença da D230 e indicaram que as superfícies de fratura dos sistemas epoxídicos estudados DGEBA/DETD modificados com D230 apresentaram rachaduras tortuosas indicando um desvio de caminho da trinca e aumentando a área de rachaduras. Por

micrografias podem-se notar as observações feitas pelos autores.



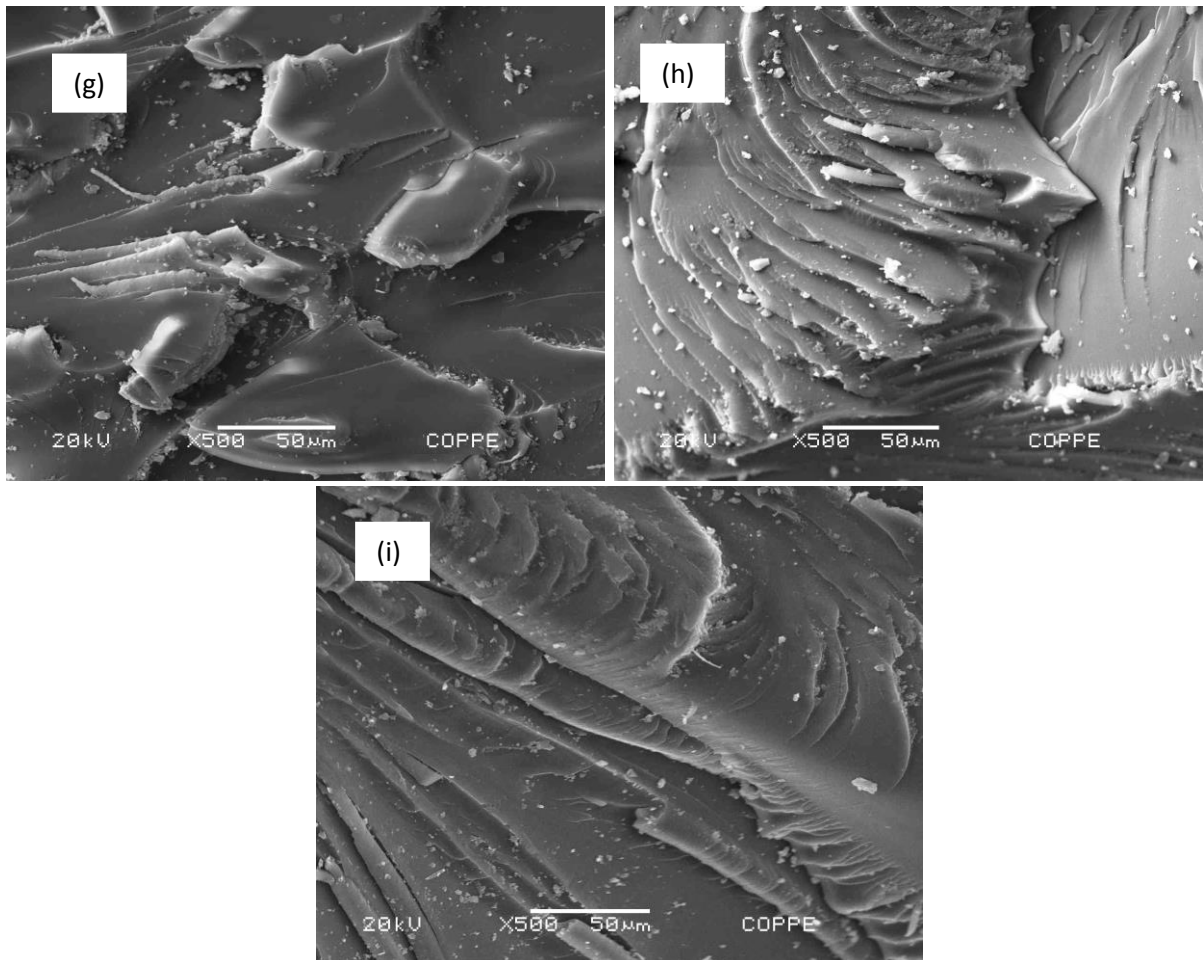


Figura 29- MEV da fratura para os sistemas epoxídicos (500 x) (a) DGEBA/D230, (b) DGEBA/TEPA, (c) DGEBA/TETA, (d) DGEBA/70%TEPA, (e) DGEBA/70%TETA, (f) DGEBA/50%TEPA, (g) DGEBA/50%TETA, (h) DGEBA/30%TEPA e (i) DGEBA/30%TETA.

4.3 – Comportamento viscoelástico dos sistemas epoxídicos DGEBA

Os módulos de armazenamento dos sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA, DGEBA/TETA e DGEBA/D230 apresentaram diferenças em 30° C (Figura 30 e Tabela 13).

O comportamento viscoelástico de cada rede epoxídica é consequência da funcionalidade do co-monômero que influencia na flexibilidade da rede e da estrutura do co-monômero que determina tanto a massa molar entre os pontos de

entrecruzamento, M_c (D230>TEPA>TETA) como a presença ou não de grupos enrijecedores ou flexibilizantes como é o caso da amina D230 que introduz o $-OCH_2-$ entre os pontos de entrecruzamento e aumenta a flexibilidade da estrutura.

Os valores encontrados para o módulo de armazenamento a 30°C são resultados destas características estruturais apresentando (Tabela 13) um valor maior do módulo de armazenamento e uma menor temperatura de transição vítrea para o sistema DGEBA/230.

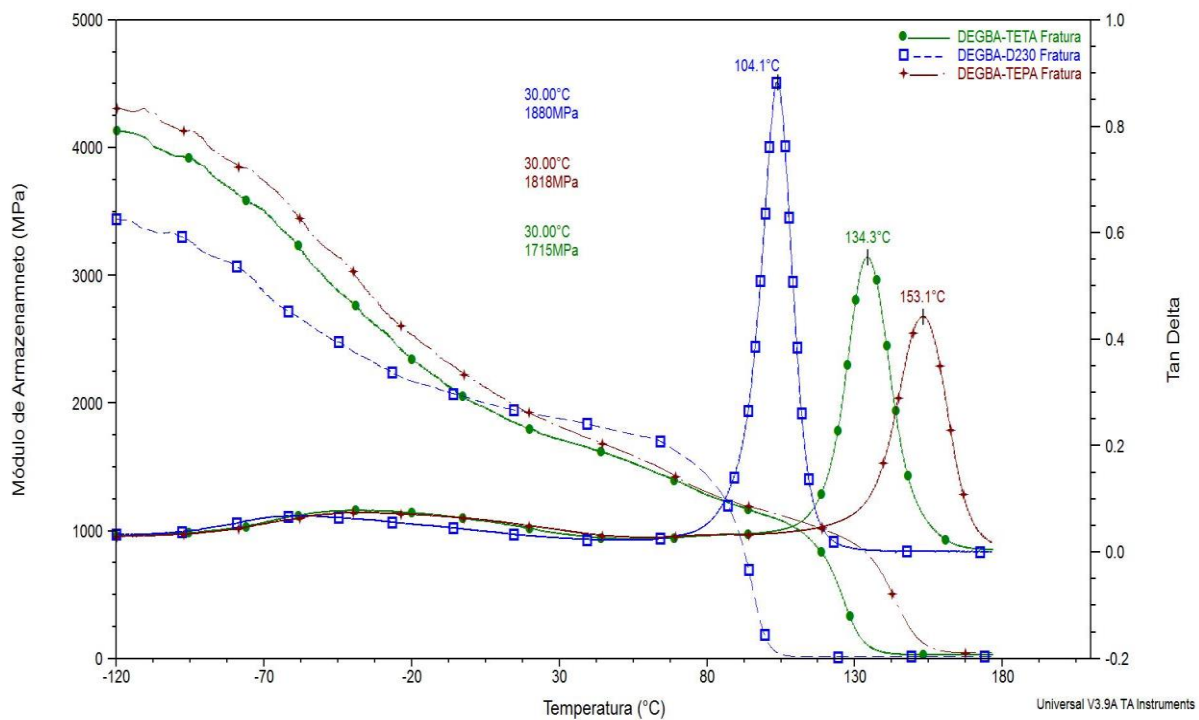


Figura 30- Curvas tangente de delta e módulo de armazenamento para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA

No estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas das redes epóxi DGEBA/D230 (funcionalidade 4) e DGEBA/3DCM (funcionalidade 4 e presença de grupos enrijecedores), Nohales e seus colaboradores (2006) também encontraram um valor maior para o módulo de armazenamento e para o módulo de elasticidade no sistema mais flexível (DGEBA/D230).

Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) (Tabela 13) destacam a relação complexa existente entre a funcionalidade, M_c e presença do grupo flexibilizante na estrutura das redes DGEBA/D230, DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA.

Tabela 13- Valores do módulo de armazenamento e T_g dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	E' (MPa)	T _g
D230	1880	104,1
TEPA	1818	153,1
TETA	1715	134,3

O espaçamento maior entre os pontos de entrecruzamento existente no co-monômero D230, em relação aos outros co-monômeros, origina picos mais intensos, os movimentos dos segmentos de cadeia se tornam mais fáceis. Entretanto a TEPA de maior funcionalidade introduz maior números de pontos de ancoragem na rede e os segmentos entre as cadeias são menores ocasionando na curva de amortecimento picos de menor altura.

Yon-gu e colaboradores (1990) destacaram que as relaxações secundárias β dos segmentos de cadeias dependem dos agrupamentos atômicos existentes na estrutura dos co-monômeros presentes nas redes. Esta relação foi observada para os sistemas estudados principalmente na curva do módulo de perda (Figura 31). A rede DGEBA/D230 apresenta uma temperatura de transição β menor que as redes com os co-monômeros TEPA e TETA. Esta menor temperatura da transição β deve-se aos movimentos localizados de relaxação secundária dos segmentos $-OCH_2-$ e dos grupos laterais $-CH_3$ existentes no co-monômero D-230 que podem acontecer a temperaturas sub-vítreas, a diferença das redes com os co-monômeros TEPA e TETA que requerem maior energia devido à natureza dos segmentos existentes entre os pontos de entrecruzamento e as restrições associadas a maior funcionalidade.

A área do pico da β relaxação da rede DGEBA/D230 decresce em relação aos sistemas DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA devido principalmente à diminuição da densidade de entrecruzamento e o aumento do M_c .

Ochi et al., (1985) estudando o mecanismo de relaxação da resina epóxi com diferentes agentes de cura, encontraram áreas do pico da β relaxação menores com agentes de cura que possuem um aumento de M_c e conseqüentemente menores valores de T_g .

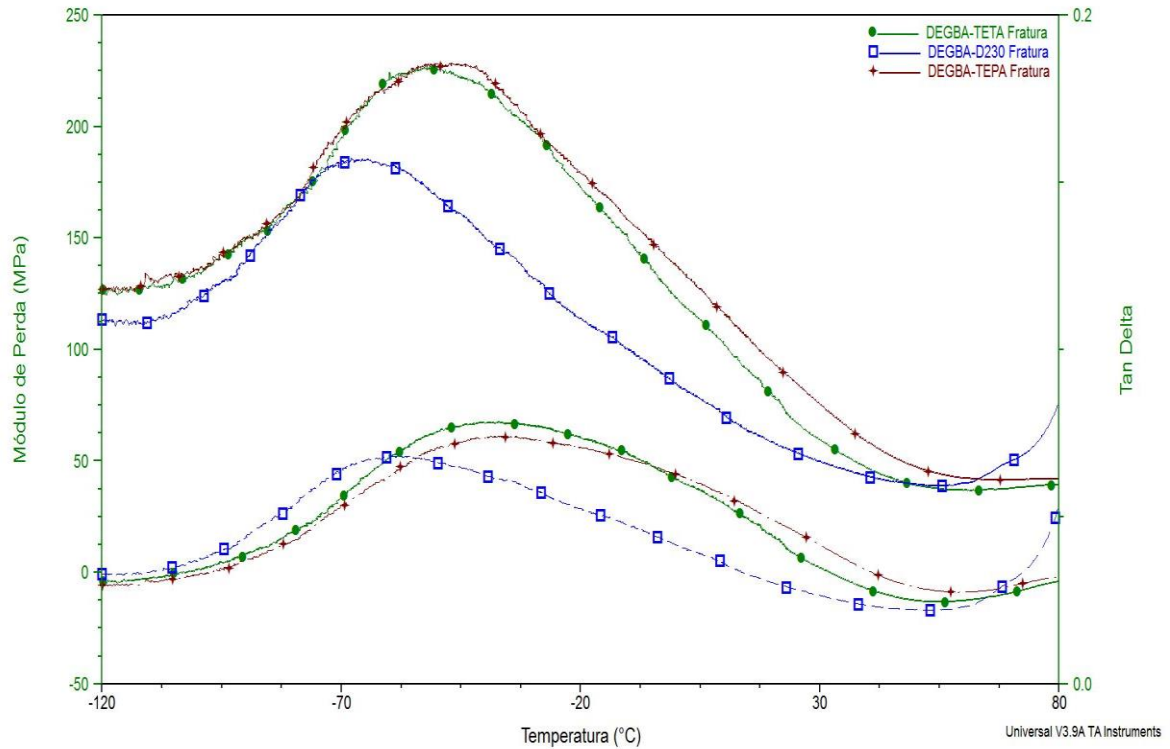


Figura 31- Curvas tangente de delta e módulo de perda, β relaxação para as formulações DGEBA/D230, DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA

Nos sistemas epoxídicos (TEPA e TETA) modificados com a adição do comonômero D230 observa-se uma mudança pequena nos módulos de armazenamento (Figuras 32 e 33) a baixas temperaturas. À 30° C os valores destes módulos de armazenamento têm valores próximos um dos outros, com exceção do sistema 50% do co-monômero TEPA (Tabela 14).

