



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



DISSERTAÇÃO

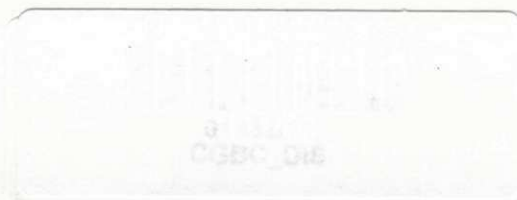
**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO ATIVO EPÓXI/ARGILA
ORGANOFÍLICA INCORPORANDO FIOS DE LIGAS Ni-Ti COM MEMÓRIA DE
FORMA**

Aluno: Artur Soares Cavalcanti Leal

Orientador: Carlos José de Araújo

Co-orientadora: Suédina Maria de Lima Silva

Campina Grande
Fevereiro/2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO ATIVO EPÓXI/ARGILA
ORGANOFÍLICA INCORPORANDO FIOS DE LIGAS Ni-Ti COM MEMÓRIA DE
FORMA**

Artur Soares Cavalcanti Leal

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como parte dos requisitos
necessários para a obtenção do título de
**MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

Orientador: Carlos José de Araújo
Co-orientadora: Suédina Maria de Lima Silva

Campina Grande
Fevereiro/2011

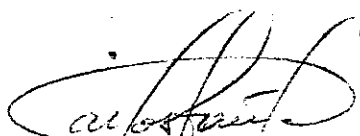


L435d	<p>Leal, Artur Soares Cavalcanti</p> <p>Desenvolvimento de um composto ativo epoxi/argila organofílica incorporando fios de ligas Ni-Ti com memória de forma / Artur Soares Cavalcanti Leal. - Campina Grande, 2011.</p> <p>67 f. : il.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.</p> <p>1. Resina Epoxi 2. Nanocompositos 3. Ligas com Memória de Forma 4. Compositos Ativos 5. Dissertação I. Araujo, Carlos Jose de, Dr. II. Silva, Suedina Maria de Lima, Dra. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB) IV. Título</p> <p>CDU 678.686(043)</p>
-------	---

DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO ATIVO EPÓXI/ARGILA
ORGANOFÍLICA INCORPORANDO FIOS DE LIGAS NI-TI COM MEMÓRIA DE
FORMA.

Artur Soares Cavalcanti Leal


Dissertação Aprovada em 11/02/2011 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Carlos José de Araújo

Orientador

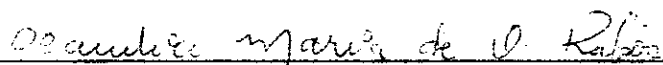
UAEM – UFCG



Dr.ª Suédina Maria de Lima Silva

Co-Orientadora

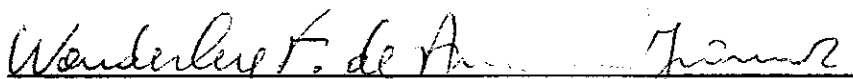
UAEMa – UFCG



Dr.ª Claudia Maria de Oliveira Raposo

Examinadora Externa

UAMG - UFCG



Dr. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior

Examinador Externo

UAEM/UFCG

Aos meus queridos pais, Armando Cavalcanti Leal e Maria Madalena Soares Leal, por toda a vida de amor dedicada aos filhos.

A minha filha Maria Eduarda e a minha esposa Niédja, por todo o incentivo, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

A meu Deus, por mais esta oportunidade em minha vida; obrigado, Senhor!

Aos professores orientadores, Dr. Carlos José de Araújo e Dra. Suédina Maria de Lima Silva, pelo apoio, paciência, dedicação e pelo exemplar modelo de integridade e determinação como professores pesquisadores, a quem seguirei admirando sempre.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Materiais.

À UFCG, pelo apoio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro ao projeto casadinho UFCG – ITA (Processo 620091/2008-8) e ao projeto Concessão de Bolsa de Mestrado (Processo 579117/2008-1)

A todos os amigos, pela lealdade, companheirismo e convivência agradável.

A todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO ATIVO EPÓXI/ARGILA ORGANOFÍLICA INCORPORANDO FIOS DE LIGAS Ni-Ti COM MEMÓRIA DE FORMA

RESUMO

O efeito do tipo de agente de cura, do tratamento de cura e da incorporação de pequena quantidade de argila organofílica nas propriedades térmicas da resina epóxi DGEBA foi avaliado visando desenvolver um sistema epoxídico que possa ser usado como matriz polimérica na preparação de compósitos ativos (compósitos cuja fase dispersa é formada por fios com memória de forma). A resina DGEBA foi preparada, usando como endurecedor três derivados de amina (TETA, DETA e DDS), empregando condições variadas de cura na ausência e na presença de argila organofílica. Os sistemas epoxídicos obtidos foram caracterizados por análise dinâmico-mecânica, microscopia óptica e difração de raios X. Os resultados mostram que os sistemas epoxídicos curados com os agentes de cura a quente (DETA e DDS) apresentaram maiores valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e maior estabilidade térmica do que os curados com agente de cura a frio (TETA) e quando o tratamento de pós-cura foi empregado, os aumentos foram ainda maiores. Com a incorporação de 1 pcr de argila organofílica aos sistemas curados com DETA e DDS e pós-curados, o aumento nos valores da T_g e na estabilidade térmica foram mais significativos, especialmente para o sistema curado com DDS. Portanto, teores de 1,55%; 2,56 %; 3,57 % e 4,54 % em volume de fios de Ni-Ti foram incorporados ao sistema epóxi/argila APOC/DDS (nanocompósito com estrutura predominantemente esfoliada) visando a preparação de compósitos ativos, pois este nanocompósito encontram-se estável termicamente na faixa de trabalho da liga com memória de forma Ni-Ti, cuja transformação ocorre entre 70-80°C. A incorporação de 3,5% de fios de LMF ao nanocompósito epóxi/argila APOC/DDS resultou no aumento do módulo de armazenamento da resina epóxi, originando um compósito ativo.

Palavras-Chave: Resina epóxi, nanocompósitos, ligas com memória de forma, compósitos ativos.

DEVELOPMENT OF AN ACTIVE EPOXY/ORGANOCLAY COMPOSITE EMBEDDING NI-TI SHAPE MEMORY ALLOY WIRES

ABSTRACT

The effect of curing agent kind, curing conditions, and the incorporation of small amount of organoclay on the thermal properties of DGEBA epoxy resin was evaluated in order to develop an epoxy system for application as matrix in active composites (composites whose dispersed phase consists of shape memory alloy wires). The DGEBA resin was prepared using three amine derivatives as hardeners (TETA, DETA and DDS) under varied curing conditions, in the absence and presence of organoclay. Epoxy systems were characterized by dynamic mechanical analysis, optical microscopy and X-ray diffraction. According to results, the cured epoxy systems at elevated temperatures (DETA and DDS) showed higher glass transition temperature (T_g) and thermal stability values than the system cured at low temperature (TETA). In addition, when the post-cure treatment was used, the increases were superior. When 1 phr of organoclay was incorporated in DETA and DDS cured epoxy systems and post-cured, either the increase in the T_g or thermal stability values were more significant, especially for the system cured with DDS. Therefore, 1.55%, 2.56%, 3.57% and 4.54% by volume of Ni-Ti wires were added in epoxy/DDS/APOC systems (nanocomposite with predominantly exfoliated structure) in order to prepare active composite, because this nanocomposite is thermally stable in the working range of shape memory alloy Ni-Ti, whose transformation occurs between 70-80 °C. The incorporation of 3.5% of LMF wires to epoxy/DDS/APOC resulted in the increase of storage modulus of epoxy resin, resulting in a active composite.

Keywords: Epoxy resin, nanocomposites, shape memory alloys, active nanocomposites.

SÍMBOLOS E ABREVIações

- A_f - temperatura final de formação da austenita
APOC - argila purificada organofilizada
 A_i - temperatura inicial de formação da austenita
ASTM - American Society for Testing and Materials
 d_{001} - distância interplanar basal
DDS - diamino difenil sulfona
DETA - dietileno triamina
DGEBA - diglicidil éter do bisfenol-A
DMA - analisador dinâmico-mecânica
DRX - difração de raios X
DSC - calorimetria exploratória diferencial
 E' - módulo de armazenamento
 E_a - módulo do compósito ativo;
 E_f - módulo da LMF;
 E_m - módulo do nanocompósito epóxi/argila organofílica;
EPX_DDS - sistema epoxídico curado com endurecedor DDS
EPX_DDSpc - sistema epoxídico curado com endurecedor DDS e com tratamento de pós-cura
EPX_DETA - sistema epoxídico curado com endurecedor DETA
EPX_DETApc - sistema epoxídico curado com endurecedor DETA e com tratamento de pós-cura
EPX_TETA - sistema epoxídico curado com endurecedor TETA
EPX_TETApc - sistema epoxídico curado com endurecedor TETA e com tratamento de pós-cura
 f_{ac} - funcionalidade do agente de cura;
 f_r - funcionalidade da resina epóxi;
LAMMEA - laboratório multidisciplinar de materiais e estruturas ativas
LMF - liga com memória de forma
 M_{ac} - massa do agente de cura;
 $M_{epóxi}$ - massa de resina epóxi;
 M_f - temperatura final de formação da martensita

m_{ac} - massa molar do agente de cura;
 $m_{epóxi}$ - massa molecular média da resina epóxi.
MO - microscopia óptica
 M_i - temperatura inicial de formação da martensita
pcr - parte por cem de resina
R - razão estequiométrica
 R_f - temperatura de término da transformação romboédrica.
 R_i - temperatura de início da transformação romboédrica;
Tan δ - tangente delta
 T_c - temperatura de cura
TETA - trietileno tetramina
 T_g - temperatura de transição vítrea
TTT - tempo-temperatura-transformação
 V_f - fração volumétrica da LMF;
 V_m - fração volumétrica do nanocompósito.
 Γ - fator de pico
%at - porcentagem atômica

Lista de Figuras

Figura 3.1. Estrutura molecular do DGEBA.....	5
Figura 3.2. Reação de síntese e estrutura molecular do DGEBA. Fonte: Pham et al., 2005	6
Figura 3.3. Diagrama TTT da cura da resina epóxi. Fonte: Adaptada de Pham et al., 2005	9
Figura 3.4. Esquema da estrutura de nanocompósitos. Adaptada de Coelho et al., 2007	11
Figura 3.5. Esquemática das transformações microestruturais e macroscópicas em uma LMF durante um ciclo termomecânico. Fonte: Reis, 2008	15
Figura 4.1. Estrutura química da resina epóxi (a) resina bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e dos agentes de reticulação (endurecedores) (b) amina alifática trietileno tetramina (TETA); (c) dietileno triamina (DETA) e (d) 4,4'-diamino difenil sulfona (DDS).	18
Figura 5.1. Dependência de $\tan \delta$ com a temperatura para sistemas epoxídicos (a) sem pós-cura e (b) pós-curados.	29
Figura 5.2. Variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para: sistemas epoxídicos (a) sem pós-cura e (b) sistemas epoxídicos pós-curados. ...	31
Figura 5.3. Micrografias dos sistemas: (a) EPX_TETA (b) EPX_DETA (c) EPX_DDS, observados em microscópio óptico.....	32
Figura 5.4. Difratoograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos curados com agente de cura DETA e DDS contendo 1 pcr de argila organofílica APOC.	33
Figura 5.5. Curvas de DMA para os sistemas epoxídicos sem argila organofílica e com argila organofílica: (a) Variação do fator de amortecimento ($\tan \delta$) com a temperatura e (b) Variação de E' com a temperatura.	34
Figura 5.6. Interações de pontes de hidrogênio entre epóxi DGEBA e camada de argila (Jia et al. 2007).	36
Figura 5.7. Análise de DSC para o fio de Ni-Ti tratado termicamente.	38
Figura 5.8. Curva da capacidade de amortecimento ($\tan \delta$) e módulo de armazenamento em função da temperatura para o fio de Ni-Ti tratado termicamente.....	39

Figura 5.9. Análise microestrutural. Fio de Ni-Ti tratado termicamente e lixado..	40
Figura 5.10. Análise microestrutural. Compósito ativo.	41
Figura 5.11. Curvas de DMA para os sistemas epoxídicos com diferentes frações volumétricas dos fios LMF. (a) Variação de E' com a temperatura. (b) Variação do fator de amortecimento ($\tan \delta$) com a temperatura.	42
Figura 5.12. Simulação da variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para nanocompósitos EPX_DDS.APOC com fios de LMF tratados termicamente.....	44
Figura 5.13. Variação do módulo de armazenamento. (a) Experimental em porcentagem para os sistemas epoxídicos com fios LMF de Ni-Ti.(b) Teórico em porcentagem para os compósitos ativos.	45
Figura 5.14. Comportamento do módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos ativos com 3,57% e 4,54% de fios LMF.	46

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Estrutura de agentes de cura utilizados para reticulação de sistemas epoxídicos	7
Tabela 5.1. Temperatura de cura e pós-cura, fator de pico e temperatura de transição vítrea T_g para os sistemas epoxídicos.	30
Tabela 5.2. Módulo de armazenamento (E') e T_g (pico $\tan \delta$) para diferentes proporções de resina/endurecedor.....	35
Tabela 5.3. Temperaturas de transformação das amostras com 0,29 mm de espessura obtidas por DSC.....	39

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Resina Epóxi	4
3.2. Agentes de Cura	6
3.3. Nanocompósitos.....	10
3.3.1. Propriedades Térmicas de Nanocompósitos epóxi/argila.....	12
3.4. Ligas com Memória de Forma (LMF)	13
4. METODOLOGIA.....	18
4.1 Materiais.....	18
4.2. Métodos.....	19
4.2.1. Preparação dos Sistemas Epoxídicos	19
4.2.2. Preparação dos Nanocompósitos	21
4.2.3. Preparação dos Nanocompósitos Ativos.....	22
4.3. Caracterização	24
4.3.1. Caracterização dos Sistemas Epoxídicos e dos Nanocompósitos	24
4.3.1.1. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	24
4.3.1.2 Microscopia	25
4.3.1.3. Difração de Raios X (DRX).....	26
4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos Fios LMF.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1. Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Sistemas Epoxídicos	28
5.2. Análise Microestrutural dos Sistemas Epoxídicos	32
5.3. Morfologia dos Nanocompósitos Epoxídicos.....	32
5.4. Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Nanocompósitos	33
5.5. Determinação da Transformação de Fase da LMF por DSC e DMA	37
5.6. Análise da Superfície do Fio de LMF e do Nanocompósito Ativo.....	40
5.7. Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Nanocompósitos Ativos.....	41
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

7.Anexos.....	58
---------------	----

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas. A obtenção destes materiais a base de resina epóxi torna-se muito interessante, uma vez que esta resina é um dos principais polímeros termofixos para aplicações em nanocompósitos poliméricos devido a baixa retração durante a cura, excelente adesão a uma variedade de superfícies, boa estabilidade dimensional, baixa absorção de umidade, boas propriedades térmicas e elétricas, excelente resistência química e a intempéries com alta relação resistência/massa específica (Biagini, 2006).

O uso de cargas nanométricas em matrizes poliméricas tem oferecido a possibilidade de obtenção de novos materiais com desempenho melhorado para aplicações de engenharia, principalmente quando se vislumbra aplicações avançadas, como o desenvolvimento de uma matriz (nanocompósito polimérico) apropriada para a incorporação de Ligas com Memória de Forma (LMF) levando a obtenção de um compósito ativo sensível à temperatura. Esses compósitos ativos, muitas vezes denominados na literatura de compósitos inteligentes, podem ser fabricados adicionando argilas organofílicas e fibras de LMF a uma matriz polimérica de interesse (Zheng et al., 2005).

A escolha de uma dada aplicação para resinas epóxi é freqüentemente baseada na temperatura de transição vítrea (T_g). Esta é uma temperatura na qual as propriedades mecânicas de um polímero são diminuídas e corresponde a uma transição de fase de segunda ordem em que o polímero passa do comportamento vítreo para borrachoso durante aquecimento. Para seleção do sistema epoxídico que receberá partículas nanométricas de uma argila modificada organicamente, e que servirá de matriz para obtenção de um compósito ativo com incorporação de LMF, é imprescindível conhecer seu comportamento térmico, que pode ser controlado por mudanças tanto de formulação como de condições de cura. De acordo com a literatura, as melhores propriedades termomecânicas são alcançadas quando razões estequiométricas de resina e agente de cura são utilizadas. Nesta condição, o grau de conversão é máximo, e como consequência disto é possível obter a temperatura de transição vítrea máxima (T_g) (Garcia, 2005).

O estudo das propriedades termomecânicas de sistemas epoxídicos, para uso como matriz na preparação de nanocompósitos para receber LMF, são de grande interesse já que a estabilidade térmica da matriz polimérica (resina epóxi) deve ser suficientemente alta para se manter estável durante o aquecimento da LMF até a sua correspondente temperatura de ativação, que corresponde ao início de sua transformação de fase reversível (martensita – austenita) (Otsuka e Wayman, 1998; Fernandes, 2006; Faria, 2007).

Estudos reportados na literatura têm mostrado que o uso de nanopartículas inorgânicas pode ser interessante para sistemas epoxídicos convencionais quando se deseja aperfeiçoar suas propriedades (Ma et al., 2008), principalmente quando se vislumbra aplicações de alta tecnologia, como é o caso de nanocompósitos incorporando LMF. Partículas nanométricas inorgânicas são utilizadas como carga para matrizes epoxídicas visando reduzir a contração de cura, reduzir os coeficientes de expansão térmica, melhorar a estabilidade térmica e atender aos requisitos de boas propriedades mecânicas. As propriedades finais dos nanocompósitos epóxi/argila organofílica são afetadas por diversos fatores, dentre eles: características intrínsecas de cada componente, condições de mistura, tipo e teor de carga utilizada.

A quantidade de argila adicionada aos sistemas epoxídicos é fundamental para estabelecer as propriedades finais dos nanocompósitos. Vários pesquisadores (Feng et al., 2001; Kornmann et al., 2001; Ash et al., 2002; Becker et al., 2002; Pham et al., 2003; Ratna et al., 2003; Ray & Okamoto, 2003; Utracki 2004; Wang et al., 2007; Leite et al., 2010) mostraram que pequenas quantidades de carga (teores inferiores a 5% em massa) são suficientes para alcançar melhorias nas propriedades da matriz.

Conforme mencionado anteriormente, compósitos ativos podem ser obtidos com a incorporação de fibras ou partículas de LMF. A obtenção dessa classe de material permite um conjunto de novas oportunidades e de inovação tecnológica, uma vez que a necessidade de materiais mais resistentes, mais leves, polivalentes e, sobretudo com algum grau de funcionalidade controlada por parâmetros ambientais como campos de temperatura e magnetismo, pode se tornar uma realidade industrial em um futuro próximo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um compósito ativo a base de resina epóxi/fios de ligas Ni-Ti com memória de forma. Para tanto, a resina epóxi, produto da reticulação do bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) com três diferentes tipos de agente de reticulação, foi preparada e o efeito do tipo de agente de cura, do tratamento de pós-cura e da incorporação de argila organofílica avaliado.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito do tipo de agente de reticulação e do tratamento de pós-cura nas propriedades termomecânicas de sistemas epoxídicos;
- Avaliar o efeito do tipo de agente de reticulação e do tratamento de pós-cura nas propriedades termomecânicas de sistemas epóxi/argila organofílica para uso como nanocompósitos para incorporação de fios de LMF;
- Caracterizar a transformação de fase dos fios de LMF Ni-Ti usando calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Avaliar a influência da incorporação de fios da LMF Ni-Ti nas propriedades termomecânicas do nanocompósito epóxi/argila organofílica desenvolvido.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resina Epóxi

As resinas epóxi são uma importante classe de material polimérico termofixo obtido a partir de um processo de cura através de uma reação com um agente de reticulação (endurecedor). A seleção do agente de cura vai depender do produto final desejado, método de processamento, condições de cura e propriedades físicas e químicas desejadas (Almeida, 2005). Portanto, pode-se obter uma variedade de sistemas epoxídicos variando o agente de cura. A reação de reticulação da resina epóxi pode ser tanto a alta temperatura (acima de 120 °C), como a temperatura ambiente (25 °C) (Ellis, 1996). Os agentes de cura usados a temperatura ambiente normalmente são as aminas alifáticas, já os utilizados em altas temperaturas são endurecedores de alto desempenho, como as aminas aromáticas e ácidos anidridos. Em geral sistemas epoxídicos curados em temperaturas mais altas, apresentam propriedades melhoradas, tais como temperaturas de transição vítrea e rigidez mais elevadas, quando comparados com sistemas curados a temperatura ambiente (Mai e Yu, 2006).

