

Efeito do tipo de agente de cura, do tratamento de cura e de argila organofílica nas propriedades térmicas de resina epóxi

A. S. C. Leal¹; C. J. de Araújo²; S. M. L. Silva^{2*}

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPG-CEMat/UFMG

²Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-140, Campina Grande - PB

(Recebido em 27/08/2010; revisado em 25/10/2010; aceito em 30/10/2010)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

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, o sistema epóxi/DDS/argila organofílica (nanocompósito com estrutura predominantemente esfoliada) é o mais indicado para ser usado como matriz polimérica na preparação de compósitos ativos, pois esta matriz encontra-se estável termicamente na faixa de trabalho da liga com memória de forma Ni-Ti, cuja transformação ocorre entre 70-80°C.

Palavras-chave: Epóxi DGEBA; agentes de cura; argila organofílica; propriedades térmicas.

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. Hence, the epoxy/DDS/organoclay system (exfoliated nanocomposite) is the most appropriate to be used as matrix in the preparation of active composites since this matrix is thermally stable in the Ni-Ti shape memory alloy working range whose phase transformation occurs between 70-80 °C.

Keywords: DGEBA Epoxy; curing agent; organoclay; thermal properties.

1. Introdução

Resinas epoxídicas apresentam uma combinação atrativa de propriedades como dureza, resistência química, elevada temperatura de distorção térmica, estabilidade térmica e as intempéries. Elas são amplamente utilizadas em adesivos, matrizes para compósitos, materiais elétricos e materiais para

recobrimentos, entre outras aplicações [1,2]. Dentre as resinas epoxídicas, a mais utilizada é a diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), produto de condensação entre a epícloridrina e bisfenol-A. O resultado desta reação é um polímero de cadeia longa constituída de grupos epoxídicos em suas extremidades. Esta resina pode ser curada a frio e a quente. No primeiro caso, a polimerização se processa a temperatura ambiente (25

*Email: suedina@dema.ufcg.edu.br (S. M. L. Silva)

°C) e ocorre quando se utiliza aminas alifáticas, como por exemplo, aminas primárias e secundárias. No segundo caso, a polimerização se processa em temperatura acima de 100 °C e os agentes de cura são aminas aromáticas, que são muito menos reativas e por serem mais estáveis necessitam de altas temperaturas para a cura. A seleção do agente de cura vai depender do método de processamento, das condições de cura e das propriedades físicas e químicas desejadas [3-5]. Assim, diversos sistemas epoxídicos podem ser obtidos variando o tipo de agente de cura e as condições de cura. Neste contexto, quando resinas epoxídicas são destinadas para aplicações especiais que exigem, por exemplo, alta estabilidade térmica, é comum a preparação de formulação específica para atingir as propriedades otimizadas.

Conforme descrito anteriormente, a resina epóxi é muito utilizada como matriz para compósitos. Recentemente, esta resina vem sendo estudada como uma matriz potencial para a preparação de compósitos ativos (compósitos cuja fase dispersa é formada por fios com memória de forma) [6-12]. Entretanto, para que a resina epóxi possa ser usada para esta aplicação é necessário que a mesma seja estável termicamente na faixa de trabalho da liga com memória de forma (LMF), cuja transformação de fase ocorre em temperaturas elevadas, como por exemplo, acima de 70°C para a LMF do sistema Ni-Ti.

Visando, portanto, desenvolver um sistema epoxídico que possa ser usado como matriz polimérica na preparação de compósitos ativos, 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.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

A resina selecionada para a realização deste estudo foi a epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), de nome comercial SQ 2001, fornecida pela Silaex[®] Química Ltda. Esta resina tem uma massa de epóxi correspondente a 182 - 192g eq⁻¹ e viscosidade 11000 - 14000 cP a temperatura de 25°C, foi reticulada com os seguintes agentes de cura: amina alifática trietileno tetramina (TETA); amina alifática 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 cura (endurecedores) estão apresentadas na Figura 1.