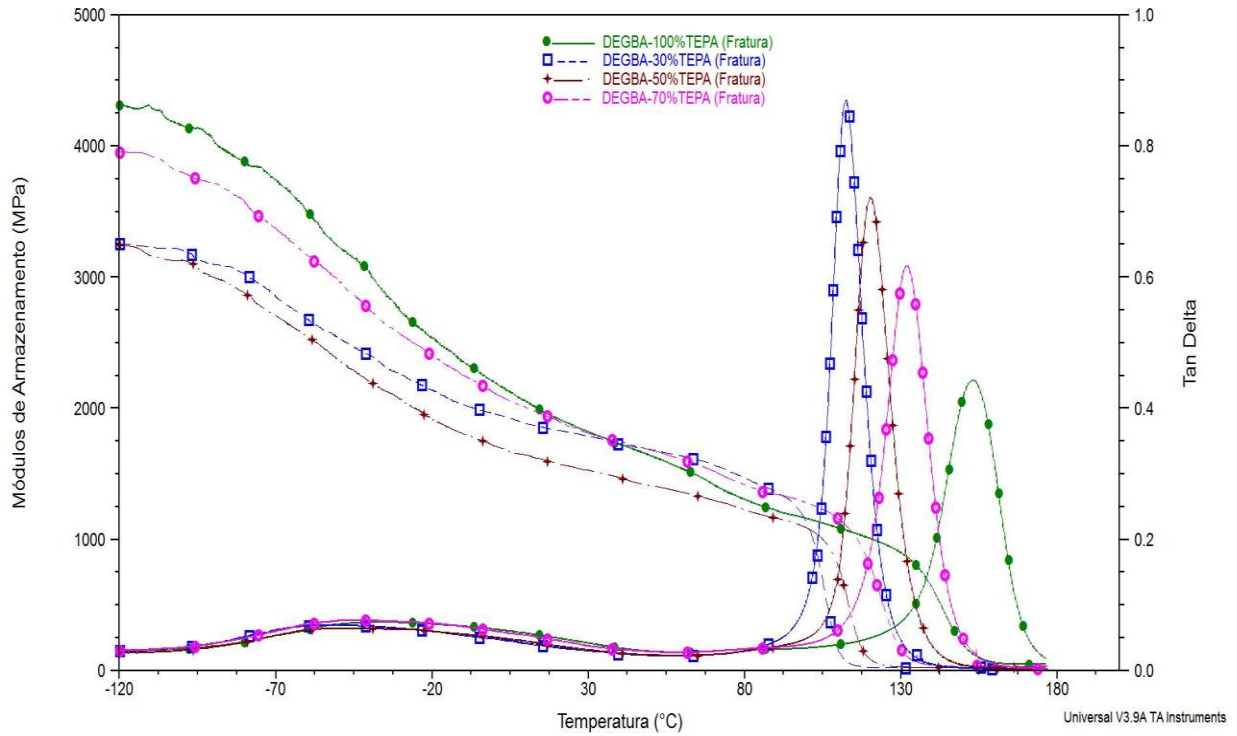


Figura 32- Curvas tangente de delta e módulo de armazenamento para as formulações TEPA

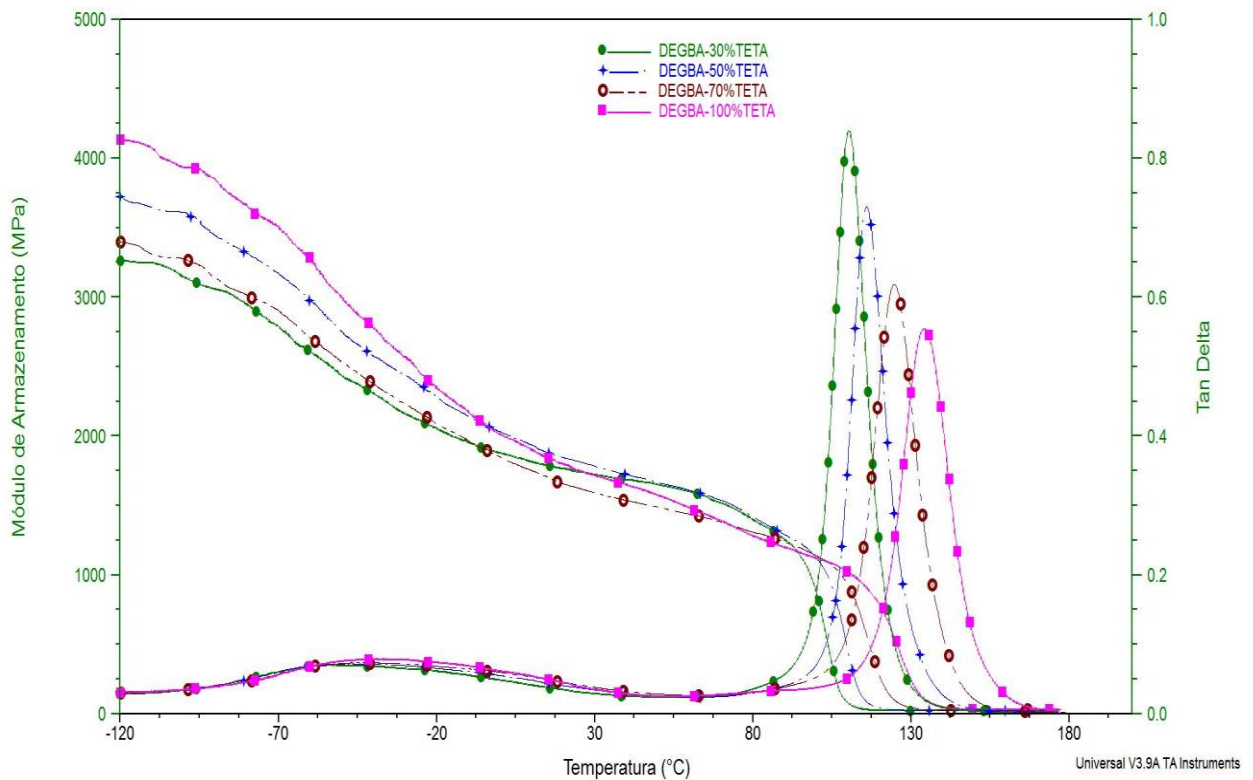


Figura 33- Curvas tangente de delta e módulo de armazenamento para as formulações TETA

Tabela 14- Valores do módulo de armazenamento e T_g dos sistemas epoxídicos modificados

Sistemas epoxídicos	E' (MPa)	T_g
TEPA	1818	153,1
70%TEPA	1810	131,9
50%TEPA	1528	120,3
30%TEPA	1787	112,2
TETA	1715	134,3
70%TETA	1592	124,7
50%TETA	1784	116,0
30%TETA	1720	110,3

Diferentemente do observado para o módulo de armazenamento a temperatura de transição vítrea acompanha a adição do co-monômero D230 mostrando uma diminuição da amplitude dos picos ($\tan \delta$) que acompanha a fração volumétrica de segmentos flexíveis introduzidos pelo co-monômero D230.

Yang e seus colaboradores (2007) ao estudarem a modificação da rede epóxi DGEBA/DETD com diferentes porcentagens de amina D230 (0, 21, 49, 78 e 100%) também encontrou um valor de T_g menor com o incremento desta amina nas redes epoxídicas (Figura 34).

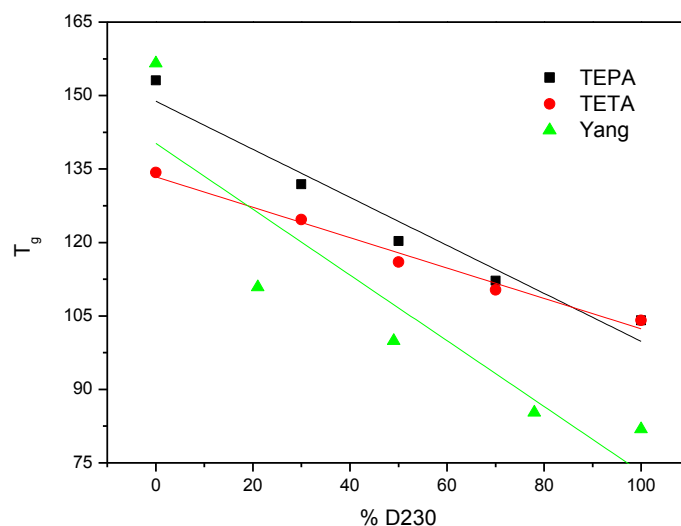


Figura 34- Temperatura de transição vítrea em função da % D230 para as formulações TETA, TEPA e dados yang et al., 2007

Os módulos de perda (Figura 35 e 36) apresentam maiores diferenças para as porcentagens DGEBA/30%TEPA e DGEBA/50%TEPA sem apresentar uma correlação com as porcentagens de D230 utilizada na modificação das redes.

Harismendy e colaboradores (1997) explicaram a existência de um comportamento similar em redes entrecruzadas como consequência de diferenças microestruturais produzidas na fase inicial de cura ou na pós-cura.

Os resultados encontrados com a análise termomecânica para os sistemas DGEBA modificados levam a considerar a existência de uma estrutura heterogênea na rede provavelmente originada no processo de mistura dos co-monômeros mais acentuados com as diferenças de densidades entre as aminas TEPA e TETA 0,99 g/mL e 0,98 g/mL respectivamente.

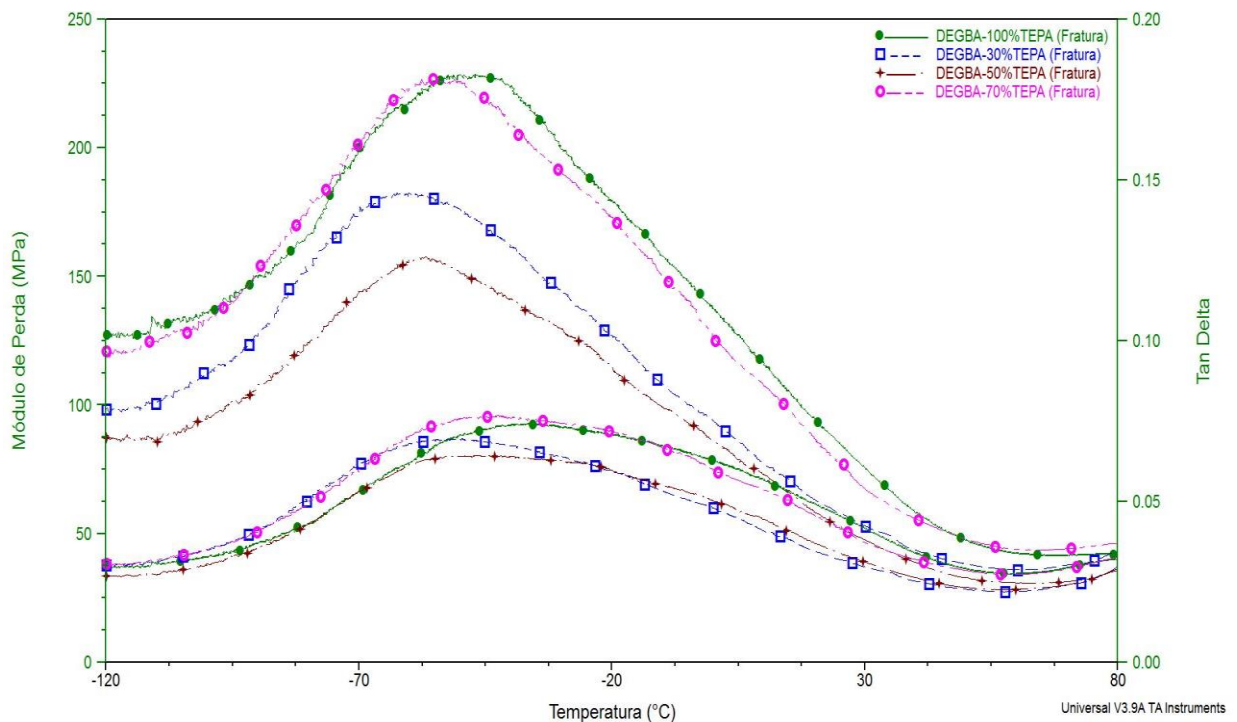


Figura 35- Curvas tangente de delta e módulo de perda, β relaxação para as formulações TEPA

A existência de diferentes micro domínios originados com a utilização do co-monômero D230 na formação da rede epoxídica pode explicar o comportamento observado tanto no módulo de perda como nos valores encontrados para o módulo de armazenamento já que estes afetam diretamente o comportamento macroscópico ou seja mecânico das redes. Por outro lado à heterogeneidade pode não afetar

diretamente a transição vítrea já que a fração volumétrica dos fragmentos flexíveis se mantém independentemente de sua localização heterogênea na rede.

