

# ANÁLISE TÉRMICA DE COMPÓSITOS DIAMANTADOS COM MATRIZ EPOXI DGEBA/TETA MODIFICADA<sup>1</sup>

Gustavo Wagner de Menezes<sup>2</sup>

Sergio Neves Monteiro<sup>3</sup>

Ruben Jesus Sanchez Rodriguez<sup>3</sup>

Guerold Sergeivitchi Bobrovinichii<sup>3</sup>

Felipe Perissé Duarte Lopes<sup>4</sup>

José Roberto Moraes d'Almeida<sup>5</sup>

## Resumo

Neste trabalho realizou-se uma análise térmica por DMA (Dynamic Mechanical Analysis) em compósitos com frações de 0, 10, 20 e 30 % em peso de partículas de diamante dispersas em matriz epóxi do tipo DGEBA/TETA modificada com diferentes partes de endurecedor por 100 partes de resina (phr). Os resultados obtidos mostraram que o módulo de armazenamento dos compósitos aumenta com a quantidade incorporada de diamante e sofre variações sensíveis com o valor de phr. Através da tangente delta foi possível avaliar prováveis mecanismos que contribuem para o desempenho termo-mecânico destes compósitos.

**Palavras-chave:** Compósitos; Análise térmica-DMA; Matriz epóxi DGEBA/TETA; Diamante.

## THERMAL ANALYSIS OF COMPOSITES WITH DIAMOND DISPERSED INTO MODIFIED DGEBA/TETA EPOXY MATRIX

### Abstract

A thermal study by dynamic mechanical analysis, DMA, was performed in composites with 0, 10, 20 and 30 wt. % of diamond particles dispersed in a DGEBA/TETA type of epoxy matrix. In addition to the different percentages of diamond particles, the matrix was modified for distinct values of phr, i. e., parts of hardener per hundred parts of resin. The results showed that the storage modulus,  $E'$ , increases with the amount of diamond particles incorporated in the composite. Moreover, the value of  $E'$  suffers sensible changes with the variation of the matrix phr. The values obtained for the delta tangent, allowed an evaluation of possible mechanisms that contribute to the thermal mechanical performance of these composites.

**Key words:** Composites; DMA-Thermal analysis; DGEBA/TETA epoxy matrix; Diamond.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada no 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> DSc, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. [gwagner@uenf.br](mailto:gwagner@uenf.br)

<sup>3</sup> PhD, LAMAV – CCT/UENF

<sup>4</sup> Estudante de Graduação, LAMAV – CCT/UENF.

<sup>5</sup> DSc, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rua Marques de São Vicente, 225, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.

## INTRODUÇÃO

A resistência à abrasão é um requisito fundamental para materiais utilizados em condições severas de atrito como aquelas existentes nas operações de corte, perfuração ou polimento. Na realidade, a resistência a abrasão é função de outras características fundamentais como a dureza e a estabilidade. Ou seja, para resistir ao desgaste, um material deve ser duro e, ao mesmo tempo, manter sua integridade. O diamante por ser o material mais duro, em princípio tem maior resistência à abrasão. Entretanto, além do custo, dificilmente se utilizam ferramentas na forma de uma única peça de diamante devido à sua grande fragilidade. Assim, todas as ferramentas diamantadas empregadas em larga escala industrial para operações abrasivas são hoje fabricadas em compósitos com matriz mais tenaz, mais dúctil e, obviamente, mais barata (1-3).

Compósitos resistentes à abrasão com matriz polimérica também poderiam ser utilizados em operações de polimento onde não fosse necessária grande resistência mecânica da matriz. O problema de se ter matriz polimérica durante operações abrasivas que geram calor está relacionado com a estabilidade térmica do material. Assim, polímeros termoplásticos que facilmente amolecem com a temperatura não deveriam ser utilizados como matriz para compósitos resistentes à abrasão (4). Por outro lado, polímeros termoplásticos como as resinas epoxídicas, em princípio atenderiam esta utilização (5).

Em recentes publicações (6,7) investigaram-se as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos diamantados com matriz de epóxi. Nestes trabalhos variou-se a quantidade de diamante incorporado a uma resina epóxi do tipo diglicidil do bisfenol-A, conhecida como DGEBA. A cura da resina foi realizada com o endurecedor do tipo trietilenotetramina, conhecido como TETA. Além da relação estequiométrica de phr 13, ou seja 13 partes de endurecedor por cem partes de resina ("parts of hardener per hundred of resin"), investigou-se também um pequeno excesso de endurecedor, phr 17, o que acarretaria maior resistência térmica e mecânica à matriz (7).