A argila usada foi a argila organofílica APOC, fornecida pelo Laboratório de Nanocompósitos Poliméricos (NanoPol) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Esta argila foi modificada com o surfactante brometo de cetil trimetil amônio (C₁₆H₃₃N⁺(CH₃)₃Br⁻), de nome comercial Cetremide, e apresenta uma distância interplanar basal (d₀₀₁) de 1,85 nm [13].

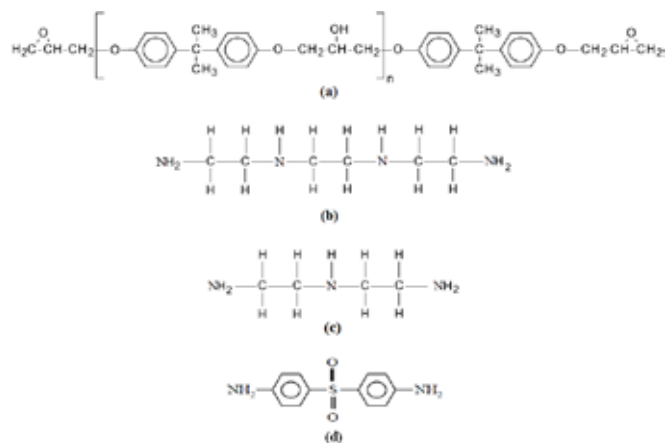


Figura 1: Estrutura química da resina epóxi (a) resina bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e dos agentes de cura (endurecedores) (b) amina alifática trietileno tetramina (TETA); (c) amina alifática dietileno triamina (DETA) e (d) amina aromática 4,4'-diamino difenil sulfona (DDS)

2.2. Preparação das Amostras

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 (40g) 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 (Figura 2), previamente fabricado contendo cavidades retangulares de 125,0x12,7x3,2 mm, correspondentes ao formato de corpos de prova para ensaios de flexão [14]. 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 [5]. Os sistemas epoxídicos sem pós-cura e pós-curados foram codificados como EPX_TETA e EPX_TETApc, respectivamente.

Os procedimentos empregados na síntese da resina DGEBA usando o processo de cura a quente foram semelhantes aos 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 (Figura 3), uma vez que este tipo de molde suporta temperaturas mais elevadas. 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 [5]. Os sistemas epoxídicos sem pós-cura e pós-curados foram codificados como EPX_DETA e EPX_DETApc, respectivamente.

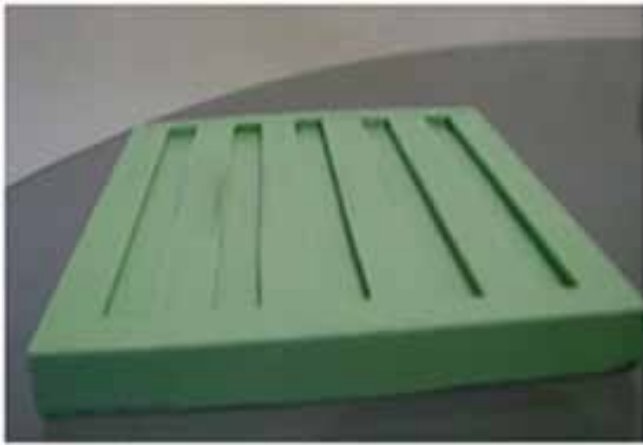


Figura 2: Molde de silicone com cavidades retangulares de 125,0x12,7x3,2 mm correspondentes ao formato de corpos de prova tipo flexão (ASTM D790)



Figura 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 cura 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. Passado este tempo, a mistura foi vertida nas cavidades do molde metálico (Figura 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 [15]. Os sistemas epoxídicos sem pós-cura e pós-curados foram codificados como EPX_DDS e EPX_DDSpc, respectivamente.

Para preparação da resina DGEBA com a argila organofílica APOC o seguinte procedimento foi adotado: Inicialmente, 40 g da resina DGEBA, 32 pcr do agente de

cura DETA e 1 pcr da argila organofílica APOC foram mantidos em estufa a 60 °C por 20 minutos. Em seguida, a resina DGEBA foi misturada mecanicamente com 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 3) e curadas em estufa a 110 °C por 7 horas. A pós-cura foi conduzida a 130 °C por 2 horas [15]. O sistema epoxídico pós-curado foi codificado como EPX_DETA.APOCpc.