Para que um compósito polimérico atenda aos requisitos de serviço exigidos no setor industrial, além das elevadas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, etc) é importante que seja verificada a sua temperatura máxima de serviço, baseando-se no conhecimento da temperatura de transição vítrea (T_g), que pode ser determinada por análise térmica dinâmico-mecânica (DMA). Em geral, a temperatura de transição vítrea (T_g) está relacionada à região de transição vítrea para uma ampla variedade de polímeros termoplásticos e termorrígidos (Paiva et al., 2006).

A transição vítrea ocorre quando as cadeias moleculares de um polímero adquirem energia suficiente (geralmente de fonte térmica) para superar as barreiras de energia necessárias à rotação de ligações. Sob estas condições o material passa do estado vítreo, caracterizado pela mobilidade limitada, para o estado de mobilidade, atingindo o equilíbrio termodinâmico. A diminuição do módulo de armazenamento (E') associado com esta mudança consiste de cerca de três ordens de grandeza para um polímero amorfo. A região de transição vítrea

também é caracterizada por aumento no módulo de perda (E'') e no fator de perda ($\tan \delta = E''/E'$) (Menard, 2007).

Uma característica importante do ponto de vista industrial das resinas epóxi é sua versatilidade para uma variedade de aplicações, como em semicondutores, adesivos, compósito aeroespacial, isolantes, entre outros (Amin et al., 1999).

A resina epóxi mais utilizada é a diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), produto de condensação entre a epicloridrina e bisfenol-A. O resultado desta reação é um polímero de cadeia longa constituída de grupos epoxídicos em suas extremidades. A estrutura química de uma resina epóxi baseada em bisfenol-A, com um monômero pode ser visualizada na Figura 3.1 (Pham & Marks, 2005).

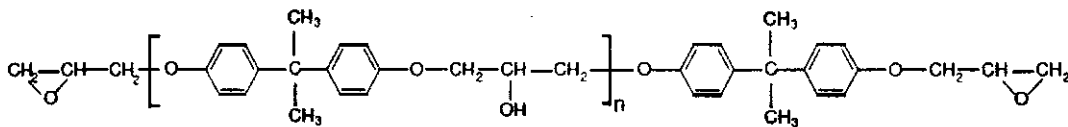


Figura 3.1. Estrutura molecular da resina epóxi DGEBA.

Na reação de síntese, inicialmente é realizada a reação de formação do cloreto glicidil éter, a partir do propileno, e a reação do bisfenol-A, a partir do benzeno. A reação final do cloreto glicidil éter e do bisfenol-A resulta no diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), que é a resina epóxi propriamente dita. Após esta etapa o pré-polímero está pronto para reagir com o agente de cura assumindo a forma molecular final como uma resina reticulada (Pham et al., 2005). A reação de polimerização da resina epóxi DGEBA é apresentada na Figura 3.2. A reação completa com um agente de cura diamina pode ser visualizada no Anexo I.

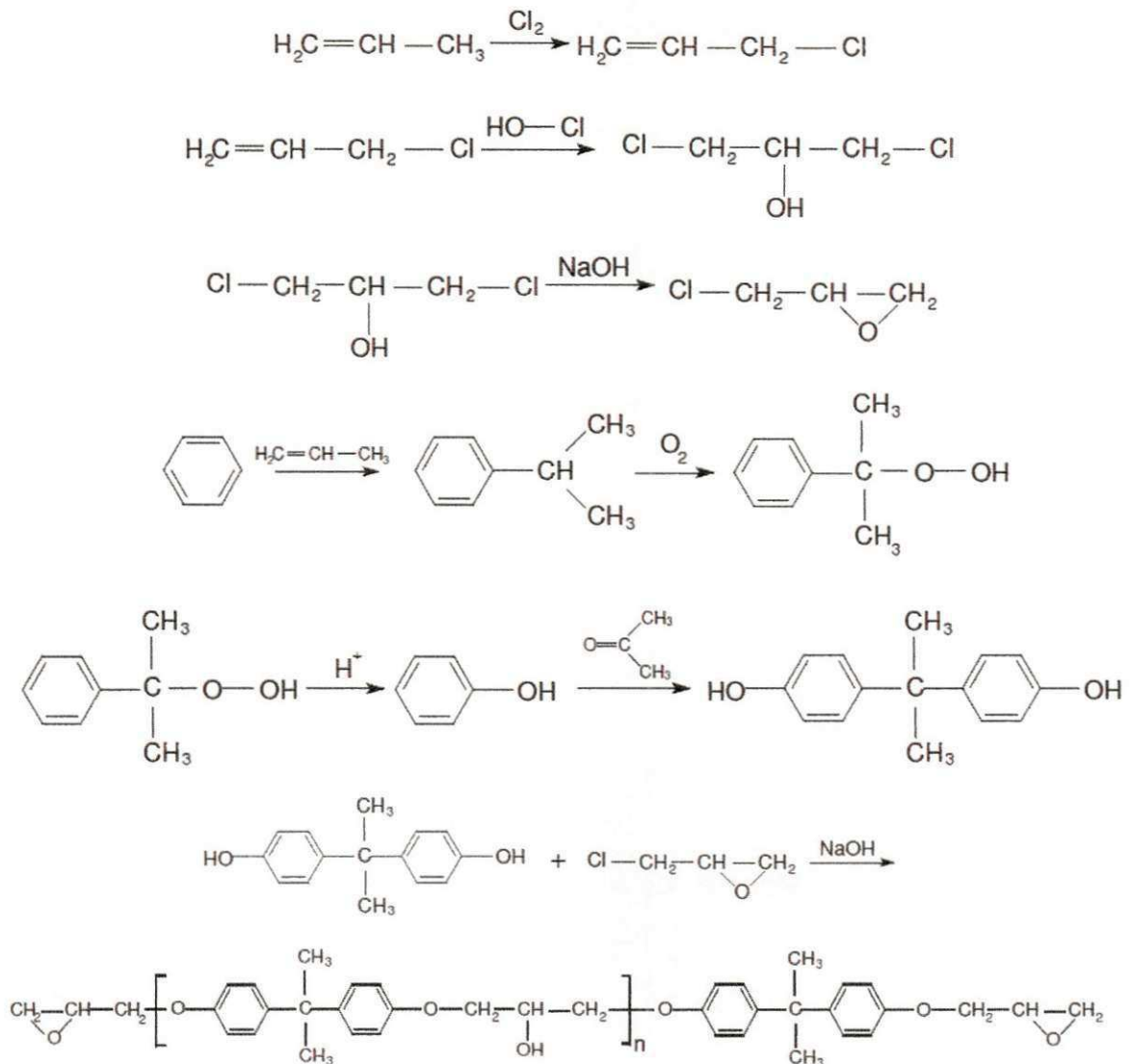


Figura 3.2. Reação de síntese e estrutura molecular do DGEBA. Fonte: Pham et al., 2005.

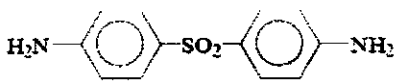
3.2. Agentes de Cura

Os agentes de cura permitem obter sistemas tridimensionais insolúveis e infusíveis através da formação de ligações cruzadas durante a cura (Almeida, 2005). A escolha do agente de cura é uma importante etapa para a seleção dos sistemas epoxídicos. Esta escolha é influenciada pelos métodos de processamento, condições de cura, propriedades físicas, químicas e térmicas desejadas.

As resinas epóxi contêm grupos epoxídicos, ou seja, um átomo de oxigênio ligado de forma cíclica a dois átomos de carbono na sua estrutura química. Devido à alta reatividade, o anel epóxi pode reagir com muitos agentes de cura (endurecedores), tais como aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e poliamidas, obtendo-se propriedades físicas, químicas e mecânicas diferenciadas (Biagini, 2006).

Os agentes de cura mais comuns são as aminas, que são classificados como: de cura a frio ou de cura a quente. No primeiro caso, a polimerização se processa a temperatura ambiente e ocorre quando se utiliza uma amina alifática, como por exemplo, aminas primárias e secundárias. No segundo caso, encontram-se as aminas aromáticas, que são muito menos reativas e por serem mais estáveis necessitam de altas temperaturas para a cura (Alcântara, 1999). A Tabela 3.1 exibe as estruturas de algumas aminas utilizadas como agente de cura para sistemas epoxídicos de alto desempenho.

Tabela 3.1. Estrutura de agentes de cura utilizados para reticulação de sistemas epoxídicos (Pham, 2005).

Fórmula Estrutural	Nome
Alifática	
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	dielileno triamina (DETA)
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	trielileno tetramina (TETA)
Aromática	
	4,4' diamino difenil sulfona (DDS)

Conforme descrito anteriormente, as melhores propriedades dos sistemas epoxídicos são alcançadas quando se tem uma razão estequiométrica, onde o sistema se vitrifica (Garcia et al., 2005). A obtenção da razão estequiométrica do agente de cura para sistema epoxídico é geralmente expressa pela Equação 3.1, a qual permite determinar experimentalmente a razão dos componentes envolvidos na reticulação.

$$R = \frac{f_{ac} \times \frac{M_{ac}}{m_{ac}}}{f_r \times \frac{M_{epóxi}}{m_{epóxi}}} \quad (3.1)$$

Onde:

f_{ac} - funcionalidade do agente de cura;

f_r - funcionalidade da resina epóxi;

M_{ac} - massa do agente de cura;

$M_{epóxi}$ - massa de resina epóxi;

m_{ac} - massa molar do agente de cura;

$m_{epóxi}$ - massa molecular média da resina epóxi.

A funcionalidade de uma resina epóxi é definida como o número médio de grupos reativos, ou seja, de grupos epóxi, por unidade de monômero. Para a sua determinação são necessários os valores do equivalente epóxi determinado experimentalmente por análise volumétrica e a massa molar média da resina em questão, fornecida pelo fabricante. Para a resina epóxi DGEBA o valor teórico de f_r é 2, pois há um grupo funcional epóxi, em cada extremidade da cadeia (Figura 3.1) (Pham et al., 2005).

A reticulação, ou seja, a transformação de um líquido viscoso para o estado vítreo ocorre quando a temperatura de transição vítrea (T_g) do crescimento da cadeia ou rede coincide com a temperatura de cura. No início da vitrificação, o mecanismo de reação é controlado por difusão, sendo observado um decréscimo gradual da taxa de reação (Aronhime et al., 1986). O diagrama de tempo-temperatura-transformação (TTT) da cura é uma ferramenta útil para ilustração desses fenômenos, conforme apresentado na Figura 3.3.

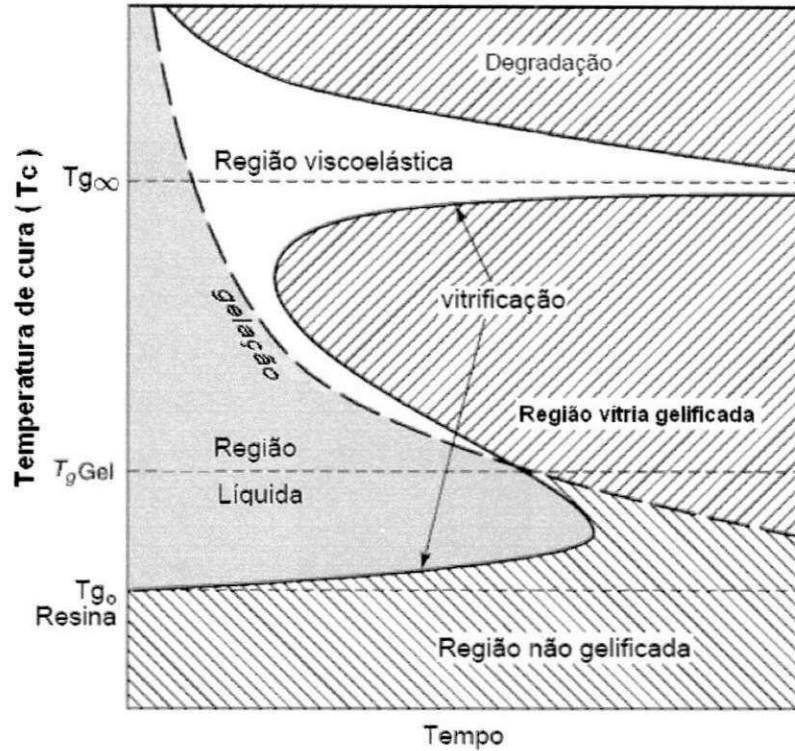


Figura 3.3. Diagrama TTT da cura da resina epóxi. Fonte: Adaptada de Pham et al., 2005.

Enns et al. (1983) e Pham et al. (2005) apresentaram o comportamento térmico de cura de um polímero termofixo através do diagrama TTT (Figura 3.3). Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), a mistura polimérica não reage (T_{g0}), e essa faixa de temperatura pode ser chamada de temperatura de estocagem. Se a temperatura de cura (T_c), encontra-se entre (T_{g0}) e (T_g Gel), a resina irá reagir continuamente aumentando a temperatura de transição vítrea (T_g) até coincidir com a temperatura de cura (T_c). Nesse ponto, a resina não irá gelificar por cura, mas vitrificará, formando um material vítreo de baixa massa molar. Caso a temperatura de cura (T_c) esteja entre (T_g Gel) e ($T_{g\infty}$), a gelificação irá preceder a vitrificação e um estado visco-elástico gelificado ou tipo borracha com ligações cruzadas irá se formar e crescer até que a temperatura de transição vítrea (T_g) coincida com a temperatura de cura (T_c). Se a temperatura de cura (T_c) estiver acima da ($T_{g\infty}$), a resina irá gelificar permanecendo no estado visco-elástico (borrachoso) na temperatura de cura (T_c). Quando se ultrapassa a região viscoelástica o polímero começa a se degradar.

Portanto, para que as melhores propriedades sejam alcançadas, a cura deve ser completa e controlada, evitando a vitrificação antes da gelificação. Sabe-se que para o sistema curado com aminas é frequente o emprego de um

programa de cura que utilize uma temperatura inicial moderada, onde pode ocorrer a gelificação e a vitrificação. Entretanto, é necessário finalizar o programa de cura a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea máxima ($T_{g\infty}$) (pós-cura) para que o sistema atinja sua conversão máxima (Garcia et al., 2005).

3.3. Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que a fase dispersa tem dimensões nanométricas que não excede 10 nm (Utracki, 2004). Semelhante a compósitos tradicionais, a fase contínua é uma matriz orgânica (polímero), na qual estão dispersas partículas inorgânicas em dimensões nanométricas. Por apresentar consideráveis ganhos em propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas, de barreira a gases e líquidos e de retardância de chamas, os nanocompósitos polímero/argila têm atraído considerável atenção nos últimos anos (Messersmith & Giannelis, 1995; Sinha, 2004,). Uma das vantagens dos nanocompósitos face aos compósitos tradicionais é o fato de se utilizar quantidades reduzidas dos agentes de reforço (menor que 5% em massa), o que permite em alguns casos o melhoramento nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas sem comprometer densidade e processabilidade.

Um dos mais promissores sistemas de nanocompósitos poliméricos é aquele baseado em polímeros orgânicos e argilominerais, particularmente as montmorilonitas (Santos, 1992). Em geral, os materiais inorgânicos não apresentam uma boa interação com polímeros orgânicos, interação essa que é fundamental para que se obtenha um bom estado de dispersão da carga, uma boa adesão reforço/matriz e a conseqüentemente otimização das transferências de tensão da matriz para o reforço (Souza et al., 2006). Por essa razão, vários estudos vêm sendo direcionados para o tratamento prévio da superfície das argilas com modificadores orgânicos, agentes químicos que atuam na interface argila/polímero e que aumentam a compatibilidade entre ambas as fases do nanocompósito (Wan et al., 2003; Esteves et al., 2004). Dentre as substâncias mais utilizadas nesse processo podem-se citar os sais quaternários de amônio.

No processo de preparação de um nanocompósito se busca a intercalação das moléculas do polímero nas galerias da argila, sendo a estrutura mais desejada àquela conhecida como estrutura esfoliada, caracterizada pela extensa separação das camadas do silicato. Essas camadas de silicato encontram-se individualmente dispersas na matriz polimérica, conforme ilustra a Figura 3.4 (Alexandre & Dubois, 2000). A morfologia esfoliada, também conhecida como delaminada, é acompanhada por uma perda do registro entre as camadas; neste caso a ordem de empilhamento das camadas de silicato é completamente perdida. Outras estruturas são possíveis de se obter, como: microcompósitos onde o polímero não entra no espaço das galerias da argila e a argila atua como uma carga em um compósito convencional, isto é, a estrutura de nanocompósito contém agregados de argila com as camadas mantidas na forma não intercalada. No caso da morfologia intercalada o polímero entra nas galerias da argila e o registro entre as camadas é mantido (Figura 3.4).

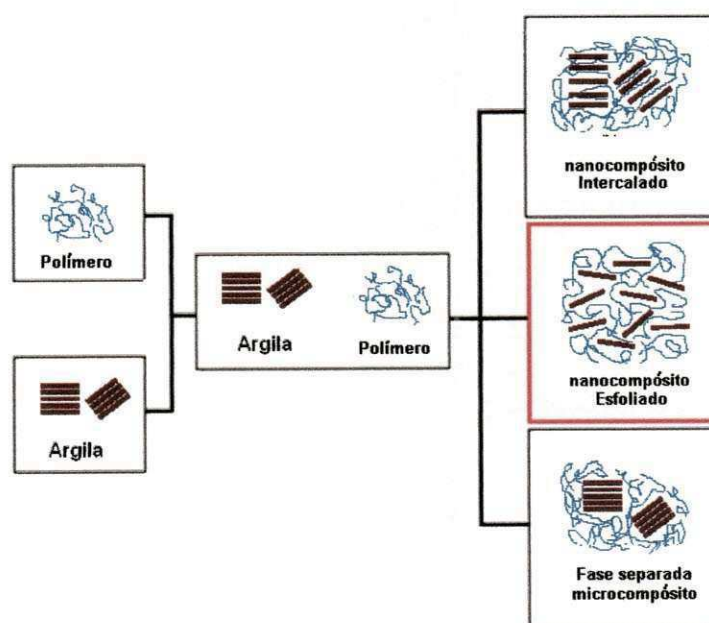


Figura 3.4. Esquema da estrutura de nanocompósitos poliméricos. Adaptada de Coelho et al., 2007.

Relatos mostram que nanocompósitos comerciais foram desenvolvidos por volta de 1980 e em 1984 o termo nanocompósito foi utilizado pela primeira vez por Roy e Komarneni (Kotsilkova, 2007). Em escala industrial a primeira empresa

a comercializar nanocompósitos polímero/silicatos em camadas foi a Toyota, em peças automotivas no ano de 1992.

3.3.1. Propriedades Térmicas de Nanocompósitos epóxi/argila

O comportamento térmico de sistemas epoxídicos depende de uma série de fatores, tais como: componentes empregados, condições de mistura, condições de cura e tratamento de pós-cura. Um aumento na T_g dos nanocompósitos epóxi/argila foi observado por Kaviratna et al. (1995), enquanto Kotsilkova (2007) observou uma redução na T_g de um material semelhante. O aumento na T_g foi atribuído ao retardamento do movimento molecular devido à interação das nanopartículas, enquanto a diminuição pode ser explicada pela ruptura da estrutura reticulada, ou monômeros residuais da polimerização. Como a maioria dos nanocompósitos epóxi de fato apresenta uma estrutura intercalada, não é de se estranhar que a maioria dos trabalhos tenha demonstrado que houve uma redução na T_g . No entanto, diferentes concentrações de agente de cura e diferentes métodos de obtenção para esses nanocompósitos, assim como o tipo de argila utilizada, influenciaram diretamente nos resultados.