Através de ensaios térmicos associados à análise mecânica dinâmica, DMA, ("dynamic mechanical analysis") constatou-se que os compósitos diamantados com phr 17 são consideravelmente mais rígidos do que aqueles com phr 13. Com a incorporação de 30% em peso em partículas de diamante, ocorre um significativo aumento no módulo de armazenamento dos compósitos, sobretudo naqueles com matriz de phr 17.

Tendo em vista este resultado, o presente trabalho estendeu a investigação para outros valores de phr, tanto com maior excesso de endurecedor, phr > 13, quanto maior quantidade relativa de resina, isto é, phr < 13. A análise dos resultados dos ensaios de DMA não se limitou ao módulo de armazenamento, mas abordou também o módulo de perda e a tangente delta ( $\tan \delta$ ).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram partículas de diamante, com tamanhos variando de 20 a 170  $\mu\text{m}$ , e resina epóxi com diferentes quantidades

de endurecedor. As partículas de diamante foram produzidas no Laboratório de Materiais Avançados da UENF por um dos autores, GSB, deste trabalho. O equipamento e as condições operacionais usadas na obtenção do diamante estão descritos em outra publicação (8).

As resinas epóxi que serviram como matriz dos compósitos diamantados são do tipo DGEBA/TETA (9,10) variando-se a relação percentual do endurecedor. O preparo destas resinas, ou seja, a mistura do monômero com a quantidade medida do endurecedor, foi realizada no momento de fabricação dos compósitos.

O método de fabricação foi semelhante ao que já havia sido apresentado em outros trabalhos (6,7). As partículas de diamante em quantidades de 0, 10, 20 e 30% em peso foram introduzidas na epóxi ainda líquida e recém preparada com diferentes valores de phr de 7 a 21. Separadamente, cada composição de uma dada quantidade de diamante para um dado valor de phr na epóxi, foi continuamente misturada até seu vazamento, na temperatura ambiente, em molde de silicone retangular com 55 x 12 x 4 mm. Um único corpo-de-prova foi confeccionado para cada condição investigada.

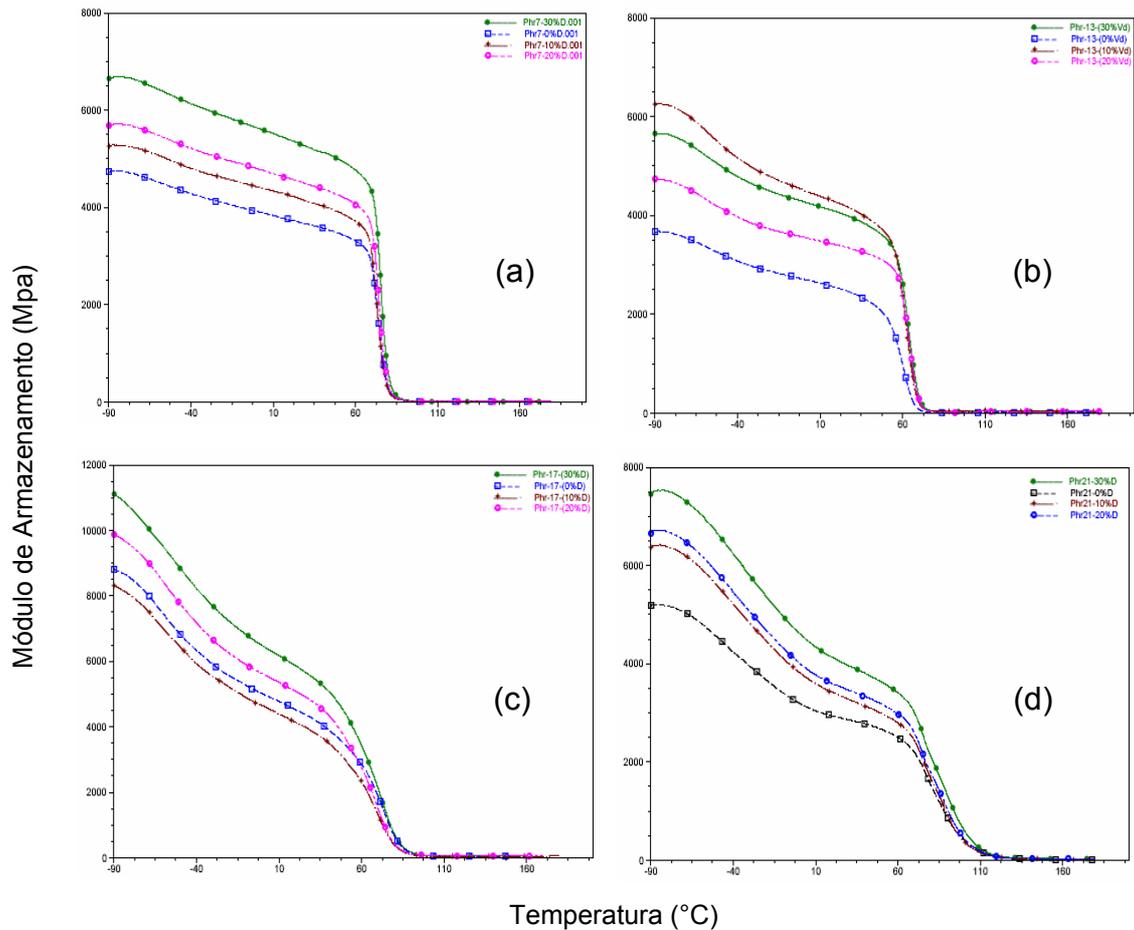
Os corpos-de-prova foram ensaiados dinamicamente em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA-2980, operando com frequência de 1Hz e uma taxa de aquecimento de 2°C/mim. Curvas de variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , módulo de perda,  $E''$ , e tangente delta,  $\tan \delta$ , foram diretamente obtidas dos ensaios de DMA.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