A mistura DGEBA/argila organofílica também foi preparada na presença do agente de cura DDS. Para tanto, 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 (~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 3). O tratamento de pós-cura foi conduzido a 200 °C por 2 horas [15]. O sistema epoxídico pós-curado foi codificado como EPX_DDS.APOCpc.

2.3. Caracterização dos sistemas epoxídicos

Testes de análise térmica dinâmico-mecânica foram realizados, em amostras com dimensões de aproximadamente 30,0x12,7x3,2 mm, utilizado um equipamento DMA, modelo Q800, da TA *Instruments*. As amostras foram submetidas à solicitação mecânica em modo de flexão três pontos e as condições do ensaio foram: frequência de 1 Hz, amplitude de oscilação de 15 μm , taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30 a 250 °C.

A microestrutura dos sistemas epoxídicos curados com os agentes de cura TETA, DETA e DDS foi examinada utilizando um analisador de imagens da marca *Olympus*, modelo BX51M.

Para avaliar a intercalação/esfoliação da carga, argila organofílica APOC, na matriz epóxi, análises de difração de raios X foram conduzidas na superfície das amostras, a temperatura ambiente, em um equipamento Shimadzu XDR-6000 a 40 kV e 30 mA e com um comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. As amostras foram examinadas em um intervalo de 2 θ entre 2,0 e 12,0 graus a uma taxa de 1 °/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.

3. Resultados e Discussão

3.1. Propriedades dinâmico-mecânicas dos sistemas epoxídicos

A Figura 4 mostra as curvas de amortecimento (tan δ) 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 4 e Tabela 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 (Figura 4b).

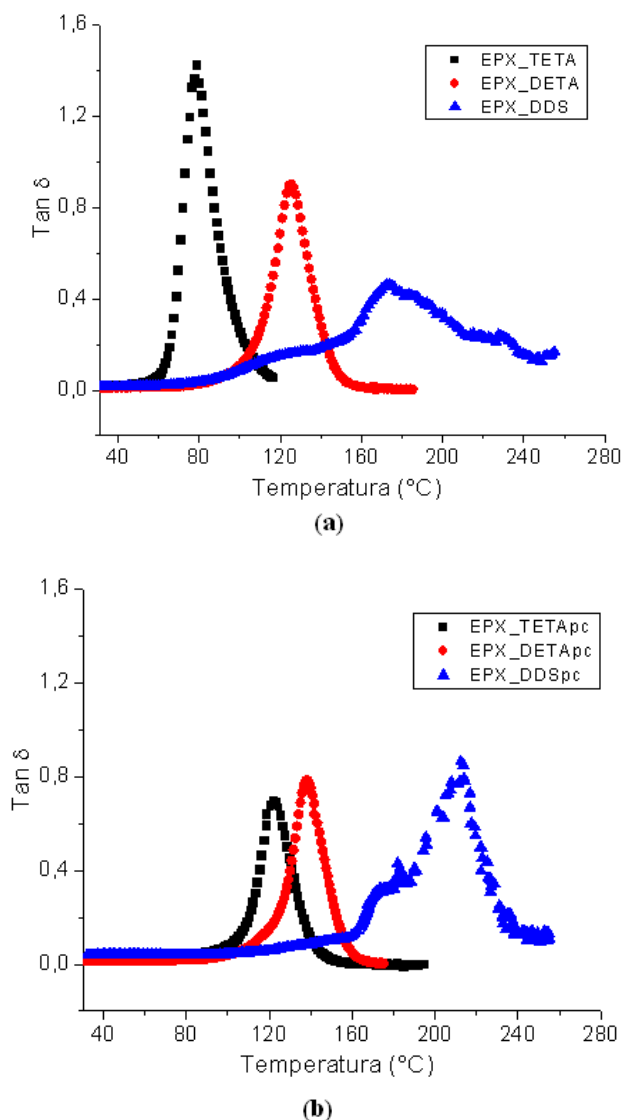


Figura 4: A dependência de $\tan \delta$ com a temperatura para sistemas epoxídicos (a) sem pós-cura e (b) pós-curados