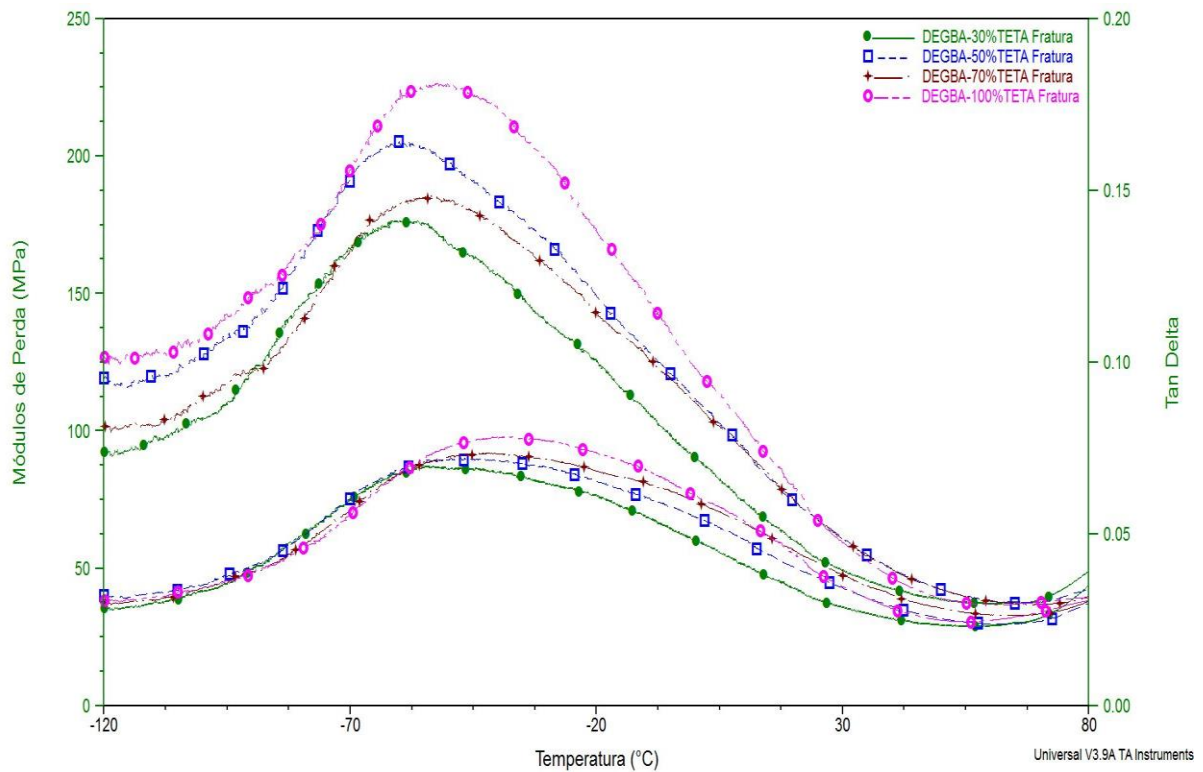


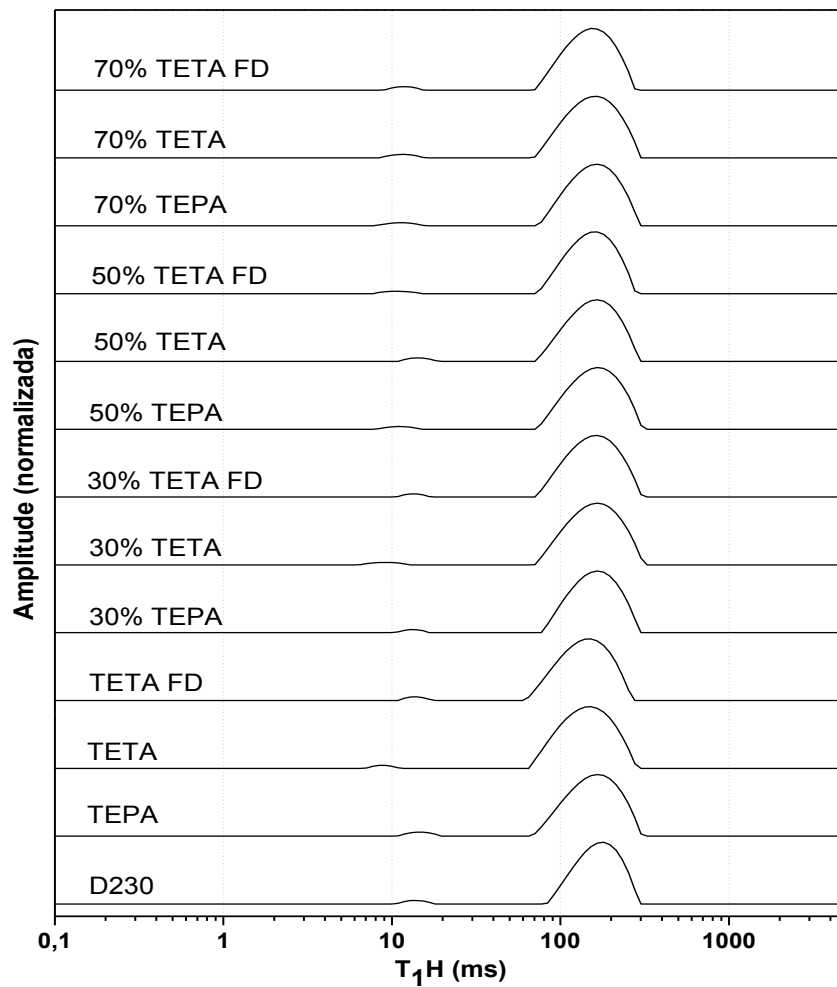
Figura 36- Curvas tangente de delta e módulo de perda, β relaxação para as formulações TETA

O aprofundamento deste comportamento viscoelástico da rede epoxídica foi realizado com auxílio da ressonância magnética nuclear de baixo campo (Tabela 15 e Figura 37), por meio da determinação do tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio, que tem constante de tempo T_{1H} , empregando a sequência de pulso inversão-recuperação.

Os tempos de relaxação encontrados corroboram a interpretação dada ao comportamento observado nas análises dinâmico-mecânicas destacando que os movimentos cooperativos foram mais intensos (maior fração volumétrica associada à transição observada no pico tan delta) em redes com a presença do co-monômero D230 do que nas redes obtidas quando utilizados os co-monômeros TEPA e TETA, independentemente da heterogeneidade existente nas redes modificadas.

Tabela 15- Características α relaxação dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	T_{1H} (ms)
TEPA	146
70% TEPA	148
50% TEPA	151
30% TEPA	151
D230	158
TETA	136
70% TETA	144
50% TETA	147
30% TETA	150
D230	158

**Figura 37-** Distribuição de domínios de tempo de relaxação longitudinal do núcleo de hidrogênio (T_{1H}) para os sistemas epoxídicos.

4.4 – Propriedades abrasivas dos sistemas epoxídicos

Os valores da taxa de desgaste para os sistemas epoxídicos calculados a partir da equação 8 e representados na Tabela 16 apresentam diferenças principalmente no que se refere a uma menor taxa de desgaste para o sistema D230 em relação aos sistemas TEPA e TETA.

Para os sistemas epoxídicos TEPA modificados também nota-se esta diminuição da taxa com a introdução de D230 nas redes. Para os sistemas TETA modificados isto não aconteceu, com exceção do sistema 30% TETA.

A redução dos valores da taxa de desgaste pode ser devido à dureza dos sistemas epoxídicos que implica a sistemas abrasivos mais eficientes e resulta em uma diminuição da quantidade deste material. Estes valores podem ser correlacionados com o módulo de elasticidade apresentados para estes sistemas.

Segundo Lee et al (2002) o mecanismo de desgaste depende das propriedades mecânicas dos sistemas. Num sistema dúctil o mecanismo de desgaste esta relacionado com a deformação plástica e pode corresponder à dureza do material. Sendo a dureza um parâmetro importante na quantidade de remoção do material que sofre o desgaste, pode-se dizer que a característica de menos frágil associada com o co-monômero D230 está de acordo com os resultados mecânicos apresentados. Os sistemas modificados TEPA que apresentaram uma menor taxa de desgaste podem ser considerados sistemas dúcteis.

Tabela 16- Características abrasivas dos sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	W(mm ³ /Nm)	R _a (%)
TEPA	3,41 x 10 ⁻⁵	11,98
70% TEPA	2,31 x 10 ⁻⁵	35,24
50% TEPA	1,91 x 10 ⁻⁵	48,60
30% TEPA	2,65 x 10 ⁻⁵	38,32
D230	4,31 10 ⁻⁶	25,25
TETA	2,42 x 10 ⁻⁵	21,22
70% TETA	3,90 x 10 ⁻⁵	28,40
50% TETA	4,61 x 10 ⁻⁵	26,03
30% TETA	1,48 x 10 ⁻⁵	25,49
D230	4,31 x 10 ⁻⁶	25,25

W taxa de desgaste; R_a Rugosidade.

A presença do mecanismo de desgaste e polimento dos sistemas DGEBA é confirmada com a diferença na porcentagem de rugosidade (R_a) do mármore inicial e final frente à atividade abrasiva destes sistemas epoxídicos. Nota-se uma maior diferença para os sistemas epoxídicos modificados em relação aos não modificados.

Observa-se uma relação dos sistemas epoxídicos modificados TEPA com os valores da taxa de desgaste e da rugosidade. Estes sistemas com a menor taxa de desgaste são mais eficientes no desgaste e polimento, ou seja, com valores superiores da diferença de R_a .

Brostow et al., (2009) estudaram as propriedades mecânicas e abrasivas do sistema epóxi modificado com diferentes proporções de um co-mônômero que possui em sua estrutura anéis aromáticos, a fluorepóxi (DGTFa) e encontraram menores taxas de desgaste com a introdução em maior quantidade de DGTFa. Mesmo encontrando valores inferiores da taxa de desgaste com a modificação da rede epóxi, foi descoberto para estes sistemas valores superior em relação ao trabalho de estudo, na ordem de 10^{-4} .

4.5 – Estabilidade térmica e composição das formulações abrasivas

A seleção da matriz epoxídica para a formulação do abrasivo pretendido foi realizada considerando as propriedades que podem vir a ter um maior impacto na capacidade abrasiva do compósito tais como taxa de desgaste da matriz, tenacidade e a existência de uma fratura menos frágil possível.

Em princípio as matrizes epoxídicas D230, TEPA, 70% TEPA e 50% TEPA apresentaram as melhores propriedades, ainda que na análise dos resultados a heterogeneidade existente nas misturas interferiu nos resultados alcançados nas propriedades mecânicas principalmente na análise dinâmico mecânico, técnica que na influência de heterogeneidade da fase tem um impacto maior.

O estudo da potencialidade destas formulações como compósitos para uso abrasivo na área de pedras ornamentais exigiu a caracterização paralela de um dos abrasivos utilizados no mercado e comercializado pela Cobral Abrasivos (Tangencial diamantado resinóide 140 MM).

Considerando como pré-requisito a estabilidade térmica que o material abrasivo deve apresentar e que entre as variáveis que influenciam na capacidade abrasiva do material esta a natureza e porcentagem de carga abrasiva existente no

compósito, foi realizada a caracterização termogravimétrica do material de referência (Tangencial diamantado resinóide 140 MM) e dos compósitos formulados (Figura 38) apresentando apenas o compósito DGEBA/D230/MD por ser representativo do comportamento observado para as outras formulações.

Para o abrasivo comercial observa-se uma perda de massa de 20% que se inicia a uma temperatura próxima à 100°C, aparentemente associada à perda de água adsorvida no material e tem seu máximo entre 225°C e 425°C a região na qual a matriz polimérica degrada e que de acordo com as informações comerciais é de natureza epoxídica.

Ao comparar o comportamento térmico do abrasivo comercial com o apresentado pelos diamantes utilizados no presente trabalho, com tamanho da mesma ordem de grandeza que a carga informada para o comercial, observa-se que a estabilidade ultrapassa mais de 200°C, faixa de temperatura na qual as partículas de diamantes utilizadas no presente trabalho são estáveis. Não é de esperar variações nessa ordem devido a diferenças em sua composição (presença de resíduos, catalisadores, etc).