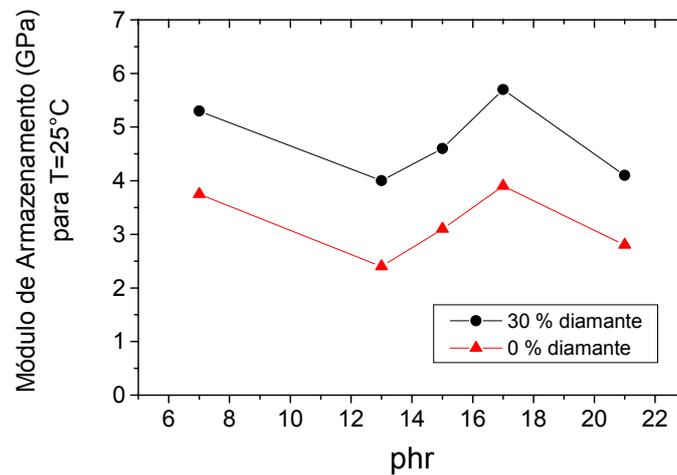
A seguir estão apresentadas curvas ilustrativas dos ensaios de DMA. Devido à limitação de espaço neste trabalho somente algumas curvas serão mostradas para ressaltar a influência da quantidade de diamante no compósito e da relação phr sobre o desempenho da matriz.

A Figura 1 apresenta os conjuntos correspondentes às relações phr 7, 13, 17 e 21 de curvas da variação do módulo de armazenamento,  $E'$ , para compósitos com 0, 10, 20 e 30% em peso diamante. Observa-se que, para todas as condições de phr, exceto phr 13, a maior fração, 30%, incorporada de diamante resulta em maior valor de  $E'$  ao longo de todo intervalo de temperatura. Também é importante notar que os maiores níveis de  $E'$  estão associados às curvas com phr 17 na Figura 1 (c).

Para avaliar quantitativamente a predominância dos compósitos com phr 17, em relação ao módulo de armazenamento, a Figura 2 apresenta a variação do valor de  $E'$ , medido para a temperatura ambiente de 25°C, em função do phr. Observa-se que o maior valor de  $E' = 5,7$  GPa para 30% de diamante corresponde a um pico em phr17 relativamente aos valores vizinhos. O motivo do maior valor de  $E'$  para phr 17 já foi discutido em outra publicação (7).



**Figura 1.** Curvas do módulo de armazenamento vs. temperatura para compósitos epoxídicos com diferentes frações em peso de partículas de diamante: (a) phr 7, (b) phr 13, (c) phr 17 e (d) phr 21.