De acordo com Ellis et al. [5], a 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_c) 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. De acordo com os autores, a razão para tal comportamento se deve a variações na estrutura química do retículo que ocorrem após essencialmente todos os grupos epóxi terem reagido. Existem variações na densidade, e consideráveis variações na T_g , mesmo quando a extensão da reação é mantida essencialmente constante, isto é $X_c \sim 0,99$. Estas reações restringem a mobilidade molecular permitida na região de transição vítrea e, assim, aumentos consideráveis nos valores de T_g são observados [5].

Conforme mostrado na Figura 4(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), definido como a largura total do pico de $\tan \delta$ a meia altura dividido por sua altura (Equação 1), observa-se que os sistemas pós-curados com os agentes de cura TETA e DETA apresentaram valores de Γ semelhantes aos sistemas sem pós-cura. Por outro lado, o sistema pós-curado com DDS apresentou valor de Γ inferior ao sistema sem pós-cura. Acredita-se que a homogeneidade da reticulação para o sistema epoxídico pós-curado com DDS foi melhorada com o tratamento de pós-cura, pois o valor do Γ passou de 0,2878 (EPX_DDS) para 0,1690 (EPX_DDSpc), correspondendo a uma redução de 58,72 % (Tabela1). A razão para tal comportamento se deve, possivelmente, a estrutura do agente de cura DDS, que apresenta dois grupos aromáticos em sua cadeia (Figura 1d), fazendo com que a mobilidade da mesma e, assim, a efetiva homogeneidade da reticulação só ocorra quando o sistema é submetido ao tratamento de pós-cura em temperatura superior a temperatura de transição vítrea. Como os agentes de cura TETA e DETA apresentam estruturas alifáticas, Figuras 1 b e 1c, respectivamente, a mobilidade das cadeias e homogeneidade da reticulação já é possível durante a etapa de cura.

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

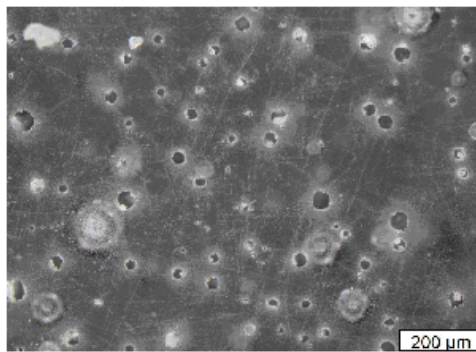
3.2. Análise microestrutural dos sistemas epoxídicos

A Figura 5 mostra as micrografias dos sistemas epoxídicos EPX_TETApc, EPX_DETApc e EPX_DDSpc. Ao contrário dos sistemas curados com os endurecedores DETA e DDS, o curado com endurecedor TETA apresentou microbolhas que podem ter atuado como concentradores de tensão. Esta pode ser uma das razões para os baixos valores de módulo de armazenamento (E') deste sistema (EPX_TETApc). De acordo com a Figura 6, para uma temperatura de 120°C, temperatura indicada para preparação de compósitos ativos, o valor do módulo de armazenamento foi de aproximadamente 190, 955 e 1290 MPa para os sistemas EPX_TETApc, EPX_DETApc e EPX_DDSpc,

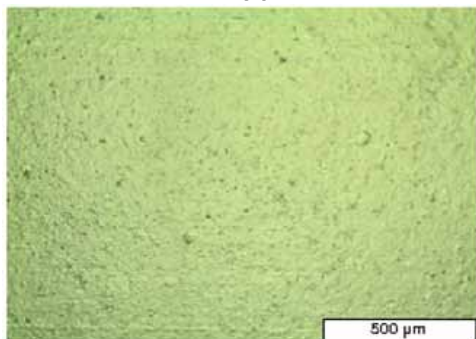
respectivamente, indicando a baixa rigidez do sistema curado com endurecedor TETA

Tabela 1: Temperatura/tempo de cura e de pós-cura, fator de pico e temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas epoxídicos estudados.