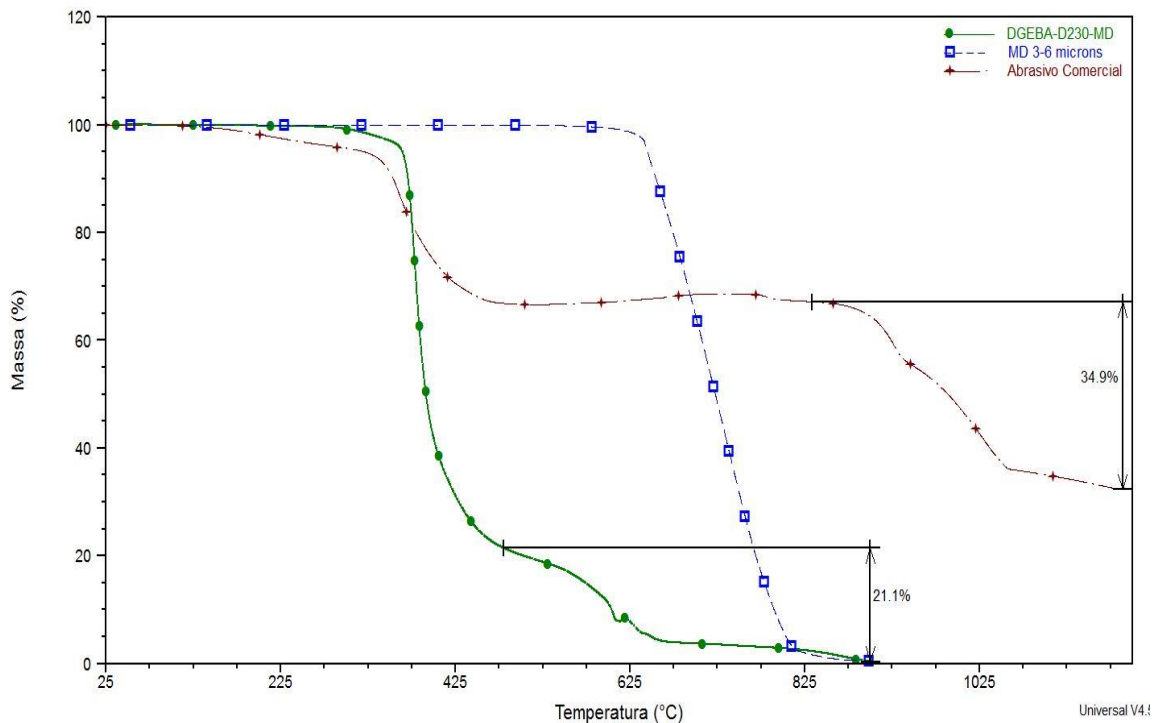


Figura 38- Curvas TGA versus temperatura para o abrasivo comercial, microdiamante e compósito epoxídico

Considerando a importância da natureza da carga para analisar diferenças no comportamento mecânico (interface e dureza da carga) do abrasivo comercial e as formulações do objeto de estudo foi realizada a análise da composição (Tabela 17) por eflorescência de raios-X.

Tabela 17- Composição do resíduo da análise termogravimétrica do abrasivo comercial

Abrasivo Comercial	Composição
Al ₂ O ₃	46,14
ZnO	31,21
Cl	16,20
SO ₃	3,05
SiO ₂	2,86
CaO	0,37
Fe ₂ O ₃	0,15

O resultado da análise de composição deixa em aberto o questionamento das informações de carga oferecidas para o abrasivo comercial, tudo parece indicar tanto pela estabilidade observada como pelos resultados da eflorescência de raios-X que a carga abrasiva é uma mistura de óxidos.

Os compósitos formulados no presente trabalho apresentam a estabilidade térmica característica das estruturas epoxídica (Nohales et al., 2006) e a carga utilizada (21%*m/m*, Figura 38) foram inferiores ao do abrasivo comercial utilizado como referência. Os critérios seguidos para utilização de uma menor carga foram desde o ponto de vista técnico às especificações de empresas produtoras de abrasivos (Royal Diamond) na qual indica uma concentração de diamante classificada como 100, equivalente a 4,4 quilates/cm³ que corresponde a 24%*m/m*, valor próximo ao experimental encontrado como a média entre os corpos de prova formulados.

4.6 – Propriedades mecânicas das formulações abrasivas

As propriedades mecânicas dos ensaios de flexão da formulação comercial e das formulações desenvolvidas no presente trabalho utilizando micropartículas de diamante são apresentadas na Figura 39, Tabela 18. As formulações DGEBA/MD

apresentaram um maior módulo elástico quando comparadas com as formulações das matrizes sem a carga de MD (Tabela 9) sendo mais significativo o aumento para as formulações DGEBA/D230/MD e DGEBA/50%TEPA/MD.

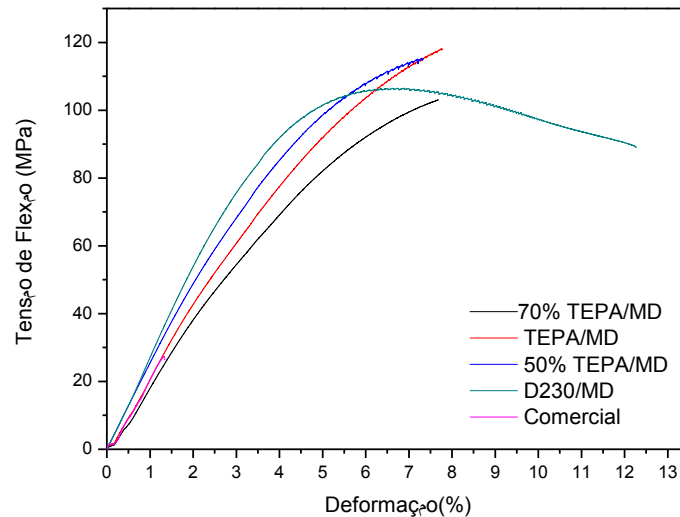


Figura 39- Curvas Tensão e deformação dos Compósitos epoxídicos.

Tabela 18- Propriedades mecânicas dos Compósitos epoxídicos

Compósitos epoxídicos	E (GPa)	σ_y (MPa)	σ_{max} (MPa)	E_i (J/m)
TEPA/MD	2,24 ±0,15	105,71 ±0,16	117,55±0,21	54,36 ±0,22
70%TEPA/MD	2,18±0,08	102,04 ±0,11	102,46 ±0,13	53,73 ±0,34
50%TEPA/MD	2,51 ±0,11	103,66 ±0,15	114,68 ±0,15	55,29 ±0,43
D230/MD	2,63±0,03	101,21±0,20	88,58±0,11	57,69±0,55
Abrasivo comercial	1,87±0,13	25,63±0,15	27,01±0,14	51,54±0,17

E o módulo elástico; σ_y tensão de escoamento; σ_{max} tensão máxima de ruptura; E_i energia de impacto

Em primeiro lugar é necessário destacar a diferença observada em relação à formulação comercial e todas as formulações, inclusive para TEPA/MD e DGEBA/70%TEPA/MD que não apresentaram aumento no módulo quando comparado com as matrizes sem carga. As propriedades mecânicas como o módulo de elasticidade, resistência ao impacto e tenacidade à fratura tiveram valores superiores ao abrasivo comercial que apresentou uma baixa resistência.

O comportamento mecânico observado com a inclusão da carga nas redes epoxídicas formadas utilizando diferentes co-mônômeros é influenciado por vários fatores estruturais associados aos co-mônômeros e experimentais, que terminam influenciando na estrutura da rede.

Interações a nível estrutural tais como volume ocupado pela carga, interação matriz/carga controlam as respostas macroscópicas (Sarvestani e Picu, 2004) assim como as próprias características da rede epoxídica discutidas anteriormente (item 4.1 e 4.3).

Kornmann et al., (2001) ao estudar a influência de agentes de cura nas propriedades dos compósitos epoxídicos com partículas de argila, observaram a importância da flexibilidade do agente de cura nas propriedades mecânicas ao encontrar valores superiores do módulo de flexão para os compósitos curados com a amina alifática D230 em relação aos sistemas epoxídicos com amina aromática menos flexível (3DCM).

Entre os fatores experimentais que podem ter influenciado na estrutura das redes epoxídica, a homogeneidade alcançada nas formulações de DGEBA quando utilizados diferentes co-mônômeros (TEPA+ D/230 ou TETA+D/230). As diferentes viscosidades apresentadas pelas aminas alifáticas D230 e a TEPA (mais viscosa) podem ser a origem desta heterogeneidade existente nas redes (item 4.3) que podem vir a atingir o ponto gel em diferentes estágios durante a cura e modificar inclusive a distribuição das micropartículas na matriz efeito que se torna mais crítico na formulação DGEBA/70%TEPA/MD.

O papel da carga sobre as propriedades mecânicas nas formulações depende principalmente da interação interfacial com a matriz, neste caso com a rede epoxídica. A magnitude desta interação foi avaliada a partir da equação de Turcsányi (1988) (eq 9) que nos permite encontrar o parâmetro de interação interfacial (B):

$$\sigma_c = (1-\Phi/1-A\Phi)\sigma_m \exp [B\Phi] \quad (9)$$

Onde σ_c é a tensão máxima do compósito, σ_m tensão máxima da matriz, Φ fração volumétrica e A parâmetro relacionado à forma que depende do empacotamento das partículas (tamanho da partícula e distribuição das partículas) e pode variar para cada amostra. O valor de A é menor que 2,5 quando as MD não são esféricas, mas pode ser usado como limite superior aproximado.

O parâmetro B está ligado com as propriedades interfaciais dos sistemas e depende da tensão de escoamento. O parâmetro B de interação matriz/partícula varia em função da adesão da partícula na matriz. Para B=0 é considerado como

uma falta de adesão.

Os valores do parâmetro de interação B (Tabelas 19) obtido através do ajuste dos dados experimentais com a equação (9) apresentaram valores que indicam a adesão da carga com a matriz e como é de se esperar a partir dos valores encontrados para os módulos elásticos a interação é superior para os compósitos com 50% TEPA e D230.

Tabela 19- Parâmetros de interação B dos compósitos epoxídicos diamantados

Compósitos epoxídicos	B
TEPA/MD	9,28
70%TEPA/MD	9,13
50%TEPA/MD	9,69
D230/MD	9,45

Os resultados encontrados para a tenacidade à fratura (Tabela 20) acompanham o comportamento mecânico anteriormente indicado. O mecanismo responsável pela fratura dos sistemas epoxídicos é a deformação plástica na ponta da trinca. Assim à medida que aumenta a presença do co-monômero D230 na rede existe um decréscimo na funcionalidade média e conseqüentemente uma diminuição da densidade de ligações cruzadas e por tanto a tenacidade deve aumentar.

Tabela 20- Tenacidade à fratura dos compósitos epoxídicos diamantados

Compósitos epoxídicos	K_{IC} (MPa m^{1/2})	r_p (mm)
TEPA/MD	1,17±0,11	0,0040
70%TEPA/MD	0,90 ±0,08	0,0039
50%TEPA/MD	1,22 ±0,09	0,0060
D230/MD	1,82 ±0,10	0,022
Abrasivo comercial	0,73 ±0,17	0,038

Yee e Lee (2004) avaliaram as propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos DGEBA/DDS modificado. Observaram que o aumento da resistência devido à incorporação de partículas de vidro torna-se maior com o aumento do peso molecular entre os pontos de entrecruzamento e menor densidade de entrecruzamento dos sistemas e o tamanho da zona aumenta com o aumento do peso molecular devido a maior energia absorvida.

Os valores de tenacidade das formulações DGEBA aumentam por efeito da adição de MD em relação as matriz apenas para os compósitos TEPA e 50% TEPA. Não houve alteração nos valores de K_{IC} para outras formulações. Assim como também não foi observado mudança na resistência ao impacto. O comportamento observado é complexo de uma forma geral para os resultados das propriedades mecânicas destas formulações. As evidências tem um forte indicativo de que a heterogeneidade do sistema torna-se crítica. A existência da distribuição heterogênea da carga pode originar um espaçamento menor entre as partículas, isto torna mais provável que micro fissuras originadas atuem como concentradores de tensões frente à ponta da trinca nos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos. Zamanian et al., 2013 ao estudarem a tenacidade à fratura de sistemas epoxídicos modificados com nanopartículas observaram a ocorrência de aglomerados de partículas e que estes diminuíram a resistência à fratura dos sistemas.

Os valores de r_p (Tabela 20) para as formulações com o co-monômero D230 são superiores ao resto das formulações com MD e inferior ao comercial. O tamanho da zona plástica calculada a partir da equação (7) esta de acordo com o comportamento de fratura dos compósitos e os resultados apresentados nas propriedades de tenacidade à fratura. Com a introdução de MD nos sistemas epoxídicos o tamanho da zona plástica diminui. A redução é mais um indicativo da existência de uma distribuição heterogênea da carga que pode originar aglomerados que tendem a reduzir a força, porque constituem pontos fracos, o que quebra facilmente quando a tensão é aplicada.

A imagem de concentração de tensão e distribuição de tensão em torno de uma partícula proposto por Goodier (1933) (Figura 40) pode ser utilizado para o entendimento dos resultados apresentados neste trabalho, como o processo de deformação micromecânico iniciado em torno das partículas, influenciados pela aglomeração e/ou relacionado com a estrutura da rede dos sistemas epoxídicos.

A adição de partículas de reforço em polímeros altamente reticulados como no caso das formulações e objeto de estudo, podem dar origem a modificações no mecanismo que governam as características da fratura os quais podem apresentar desvios do caminho da trinca e deformação plástica.