Com base nesta descrição fica evidenciado que a preparação de nanocompósitos poliméricos nem sempre contribui para um aumento na estabilidade térmica dos sistemas epoxídicos. Santos (2009), estudando a cinética de cura e a estabilidade térmica de sistemas epoxídicos, observou que variações na estrutura do nanocompósito podem produzir resultados contraditórios sobre a estabilidade térmica. O autor verificou que embora tivesse um ganho considerável nas propriedades mecânicas de nanocompósitos epóxi/argila, as propriedades térmicas não foram melhoradas. A estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea destes materiais foram inferiores as do sistema epoxídico sem nanopartículas dispersas.

Uma característica interessante para nanocompósitos epóxi/argila que receberá LMF é a estabilidade térmica, que é influenciada diretamente pela estrutura dos nanocompósitos. Estruturas esfoliadas apresentam melhor estabilidade térmica na faixa de transformação das LMF de interesse (60 °C a 90 °C) quando comparadas a nanocompósitos com estruturas intercaladas (Lee et

al., 1998; Ratna et al., 2003; Yasmin et al., 2003; Wang et al., 2007; Asif et al., 2009). Estas melhorias de estabilidade térmica foram observadas em análises de DMA, para proporções de argila abaixo de 5% em massa.

Os resultados, algumas vezes divergentes, das propriedades termomecânicas dos nanocompósitos, se devem ao fato de que estas propriedades são afetadas não só pela estrutura do nanocompósito, mas por muitos outros fatores, como a densidade de reticulação, adesão carga-matriz e cinética de reação, bem como o método de determinação (Pervin et al., 2005). Um método eficaz no estudo das propriedades térmicas de nanocompósitos é o de análise dinâmico-mecânica (DMA).

3.4. Ligas com Memória de Forma (LMF)

As LMF são materiais metálicos que possuem a capacidade de recuperar uma deformação “aparentemente plástica”, ou de desenvolver consideráveis forças de restituição ao se restringir a recuperação de sua forma original, após a imposição de um aumento de temperatura. O fenômeno aparece devido a existência de transformações de fase induzidas no material. Esse comportamento é chamado Efeito Memória de Forma (EMF) e ocorre devido a uma transformação de fase no estado sólido, do tipo martensítica, cristalograficamente reversível (Otsuka & Wayman, 1998). Em altas temperaturas tem-se a fase austenita (mais rígida), enquanto que, resfriando-se o material, a fase martensita (menos rígida) aparece gradualmente. Embora esses materiais sejam conhecidos há décadas, ainda podem ser considerados como uma nova classe de material e por isso vários estudos nas mais diversas áreas de aplicação vêm sendo realizados (Silva, 2006).

As LMF a base de Ni-Ti (níquel e titânio) são as mais comumente utilizadas embora existam outros grupos de ligas comercialmente disponíveis: Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ni (Otsuka & Wayman, 1998). As ligas Ni-Ti possuem uma boa combinação de propriedades funcionais de memória de forma com alta resistência mecânica, sendo, portanto, a intensificação do seu uso uma tendência natural dentre as LMF. Além disso, a boa resistência à corrosão e os fenômenos de EMF podem ser explorados de várias formas até que o limite de fadiga afete seu uso. As

propriedades de memória de forma são fortemente afetadas pela composição química e pela homogeneidade da liga.

As LMF são usadas nas mais diversas aplicações como atuadores e outros dispositivos em uma variedade de segmentos, como biomedicina, indústria aeroespacial, automobilística, mecatrônica e eletroeletrônica. Vários estudos reportados na literatura estão sendo direcionados ao uso de LMF embebidas em sistemas epoxídicos, formando sistemas exageradamente denominados de "compósitos inteligentes" (Lau et al., 2002; Shimamoto et al., 2003; Michaud, 2004; Yang & Han, 2006; Ni et al., 2007; de Araújo et al., 2008; Raghavan et al., 2010). Esse desenvolvimento tecnológico vem ocorrendo devido à necessidade de utilização de materiais com propriedades especiais, não encontradas em um único material, mas que podem ser obtidos pela combinação de diversos outros, originando propriedades singulares.

Faria (2007) estudou o comportamento da frequência natural de vibração em estruturas de compósitos híbridos com LMF, avaliando o efeito da fração volumétrica de fios de LMF embebidos em uma matriz epóxi. Verificou-se que os compósitos com baixa fração volumétrica de LMF provocam um aumento de até 18,1% na frequência natural, mostrando que os materiais com memória de forma podem ser empregados para influenciarem na frequência natural de vibração de estruturas de compósitos híbridos com LMF.

Há aproximadamente uma década o comportamento estrutural de compósitos com fios de LMF embutidos desperta o interesse da sociedade acadêmica. Bidaux et al. (1993) avaliaram a influência da transformação martensítica nas propriedades viscoelásticas de uma matriz epóxi com LMF, comparando o comportamento dinâmico-mecânico dos compósitos com fios de Ni-Ti embebidos. Os resultados foram apresentados em função da interação LMF/matriz polimérica, e embora a fração volumétrica utilizada tenha sido relativamente baixa, houve um aumento do módulo de elasticidade do compósito epóxi/LMF com o aquecimento entre 20 e 80 °C.

Raghavan et al. (2010), avaliaram o potencial de LMF para aumentar a capacidade de amortecimento e tenacidade de uma matriz termofixa a base de resina epóxi. Os autores utilizaram 20% de fração volumétrica de fios LMF e as análises foram conduzidas por DMA, além de ensaios de tração e impacto. Os resultados mostram melhoria considerável no amortecimento, resistência

mecânica e ao impacto da matriz devido ao reforço com as LMF, destacando as vantagens de sua utilização em compósitos poliméricos.

Outro comportamento interessante de fios de LMF em aplicações de compósitos epóxi/LMF foi demonstrado por Lau et al. (2002). Estes autores usaram um modelo teórico para avaliar o comportamento da frequência natural de vigas com fios de LMF. Conforme os resultados apresentados nas previsões teóricas, constatou-se que a frequência natural da viga diminui com o aumento da fração volumétrica dos fios de LMF a uma temperatura próxima do final da transformação martensítica.

É sabido que os esforços internos introduzidos pelo fio LMF em uma matriz polimérica quando aquecido, são influenciados diretamente pela fração volumétrica de fios. Os resultados apresentados por Lau et al. (2002), mostram que o comportamento mecânico da matriz pode ser alterado quando uma fração volumétrica acima de 3,5 % de fios de LMF é incorporada na matriz epóxi.

Conforme pode ser constatado das explicações anteriores, todo o interesse de estudos com as LMF é devido ao fenômeno EMF que ocorre devido a uma transformação de fase no estado sólido, do tipo martensítica. Em altas temperaturas tem-se a fase austenita, enquanto que, resfriando-se o material, a fase martensita aparece gradualmente (Silva, 2009). O fenômeno de EMF simples é apresentado na Figura 3.5.

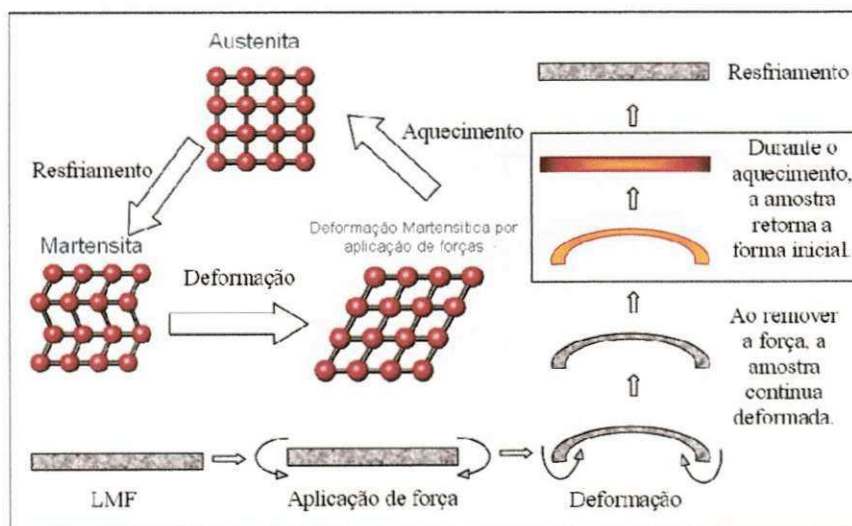


Figura 3.5. Esquemática das transformações microestruturais e macroscópicas em uma LMF durante um ciclo termomecânico. Fonte: Reis, 2008.

Portanto se um fio de LMF é inicialmente tracionado no estado martensítico a baixas temperaturas, pode recuperar a sua forma (se contrair) após um simples aquecimento. Este comportamento é restringido quando os fios de LMF são embebidos em uma matriz polimérica. O fio não podendo recuperar sua forma, gera altas tensões mecânicas de recuperação dentro da matriz, que podem levar a mudar a forma e a frequência natural de vibração do compósito (Nascimento, 2009).

De acordo com de Araújo et al. (2008), a introdução de fios finos ($0.075\text{mm} < \text{diâmetro} < 0.6\text{mm}$) com EMF a uma estrutura ou matriz polimérica apresenta a vantagem de incorporar pouca massa ao sistema podendo aumentar a sua rigidez ou provocar uma mudança significativa na sua forma. Portanto, o sistema pode deixar de ser completamente passivo e passar a um estado ativo em função da temperatura (ou corrente elétrica no caso de aquecimento por efeito Joule).

A literatura tem demonstrado que as forças internas geradas pelos fios de LMF Ni-Ti, que tendem a se contrair por EMF quando aquecidos por passagem de corrente elétrica, causam expressivas mudanças nas características vibratórias e no comportamento de flambagem térmica de amostras de compósitos ativos do tipo viga esbelta (Wei et al., 1997; Lau et al., 2002; Shimamoto et al., 2003; Michaud, 2004; Yang & Han, 2006; Ni et al., 2007; de Araújo et al., 2008; Raghavan et al., 2010). No entanto, conforme reportado por Michaud, (2004), uma das dificuldades encontradas em se obter materiais compósitos a base de resina epóxi e fios de Ni-Ti embebidos, refere-se ao fato do aquecimento resistivo desses fios originar temperaturas próximas aquela de transição vítrea da resina epóxi, causando uma expressiva redução do módulo de elasticidade do compósito ativo.

Portanto, é necessário que a T_g da matriz polimérica seja superior a temperatura de transformação da LMF, garantindo a ativação dos fios sem causar excessivo amolecimento da matriz até a temperatura de ativação da LMF. Acredita-se que, com uma matriz polimérica epóxi/argila organofílica pode ser possível obter um nanocompósito que apresente valores de T_g acima da temperatura de transformação de uma LMF Ni-Ti típica, além de estabilidade térmica suficiente entre 40 e 90 °C, originando um sistema ativo com capacidade de responder a estímulos térmicos quando solicitado.

Neste contexto, o surgimento de compósitos ativos, que têm a habilidade de executar funções através da detecção e atuação realizadas por materiais funcionais embebidos no interior da estrutura, é de grande utilidade. Desta maneira, estes sistemas avançados podem oferecer propriedades que variam de acordo com a solicitação do meio que os envolve, ajustando suas potencialidades ao tempo, otimizando assim o comportamento da estrutura através de mudanças no ambiente.

O interesse no uso de LMF em sistemas poliméricos surgiu nas últimas décadas, impulsionado pelas vantagens oferecidas por essas ligas, tais como: molhabilidade elevada, mudanças reversíveis de propriedades mecânicas e físicas, habilidade de gerar tensões extremamente elevadas durante a recuperação (até 800 MPa), alto desempenho por longo tempo do seu período de vida útil (Michaud, 2004).

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foi selecionada a resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), de nome comercial SQ 2001, fornecida pela empresa Silaex[®] Química Ltda. Esta resina tem uma massa de epóxi correspondente a 182 – 192g eq⁻¹ e foi reticulada com os seguintes agentes de cura: amina alifática trietileno tetramina (TETA); dietileno triamina (DETA) e amina aromática 4,4'-diamino difenil sulfona (DDS), de nome comercial SQ 3131, SQ 3181 e Aradur[™] 976, respectivamente, fornecidos pela Silaex[®] Química Ltda e HUNTSMAN. As estruturas químicas da resina epóxi e dos agentes de reticulação (endurecedores) estão apresentadas na Figura 4.1.

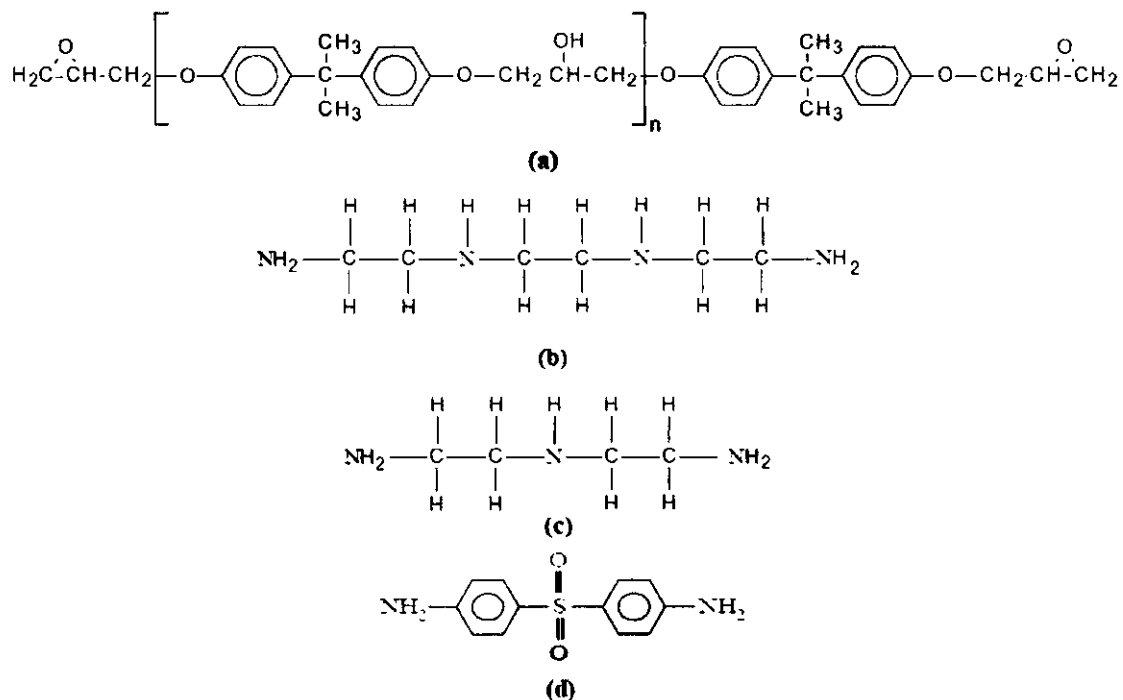


Figura 4.1. Estrutura química da resina epóxi (a) resina bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e dos agentes de reticulação (endurecedores) (b) amina alifática trietileno tetramina (TETA); (c) dietileno triamina (DETA) e (d) 4,4'-diamino difenil sulfona (DDS).

A argila usada na preparação dos nanocompósitos epoxídicos foi a argila purificada organofilizada APOC, fornecida pelo Laboratório de Nanocompósitos Poliméricos (NanoPol) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). De acordo com as

informações do fornecedor, esta argila foi modificada com o surfactante brometo de cetil trimetil amônio ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$), de nome comercial Cetremide, e apresenta uma distância interplanar basal (d_{001}) de 1,92 nm (Leite et al., 2010).

Os fios da LMF Ni-Ti foram fornecidos pela empresa alemã *Memory-Metalle GmbH*, no estado bruto de trabalho a frio, com diâmetro de 0,29 mm. Esta LMF é denominada pela empresa de liga H, de composição química 49,8 % de Ni e 50,2 % de Ti (% atômica). Esses fios foram recozidos por 20 minutos a 450 °C em forno elétrico, seguido de resfriamento ao ar a temperatura ambiente. Este tratamento térmico libera a transformação martensítica reversível responsável pelo aparecimento do fenômeno de memória de forma nos fios Ni-Ti, pois há uma estabilização da martensita devido ao encruamento oriundo do trabalho a frio.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação dos Sistemas Epoxídicos

Para a síntese dos sistemas epoxídicos, dois processos de cura foram empregados: cura a frio e cura a quente. No processo de cura a frio, a resina DGEBA (40 g) e o endurecedor TETA (20 partes por cem de resina - 20 pcr) foram mantidos em estufa a 60 °C durante 20 minutos e posteriormente misturados, sob agitação mecânica a baixa rotação (~200 rpm), a temperatura ambiente (25 ± 3 °C), por 5 minutos. Após este tempo, a mistura foi vertida em um molde de silicone, previamente fabricado contendo cavidades retangulares de 125,0x12,7x3,2 mm, correspondentes ao formato de corpos de prova para ensaios de flexão (ASTM D790). Esse molde é apresentado na Figura 4.2. As amostras foram curadas a 25 ± 3 °C por um período de 48 horas. Após este período, foram submetidos a um tratamento de pós-cura a 110 °C por 2 horas para que a conversão máxima dos sistemas epoxídicos fosse atingida. Os sistemas epoxídicos sem pós-cura e pós-curados foram codificados como EPX_TETA e EPX_TETApc, respectivamente.

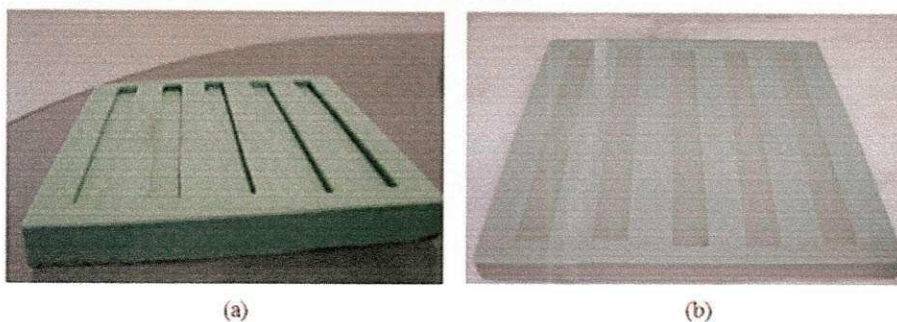


Figura 4.2. Molde de silicone com cavidades retangulares de 125,0x12,7x3,2 mm correspondentes ao formato de corpos de prova tipo flexão (ASTM D790), (a) molde de silicone, (b) resina epóxi vertida no molde.

Os procedimentos empregados na síntese da resina DGEBA usando o processo de cura a quente foram semelhantes ao de cura a frio. Entretanto, neste caso foi usado um agente de cura a quente (DETA), na proporção de 32 pcr para 40 g de DGEBA. O tempo de mistura foi de 20 minutos a 200 rpm. A mistura DGEBA/DETA preparada foi vertida na cavidade de um molde metálico, uma vez que este tipo de molde suporta temperaturas mais elevadas. O referido molde, com cavidades retangulares (ASTM D790), está apresentado na Figura 4.3. As amostras foram curadas em estufa a 110 °C por um período de 7 horas. Visando avaliar o efeito do tratamento de pós-cura nas amostras, parte delas foi pós-curada a 130 °C por 2 horas. Os sistemas epoxídicos sem pós-cura e pós-curados foram codificados como EPX_DETA e EPX_DETAp_c, respectivamente.



Figura 4.3. Molde metálico confeccionado com cavidades retangulares de 125,0x12,7x3,2 mm correspondentes ao formato de corpos de prova tipo flexão (ASTM D790).

Outro processo de cura a quente envolveu a resina epóxi DGEBA e o agente de reticulação DDS. A resina DGEBA (40 g) e o endurecedor DDS (44 pcr) foram

mantidos em estufa a 110 °C durante 15 minutos e posteriormente misturados sob agitação mecânica, a baixa rotação (~200 rpm), na temperatura de 90 °C por 30 minutos (Huntsman, 2003). Passado este tempo, a mistura foi vertida nas cavidades do molde metálico (Figura 4.3). As amostras foram curadas a 160 °C por um período de 5 horas. Posteriormente, estas amostras foram submetidas a um tratamento de pós-cura a 200 °C por 2 horas para que a conversão máxima dos sistemas epoxídicos fosse atingida. Os sistemas epoxídicos sem pós-cura e pós-curados foram codificados como EPX_DDS e EPX_DDSpc, respectivamente.