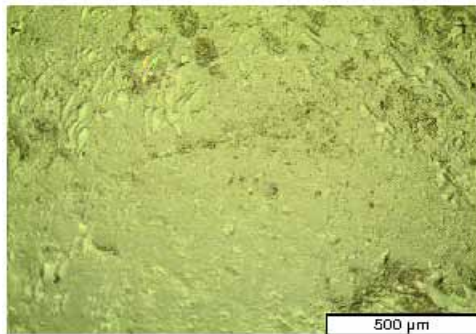
Sistema Epoxídico	Temperatura/tempo de cura/tempo de pós-cura	Fator de pico (Γ)*	T_g (°C)
EPX_TETA	25 °C/48h	0,1984	77,6
EPX_DETA	110 °C/7h	0,1706	126,5
EPX_DDS	160 °C/5h	0,2878	175,1
EPX_TETApc	110 °C/48h/2h	0,2006	121,8
EPX_DETApc	130 °C/7h/2h	0,1759	140,5
EPX_DDSpc	200 °C/5h/2h	0,1690	212,2



(a)



(b)



(c)

Figura 5: Micrografias dos sistemas: (a) EPX_TETApc (b) EPX_DETApc (c) EPX_DDSpc, observadas em microscópio óptico

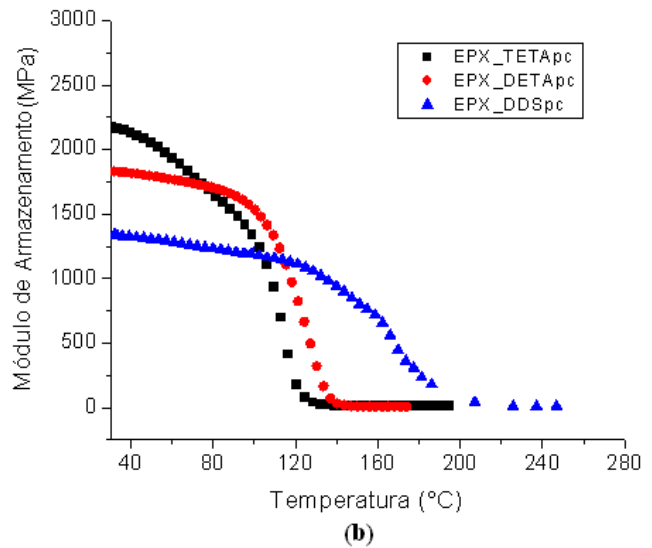


Figura 6: Variação do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para sistemas epoxídicos: (a) sem pós-cura e (b) pós-curados

3.3. Morfologia dos sistemas epoxídicos/argila organofílica

A Figura 7 mostra o difratograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos pós-curados contendo 1 pcr de argila organofílica (EPX_DETA.APOCpc e EPX_DDS.APOCpc). 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 nanocompósito com estrutura predominantemente esfoliada foi 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 7), 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 [16-19], 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.

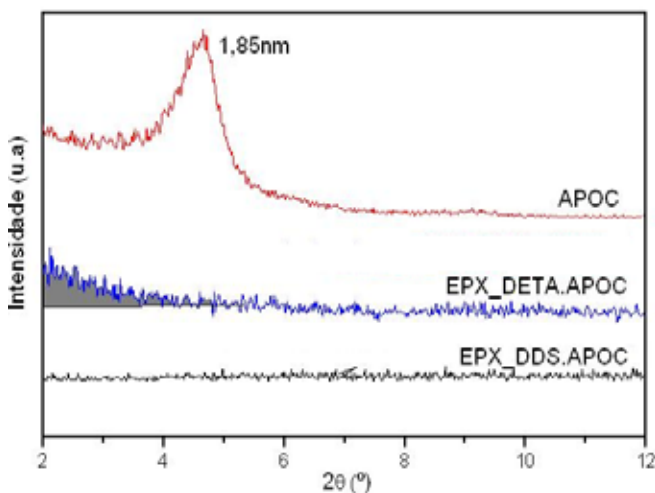


Figura 7: Difratograma da argila APOC e dos sistemas epoxídicos pós-curados contendo 1 pcr de argila organofílica APOC.