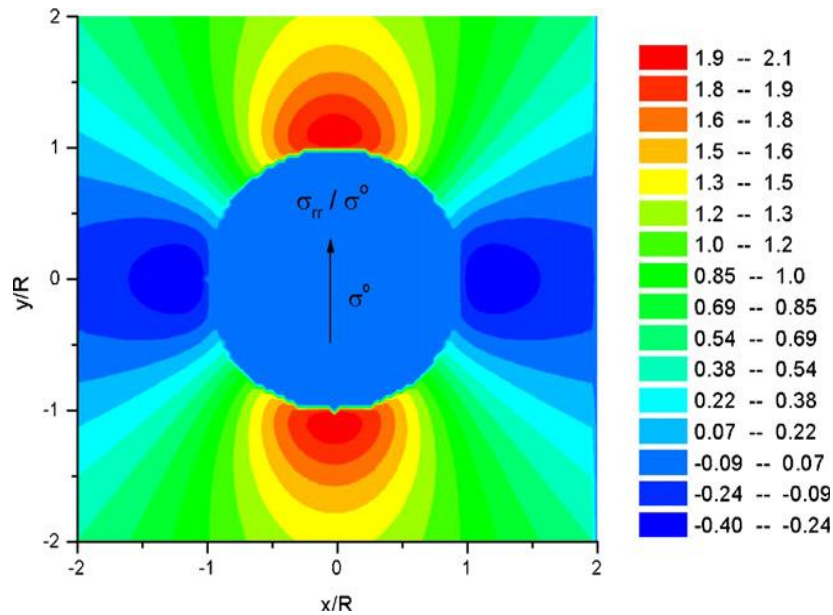


Figura 40- Distribuição das tensões em torno de uma partícula dura incorporado em uma matriz abordado por Goodier (1933)

A análise das regiões de fratura após os testes mecânicos dos compósitos (Figuras 41- 45) permite apreciar a existência de aglomerados, principalmente das menores partículas de diamante entre as quais existem vazios ou defeitos de continuidade na matriz. Na matriz comercial a distribuição da carga é uniforme sem apreciarem-se de aglomerações. A carga apresenta uma geometria regular, no entanto diferentemente do informado, o tamanho de partícula observado é no mínimo uma ordem de grandeza maior que a utilizada nas formulações desenvolvidas no presente trabalho favorecendo a dispersão destas cargas.

No abrasivo comercial observa-se a presença de vazios com morfologia circular (Figura 45), vazios que devem estar associados à evaporação do solvente, provavelmente utilizado para dispersar a carga. A presença destas cavidades provavelmente formadas no transcurso do processo de cura deve ser a principal causa da relativa queda das propriedades mecânicas observadas para o abrasivo comercial em relação às formulações estudadas.

Os compósitos formulados com as misturas dos co-monômeros D230 e TEPA apresentaram em maior extensão a formação de aglomerados, resultado que como indicado anteriormente, esta relacionada com as diferenças de viscosidades destas aminas.

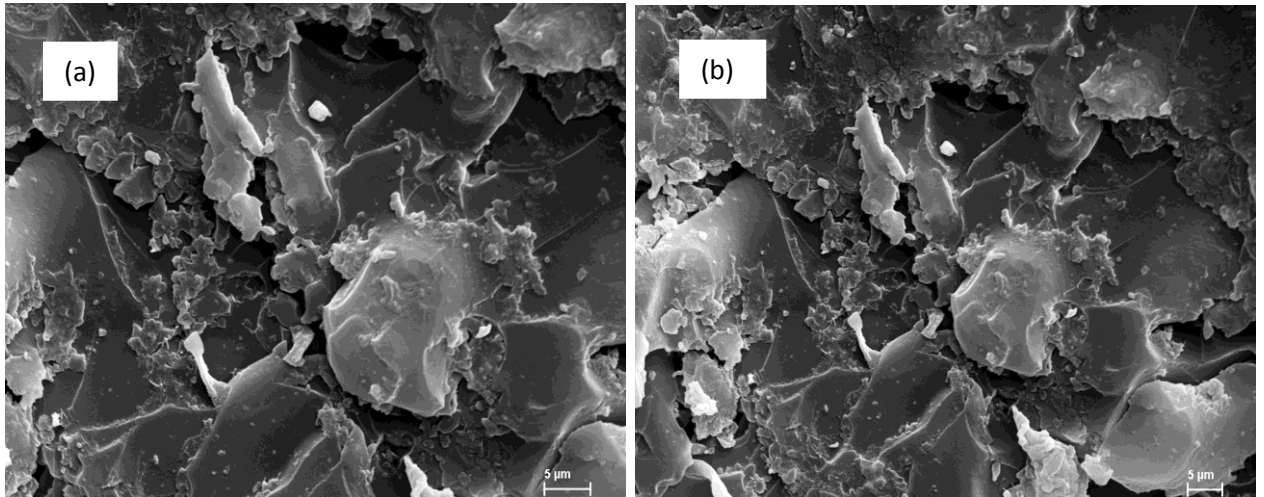


Figura 41- MEV de fratura dos compósitos D230 (a) 10000x e (b) 30000x

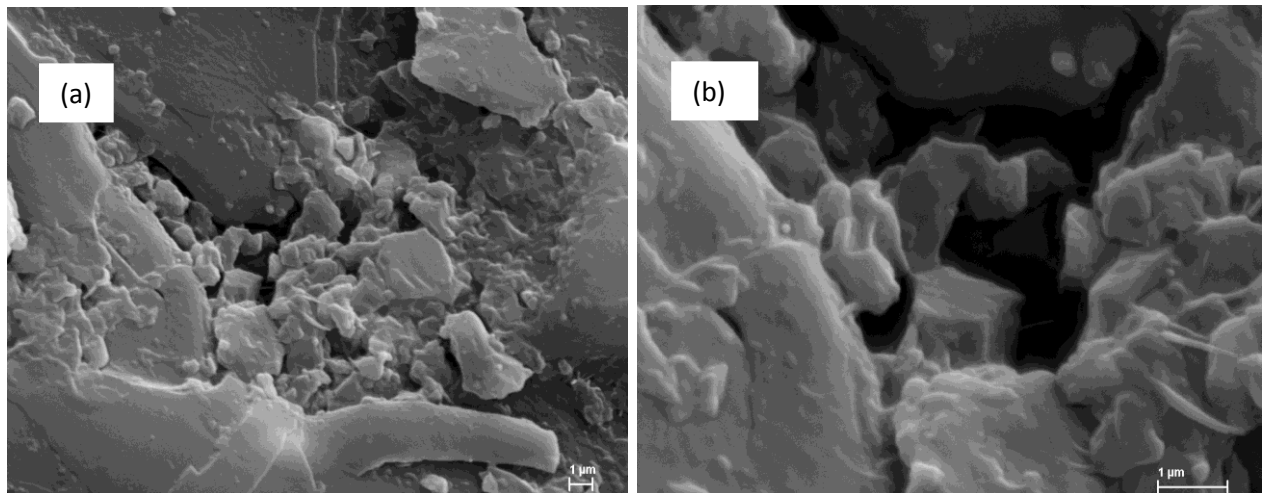


Figura 42- MEV de fratura dos compósitos 70% TEPA (a) 10000x e (b) 30000x

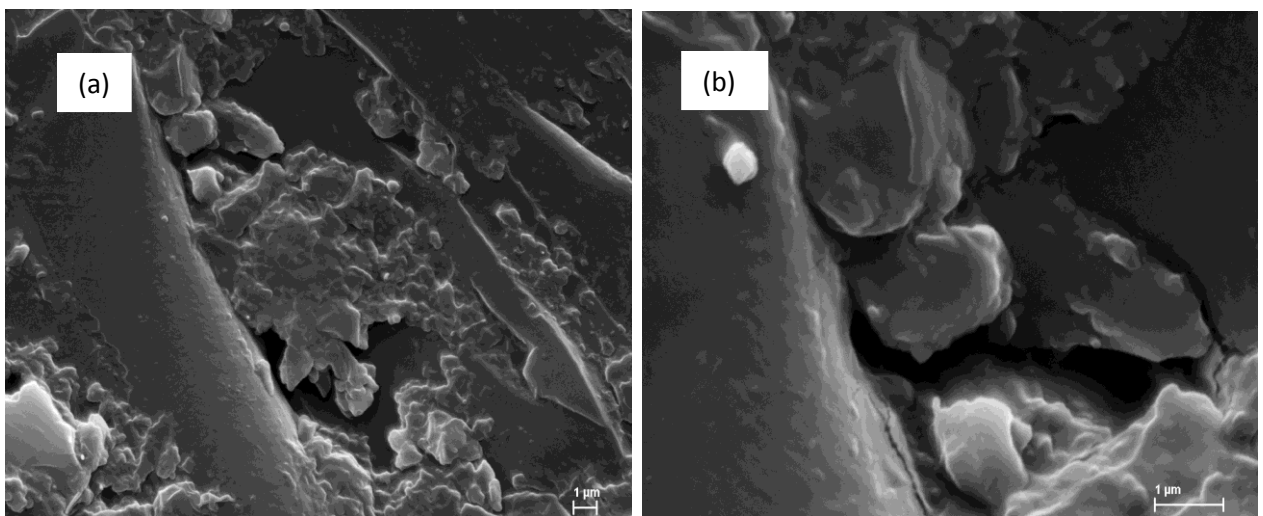


Figura 43- MEV de fratura dos compósitos TEPA (a) 10000x e (b) 30000x

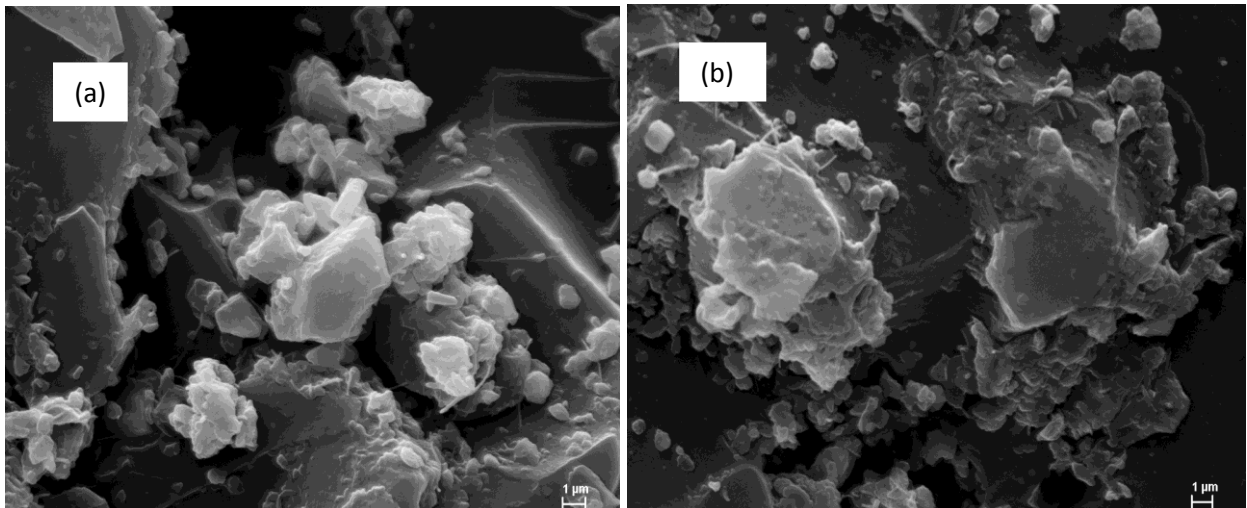


Figura 44- MEV de fratura dos compósitos 50% TEPA (a) 10000x e (b) 30000x

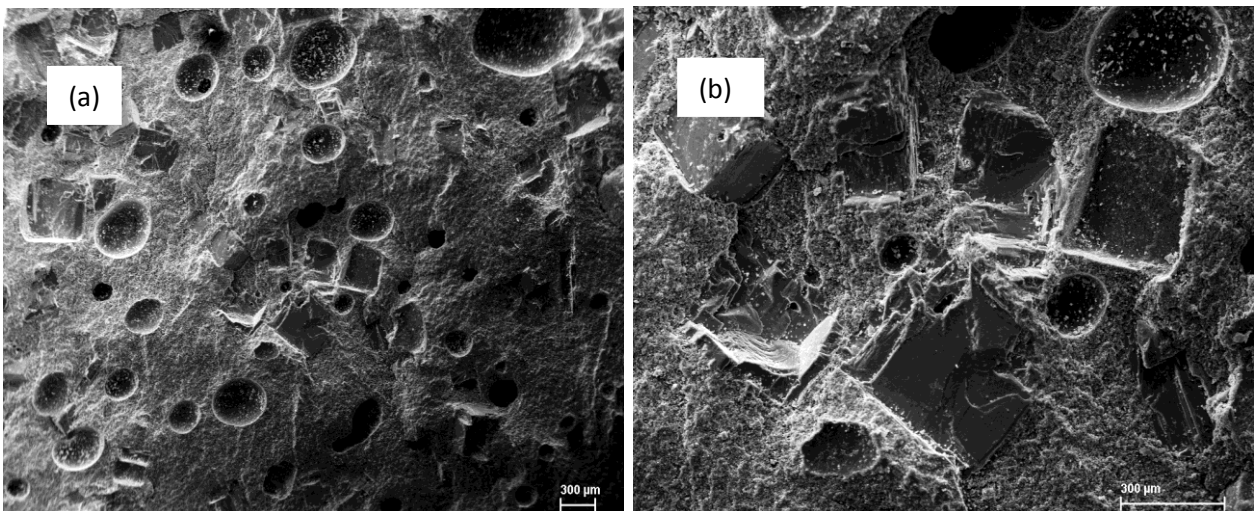


Figura 45- MEV de fratura do compósito comercial com aumento de 50x e 150x

A microscopia confocal assim como os ensaios de microdureza Vickers permite destacar as diferenças nas propriedades das formulações da matriz D230 e do compósito D230 (Figura 46).

A indentação é mais profunda na D230 (a) indicando uma menor resistência à penetração. Nas imagens topográficas é possível notar que a borda da indentação para a D230 tem uma concavidade significativa, característica de uma recuperação elástica, enquanto que para o compósito D230 (b) aparece uma marcação sem concavidade e menos profunda, característico de um material com maior dureza. A comparação das impressões mostra um aumento da dureza com a introdução das MD na matriz, comportamento favorável em relação à resistência ao desgaste e a

ductilidade (Norma ASTM E384-11) dos compósitos para sua utilização como abrasivos.