As quantidades de resina epóxi e de agente de cura assim como as condições de cura empregadas neste estudo foram baseadas nas informações fornecidas pelos fabricantes. As condições de cura e de pós-cura, bem como as condições de mistura foram baseadas em estudos reportados na literatura (Amin et al., 1999; Su et al., 2002; Miyagawa et al., 2004; Liu et al., 2005; Pervin et al., 2005; Phan, 2005; Pluart et al., 2005; Samandari et al., 2007; Wang et al., 2007; Gupta et al., 2007; Boo et al., 2007; Abacha et al., 2007; Ngo et al., 2009).

4.2.2. Preparação dos Nanocompósitos

A resina DGEBA (40 g), o agente de cura DETA (32 g) e a argila organofílica APOC (1 pcr) foram mantidos inicialmente em estufa a 60 °C por 20 minutos. Em seguida, a resina DGEBA foi misturada mecanicamente a argila organofílica (APOC). A mistura foi realizada a 50 °C e 200 rpm durante 1 hora. Após a dispersão da argila APOC na resina, o agente de cura DETA foi adicionado e misturado durante 15 minutos a temperatura ambiente. Finalmente, as amostras foram vertidas em molde metálico (Figura 4.3) e curadas em estufa a 110 °C por 7 horas. A pós-cura foi conduzida a 130 °C por 2 horas. Os sistemas epoxídicos sem pós-cura e pós-curados foram codificados como EPX_DETA.APOC e EPX_DETA.APOCpc, respectivamente.

Para preparação dos nanocompósitos com o endurecedor DDS, inicialmente 40 g de resina DGEBA, 44 pcr do endurecedor DDS e 1 pcr de argila APOC foram previamente aquecidos em estufa a 110 °C por 20 minutos. Em seguida a argila foi adicionada a resina epóxi DGEBA e agitada mecanicamente a baixa rotação

(~200 rpm) a 90 °C por 1 hora. Após este período o endurecedor foi adicionado e misturado durante 15 minutos a temperatura ambiente, em seguida vertido no molde metálico (Figura 4.3). O tratamento de pós-cura foi conduzido a 200 °C por 2 horas (Wang et al., 2007; Gupta et al., 2007; Boo et al., 2007; Abacha et al., 2007; Ngo et al., 2009). Os nanocompósitos sem pós-cura e pós-curados foram codificados como EPX_DDS.APOC e EPX_DDS.APOCpc, respectivamente

4.2.3. Preparação dos Compósitos Ativos

A preparação dos compósitos ativos foi realizada após a seleção do sistema epóxi/argila organofílica mais estável termicamente. O procedimento empregado foi o seguinte: inicialmente os fios de Ni-Ti (LMF) tratados termicamente foram simplesmente alinhados em um molde metálico com cavidades retangulares de 30,0x12,7x3,2 mm, correspondentes ao formato de corpos de prova para as análises dinâmico-mecânicas (DMA). Esse molde foi confeccionado especialmente para preparação dos compósitos ativos (Figura 4.4). Posteriormente, o sistema epóxi/argila organofílica estável o suficiente para atuar como matriz em compósitos ativos foi vertido no molde contendo os fios de LMF Ni-Ti mecanicamente alinhados. Por fim, o tratamento de cura foi realizado empregando o procedimento que resultou na maior estabilidade térmica e na maior temperatura de transição vítrea (T_g). Os compósitos ativos contendo 1,55%, 2,56%, 3,57% e 4,54% em volume de fios de Ni-Ti foram codificados como EPX_DDS.APOC 1.55, EPX_DDS.APOC 2.56, EPX_DDS.APOC 3.57 e EPX_DDS.APOC 4.54 respectivamente.

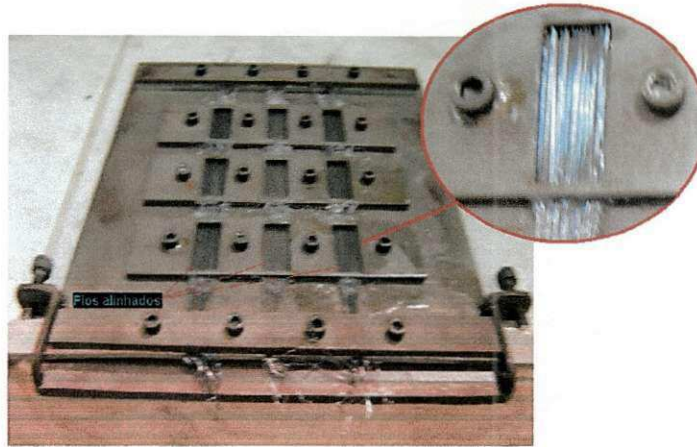


Figura 4.4. Molde metálico confeccionado para preparação dos compósitos ativos, destacando os fios de Ni-Ti alinhados e tracionados.

A quantidade de fios de LMF Ni-Ti empregada na preparação dos compósitos ativos foi calculada através regra das misturas de acordo com a Equação 4.1 (Ahmed et al., 1990).

$$E'_a = E'_f V_f + E'_m V_m \quad (4.1)$$

Onde:

E'_a = Módulo do compósito ativo;

E'_f = Módulo da LMF;

V_f = Fração volumétrica da LMF;

E'_m = Módulo do nanocompósito epóxi/argila organofílica;

V_m = Fração volumétrica do nanocompósito.

Os módulos de armazenamento da LMF (E'_f) e do nanocompósito epóxi/argila organofílica (E'_m) foram determinados empregando a técnica DMA. De posse desses dados e das dimensões da amostra é possível determinar a quantidade de fios suficiente para promover uma variação significativa no módulo do compósito ativo.

4.3. Caracterização

4.3.1. Caracterização dos Sistemas Epoxídicos e dos Nanocompósitos

Os sistemas epoxídicos foram caracterizados usando técnicas de análise dinâmico-mecânica (DMA), difração de raios X (DRX) e microscopia óptica (MO). Os nanocompósitos epóxi/argila organofílica foram caracterizados por DMA e DRX. A transformação de fase dos fios de Ni-Ti foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os equipamentos utilizados e as condições de operação adotadas estão descritas abaixo.

4.3.1.1. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Para a realização da análise térmica dinâmico-mecânica foi utilizado um equipamento DMA, modelo Q800, da TA *Instruments*. As amostras foram cortadas nas dimensões de aproximadamente 30,0x12,7x3,2 mm e submetidas à solicitação mecânica em modo de flexão simplesmente engastada (*single cantilever*) a 1 Hz de frequência, amplitude de oscilação de 15 μm , taxa de aquecimento 5 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de 30 a 250 $^{\circ}\text{C}$. O equipamento DMA e o suporte para amostra estão apresentados na Figura 4.5.

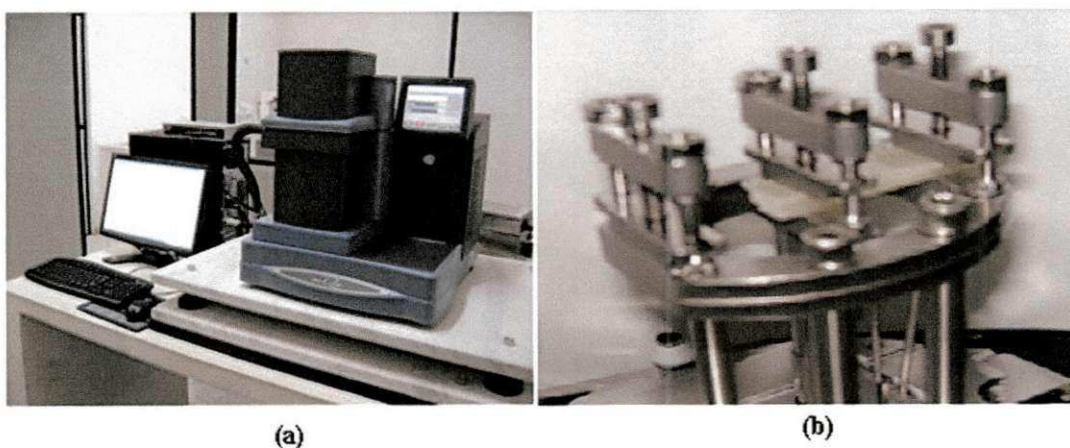
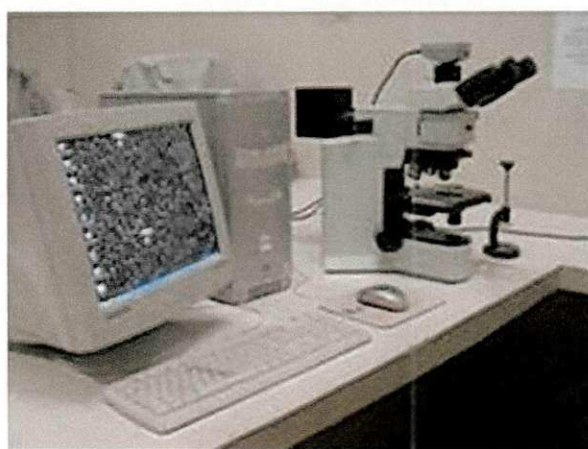


Figura 4.5. Analisador dinâmico-mecânico (DMA) Q800 da TA *Instruments*. (a) Equipamento DMA e (b) Suporte para amostra em modo de viga simplesmente engastada.

4.3.1.2 Microscopia

Visando avaliar a microestrutura dos sistemas epoxídicos curados com os agentes de cura TETA, DETA e DDS foram realizados exames micrográficos utilizando um analisador de imagens (microscópio ótico) da marca Olympus, modelo BX51M. Já a estrutura macromecânica do compósito ativo foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca HITACHI, modelo TM 1000. Os analisadores de imagens podem ser observados nas fotografias da Figura 4.6.



(a)



(b)

Figura 4.6. Analisadores de imagens. (a) Microscópio ótico Olympus instalado no Laboratório de Microscopia da UAEM; (b) MEV HITACHI, modelo TM 1000 instalado no Laboratório de Materiais da UAEMat.

4.3.1.3. Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40 kV e 30 mA e com um comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram examinadas em um intervalo 2θ entre 2,0 e 12,0 graus a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$. Padrões de difração de raios X foram obtidos para determinar o espaçamento interplanar basal (d_{001}) da argila organofílica APOC não incorporada e incorporada a matriz polimérica (resina epóxi) por meio da lei de Bragg. O espaçamento basal d_{001} da argila foi calculado com base na Equação 4.2 (Utracki, 2004).

$$d_{001} = 8,8264273/2\theta \quad (4.2)$$

Onde: d_{001} é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em nm;

θ é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita (em graus).

4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos Fios LMF

As propriedades térmicas dos fios da LMF Ni-Ti foram medidas em um equipamento DSC, modelo Q20, da TA *Instruments*, apresentado na Figura 4.7. A análise foi conduzida sob fluxo de nitrogênio (50 ml/min), com uma taxa de aquecimento e resfriamento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 0 a $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nesta análise as curvas de transformação da LMF Ni-Ti são obtidas para determinação das temperaturas críticas de transformação de cada fase obtida durante um ciclo térmico completo. Através da curva DSC é possível determinar as seguintes temperaturas críticas:

M_i - Temperatura de início da transformação direta (austenita - martensita);

M_f - Temperatura de término da transformação direta (austenita - martensita);

A_i - Temperatura de início da transformação reversa (martensita - austenita);

A_f - Temperatura de término da transformação reversa (martensita - austenita);

É comum no estudo de LMF do sistema Ni-Ti a presença de uma fase intermediária denominada fase romboédrica (fase R), dependendo da composição

química, que surge durante o resfriamento (Otsuka & Wayman, 1998). Portanto, é possível observar mais duas temperaturas críticas:

R_i - Temperatura de início da transformação romboédrica;

R_f - Temperatura de término da transformação romboédrica.

Uma curva de transformação de fase típica de uma LMF pode ser visualizada na Figura 4.8.

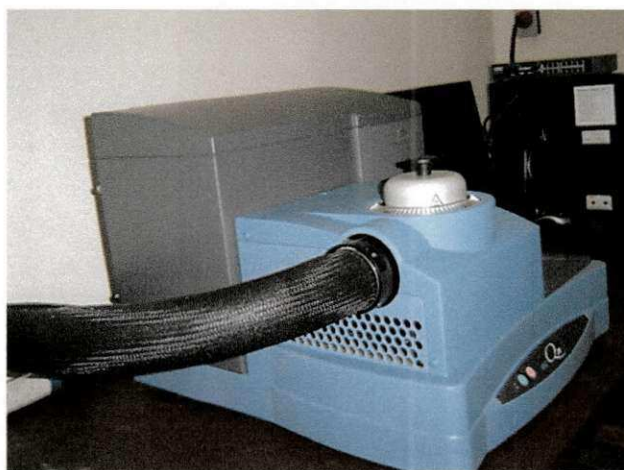


Figura 4.7. Equipamento DSC para determinação da temperatura de transformação de fase dos fios de LMF.

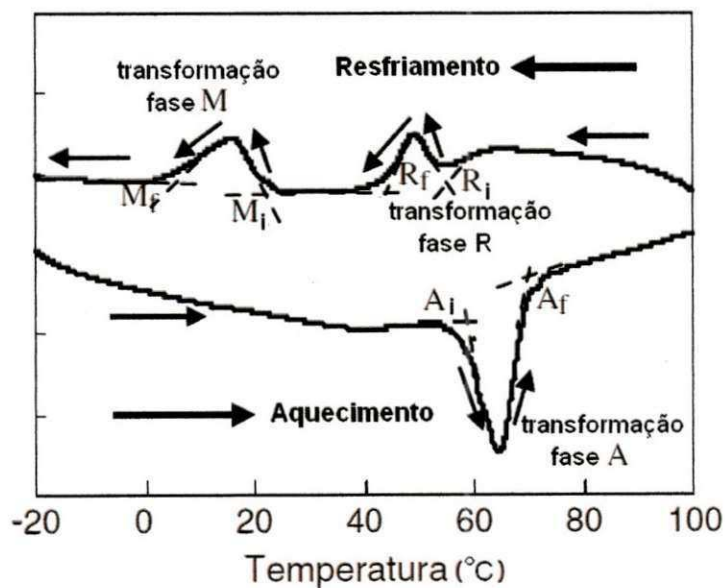


Figura 4.8. Curvas de DSC obtidas para uma Liga Ni-Ti. Fonte: Ni et al., 2007.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

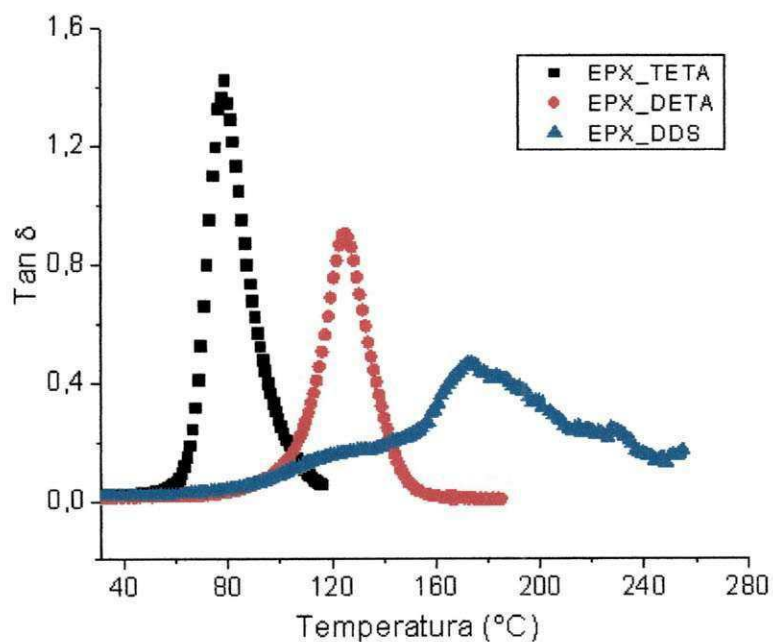
5.1. Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Sistemas Epoxídicos

A Figura 5.1 mostra as curvas de fator de amortecimento ($\tan \delta$) dos sistemas epoxídicos curados a frio com o agente de cura TETA e a quente com os agentes de cura DETA e DDS sem pós-cura (EPX_TETA, EPX_DETA e EPX_DDS) e pós-curados (EPX_TETApc, EPX_DETApc e EPX_DDSpc). Fica evidenciado (Figura 5.1 e Tabela 5.1) que o comportamento térmico da resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) é afetado pelo tipo de agente de cura (endurecedor) e pelo tratamento de pós-cura. A resina epóxi curada com os endurecedores DETA e DDS (sistemas EPX_DETA e EPX_DDS) apresentou maiores valores de T_g , determinados pelo valor do pico de $\tan \delta$, do que aquela curada com o endurecedor TETA (EPX_TETA). Quando estes sistemas foram submetidos ao tratamento de pós-cura, EPX_DETApc e EPX_DDSpc, o aumento no valor da T_g foi ainda mais significativo. De acordo com Ellis et al. (1996), o comportamento da T_g é uma função da estrutura da resina curada e da história térmica da amostra. Estes autores mostraram que mesmo após a completa reação de grupos epóxi, ou seja, grau de conversão (X_e) de aproximadamente 99%, um aumento na T_g foi observado. Para tempos longos de pós-cura, a T_g continua a aumentar, embora todos os grupos epóxi tenham reagido. A razão para tal comportamento se deve a variações na estrutura química do retículo que ocorrem após essencialmente todos os grupos epóxi terem reagido. Além disso, existem variações na densidade e consideráveis variações na T_g para tempos de cura ou pós-cura quando a extensão da reação é mantida essencialmente constante, isto é $X_e \sim 0,99$. Estas reações restringem a mobilidade molecular permitida na região de transição vítrea e, assim, aumentos consideráveis nos valores de T_g são observados (Ellis et al., 1996)

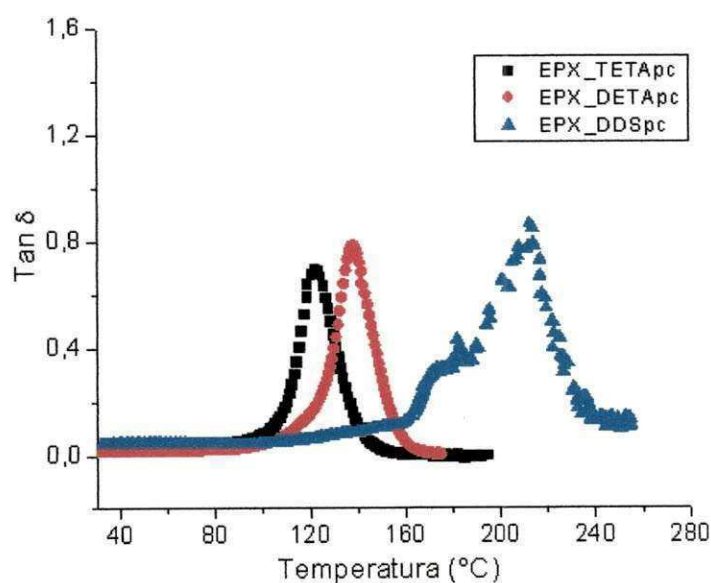
Conforme mostrado na Figura 5.1(b) a amplitude e a largura do pico $\tan \delta$ foram modificados quando os sistemas epoxídicos foram submetidos ao tratamento de pós-cura, especialmente para o sistema curado com DDS. De acordo com os dados do fator de pico (Γ) (Tabela 5.1), definido como a largura total do pico de $\tan \delta$ a meia altura, dividido por sua altura (Equação 5.1), é possível que a homogeneidade da reticulação para o sistema epoxídico curado

com DDS tenha sido maior do que para os sistemas curados com TETA e DETA. De acordo com Pervin et al. (2005), o fator de pico (Γ) pode ser qualitativamente usado para indicar a homogeneidade da reticulação de um sistema epoxídico.

$$\Gamma(\text{fator de pico}) = \frac{\text{largura total do pico } \tan\delta \text{ a } \frac{1}{2} \text{ altura}}{\text{altura do pico}} \quad (5.1)$$



(a)



(b)

Figura 5.1. Dependência de $\tan \delta$ com a temperatura para sistemas epoxídicos (a) sem pós-cura e (b) pós-curados.

Tabela 5.1. Temperatura de cura e de pós-cura, fator de pico e temperatura de transição vítrea T_g para os sistemas epoxídicos.