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. [20] reportaram que a capacidade de esfoliação de argilas organofílicas em resina epóxi é determinada pela natureza das argilas e do agente de cura utilizado

3.4. Propriedades dinâmico-mecânicas dos sistemas epoxídicos/argila organofílica

As transições vítreas (T_{gs}) dos sistemas EPX_DETA.APOCpc e EPX_DDS.APOCpc foram determinadas por análise dinâmico mecânica e estão reportadas na Figura 7. 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) destes sistemas. A estabilidade térmica dos referidos sistemas também aumentou com a incorporação de 1 pcr de APOC, conforme indicado pela menor percentagem de perda do módulo de armazenamento com a temperatura para os sistemas epoxídicos contendo argila organofílica, especialmente o sistema EPX_DDS.APOCpc (Figura 9).

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 7) a morfologia apresentada pelo sistema epoxídico EPX_DDS.APOCpc foi

predominantemente esfoliada devido, possivelmente, as maiores interações entre os grupos hidroxila da argila organofílica e o grupo sulfonado do agente de cura DDS. Isto 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 10). 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 [19,21,22].

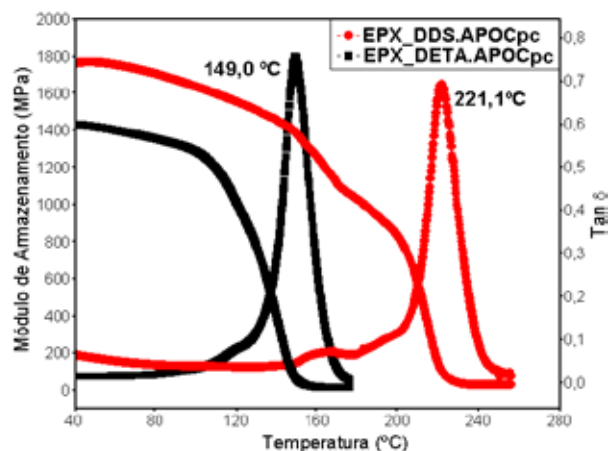


Figura 8: Curva de DMA (tan δ e E') com a temperatura para os sistemas epoxídicos contendo 1 pcr de argila organofílica (EPX_DETA.APOCpc e EPX_DDS.APOCpc).

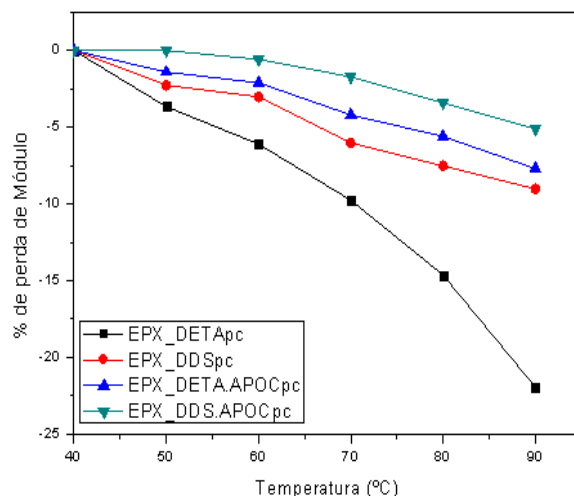


Figura 9: Percentagem de perda do módulo de armazenamento para os sistemas epoxídicos sem argila organofílica (EPX_DETApc e EPX_DDSpc) e com argila organofílica (EPX_DETA.APOCpc e EPX_DDS.APOCpc).