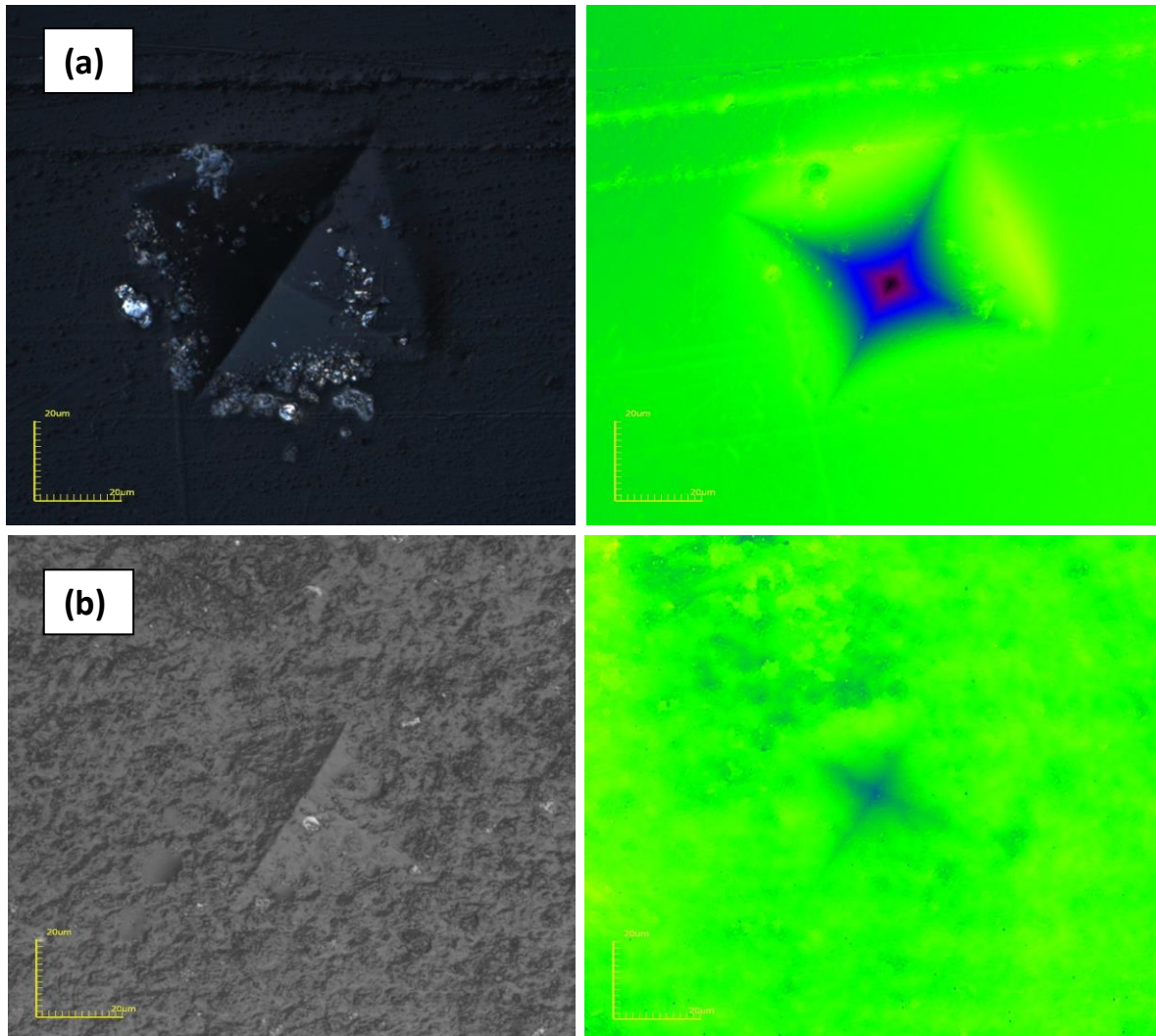


Figura 46- Micrografia após ensaio de microdureza Vickers (a) D230 e (b) D230/MD

Os ensaios de microdureza Vickers (Tabela 21) permitem quantificar o efeito da incorporação de 21% m/m de MD nas matrizes epoxídicas assim como no abrasivo comercial.

Tabela 21- Microdureza Vickers dos compósitos epoxídicos diamantados

Compósitos epoxídicos	Microdureza Vickers (HV)
TEPA/MD	22,83±0,21
70%TEPA/MD	19,06±0,17
50%TEPA/MD	20,16±0,11
D230/MD	20,82±0,23
Abrasivo comercial	34,7±0,25

4.7 – Comportamento térmico viscoelástico dos compósitos epoxídicos

Os módulos de armazenamento dos sistemas DGEBA/MD apresentaram diferenças em 30° C (Figura 47 e Tabela 22). Uma tendência similar do módulo de armazenamento e do módulo de elasticidade com a adição de MD foi observada na região vítrea para os compósitos epoxídicos, relatados na Tabela 18.

A diferença na forma que apresentam os picos de tan delta da matriz (Figura 33) esta relacionada com a estrutura dos co-mônômeros (Funcionalidade e M_c) (Amaral et al., 2014). Um incremento na funcionalidade média aumenta a temperatura da transição vítrea e origina um decréscimo na tan delta. O incremento no deslocamento da temperatura de transição vítrea observado para os compósitos é consequência do efeito de ancoragem sobre os movimentos conformacionais dos segmentos de cadeias da rede originado com a adição da MD. Observa-se um efeito mais acentuado para a formulação contendo 50% dos co-mônômeros TEPA e D230.

Goyanes et al., (2003) concluíram que a adição de quartzo em resina epóxi tem um valor máximo da tan de delta associado com a relaxação α , que decresce com o acréscimo de partículas e desloca para temperaturas mais elevadas indicando um aumento de T_g .

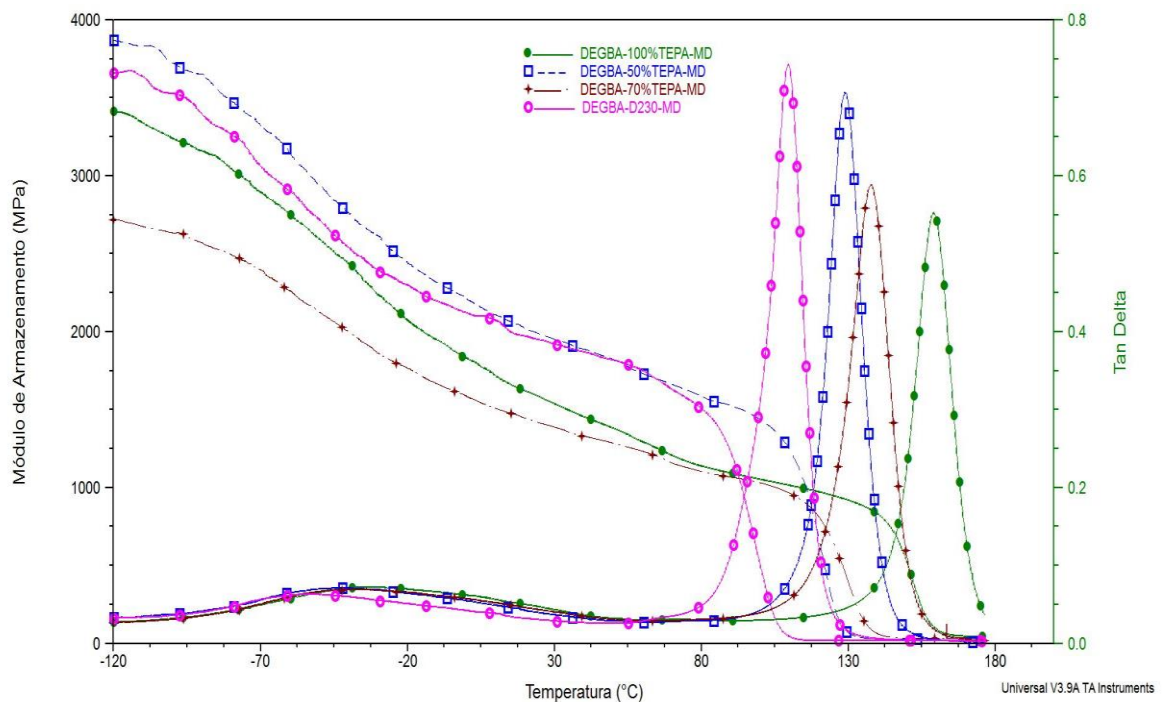


Figura 47- Curvas tangente de delta e módulo de armazenamento para os compósitos epoxídicos

Tabela 22- Valores do módulo de armazenamento e T_g dos compósitos epoxídicos

Compósitos epoxídicos	E' (MPa)	T_g
TEPA/MD	1536	159,0
70%TEPA/MD	1388	137,8
50%TEPA/MD	1952	128,9
D230/MD	1920	109,5
Abrasivo comercial	3158	104,8

Os módulos de perda (Figura 48) apresentam entre -120°C e 40°C um comportamento discretamente diferente para cada compósito não observado nas matrizes (Figura 33) sem a carga de MD. Nesta faixa de temperatura o máximo do módulo de perda está associado a transições β devida a movimentos moleculares de segmentos curtos de cadeia e em geral associados com unidades difenilpropano, gliceril e grupos metilos existentes nas redes epoxídicas estudadas no presente trabalho. Entretanto não é observado o impacto que poderia originar diferentes distribuições da carga na matriz.

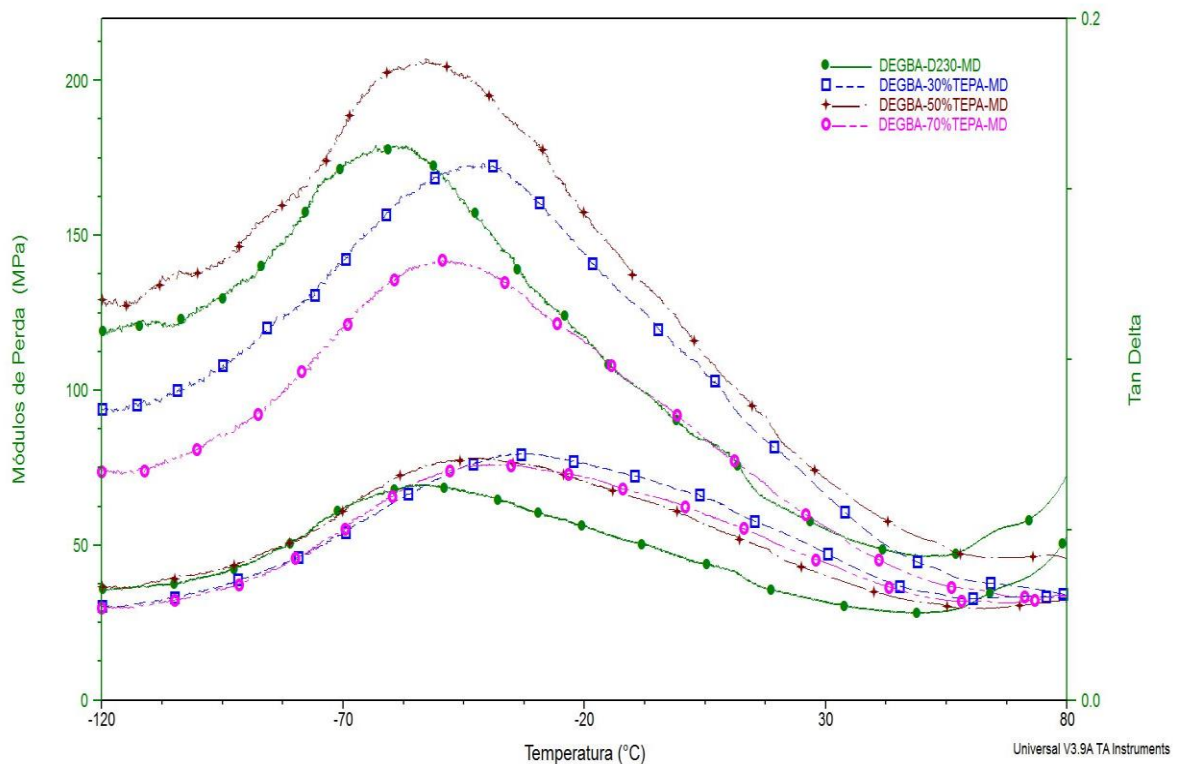


Figura 48- Curvas tangente de delta e módulo de perda, β relaxação para os compósitos epoxídicos

O comportamento mecânico encontrado tem uma relação complexa com a

estrutura e morfologia das formulações analisadas. Além da estrutura da rede modificada pela funcionalidade média de cada mistura de co-monômeros, a existência de segmentos entre pontos de entrecruzamento com diferentes M_c e a diferente mobilidade de cada estrutura tem um impacto na carga, tanto por sua interação com a matriz como pela distribuição na matriz.

Com o intuito de aprofundar na análise desta relação complexa foram determinados tempos de relaxação longitudinais, determinados pela técnica de ressonância magnética de baixo campo para os compósitos apresentados na Tabela 23. Os tempos de relaxação longitudinais observados para todas as formulações aumentaram em relação as matrizes. Em princípio a existência de uma interface eficiente (valores do parâmetro B) origina um material mais rígido o que ocasiona um aumento do tempo de relaxação, ou seja, a carga está atuando como reforço na formulação, entretanto o impacto na mobilidade da estrutura molecular da rede é diferente, observando-se um maior impacto nas estruturas com maior incorporação da D230. Este comportamento está associado à própria estrutura mais flexível do co-monômero D230 e o efeito de ancoragem das partículas de diamante originam maior aumento na rigidez do material, diminuindo a liberdade molecular das cadeias. O aumento foi mais pronunciado para o sistema contendo D230/MD.