Sistema Epoxídico	Temperatura/tempo de cura/tempo de pós-cura	Fator de pico (Γ)*	T_g (°C)
EPX_TETA	25 °C/48h	0,1984	77,6
EPX_DETA	110 °C/7h	0,1706	126,5
EPX_DDS	160 °C/5h	0,2878	175,1
EPX_TETApc	110 °C/48h/2h	0,2006	121,8
EPX_DETApc	130 °C/7h/2h	0,1759	140,5
EPX_DDSpC	200 °C/5h/2h	0.1690	212,2

O Anexo II mostra como foi realizado o cálculo do fator de pico para os sistemas epoxídicos estudados.

A Figura 5.2 mostra o módulo de armazenamento (E') dos sistemas epoxídicos sem pós-cura (EPX_TETA, EPX_DETA e EPX_DDS) e pós-curados (EPX_TETApc, EPX_DETApc e EPX_DDSpC). Verifica-se que os sistemas epoxídicos curados a quente foram mais estáveis termicamente, porém o sistema epóxi curado com o endurecedor DETA apresentou maior estabilidade térmica que o sistema epóxi curado com o endurecedor DDS. Os resultados referentes a baixa estabilidade do sistema epóxi/DDS pode ser atribuído ao processo de cura não ter sido concluído (Pham, 2005).

Quando as amostras foram submetidas ao tratamento de pós-cura, sistemas EPX_TETApc, EPX_DETApc e EPX_DDSpC, nota-se que os sistemas pós-curados em temperaturas mais elevadas apresentaram-se mais estáveis termicamente, especialmente o sistema EPX_DDSpC, conforme indicado pela maior extensão da região vítrea. Portanto, neste sistema o módulo é mantido em níveis mais altos mesmo em temperaturas em torno de 120 °C.

O sistema epoxídico curado com o endurecedor TETA não é interessante para matriz polimérica que receberá os fios de LMF, já que apresentou valores mais baixos de módulo de armazenamento (Figura 5.2) na faixa de transformação de fase da LMF Ni-Ti (40 a 90 °C) e baixa T_g quando comparado com os sistemas epoxídicos curados com os endurecedores DETA e especialmente DDS.

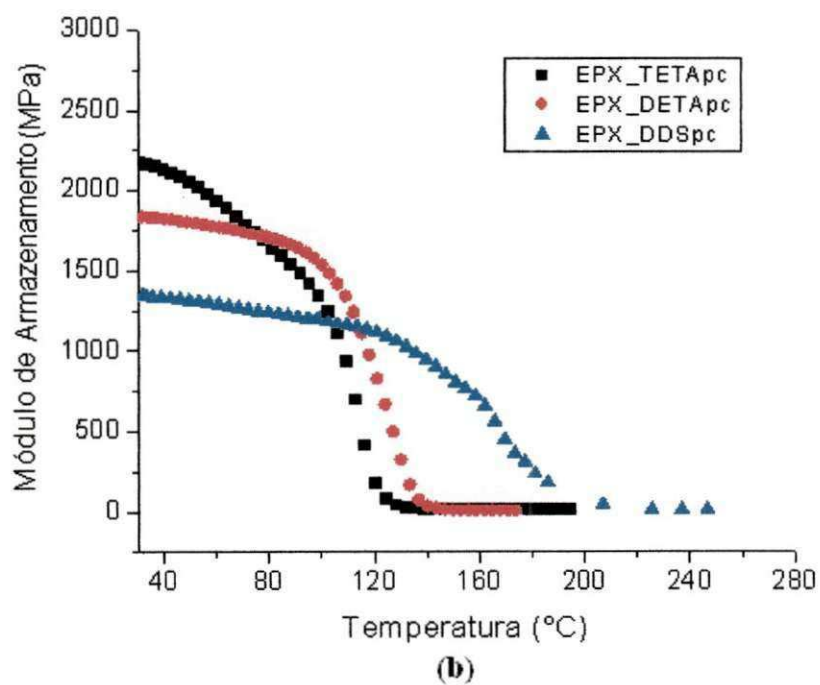
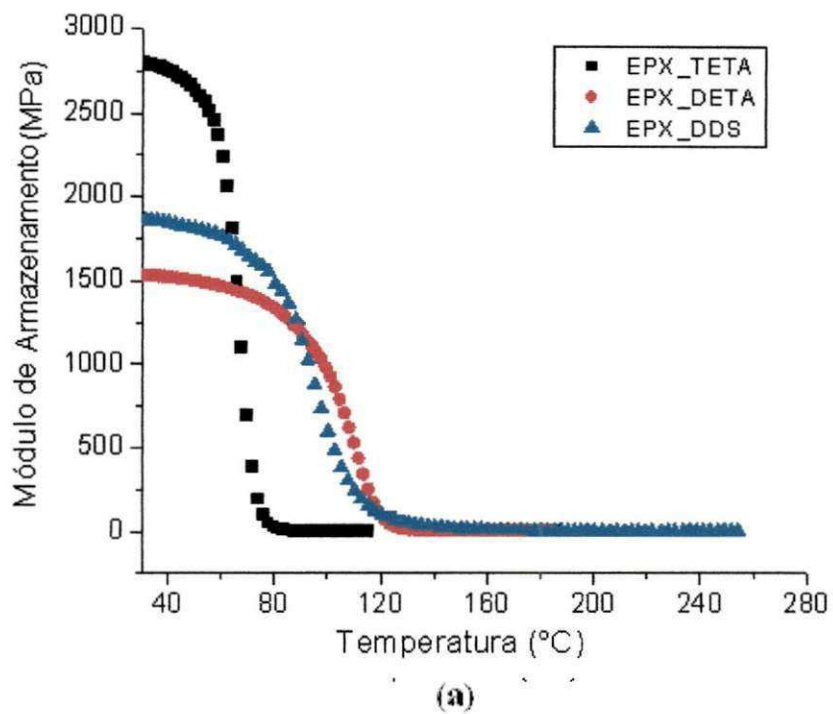


Figura 5.2. Variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para: sistemas epoxídicos (a) sem pós-cura e (b) sistemas epoxídicos pós-curados.

5.2. Análise Microestrutural dos Sistemas Epoxídicos

A Figura 5.3 mostra as micrografias dos sistemas epoxídicos EPX_TETA, EPX_DETA e EPX_DDS. Ao contrário dos sistemas curados com os endurecedores DETA e DDS o sistema curado com endurecedor TETA apresentou micro-bolhas que podem ter atuado como concentradores de tensão. Esta pode ser uma das razões para os baixos valores de módulo de armazenamento apresentados pelo sistema epóxi/TETA (Figura 5.2).

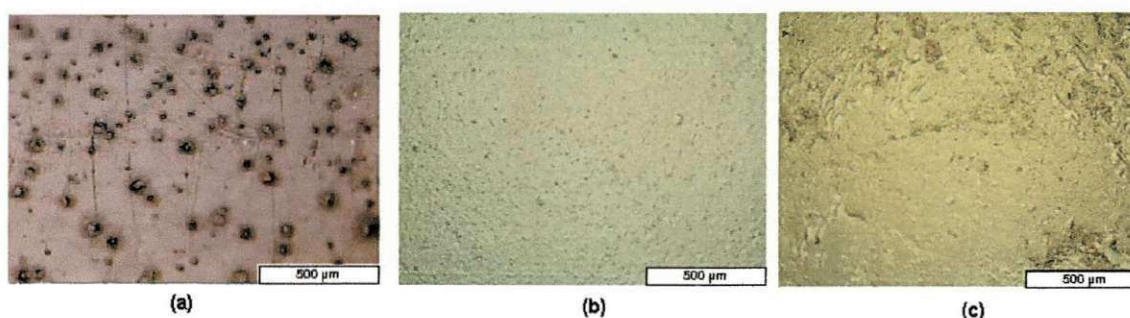


Figura 5.3. Micrografias dos sistemas: (a) EPX_TETA (b) EPX_DETA (c) EPX_DDS, observados em microscópio óptico.

5.3. Morfologia dos Nanocompósitos Epoxídicos

A Figura 5.4 mostra o difratograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos pós-curados contendo 1 pcr de argila organofílica (EPX_DETA.APOC e EPX_DDS.APOC). A argila apresentou o pico (001) em $2\theta = 4,75^\circ$ que corresponde a um espaçamento basal (d_{001}) de 1,85 nm. Contudo, nenhum pico de difração característico aparece na faixa de 2θ de 2 a 12° para o sistema EPX_DDS.APOCpc, indicando que os valores de d_{001} são maiores do que 4,4 nm e que um nanocompósito com estrutura predominantemente esfoliada pode ter sido obtido. Para o sistema EPX_DETA.APOCpc, observa-se também a ausência de pico (001) na faixa de 2θ estudada, contudo, uma inclinação da curva, conforme indicado pela área cinza (Figura 5.4), evidencia a possível formação de um pico em 2θ próximo a 2° (d_{001} próximo de 4,4 nm) e, portanto, a obtenção de nanocompósito predominantemente intercalado desordenado. Estes resultados estão de acordo com a literatura (Yasmin et al., 2003; Jia et al., 2007), onde os autores têm mostrado que existe uma correlação direta entre os dados de DRX e os dados de microscopia eletrônica de transmissão (MET), ou seja,

ausência de pico (001) no difratograma tem correspondido a obtenção de nanocompósito com estrutura esfoliada e inclinação da curva, com indicação de formação de pico (001) tem correspondido a obtenção de nanocompósito intercalado desordenado.

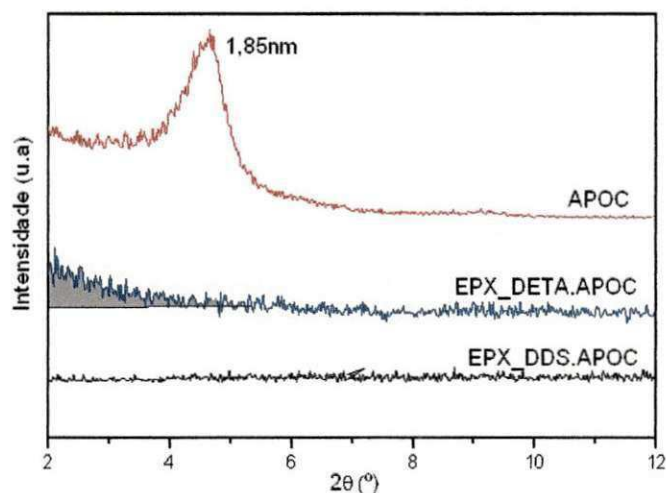


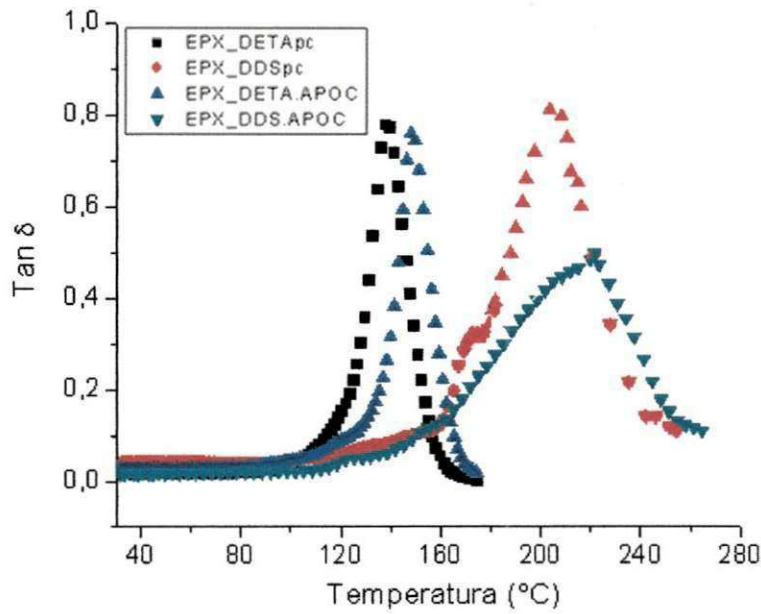
Figura 5.4. Difratograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos curados com agente de cura DETA e DDS contendo 1 pcr de argila organofílica APOC.

Com base nestes resultados fica evidenciado que o tipo de agente de cura influenciou na morfologia dos nanocompósitos resina epóxi DGEBA/argila organofílica. Lu et al. (2001) reportaram que a capacidade de esfoliação de argilas organofílicas em resina epóxi é determinada pela natureza das argilas e do agente de cura utilizado.

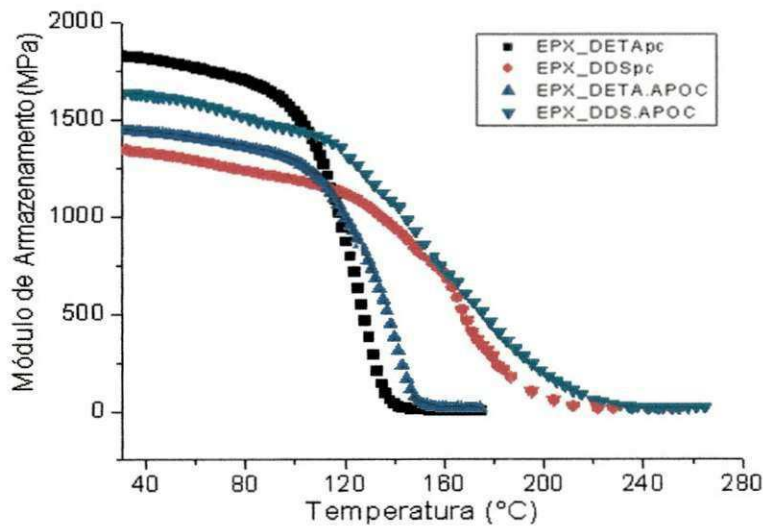
5.4. Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Nanocompósitos

A incorporação de apenas 1 pcr de argila organofílica APOC aos sistemas epoxídicos EPX_DETApc e EPX_DDSpC resultou no aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) e da estabilidade térmica destes sistemas (Figura 5.5 e Tabela 5.2). O aumento na T_g foi de aproximadamente 9 °C quando a argila organofílica APOC foi incorporada. Estes resultados podem ser atribuídos a alta razão de aspecto da argila dispersa na matriz polimérica que pode atuar como reticulador físico, visto que a resina epóxi foi intercalada nas galerias da argila, formando uma estrutura predominantemente esfoliada, conforme dados de DRX

mostrados no item 5.3. Observa-se também que a T_g do sistema EPX_DDS.APOC foi consideravelmente maior (72 °C) do que a do sistema EPX_DETA.APOC devido, provavelmente, a maior esfoliação das camadas de argila na matriz polimérica.



(a)



(b)

Figura 5.5 Curvas de DMA para os sistemas epoxídicos sem argila organofílica e com argila organofílica: (a) Variação do fator de amortecimento ($\tan \delta$) com a temperatura e (b) Variação de E' com a temperatura.

Tabela 5.2. Módulo de armazenamento (E') e T_g (pico $\tan \delta$) para diferentes proporções de resina/endurecedor.

Sistema Epóxi	E' (GPa)						% de Perda de E'	T_g (°C)
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C		
EPX_DETApC	1,82	1,79	1,77	1,74	1,70	1,64	9,89	140,52
EPX_DDSpC	1,33	1,30	1,29	1,25	1,23	1,21	9,02	212,23
EPX_DET.APOC	1,43	1,41	1,40	1,37	1,35	1,32	7,69	149,08
EPX_DD.S.APOC	1,76	1,76	1,75	1,73	1,70	1,67	5,11	221,11

O efeito da adição de argila na T_g de sistemas epoxídicos tem sido amplamente estudado por muitos pesquisadores. Alguns deles reportaram um aumento nos valores de T_g (Feng et al., 2001; Pham et al., 2003), enquanto outros encontraram uma ligeira diminuição ou nenhuma alteração nestes valores (Kornmann et al., 2001; Ash et al., 2002; Becker et al., 2002). O aumento da T_g tem sido atribuído ao retardamento do movimento molecular devido a interação das cadeias poliméricas com a alta área superficial da argila dispersa na matriz. Por outro lado, uma eventual redução tem sido atribuída aos seguintes fatores: efeito plastificante dos íons orgânicos empregados na organofilização da argila; ruptura da estrutura reticulada ou aprisionamento de monômeros residuais nas galerias da argila (Kornmann et al., 2001).

Nota-se que os nanocompósitos poliméricos são mais estáveis termicamente do que os sistemas epoxídicos puros, especialmente o nanocompósito EPX_DD.S.APOC, conforme indicado pela maior extensão da região vítrea do módulo de armazenamento e menor percentagem de perda de módulo com a temperatura (Figura 5.5 e Tabela 5.2). Estes resultados podem ser atribuídos a restrita mobilidade das cadeias poliméricas devido a elevada razão de aspecto e a alta rigidez das camadas do silicato dispersas na matriz polimérica. A melhoria significativa do módulo de armazenamento entre 40 e 90 °C, também foi retratada em outros trabalhos (Kornmann et al., 2001; Xu et al., 2002). De acordo com a Figura 5.5(b) o módulo de armazenamento E' dos nanocompósitos esfoliados aumenta mais pronunciadamente na região vítrea ($T < T_g$), indicando que as nanocamadas de argila organofílica foram bem

esfoliadas e homoganeamente dispersas na matriz polimérica, principalmente para o sistema curado com DDS (Kotsilkova, 2007).

Observa-se também que os valores de T_g e de módulo de armazenamento (E') apresentados pelo sistema epoxídico EPX_DDS.APOCpc, foram consideravelmente maiores do que os apresentados pelo sistema EPX_DETA.APOCpc. De acordo com os dados de DRX (Figura 5.4) a morfologia apresentada pelo sistema epoxídico EPX_DDS.APOCpc foi predominantemente esfoliada. Este fato pode ter contribuído para a formação de fortes forças de interação entre a resina epóxi e a argila organofílica já que as cadeias poliméricas de epóxi são presas na superfície da argila através de ligações de pontes de hidrogênio, devido as interações entre os grupos hidroxila da argila organofílica e os grupos éter da resina epóxi (Figura 5.6). Isto restringe a mobilidade das cadeias poliméricas, pois estas fortes ligações de pontes de hidrogênios atuam como reticulações físicas e diminuem o volume médio livre da matriz polimérica, resultando nos maiores valores de T_g e de módulo de armazenamento (E') observados (Kornmann et al., 2001; Xu et al., 2002; Jia et al., 2007).

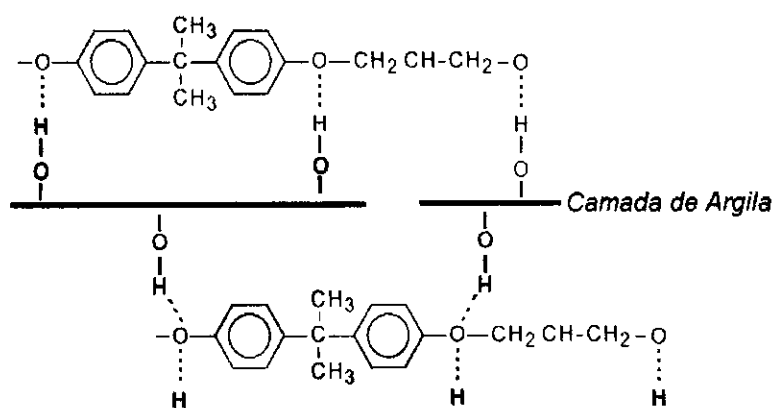


Figura 5.6. Interações de pontes de hidrogênio entre epóxi DGEBA e camada de argila. (Jia et al. 2007)

Neste estudo foi observado um aumento nos valores de T_g dos sistemas epoxídicos EPX_DETApC e EPX_DDSpc quando 1 pcr de argila organofílica foi incorporada.

Em resumo, as propriedades termomecânicas observadas no sistema epoxídico curado com o endurecedor DDS se mostraram interessantes para que fios de LMF do sistema Ni-Ti sejam embebidos no nanocompósito, uma vez que

apresenta alta T_g e estabilidade térmica suficientemente alta para suportar o aquecimento repetitivo de fios LMF Ni-Ti na faixa de sua transformação de fase, já que as temperaturas de transformação deste material ocorrem em regiões próximas a temperatura em que a matriz encontra-se estável termicamente.