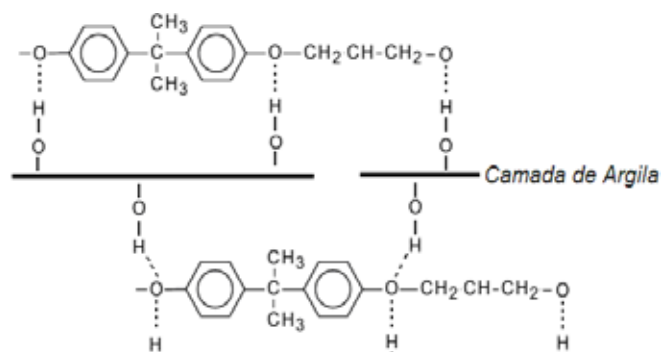


Figura 10: Interações de pontes de hidrogênio entre epóxi DGEBA e camada de argila.

O efeito da adição de argila na temperatura de transição vítrea (T_g) de sistemas epoxídicos tem sido amplamente estudado por muitos pesquisadores. Alguns deles reportaram um aumento nos valores de T_g [18, 20], enquanto outros encontraram uma ligeira diminuição ou nenhuma alteração nos valores [22, 23]. 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 e a redução tem sido atribuída aos seguintes fatores: efeito plastificante dos íons orgânicos empregados na organofiliação da argila; ruptura da estrutura reticulada ou aprisionamento de monômeros residuais nas galerias da argila [21]. 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

4. Conclusões

As propriedades térmicas da resina epóxi DGEBA foram afetadas pelo tipo de agente de cura, pelo tratamento de cura e pela presença de pequena quantidade de argila organofílica. 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), devido a maior homogeneidade e maior grau de reticulação. 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, o sistema epóxi/DDS/argila organofílica (nanocompósito com estrutura predominantemente esfoliada) é o mais indicado para ser usado como matriz polimérica na preparação de compósitos ativos, pois esta matriz encontra-se estável termicamente na faixa de trabalho da liga Ni-Ti com memória de forma, cuja transformação ocorre entre 70-80°C

Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit União Nordeste (BUN) pela doação da argila bentonita, a RENAMI e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] NI Y.; ZHENG, S.X.; NIE, K.M. Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Polymer*. v.45, p.5557-5568, 2004.
- [2] LIU, Y.L.; HSU, C.Y.; WEI, W.L.; JENG, R.J. Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica. *Polymer*. v. 44, p.5159-5167, 2003.
- [3] WANG, Z.; PINNAVAIA, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Chemical Materia*. v.10, p.11-29, 1998
- [4] 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.
- [5] ELLIS, B. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, London: Chapman and Hall, p.1-90, 1996.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] MICHAUD, V. Can Shape Memory Alloys and their Composites be smart?. *Scripta Materialia*. v. 50, p.249-253, 2004.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.18-29, 2008.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] ASTM D 790-03, *Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Materials*.
- [15] SU, W. F.; HUANG, H. W.; PAN, W. P. Thermal properties of rigid rod epoxies cured with diaminodiphenylsulfone and dicyandiamide. *Thermochimica Acta*. v.392-393, p.393-394, 2002.
- [16] YASMIN, A.; ABOT, J. L.; DANIEL, I. M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. *Scripta Materialia*. v.49, p.81-86, 2003
- [17] 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.
- [18] VELMURUGAN R., MOHAN T. P. Room temperature processing of epoxy-clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*. v.39, p.7333-7339, 2004.
- [19] JIA, Q.M.; ZHENG, M.; ZHU, Y.C.; LI, J.B.; XU, C.Z. Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks. *European Polymer Journal*. v.43, p.35-42, 2007.
- [20] 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, Part B: Polymer Physics*. v.39, p. 115-120, 2001.
- [21] 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.
- [22] XU, W. B.; BAO, S. P.; HE, P. S. Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nanocomposito. *Journal of Applied Polymer Science*. v.84, p.842-849, 2002.
- [23] R. W. SIEGEL, S. K. CHANG, B. J. ASH, J. STONE, P. M. AJAYAN, R. W. DOREMUS, L. S. SCHADLER Mechanical Behavior of polymers and ceramic matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering*. v.44, p.83-88, 2002.