Tabela 23- Características α relaxação dos compósitos epoxídicos

Compósitos epoxídicos	T_{1H} (ms)
TEPA/MD	147
70%TEPA/MD	151
50%TEPA/MD	157
D230/MD	162
Abrasivo comercial	147

A heterogeneidade produzida pela aglomeração das micropartículas de diamante, observadas nas imagens de MEV (Figuras 41-44), originam regiões com descontinuidade na matriz e isto alarga as curvas de domínios (Figura 49).

Pela distribuição das curvas de domínio tem-se que as amostras que apresentaram maiores valores de tempo de relaxação 50%TEPA/MD e D230/MD foram as que apresentaram um maior alargamento das curvas de domínio em face de um aumento na heterogeneidade do sistema e da rigidez do material.

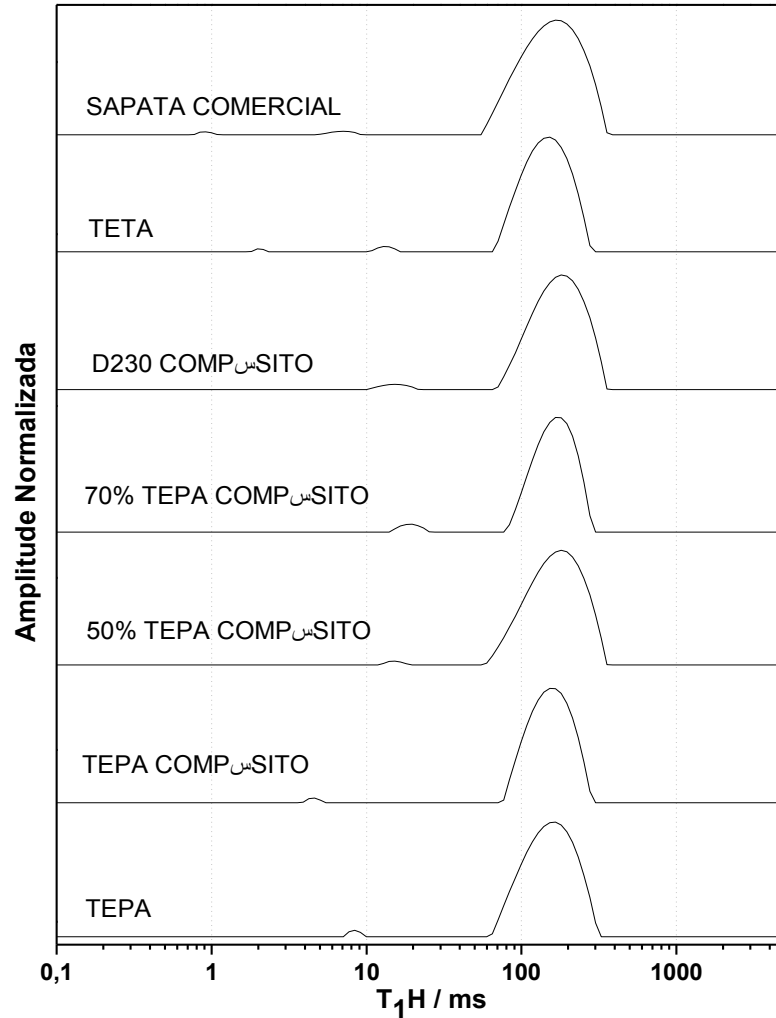


Figura 49- Distribuição de domínios de tempo de relaxação longitudinal (T_1H) obtida por inversão-recuperação para os compósitos epoxídicos

4.8 – Propriedades abrasivas dos compósitos epoxídicos

Os valores da taxa de desgaste para os compósitos epoxídicos calculados a partir da equação 8 são apresentados na Tabela 23. Com a adição da carga (MD) as taxas de desgaste das formulações diminuiram (Tabelas 14 e 24), principalmente nos formulações com a D230 e a mistura com 50%D230, comportamento esperado dado ao aumento da dureza do compósito em relação a matriz e a existência de uma boa interação matriz-carga como registrado a partir do parâmetro de interação B de Turcsányi.

Estes resultados confirmam a análise realizada por Lee e colaboradores,

(2002) ao qual refere que o menor desgaste deve originar-se quando a matriz é dúctil e a carga, a fase secundária, apresenta elevada dureza, já que a presença do reforço aumenta a dureza da matriz reduzindo a penetração do meio abrasivo e consequentemente aumentando a dureza do sistema reduzindo o desgaste do material.

O desbaste e polimento da pedra ornamental utilizada (mármore branco) empregando os abrasivos à base de DGEBA formulados são confirmados com a diferença na porcentagem de rugosidade (R_a) do mármore inicial e final frente à atividade abrasiva destes compósitos DGEBA (Figura 50).

Tabela 24- Características abrasivas dos compósitos epoxídicos

Compósitos epoxídicos	W(mm ³ /Nm)	R _a (%)	R _a (%) matriz
TEPA/MD	$7,32 \times 10^{-6}$	69,42	11,98
70% TEPA/MD	$8,76 \times 10^{-6}$	46,45	35,24
50% TEPA/MD	$4,65 \times 10^{-6}$	78,51	
D230/MD	$1,31 \times 10^{-6}$	66,42	25,25
Abrasivo comercial	$2,42 \times 10^{-5}$	42,53	---

W taxa de desgaste; R_a Rugosidade

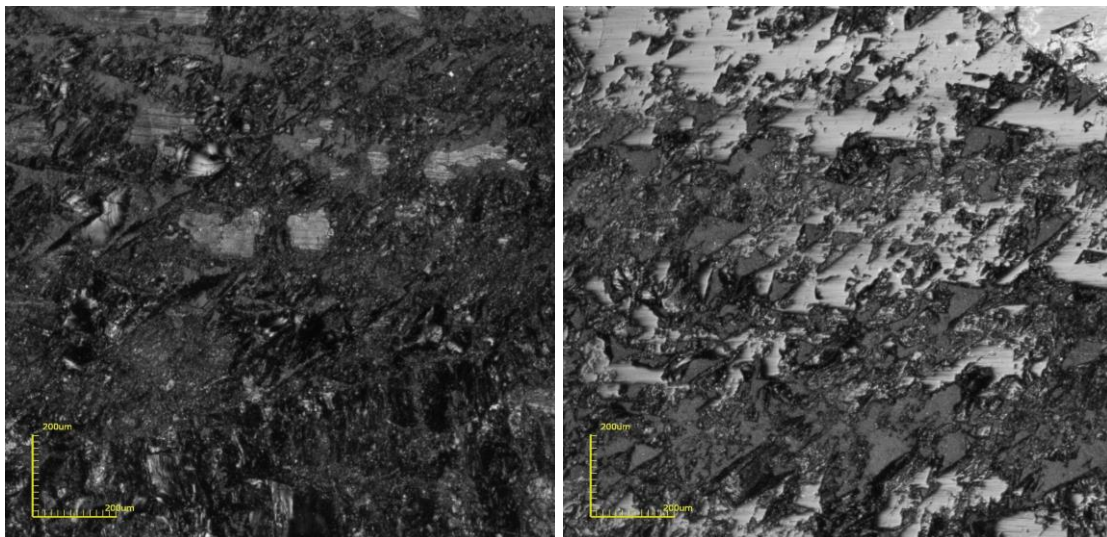


Figura 50- Micrografia no confocal da rugosidade da pedra antes e depois do processo de desgaste do compósito abrasivo 50% TEPA

Os menores valores da taxa de desgaste dos compósitos apresentaram melhores diferenças na rugosidade. A diferença na porcentagem de rugosidade (R_a) do mármore inicial e final dos compósitos DGEBA foram superiores ao do abrasivo comercial apresentando a melhor eficiência dos compósitos formulados neste trabalho.

Ayatollahi et al., (2012) ao estudarem as propriedades abrasivas de compósitos epoxídicos com nanopartículas de diamante encontraram valores da taxa de desgaste na mesma faixa que o do trabalho em estudo.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

No presente trabalho foram formulados compósitos utilizando como carga micropartículas de diamante com tamanho de 3-6 μm para sua aplicação como abrasivos de pedras ornamentais, os quais foram caracterizados desde o ponto de vista das propriedades mecânicas e abrasivas e estabelecida uma correlação destas propriedades com a estrutura das redes epoxídica formadas pela DGEBA e os co-monômeros alifáticos D230, TEPA, TETA e suas misturas.

- As propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos destacam o impacto das diferenças estruturais e funcionais introduzidas nas redes pelas aminas utilizadas como agentes de entrecruzamento.
- O módulo de elasticidade da rede DGEBA/D230 apresentou um valor superior ao das matrizes DGEBA/TEPA e DGEBA/TETA e o mesmo comportamento foi observado nos módulos de armazenamento, tenacidade à fratura e resistência ao impacto destas matrizes.
- A introdução do co-monômero D230 formando misturas com TEPA e TETA para a formação da rede epoxídica com a DGEBA originou um aumento nos valores das propriedades mecânicas e abrasivas, como o módulo de elasticidade, resistência ao impacto e tenacidade à fratura quando comparada com os sistemas utilizando apenas as aminas TEPA ou TETA como co-monômeros.
- Os valores do parâmetro r_p , as medidas de fotoelasticidade e os aspectos das imagens obtidas por MEV permitiram determinar o comportamento de fratura dos sistemas DGEBA e a relação com sua estrutura indicando que o sistema com o co-monômero D230 apresenta uma deformação característica de um comportamento menos frágil que com os co-monômeros TEPA e TETA.
- Os resultados encontrados com a análise termomecânica para os sistemas DGEBA modificados levam a considerar a existência de uma estrutura heterogênea na rede devido à existência de diferentes micro domínios devem originados a partir de uma mistura de co-monômeros com diferentes densidades.
- O módulo de elasticidade e de armazenamento dos sistemas D230 e 50% TEPA aumentaram com o conteúdo de MD.
- Os impactos da introdução de MD foram fortemente dependentes da

microestrutura da rede e dispersão das MD na matriz de epóxi. Por MEV pode-se notar diferenças na distribuição de fase matriz MD principalmente para compósitos TEPA e 70% TEPA onde ocorreu agregação, que devem ter afetado os comportamentos mecânico e abrasivo.

- A interação entre MD e as matrizes de epóxi foi analisado a partir da interação dada pelo parâmetro B da equação Turcsányi é indicam que a interface foi relativamente eficiente.
- As propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, resistência ao impacto e tenacidade à fratura das formulações DGEBA com MD tiveram valores superiores ao abrasivo comercial.
- A menor taxa de desgaste dos compósitos D230 e 50% TEPA resistentes e menos frágeis, segundo as propriedades mecânicas encontradas os indicam como as formulações abrasivas estudadas mais eficientes.
- A diferença na porcentagem de rugosidade (R_a) do mármore inicial e final frente à atividade abrasiva dos compósitos DGEBA formulados foram superiores ao do abrasivo comercial.
- Para os sistemas epoxídicos estudados, o compósito 50% TEPA apresentou as melhores propriedades mecânicas e abrasivas o que permite propor esta formulação como um abrasivo potencial a ser considerado pelo mercado.

CAPÍTULO 6 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIGUEIRA, R.B., FILGUEIRA, M (2006) Mecanismo e resistência á abrasão de compósitos á base de poliéster-Sic para uso em coroas de polimento de rochas ornamentais. Matéria, 16.

AMARAL, R.A (2009) Estudo do Impacto da estrutura do agente de entrecruzamento na resina DGEBA na produção de compósitos particulados. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 95p.

AMARAL, C. R., RODRIGUEZ, R. J. S., GARCIA, F. G., JUNIOR, L. P. B. (2013) Impact of Aliphatic Amine Comonomers on DGEBA Epoxy Network Properties. Polymer Engineering and Science.

American Society for Testing and Materials - ASTM D256-00: Standard test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, (2003).

American Society for Testing and Materials - ASTM D5045: Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials, (2007).

American Society for Testing and Materials - ASTM D790-03: Flexural Properties of Unreinforced and Plastics and Electrical Insulating Materials, (2003).

ASHBY, M.F (2007) Materials Selection in Mechanical Design, Pergamon Press. Oxford, U.K.

ASHBY, M.F., JONES, D.R.H (2007) Engenharia de materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto. Rio de Janeiro: Elsevier, 371 p.

AYTOLLAHI, M.R., ALISHAHI, E., DOAGOU-R, S., SHADIOU (2012) Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites.

BASAVARAJAPPA, S., ELLANGO VAN, S., ARUN, K.V (2009) Studies on dry sliding

wear behavior of graphite filled glass- epoxy composites. *Materials e Design*, 30: 2670-2675.

BLANCO, M., CORCUERA, A.M., RICCARDI, C.C., MONDRAGON, I (2005) Mechanistic Kinetic model of an epoxy resin cured with a mixture of amines of different functionalities. *Polymer*, 46: 7989-8000.

BONDI, A. (1964) Van der Waals Volumes and Radii. *The Journal of Physical Chemistry*, 68: 441.