5.5. Determinação da Transformação de Fase da LMF por DSC e DMA

As temperaturas de transformação de fase dos fios da LMF Ni-Ti (49,8 %at de Ni e 50,2 %at de Ti) determinadas por DSC estão apresentadas na Figura 5.7. Antes da caracterização da amostra de fio, a camada de óxido decorrente do tratamento térmico descrito anteriormente foi removida com uma solução ácida (3%HF+15%HNO₃+82%H₂O, em volume). O fio de Ni-Ti foi cortado usando uma cortadora metalográfica de precisão com disco diamantado, para se evitar introdução de deformações excessivas na amostra. Na Figura 5.7 observa-se a curva característica da transformação de fase da LMF Ni-Ti utilizada no estudo.

A transformação no resfriamento ocorre em duas etapas seguindo a sequência austenita – fase R – martensita, conforme previsto na literatura (Otsuka et al., 2005). O termograma observado durante o aquecimento apresenta um pico endotérmico correspondente a uma transição de fase martensita - austenita do sistema Ni-Ti. A área deste pico representa o calor latente de transformação e as temperaturas, inicial ($A_i = 78,57 \text{ }^\circ\text{C}$) e final ($A_f = 86,29^\circ\text{C}$) de reversão da martensita em austenita são obtidas através da construção de linhas tangentes.

No resfriamento a fase inicial austenita se transforma em martensita passando por uma fase martensítica intermediária com estrutura romboédrica, conhecida como fase R ($R_i = 61,92 \text{ }^\circ\text{C}$ e $R_f = 50,09 \text{ }^\circ\text{C}$), para depois revelar o pico correspondente a transformação da fase R em martensita ($M_i = 45,35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $M_f = 39,48 \text{ }^\circ\text{C}$).

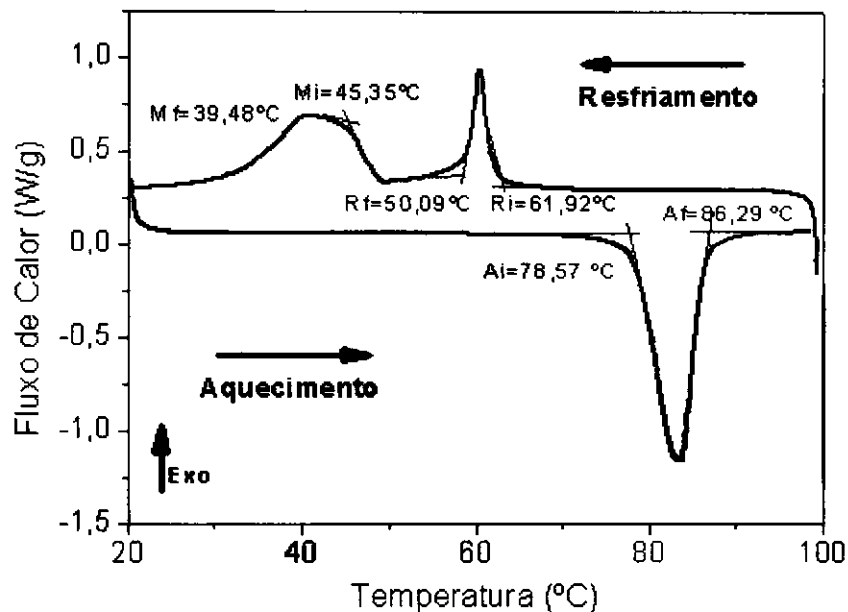


Figura 5.7. Análise de DSC para o fio de Ni-Ti tratado termicamente.

Os resultados obtidos dos ensaios dinâmicos (DMA) em tração uniaxial durante aquecimento para o fio da liga Ni-Ti com 0,29mm de diâmetro, tratado termicamente, podem ser visualizados na Figura 5.8. Através das curvas do fator de amortecimento ($\tan \delta$) pode ser observado o pico da transformação de fase reversa (martensita – austenita) do fio de LMF. As temperaturas de transformação são obtidas aplicando-se o método das tangentes.

Qualitativamente, percebem-se três regiões distintas, sendo a primeira chamada de martensítica, em torno de 40 a 80 °C, com um $\tan \delta$ médio de 0,022 e corresponde ao amortecimento ocasionado pelo movimento das interfaces das variantes martensíticas. Na segunda região, entre 80 e 120 °C existe um importante aumento no amortecimento devido a transformação de fase da martensita em austenita no estado sólido, que atinge um pico correspondente a 0,037 a aproximadamente 100 °C. Na terceira região, acima de 120 °C, o material está completamente transformado na fase austenítica mais rígida e o amortecimento é fortemente reduzido (Silva, 2009).

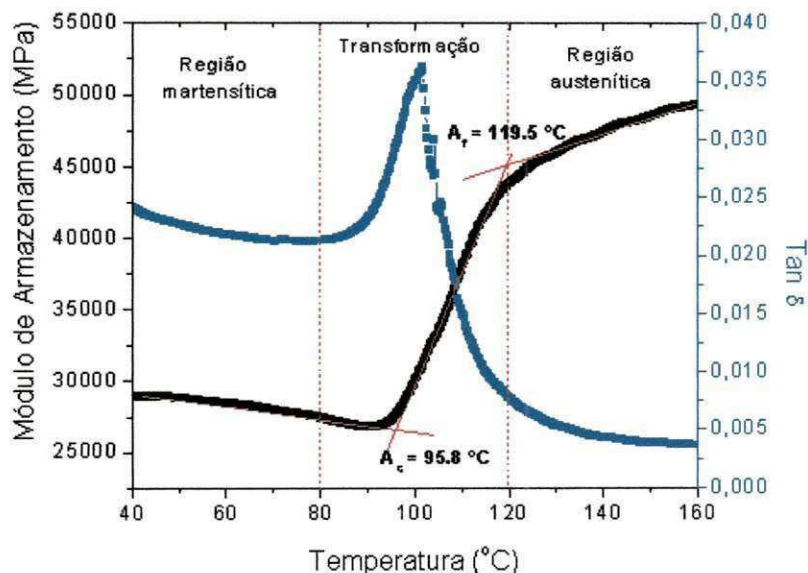


Figura 5.8. Curva da capacidade de amortecimento ($\tan \delta$) e módulo de armazenamento em função da temperatura para o fio de Ni-Ti tratado termicamente.

Através da Figura 5.8 observa-se um aumento considerável no módulo de armazenamento ao longo da transformação de fase. O aumento do módulo de armazenamento com a temperatura indica um acréscimo na rigidez do material, ou seja, há uma menor dissipação de energia pela estrutura correspondente a altas temperaturas (austenita). Essa elevação do módulo ocorre devido a eliminação gradual das placas de martensita macladas que possuem alta mobilidade levando a uma rigidez inferior na fase martensítica se comparada à fase austenítica (Otsuka & Wayman, 1998).

A Tabela 5.3 apresenta as temperaturas de transformação de fase para o fio de LMF Ni-Ti determinado por análise de DSC e por DMA.

Tabela 5.3. Temperaturas de transformação do fio LMF Ni-Ti com 0,29 mm de diâmetro obtidas por análise de DSC e de DMA.

Amostra		Temperaturas de Transformação					
		R_i (°C)	R_f (°C)	M_i (°C)	M_f (°C)	A_i (°C)	A_f (°C)
LMF	DSC	61,92	50,09	45,35	39,48	78,57	86,29
	DMA	-----	-----	-----	-----	95,80	119,50

Observa-se uma diferença entre as temperaturas de transformação de fase obtidas usando as técnicas da DSC e a DMA. Esse resultado é esperado já que, assim como mencionado por Menard (2007), as temperaturas de transição

dependem das propriedades físicas medidas, do tipo de aparelhos de medição e dos parâmetros experimentais utilizados. Dessa forma uma variação das temperaturas de transformação entre duas ou mais técnicas não é algo inusitado.

5.6. Análise da Superfície do Fio de LMF e do Compósito Ativo.

Na preparação dos compósitos ativos os fios de Ni-Ti foram alinhados antes do sistema epóxi/argila organofílica ser vertido no molde. É sabido que o excesso de calor empregado no processo de cura do sistema epoxídico pode causar uma transformação de fase da LMF. Antes mesmo dos fios serem embutidos na matriz, foram submetidos a um tratamento térmico, como descrito anteriormente, em seguida foram lixados visando obter uma superfície irregular e remover o óxido na superfície do fio, como pode ser visualizado na microscopia óptica na Figura 5.9. Na Figura 5.10 é possível observar o resultado da microscopia eletrônica de varredura da interface do fio de LMF incorporado no nanocompósito com 1 pcr de argila APOC.

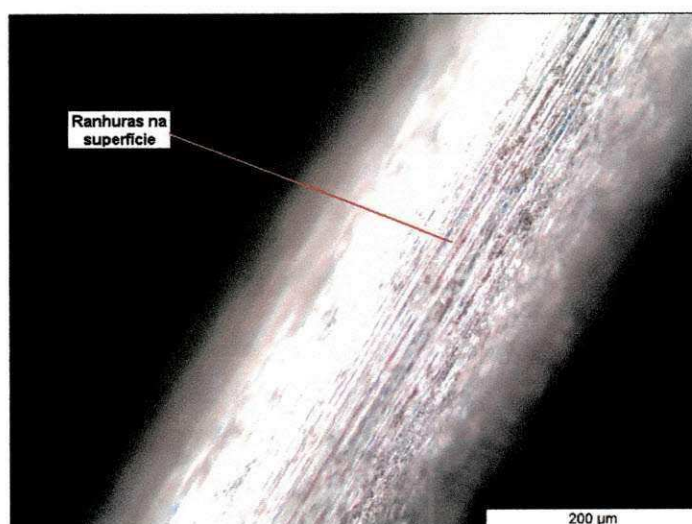


Figura 5.9. Análise microestrutural. Fio de Ni-Ti tratado termicamente e lixado.

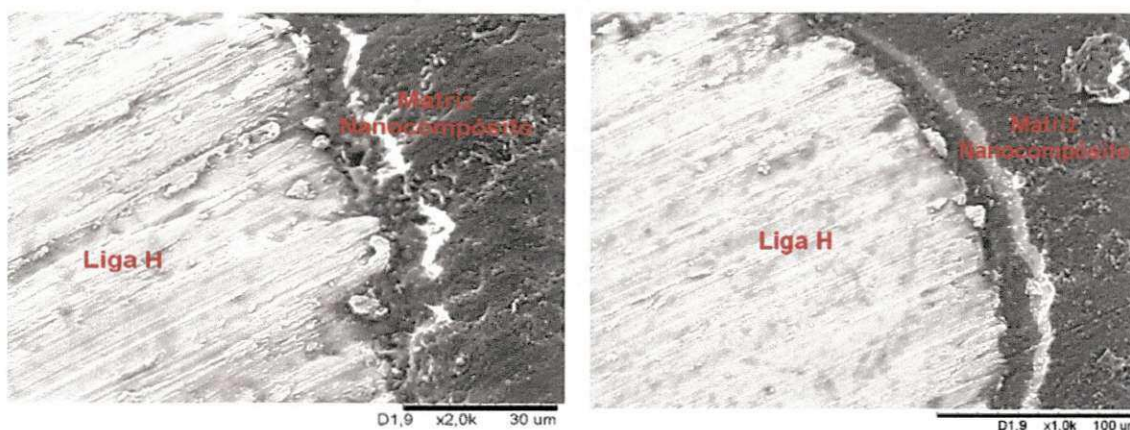


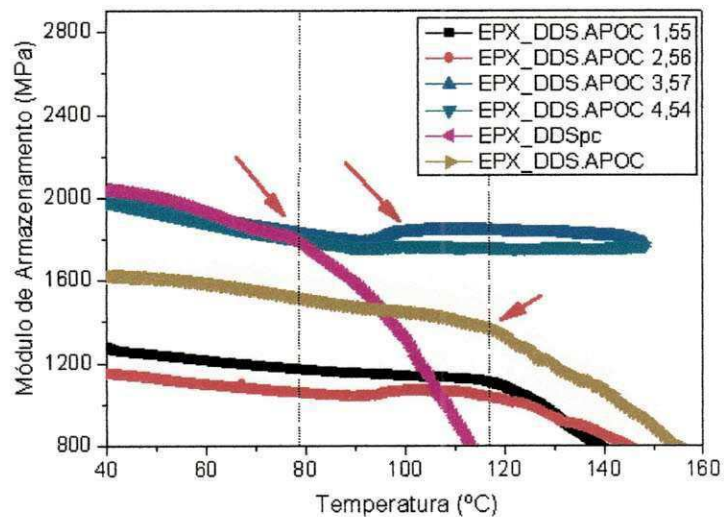
Figura 5.10. Análise microestrutural. Compósito ativo.

Lau et al. (2002) mostraram que a alteração da rugosidade superficial e da geometria dos fios de Ni-Ti embebidos podem melhorar a adesão entre os fios de Ni-Ti e a matriz epóxi. Neuking et al. (2008) mostraram que as combinações adequadas de tratamento sequencial mecânico (lixamento e polimento) e física (plasma) tratamentos de superfície pode resultar em boa força adesão. Portanto, uma superfície com óxido pode influenciar nas propriedades de molhabilidade do sistema epóxi/ fio LMF. É possível observar através do MEV na Figura 5.10 que o fio LMF manteve-se bem aderido a matriz circundante.

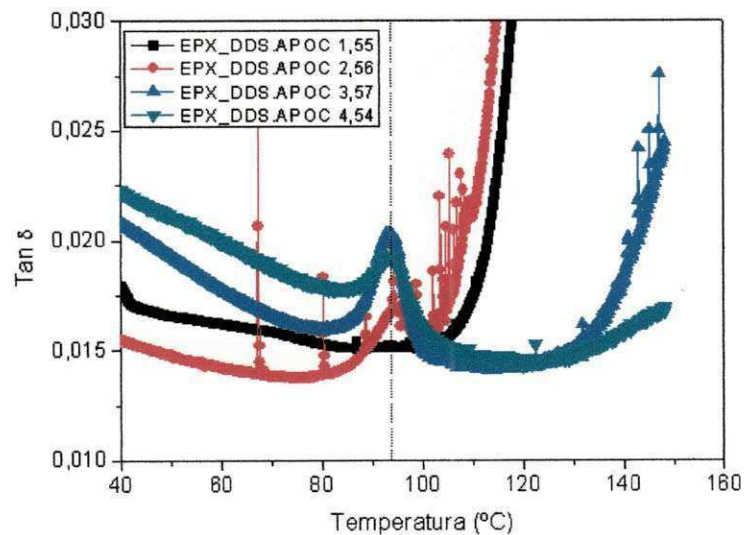
5.7. Propriedades Dinâmico-Mecânicas dos Compósitos Ativos

A incorporação de diferentes quantidades de fios da LMF Ni-Ti no módulo de armazenamento dos nanocompósitos, assim como os sistemas epoxídicos EPX_DDSpC e EPX_DD.S.APOC, são apresentados na Figura 5.11. As frações volumétricas de fios LMF Ni-Ti foram: 1,55 %; 2,56 %; 3,57% e 4,54 % em volume para os sistemas epoxídicos com nanopartículas de argila APOC. Como mencionado anteriormente, os compósitos ativos com fios de LMF foram codificados como: EPX_DD.S.APOC 1,55; EPX_DD.S.APOC 2,56; EPX_DD.S.APOC 3,57 e EPX_DD.S.APOC 4.54, respectivamente. Verifica-se que o módulo de armazenamento dos sistemas epoxídicos é afetado pela fração volumétrica de fios de LMF. Nos sistemas epoxídicos EPX_DD.S.APOC e EPX_DDSpC, o módulo de armazenamento diminuiu consideravelmente em

temperaturas superiores a 110 °C. No entanto, quando os fios LMF são incorporados aos nanocompósitos epóxi/argila APOC, é possível notar um aumento considerável no módulo de armazenamento, assim como nos valores de fator de perda $\tan \delta$, especialmente nas temperaturas superiores a 90 °C, que pode ser atribuído a transformação de fase martensita - austenita da liga Ni-Ti. Este comportamento ocorre devido ao aumento na rigidez da LMF após essa transformação de fase contribuindo para o aumento no módulo de armazenamento do nanocompósito epóxi/argila organofílica.



(a)



(b)

Figura 5.11. Curvas de DMA para os sistemas epoxídicos com diferentes frações volumétricas dos fios LMF. (a) Variação de E' com a temperatura. (b) Variação do fator de amortecimento ($\tan \delta$) com a temperatura.

É possível notar na Figura 5.11(a) que quando a fração volumétrica é inferior a 3,5%, não há um aumento considerável do módulo durante o aquecimento. Este comportamento também foi visto por Ni et al. (2007), que sugeriram que o teor ideal de fios LMF para que o efeito da transformação de fase seja observado durante aquecimento numa matriz polimérica a base de resina epóxi, ocorre quando sua fração volumétrica é ligeiramente superior a 3,5 %, sendo suficiente para provocar alterações em propriedades importantes como rigidez, módulo de armazenamento e frequência natural da estrutura composta. Quando 4,54% de fração volumétrica de LMF foram incorporados à matriz não foi observado um aumento significativo no módulo de armazenamento quando comparado ao compósito ativo com 3,57%. No entanto, os fios LMF se sobressaem em relação a matriz, mantendo o módulo estável entre 110 e 150 °C, quando comparado aos sistemas epoxídicos sem os fios de LMF.

Comportamento semelhante foi visto por Zhang et al. (2007) quando do estudo teórico do módulo de armazenamento de sistemas epoxídicos com fibras e partículas de LMF. Estes pesquisadores verificaram que a tendência do aumento do módulo de armazenamento em torno da temperatura de transformação de fase da LMF é parcialmente previsível.

Quando a fração volumétrica de fios foi de 2,56%, houve uma redução no módulo de armazenamento e nenhum efeito da presença dos fios LMF foi observado entre 120 e 140 °C. A fração volumétrica não foi suficiente para que a transformação de fase dos fios LMF atuasse no nanocompósito epóxi/argila organofílica. A história térmica dos fios embebidos na matriz pode ser confirmada pela manutenção do módulo de armazenamento entre 120 e 140 °C, isto porque o módulo da matriz diminui drasticamente nesta faixa de temperatura.

A Figura 5.11(b) mostra a variação do pico de $\tan \delta$ na faixa de transformação de fase martensita - austenita da liga Ni-Ti. Nota-se inicialmente (40 °C) que $\tan \delta$ aumenta com o aumento da fração volumétrica de fios LMF, provavelmente devido a maior da capacidade de amortecimento da fase martensítica (Figura 5.8). Verifica-se também que o valor em torno de 3,5% é o ponto crítico para mudança no valor de pico de $\tan \delta$ e diminuindo na seguinte ordem: 4,54%; 2,56 % e 1,55 % em volume, respectivamente. O comportamento

do valor de pico esta relacionado a transformação de fase do fio de LMF embebido no interior da matriz nanocompósito.

A Figura 5.12 mostra os valores teóricos previstos para o módulo de armazenamento calculado conforme Anexo III. Os valores teóricos apresentados divergem dos resultados experimentais de maneira bastante significativa, especialmente em altas temperaturas (acima de 90 °C). Embora exista uma diferença marcante entre os valores teóricos e os resultados experimentais, uma tendência similar para o módulo de armazenamento com a variação da temperatura com os fios de LMF é observada. A tendência de aumento do módulo de armazenamento em torno da temperatura de transformação de fase da LMF é parcialmente previsível pelo modelo teórico do Anexo III. Mesmo que o aumento do módulo a 40 °C com o aumento da fração volumétrica de fios Ni-Ti não tenha sido completamente observado na Figura 5.11(a), os resultados teóricos sugerem que é possível alterar o módulo de armazenamento do nanocompósito em função da temperatura através da incorporação de fios de LMF, conforme verificado experimentalmente.

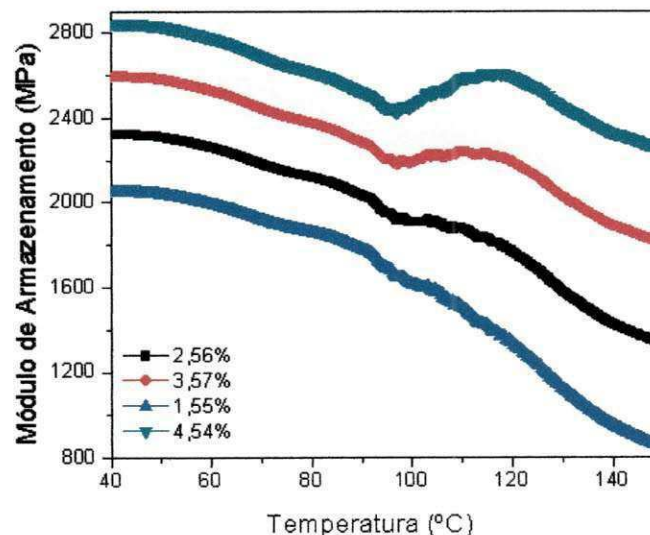


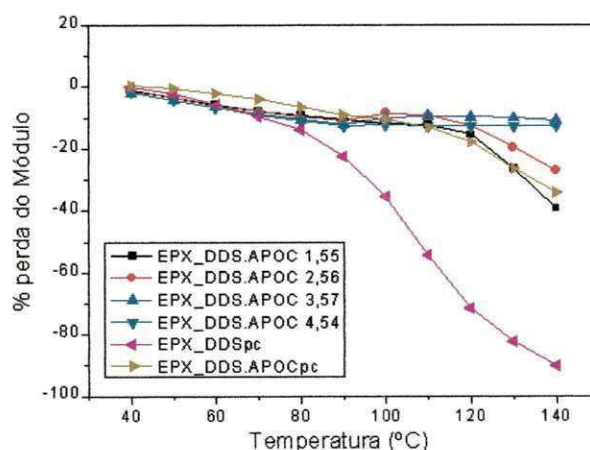
Figura 5.12. Simulação da variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para nanocompósitos EPX_DDS.APOC com fios de LMF tratados termicamente.

A Figura 5.13 mostra as curvas de variação do módulo de armazenamento em porcentagem tendo como referência o valor inicial do módulo a 40 °C para valores teóricos e experimentais. É possível observar na Figura 5.13 (a) que, na faixa de temperatura até 140 °C, a variação de perda de módulo em porcentagem

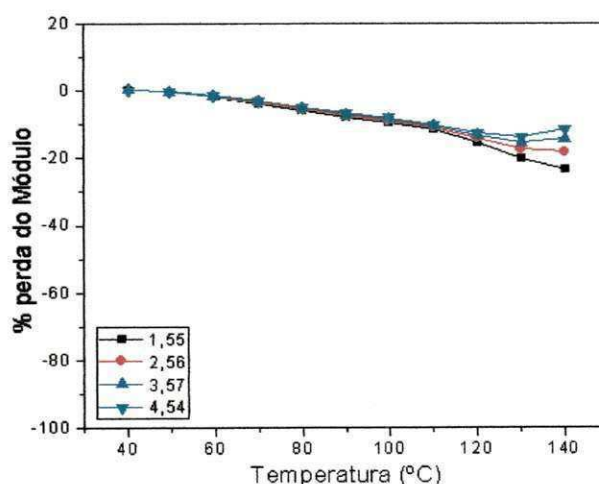
para os compósitos com 3,57% e 4,54 % de fração volumétrica de fios de LMF é de aproximadamente 12%, sendo assim bem inferior aos nanocompósitos sem fios de LMF e com 1,55% e 2,56% de fração volumétrica. A porcentagem de perda de módulo para esses sistemas epoxídicos foi superior a 35 %.

Como discutido anteriormente na Figura 5.12, há uma diferença marcante entre os valores teóricos e os resultados experimentais, porém, uma tendência similar para a porcentagem de perda de módulo de armazenamento com a variação da temperatura com os fios de LMF é observada

Os resultados apresentados comprovam que a quantidade ideal de fios LMF de Ni-Ti que possibilita minimizar a perda de rigidez do sistema durante seu aquecimento esta próximo a 3,5 %, como sugerido também por Ni et al. (2007).



(a)



(b)

Figura 5.13. Variação do módulo de armazenamento. (a) Experimental em porcentagem para os sistemas epoxídicos com fios LMF de Ni-Ti.(b) Teórico em porcentagem para os compósitos ativos.

Através da ampliação da Figura 5.11(a), é possível observar mais claramente o comportamento do fio de LMF atuando no interior da matriz nanocompósito epóxi/argila organofílica para os sistemas epoxídicos com 3,57% e 4,54 % de fração volumétrica (Figura 5.14). Observa-se que, até 90 °C, o módulo de armazenamento do compósito diminui drasticamente. Após esta temperatura os fios de LMF sofrem a transformação de fase de martensita para austenita originando o aumento de módulo de armazenamento que se mantém praticamente constante até 140 °C.

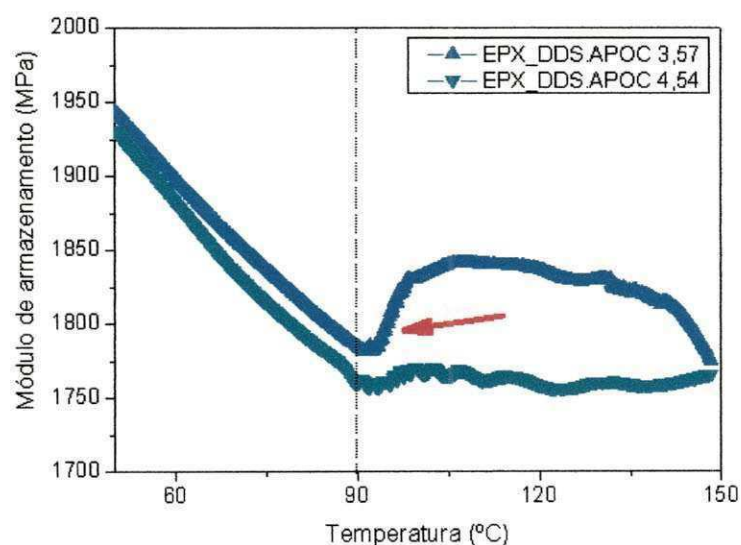


Figura 5.14. Comportamento do módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos ativos com 3,57% e 4,54% de fios LMF.

As frações volumétricas de fios de Ni-Ti incorporados aos nanocompósitos revelam que a queda do módulo de armazenamento do sistema nanocompósito com o aumento da temperatura pode ser recuperada e, portanto minimizada adicionando uma quantidade em torno de 3,5 % de fios de LMF que se transformam no interior da matriz epóxi durante o aquecimento.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que:

- O tratamento de pós-cura realizado nos sistemas epoxídicos resultou em maior temperatura de transição vítrea (T_g) e maior estabilidade térmica dos mesmos;
- As características termomecânicas demonstradas para o sistema epoxídico curado com o endurecedor TETA não foram interessantes para a obtenção de um compósito ativo que incorpore os fios de LMF, já que apresentou baixos valores de módulo de armazenamento na faixa de transformação de fase da LMF Ni-Ti e baixa T_g quando comparado com os sistemas epoxídicos curados com os endurecedores DETA e especialmente DDS;
- Dentre os sistemas epoxídicos caracterizados por DMA, aquele que apresentou maiores valores na temperatura de transição vítrea (T_g) foi o sistema curado com agente de cura DDS e contendo 1 pcr de argila organofílica;
- Nanocompósitos foram obtidos quando 1 pcr de argila organofílica purificada (APOC) foi incorporada à matriz polimérica curada com agente de cura DETA e DDS;
- A incorporação de apenas 1 pcr de argila organofílica APOC aos sistemas epoxídicos EPX_DETA e EPX_DDS resultou no aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) e na melhor estabilidade térmica destes sistemas;
- As propriedades termomecânicas apresentadas pelo sistema epoxídico curado com o endurecedor DDS se mostraram interessantes para que fios de LMF Ni-Ti fossem embebidos no nanocompósito, uma vez que apresentou alta T_g e estabilidade térmica suficientemente melhorada para suportar o aquecimento de fios LMF na faixa de transformação de fase, já que a temperatura de transformação deste tipo de material ocorre próxima a temperatura onde a matriz encontra-se estável termicamente;
- Os resultados sugerem que as características do módulo de armazenamento dos nanocompósitos podem ser melhoradas adicionando quantidade próxima a 3,5% de fios de LMF, originando um compósito ativo;

- Quando 4,54% de fração volumétrica de fios LMF foram incorporados a matriz observou-se um efeito reduzido da capacidade de atenuação do módulo de armazenamento quando comparado com o compósito com 3,57%;
- Quando pequenas quantidades de fios de LMF foram incorporadas a matriz, ou seja, inferiores a 2,56 % de fração volumétrica, nenhum efeito foi observado, demonstrando que essa quantidade não foi suficiente para que a transformação de fase dos fios de LMF atuasse na matriz epóxi;
- A tendência de aumento do módulo de armazenamento em torno da temperatura de transformação de fase da LMF é qualitativamente previsível quando do estudo teórico aplicando a regra das misturas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABACHA, N.; KUBOUCHI, M.; TSUDA, K.; SAKAI, T. Performance of epoxy-nanocomposite under corrosive. **Polymer Letters**, v.1, p.364–369, 2007.

AHMED S.; JONES, F. R.; A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. **Journal of Materials Science**, v.25, p.4933-4942, 1990.

ALCÂNTARA, M. R. Estudo das propriedades micro e macroscópicas de pseudo redes poliméricas interpenetradas (pseudo-RPIs) à base de resina epóxi para aplicações na área odontológica. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.

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

ALMEIDA, C. N. Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplateformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual Paulista, 2005.

AMIN, K.; G.; PATEL, M.; RANJAN, P.; PATEL, G. Studies on the curing kinetics and thermal stability of the novel tetrafunctional epoxy resin N,N,N9N9-tetrakis(2,3-epoxypropyl)- 4,49-(1,4-phenylenedioxy)dianiline. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.266, p.46-49, 1999.

ARONHIME, M.T.; GILLHAM J.K. Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram of Thermosetting Polymeric Systems, **Epoxy Resins and Composites II**, editado por K. Dušek, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p.83 1986.

ASH, B.J.; SCHADLER, L.S.; SIEGE, R.W.L. Mechanical Behavior of polymers and ceramic matrix nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v.44, p.83-88, 2002.

ASIF, A.; LAKSHMANA, R. V.; SASEENDRAN, V.; NINAN, K. N. Thermoplastic toughened layered silicate epoxy ternary nanocomposites-preparation, morphology, and thermomechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, v.10, p.1002-1017, 2009.

ASTM D 790-03, Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Materials.

BECKER, O.; VARLEY, R.; SIMON, G. Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high functionality epoxy Resins. **Polymer**, v.43, p.4365-4373, 2002.

BIAGINI, A. B.; MARCON, T. G.; SCHMIDT, T. M.; AMICO, S. C. Avaliação de propriedades físicas, térmicas e mecânicas de formulações epóxi em diferentes condições de cura. In: **Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

BIDAUX J. E.; BATAILLARD L.; MANSON, J. A.; GOTTHARDT, R. Phase transformation behavior of thin shape memory alloy wires embedded in a polymer matrix composite. **Journal de Physique IV**, v.3, p.561-564, 1993.

BOO, W. J.; SUN, L.; WARREN, G. L.; MOGHBELLI, E.; PHAM, H.; CLEARFIELD, A.; SUE, H. J. Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites. **Polymer**, v.48, p.1075-1082, 2007.

COELHO A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v.30, p. 1282-1294, 2007.

DE ARAÚJO, C. J.; RODRIGUES, L. F. A.; COUTINHO NETO, J. F.; REIS, R. P. B. Fabrication and static characterization of carbon fiber reinforced polymers with embedded NiTi shape memory wire actuators. **Smart Materials and Structures**, v.17, p 065004, 2008

ELLIS, B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins, **London: Chapman and Hall**, p.1-90, 1996.

ENNS, J. B.; GUILLHAM, J. K. Time temperature transformation (TTT) cure diagram modeling the cure behavior of thermosets. **Journal of Applied Polymer Science**, v.28, p.2567, 1983.

ESTEVEZ, A. C. C.; TIMMONS; A. B.; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos**. Química Nova, v.27, p.798-806, 2004.

FARIA, V., A.. **Análise numérica de frequência natural de materiais compósitos híbridos com memória de forma**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília.

FENG, W.; A. KADI; A.; RIEDL, B. Polymerization compounding: epoxy-montmorillonite nanocomposites. **Polymer Engineering Science**, v.42, p.1827-1836, 2001.

FERNANDES, F. M. B. **Ligas com memória de forma**. 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade de Nova Lisboa.

GARCIA, F. G.; SILVA, P. M.; SOARES, B. G. Caracterização do Sistema Éter Diglicídico do Bisfenol A / Poliaminas Alifáticas. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, v.15, p.261-297, 2005.

GUPTA, N., LIN,T.C., SHAPIRO,M. Clay-EpoxyNanocomposites:Processing and Properties, **Nanocomposite Materials** p.61-65, 2007.

HUNTSMAN. **Advanced Materials (Atualização 2003)**. Disponível em: <http://www.huntsman.com>. Acesso em: 27 de novembro de 2009.

JIA, Q. M.; ZHENG, M.; ZHU, Y. C.; LI, J. B.; XU, C. Z. Organically modified montmorillonite hyperbranched polyurethane-urea hybrid composites. **Progress in Organic Coatings**, v.60, p.54-62, 2007.

KORNMANN, X.; LINDBERG, H.; BERGLUND, L. A. Synthesis of Epoxy-clay Nanocomposites. Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure **Polymer** v.42, p.4493-4499, 2001.

KOTSILKOVA, R. Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications, **Smithers Rapra Technology Limited**, 2007.

KAVIRATNA, P.D., LAN, T., PINNAVAIA, T. J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites. **Chemical Materials**. v.7, p. 2144-2150, 1995.

LAU, K.; ZHOU, L.; TAO, X. Control of natural frequencies of a clamped-clamped composite beam with embedded shape memory alloy wires. **Composite Structures**, v.58, p.39-47, 2002.

LEE, J.; TAKEKOSHI, T.; GIANNELIS, E. Nanophase and Nanocomposite Materials II, Volume 457, Eds., S. Komarneni, J.C. Parker and H.J. Wollenberger. **MRS Symposia Proceedings, Materials Research Society**, Pittsburgh, PA, p.513, 1998.

LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M. O.; MALTA, O. M. L.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.100, p.563-569, 2010.

LIU, W.; HOA, S.V.; PUGH, M. Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology** v.65, p.307-316, 2005.

LU, J. K.; KE, T. C.; QI, Z. N.; YI X. S. Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin. **Journal of Polymer Science**, v.39, p.115-120, 2001.

MA, J.; MO, M.S.; DU, X.; ROSSO, P.; FRIEDRICH, K.; KUAN, H. Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems. **Polymer**, v. 49, p.3510-3523, 2008.

MAI, Y.; YU, Z. **Polymer Nanocomposites**. Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England, 2006. p. 29–54.

MENARD, K.; **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. 2^o ed. CRC Press, Boca Raton, 2007. 205p.

MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and barrier properties of poly(E-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.33, p.1047, 1995.

MICHAUD, V. Can Shape Memory Alloys and their Composites be smart ?. **Scripta Materialia**, v. 50, p.249-253, 2004.

MIYAGAWA, H.; RICH, M. J.; DRZAL, L. T. Amine-cured epoxy/clay nanocomposites. I. Processing and chemical characterization. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 42, p.4384-4390, 2004.

NASCIMENTO, R. L. E. **Produção e Caracterização de Compósitos Inteligentes**. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova de Lisboa.

NEUKING K.; ABU-ZAFARIA A.; EGGLEER G. Surface engineering of shape memory alloy/polymer-composites: improved adhesion between polymers and pseudoelastic shape memory alloys. **Journal of Materials Science**, v.11, p.481–482, 2008.

NGO, T. D.; TON-THAT, M. T.; HOA, S. V.; COLE, K. C. Preparation and properties of epoxy nanocomposites. I. The effect of premixing on dispersion of organoclay, **Polymer Engineering and Science**, v.49, p.200-207, 2009.

NI, Q.Q.; ZHANG, R.X.; NATSUKI, T., IWAMOTO, M., Stiffness and vibration characteristics of SMA/ER3 composites with shape memory alloy short fibers. **Composite Structures**, v.79, p.501–507, 2007.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science** v.50 p.511–678 2005

OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. **Shape Memory Materials**. Cambridge University Press, Cambridge, UK, p.284, 1998.

PAIVA, J.M. F.; MAYER, S.; CÂNDIDO, G.M., REZENDE, M. C. Avaliação da temperatura de transição vítrea de compósitos poliméricos reparados de uso aeronáutico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 79-87, 2006.

PERVIN, F.; ZHOU, Y.; BISWAS, M.; VIJAYA K.; JEELANI, S. Fabrication and characterization of clay/epoxy nanocomposites. **Tuskegee University's Center for Advanced Materials**. v.475, p.157-165, 2005.

PHAM, H. Q.; MARKS, M. J. **Epoxy Resins**. Ed. Wiley-VCH, Weinheim v.6. 2005.

PHAM, J. Q.; MITCHELL, C. A.; BAHR, J. L.; TOUR, J. M. Glass Transition of Polymer/Single-Walled Carbon Nanotube Composite Films. **Journal Polymer Science**, v. 41, p.3339, 2003.

PLUART, L.; DUCHET, J.; SAUTEREAU, H.; HALLEY, P.; GERARD, J. F. Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. **Applied Clay Science**. v. 25, p.207-219, 2005.

RAGHAVAN, J.; BARTKIEWICZ, T.; BOYKO, S.; KUPRIYANOV, M.; RAJAPAKSE, N.; YU, B. Damping, tensile, and impact properties of superelastic shape memory alloy (SMA) fiber-reinforced polymer composites, **Composites**, v.41, p. 214–222, 2010.

RATNA, D.; MANOJ, N.R.; VARLEY, R.; RAMAN, S. R. K.; SIMON, G. P. Clay-reinforced epoxy nanocompósitos. **Polymer International**, v.59, p.1403-1407, 2003.

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

REIS, R. P. B.; DE ARAÚJO, C. J.; GOMES, A. A. C.; NETO, J. F. C.; RODRIGUES, L. F. A. Desenvolvimento de um Sistema de Medição de Temperaturas de Transformação em Ligas com Memória de Forma Utilizando Pastilha Termoelétrica. In: **18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos materiais**, Porto de Galinhas - P E, p.1-8, 2008.

SAMANDARI, S. S.; KHATIBI, A. A.; BASIC, D. An experimental study on clay/epoxy nanocomposites produced in a centrifuge. **Composites: Part B**. v.38, p.102-107, 2007.

SANTOS, R. G. S. **Influencia da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica**, 2009. Dissertação de mestrado Universidade de São Paulo. São Paulo.

SANTOS, S. P. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, v.2, 1992.

SHIMAMOTO, A.; OHKAWARA, H.; NOGATA, F. Enhancement of mechanical strength by shape memory effect in Ti-Ni fiber-reinforced composites.

Engineering Fracture Mechanics, Engineering Fracture Mechanics, v.71, p.737-746, 2003.

SILVA, M. M.; SILVA, N. J.; SANTOS, M. A.; DE ARAUJO, C. J. Efeito do reprocessamento por plasma nas propriedades físicas e mecânicas de uma liga Cu-Al-Ni com memória de forma. In: **61º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

SILVA, S. J. **Estudo do comportamento termomecânico de uma liga Ni-Ti com memória de forma usando análise dinâmico-mecânica (DMA)**.2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande.

SINHA, R. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v.28, p.1539-1641, 2004.

SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Nanocompósitos de policloreto de vinila (PVC)/ argila organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, p.257-262, 2006.

SU, W. F; HUANG, H.W.; PAN, W. P. Thermal properties of rigid rod epoxies cured with diaminodiphenylsulfone and dicyandiamide, **Thermochimica Acta**, v.392, p.391-394, 2002.

UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, **Smithers Rapra Technology**, v.1, p.73-96, 2004.

VAIA, R. A.; PRICE, G.; RUTH; P. N.; NGUYEN, H. T; LICHTENHAN, Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials. **Applied Clay Science**, v.15, p.67-92, 1999.

WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v.22, p. 453-461, 2003.

WANG K.; CHEN, L.; KOTAKI, M.; HE, C. Preparation, microstructure and thermal mechanical properties of epoxy/crude clay nanocomposites, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.38, p.192-197, 2007.