BOS, H. L., NUSSELDER, J. J. H. (1994) Toughness of model polymeric networks in the glassy state: effect of crosslink density. *Polymer*, 35: 2793 – 2799.

BROSTOW, W., CHONKAEW, W., MENARD, K. P., SCHARF, T. W. (2009) Modification of an epoxy resin with a fluoroepoxy oligomer for improved mechanical and tribological properties. *Materials Science and Engineering A*, 507: 241–251.

CALLISTER, W.D (2002) *Materials Science and Engineering- an introduction*. 4 ed. New York: John Wiley and Sons, 852 p.

CASTELANOS, O.L (1987) *Materiales Compuestos Termoplásticos, Matrices, Partículas y Fibras Cortas*. *Ver. Plast. Mod.* 54: 722-725.

CRAWORD, E. D., LESSER, A. J. (1999) Brittle to Ductile: Fracture Toughness Mapping on Controlled Epoxy Networks. *Polymer Engineering and Science*, 39: 385 – 392.

D' ALMEIDA, J.R.M., MONTEIRO, S.N (1998) The resin/hardener ratio as a processing parameter for modifying the mechanical behavior of epoxy-matrix/glass microsphere composites. *Composites Science and Technology*, 58: 1593-1598.

DEBNATH, S., RANADE, R., WUNDER, S.L., McCool, J., BOBERICK, K., BARAN, G (2004) Interface effects on mechanical properties of particle-reinforced composites. *Dental Materials*, 20: 677-686.

DE OLIVEIRA, O.C., MATOS, M.R., DE OLIVEIRA, L.J., BOBROVNITCHII, G.S., AIGUEIRA, R.B., FILGUEIRA, M (2008) Processamento e desgaste abrasivo de Compósitos á base de epóxi-sílica para uso em coroas de polimento de rochas ornamentais. *Matéria*, 13.

DEUIS, R.L., SUBRAMANIAN, C., YELLUP, J.M (1996) Abrasive wear of Al alloy composites: a review, *Wear*, 201: 132-44.

GARCIA, F.G., LEYVA, M.E., QUEIROZ, A.A.A (2010) Influência da estrutura química do co-monômero nas propriedades mecânicas e adesivas de redes epoxídicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*.

GARCIA, F.G., MIGUEZ, E., SOARES, B.G (2005) Caracterização do sistema Éter Diglicidil do Bisfenol A/Poliaminas Alifáticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2005, 15: 261-267.

GARCIA, F.G., MATUSALÉM, F., LEYVA, M.E., QUEIROZ, A.A.A., OLIVEIRA, M.G (2009) Material compósito epóxi-amina para restauração dentária. *Matéria*, 14: 1154-1161.

GARCIA, F.G., SILVA, P.M., SOARES, B.G., BRIONES, J.R (2007) Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners. *Polymer Testing*, 26: 95-101.

GONÇALEZ, V (2006) Modificação de resina epoxídica com poliéter e poliéster e sua utilização em compósitos com fibra de carbono. *Dissertação (Mestrado em Ciências e tecnologia dos polímeros) Rio de Janeiro- RJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 101p.*

GOODIER, J. N. (1993) *Journal Appl. Mech*, 55: 39.

GOYANES, S.N., MARCONI, J.D., KONIG, P.G., MARTIN, M.D., MONDRAGON, I (2000) Dynamical properties of epoxy composites filled with quartz powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 310: 374–377.

GRILLET, A.C., GALY, J., GÉRARD, J.F., PASCAULT, J.P (1991) Mechanical and viscoelastic properties of epoxy networks cured with aromatic diamines. *Polymer*, 32: 1885-1891.

GUPTA, V.B., DIZAL, L.T., LEE, C.Y.C (1985) The Temperature- Dependence of some Mechanical properties of a cured Epoxy Resin System. *Polymer Engineering Science*, 25: 812.

HARISMENDY, I., MINER, R., VALEA, A., LLANO-PONTE, R., MUJICA, F., MONDRAGON, I. (1997) Strain rate and temperature effects on the mechanical behaviour of epoxy mixtures with different crosslink densities. *Polymer*, 38: 5573-5577.

HAYSON, H.W., McGRATH, G.C., COLLYER, A (1986) Mechanical properties of reinforced thermoplastics: Fiber, Whiskers and flakes for composites applications. London: Elsevier Applied Science Publishers, 29-64.

HYER, M.W (1998) Stress Analysis of reinforced composite materials. Singapura. WCB/McGraw-Hill.

IRWIN, G. R. (1957) *Journal Appl. Mech.*, 24, 361.

JORDAN, C., GALY., J., PASCAULT, J.P (1992) *Applied Polymer Science*, 46: 859.

KORNMAN, X., LINDBERG, H., BERGLUND, L.A (2001) Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure. *Polymer*, 42:4493-4499.

KWON, S.C., ADACHI, T., ARAKI, W., YAMAJI, A (2008) Effect of composing particles of two sizes on mechanical properties of spherical silica-particulate-reinforced epoxy composites. *Composites, parte B: engineering*, 39: 740-746.

KWON, S.C., ADACHI, T., ARAKI, W (2008) Temperature dependence of fracture toughness of silica/epoxy composites: Related to microstructure of nano-and micro-particles packing. *Composites, parte B: engineering* 39: 773-781.

LEE, H., NEVILLE, K (1967) Handbook of Epoxy Resins. McGraw-Hill. New York.

LEE, G.Y., DHARAN, C.K.H., RITCHIE, R.O (2002) A physically-based abrasive wear model for composite materials. *Wear*, 252: 322-331.

LEE, J., YEE, A. F. (2000) Role of inherent matrix toughness on fracture of glass bead filled epoxies. *Polymer*, 41: 8375–8385.

LOW, I. M., PAGLIA, G., SHI, C. (1998) Indentation Responses of Viscoelastic Materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 70: 2349 –2352.

McGRATH, L.M., PARNAS, R.S., KING, S.H., SCHROEDER, J.L., FISCHER, D.A., LENHART, J.L (2008) Investigation of thermal, mechanical, and fracture properties of alumina- epoxy composites, *Polymer*, 49: 999-1014.

MENEZES, G.W., DUARTE, F.P.L., MONTEIRO, S.N., BOBROVNITCHII, G.S., SKURY, A.L.D (2007) Resistência á abrasão de compósitos diamantados com matrix epoxídica modificada. 62º Congresso Anual da ABM. Vitória, ES, Brasil.

MENEZES, G.W., MONTEIRO, S.N., RODRÍGUEZ, R.J.S., BOBROVINICHII, G.S., LOPES, F.P.D., D'ALMEIDA, J.R.M (2006) Análise térmica de Compósitos Diamantados com matriz epóxi DGEBA/TETA Modificada. 61º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais.

MILLER, J.D., ISHIDA, H., MAURER, F.H.J (1988) Dynamic-mechanical properties of interfacially modified glass sphere polyethylene. *Rheologica Acta*, 27: 397.

MÓCZÓ, J., PUKÁNSZKY (2008) Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14: 535-563.

MONTEIRO, S.N., RODRIGUES, R.J.S., SOUZA, M.V.E., D'ALMEIDA, J.R.M (1998): *Adv. Performace Materials*, 5, p.1.

MONTEIRO, S.N., MENEZES, G.W., RODRIGUEZ, R.J.S., BOBROVNITCHII, G.S.,

SKURY, L.D (2005) Technical Characteristics of Diamond Reinforced Epoxy Composites. *Matéria*,10: 564-570.

MONTEIRO, S. N., MENEZES, G. W., BOBROVNITCHII, G. S., SKURY, A. L. D., RODRIGUEZ, R. J. S., D'ALMEIDA, J. R. M. (2007) Structure and mechanical properties of composites with diamond particles dispersed into modified epoxy matrix. *Diamond & Related Materials*, 16: 974 – 977.

NOGRARO, F.F.D., PONTE, R.L., MONRAGON, I (1995) Dynamic and mechanical properties of DGEBA/poly(propylene oxide) amine based epoxy resins as a function of stoichiometry. *Eur. Polymer. Journal*, 32: 251-266.

NOGRARO, F.F.D., PONTE, R.L., MONRAGON, I (1996) Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/mPDA mixed curing agents. *Polymer*, 37: 1589-1600.

NOHALES, A., SOLAR, L., PORCAR, I., VALLO, C.I., GÓMEZ, C.M (2006) Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents. *European Polymer Journal*, 42: 3093–3101.

OCHI, M., LESAKO, H., SHIMBO, M. (1984) Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with diamines. *Polymer*, 26: 457 – 461.

PAWLAK, A., GALESKI, A. (2002) Determination of Stresses Around Beads in Stressed Epoxy Resin by Photoelasticity. *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 1436–1444.

PERNICE, W., OBLOH, H., MULLER-SEBERT, W., WILD, C., KOIDL, P., URBAN, G. (2007) Diamond components with integrated abrasion sensor for tribological applications. *Diamond & Related Materials*, 16: 991 – 995.

PIRES, G., PEREIRA, D.C., DIAS FILHO, N.L., VECCHIA, G.D (2005) Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/ Resina Epóxi DGEBA/ Dietilenotriamina. *Revista Matéria*, 10: 317 – 330.

PRASAD, B.K., DAS, S., AK, JHA., MODI, O.P., DASGUPTA, R., YEGNESWARAN, A.H (1997) Factors controlling the abrasive wear response of a zinc-based alloys silicon carbide particle composite, *Composites A*, 28: 301-8.

PUKÁNSZKY, B., MAURER, F.H.J (1995) Composition dependence of the fracture toughness of heterogeneous polymer systems, *Polymer*, 36: 1617

Ray (2001) Publishing High Performance Composites Source, www.hpcomposites.com em 13/07/10.

RIEGEL, I.Z., FREITAS, L.L., SAMIOS, D (1999) Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA). *Polímeros: Ciência e tecnologia*.

ROȘU, D., CAȘCAVEL, C.N., MUSTAȚA, F., CIOBANU, C (2002) Cure Kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochimica Acta*, 383: 119-127.

SAHIN, Y., OZDIN, K (2008) A model for the abrasive wear behavior of aluminium based composites, *Materials e Design*, 29: 728-733.

SAITO, T., COST, A (1995) Effective P/M Titanium Matrix Composite for Automobile Use, *Adv. Mater.* 2: 121-144.

SILVA, R.V (2003) Compósito de resina de poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo.

SKURY, A. L. D, BOBROVNITCHII, G., MONTEIRO, S.N. (2003) The role of the “graphitization degree” on the high pressure-high temperature diamond synthesis. *Diamond and Related Materials*, 12:1999 - 02.

SKURY, A. L. D, BOBROVNITCHII, G., MONTEIRO, S.N. (2006) A parametric relationship for synthesized diamond powder. *Diamond and Related Materials*, 15: 61

Standard Test Method for Wear Testing with a pin-on-disk apparatus.2010: G99 05.

SURESHA, B., SIDDARAMAIAH., KISHORE., SEETHARAMU, S., KUMARAN, P.S (2009) Investigations on the influence of graphite filler on dry sliding wear and abrasive wear behavior of carbon fabric reinforced epoxy composites, *Wear*, 267: 1405-1414.

TURAI-AL, H.A (2010) Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin, *Progress in Organic Coatings*, 69: 241-246.

URBACZEWSKI-ESPUCHE, E., GALY, J., GERARD, J., PASCAULT, J., SAUTEREAU, H. (1991) Influence of Chain Flexibility and Crosslink Density on Mechanical Properties of Epoxy / Amine Networks. *Polymer Engineering and Science*, 31: 1572 – 1580.

YAMINI, S., YOUNG, R. J. (1980) The mechanical properties of epoxy resins Part 2 Effect of plastic deformation upon crack propagation. *Journal of Materials Science*, 15: 1823-1831.

YANG, G., SHAO-YUN, F., JIAO-PING, Y (2007) Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines, *Polymer*, 48: 302-310.

YASMIN, A., DANIEL, I.M (2004) Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites, *Polymer*, 45: 8211-8219.

YEE, A. F., DONGMING, L., XIAOWEI, L. (1993) The importance of constraint relief caused by rubber cavitation in the toughening of epoxy. *Journal of Materials Science*, 28: 6392-6398.

YONG-GU, W., GALY,J., GÉRARD, J.F., PASCAULT,J.P (1990) Internal antiplasticization in copolymer and terpolymer networks based on diepoxides, diamines and monoamines. *Polymer*, 31:1787–1792.

WANG, H., BAI, Y., LIU, S., WU, J., WONG, C.P (2002) Combined effects of silica

filler and its interface in epoxy resin. *Acta Materialia*, 50: 4369-4377.

WETZEL, B., HAUPERT, F., ZHANG, M.Q (2003) Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composites Science and Technology*, 63: 2055-2067.

WON, Y., GALY, J., GÉRARD, J., PASCAULT, J. (1990) Internal antiplasticization in copolymer and terpolymer networks based on diepoxides, diamines and monoamines. *Polymer*, 31: 1787.

ZWEBEN, C (1998) *Composite Materials and Mechanical Design*, Mechanical Engineer's Handbook, 2 ed. New York.

ZHAI, YU-JUN., WANG, ZHI-CAI., HUANG, WEI., HUANG, JIE-JUAN., WANG, YAN-YAN., ZHAO, YONG-QING (2011) Improved mechanical properties of epoxy reinforced by low content nanodiamond powder. *Materials Science and Engineering A*, 528: 7295-7300.