WEI, Z. G.; TANG, C. Y.; LEE, W. B. Design and fabrication of intelligent composites based on memory shape alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v.69, p.68-74, 1997.

XU, W. B.; BAO, S. P.; HE, P. S. Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v.84, p.842-849, 2002.

YANG, S.; HAN, J. Characteristics of smart composite wing with sma actuators and optical fiber sensors, **Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon** v.7 p.305-701, Korea, 2006.

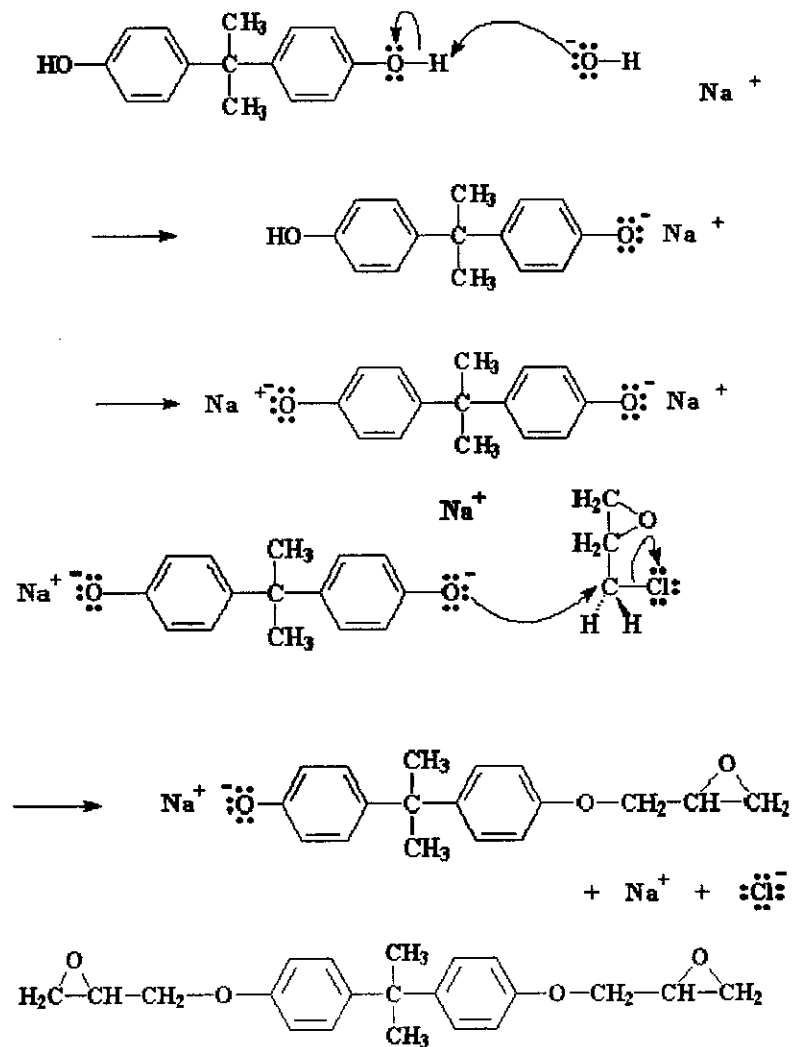
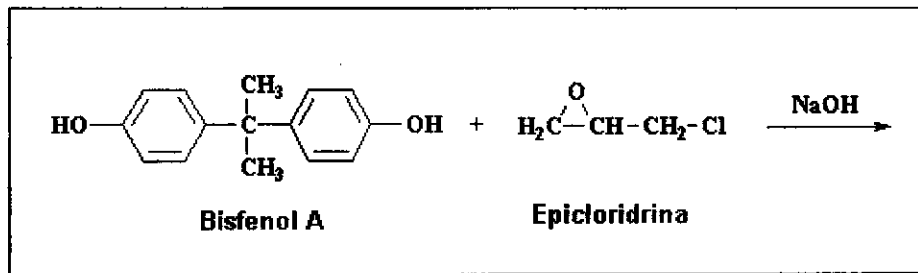
YASMIN, A; ABOT, J. L.; DANIEL, I. M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing, **Shear Mixing, Scripta Materialia**, v.49 p.81-86, 2003.

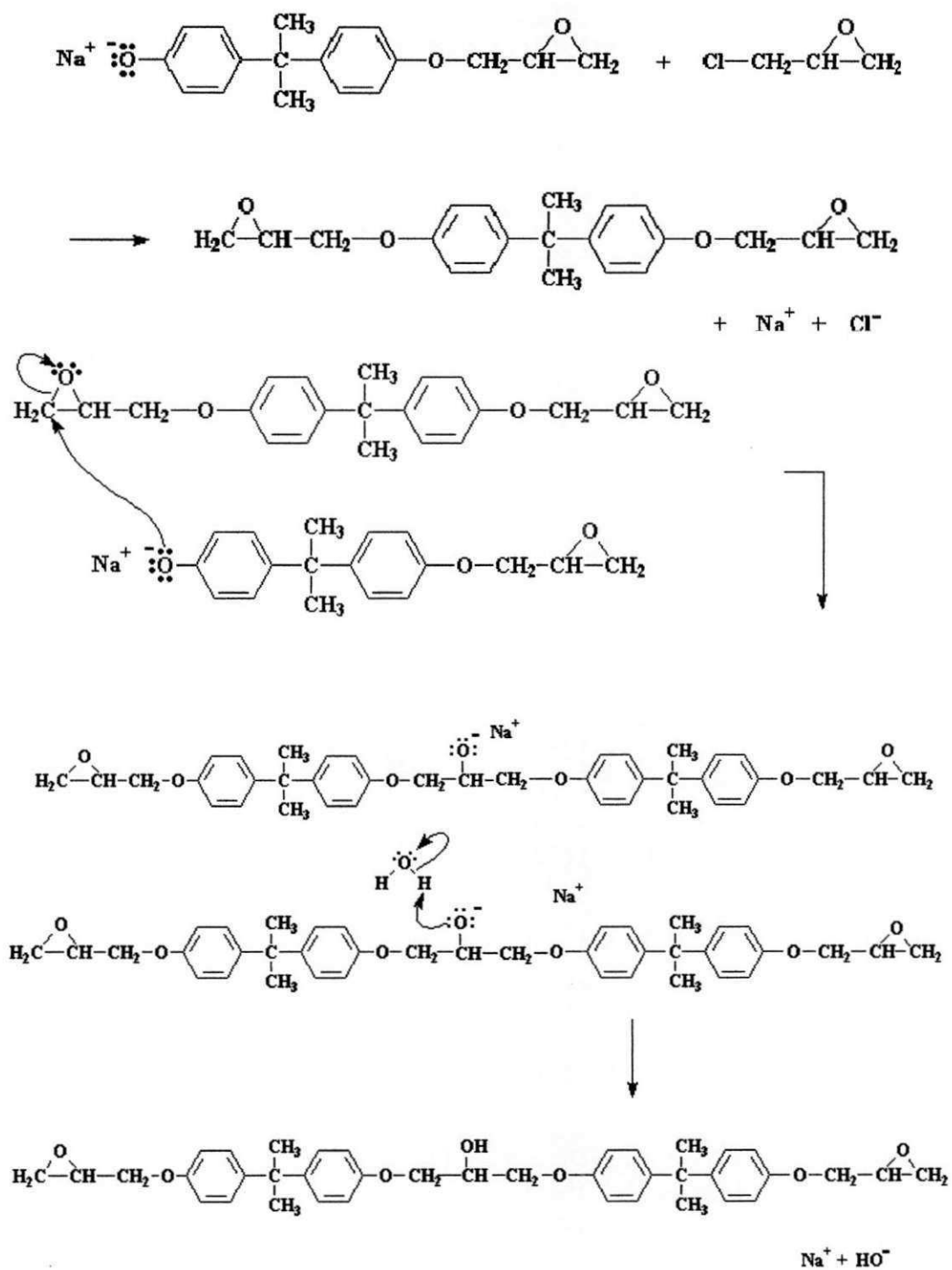
ZHANG, R.X.; NI, Q.Q.; NATSUKI, T., IWAMOTO, M. Mechanical properties of composites filled with SMA particles and short fibers, **Composite Structures**, v.79, p. 90-96, 2007.

ZHENG, Y.J.; CUI, L.S.; SCHROOTEN, J. Basic design guidelines for SMA/epoxy smart composites, **Materials Science and Engineering A**, v.390, p. 139-143, 2005.

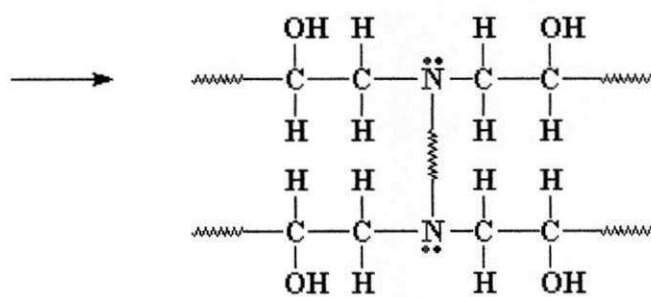
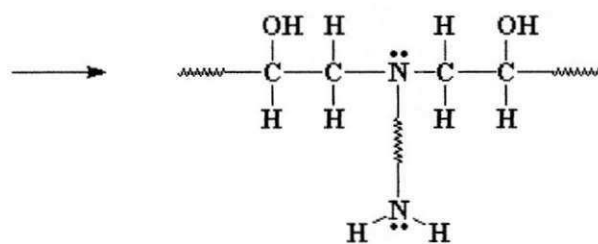
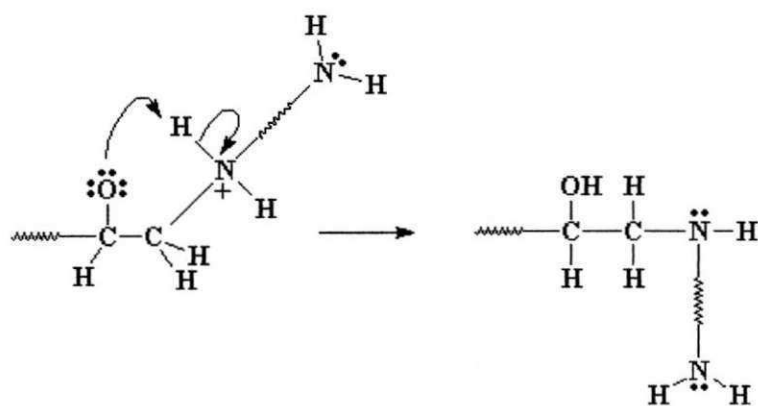
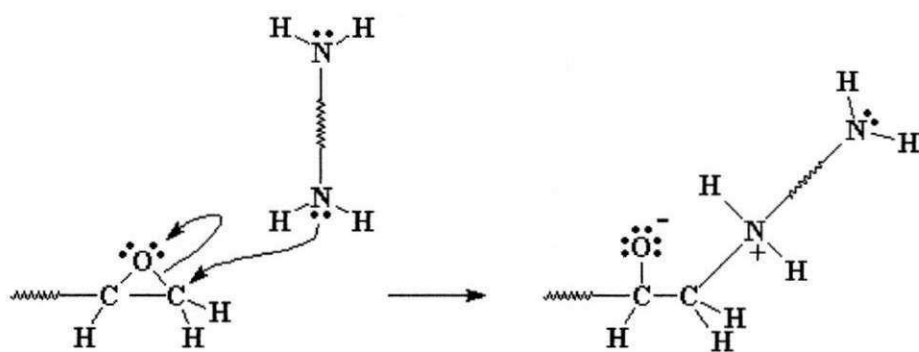
Anexo I

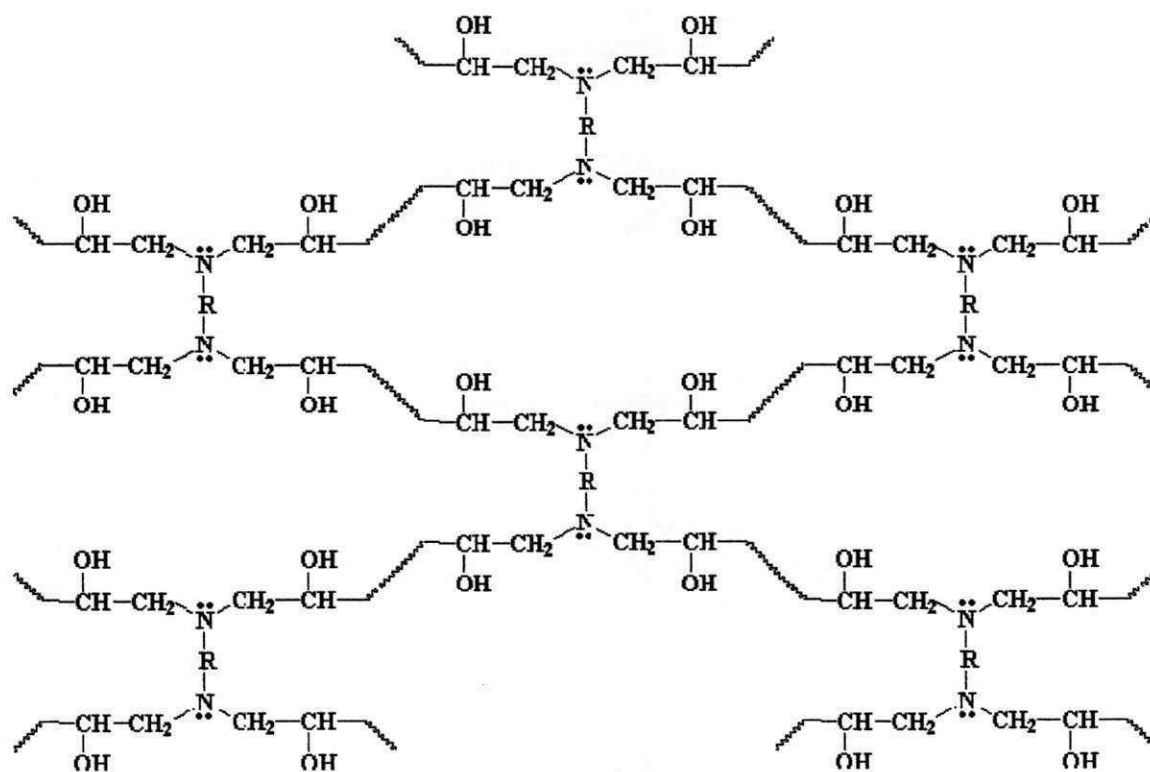
CURA DA RESINA EPÓXI A PARTIR DO BISFENOL A E EPICLORIDRINA.





Cura da resina epóxi com um agente de cura diamina.





Resina epóxi reticulada

Anexo II

PROCEDIMENTO PARA CÁLCULO DO FATOR DE PICO

Para o cálculo do fator de pico (Γ), inicialmente traça-se uma reta paralelo ao início da curva de $\tan \delta$. Em seguida traça-se uma reta perpendicular iniciando no ponto máximo de pico $\tan \delta$, marcando o ponto que intercepta a curva, de acordo com a Figura A1 e Equação A1.

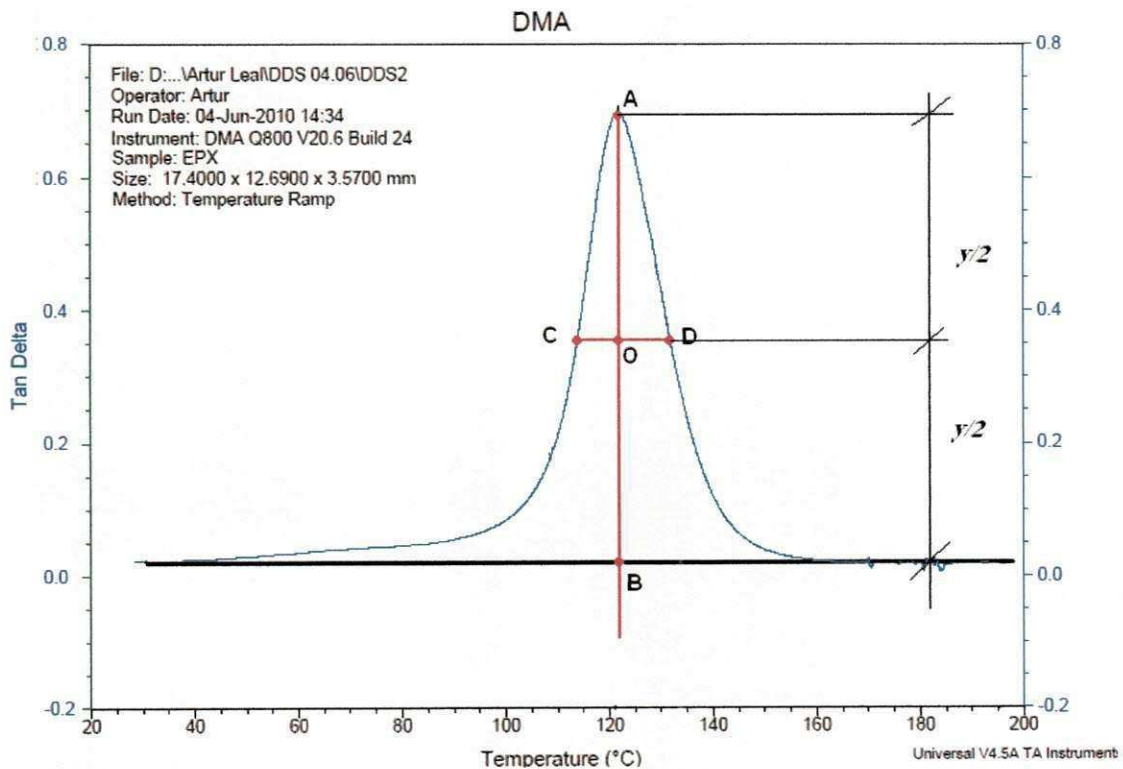


Figura A1. Curva DMA da $\tan \delta$, com pontos traçados para cálculo do fator de pico

$$\Gamma(\text{fator de pico}) = \frac{\frac{AB}{2}}{AB} = \frac{CD}{AB} \quad (A1)$$

Anexo III

MODELAGEM TEÓRICA COM BASE NA REGRA DAS MISTURAS PARA SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO DOS COMPÓSITOS ATIVOS

De posse das dimensões das amostras: 30,0x12,7x3,2 mm calcula-se o volume da amostra dos nanocompósito sem fios ($V_{Epóxi}$) o qual corresponde a 1219,2 mm³.

O volume dos fios foi calculado através do comprimento útil dentro da amostra que é de 30,0 mm e do seu diâmetro que é de 0,29 mm. Com isso temos que o volume de um fio Ni-Ti (V_{Ni-Ti}) corresponde a 1,98 mm³.

Através dos volumes dos sistemas epoxídicos sem fios e do fio Ni-Ti, torna-se possível estabelecer uma relação entre a fração volumétrica do nanocompósito e dos fios Ni-Ti empregados. Essa relação é dada como segue:

$$V_{\%NiTi} = \frac{V_{NiTi} * 100\%}{V_{Epóxi} + nV_{NiTi}}$$

Onde: $V_{\%NiTi}$ é a fração volumétrica de fios Ni-Ti e n é o número de fios.

Logo para n fios a fração volumétrica para o nanocompósito será dado por:

$$V_{\%NiTi} = n * V_{\%NiTi}$$

$$V_{\%Epóxi} = (100 - (n * V_{\%NiTi}))\%$$

Onde $V_{\%Epóxi}$ é a fração volumétrica do sistema epoxídico.

A determinação do número de fios a ser embutido será feita teoricamente através da regra das misturas, onde temos que:

$$E_{Epóxi-NiTi} = \frac{(E * V_{\%})_{Epóxi} + (E * V_{\%})_{NiTi}}{100\%}$$

Onde:

E = módulo do sistema epoxídico Epóxi-NiTi;

$E_{Epóxi}$ = módulo do compósito epoxídico sem fios;

E_{NiTi} = módulo Ni-Ti.

Substituindo nas equações teremos:

$$E_{\text{Epóxi-NiTi}}(T) = \frac{E_{\text{Epóxi}}(T) * [100 - (n * V_{\% \text{NiTi}})] + [E_{\text{NiTi}}(T) * n V_{\% \text{NiTi}}]}{100\%}$$