**Figura 2.** Variação do módulo de armazenamento, medido à temperatura ambiente de 25°C, em função do phr.

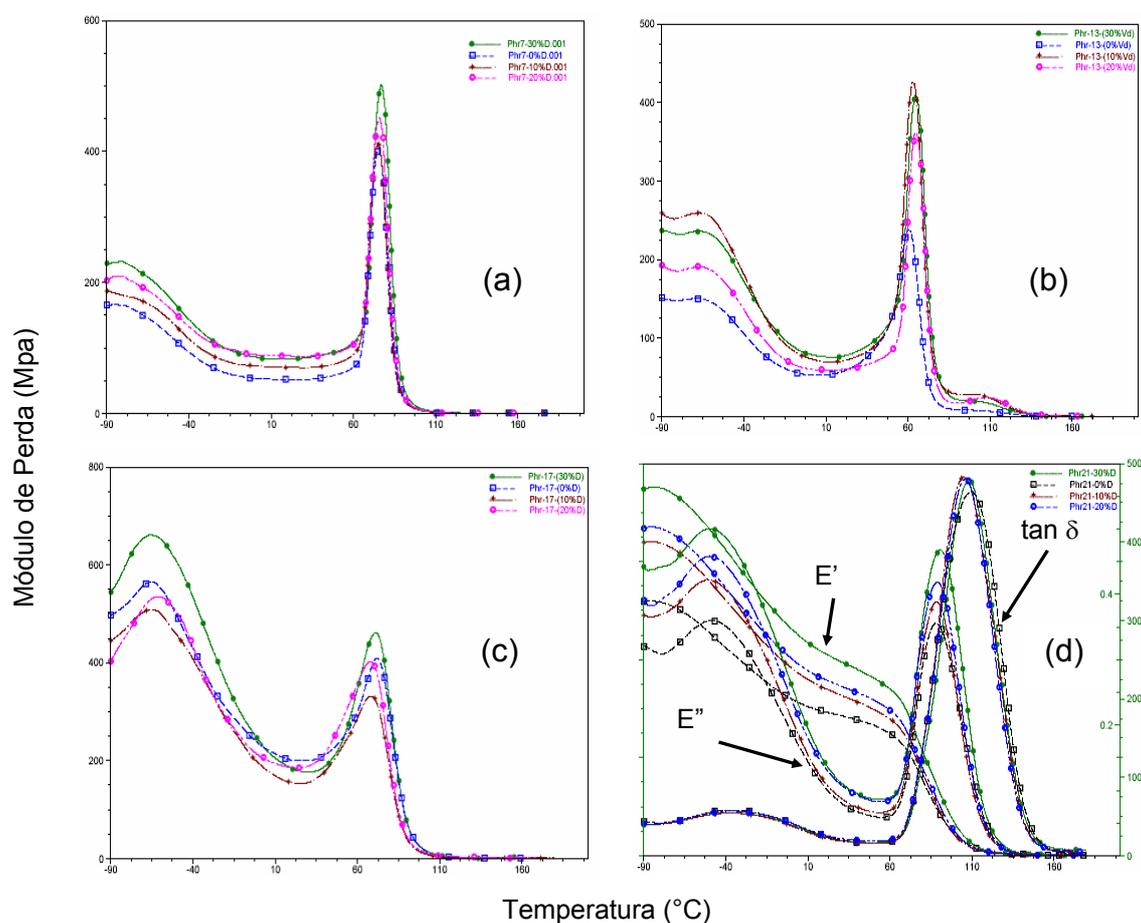
Vale aqui lembrar que quando um material é submetido a uma solicitação mecânica oscilatória tem-se uma resposta dinâmica na qual a rigidez pode ser entendida como um módulo complexo (11,12):

$$E^* = E' \cos \delta + i E'' \sin \delta \quad [1]$$

onde  $E'$  armazena a energia fornecida como tensão aplicada e a devolve imediatamente quando se retira a tensão. Já  $E''$  corresponde à parcela de energia não devolvida quando se retira a tensão.

No caso do phr 17, Figura 2, a maior quantidade de endurecedor relativamente ao phr 13 estequiométrico está associada a um mecanismo que dificulta a mobilidade das cadeias moleculares e restringe a deformação plástica da matriz. Em consequência, a energia de uma solitação mecânica poderá ser dissipada antes que ocorra uma propagação catastrófica de trincas (13) e o compósito torna-se relativamente mais tenaz.

A Figura 3 apresenta os conjuntos correspondentes às relações phr 7, 13, 17 e 21 de curvas de variação do módulo de perda,  $E''$ , para compósitos com 0, 10, 20 e 30% em peso de diamante.



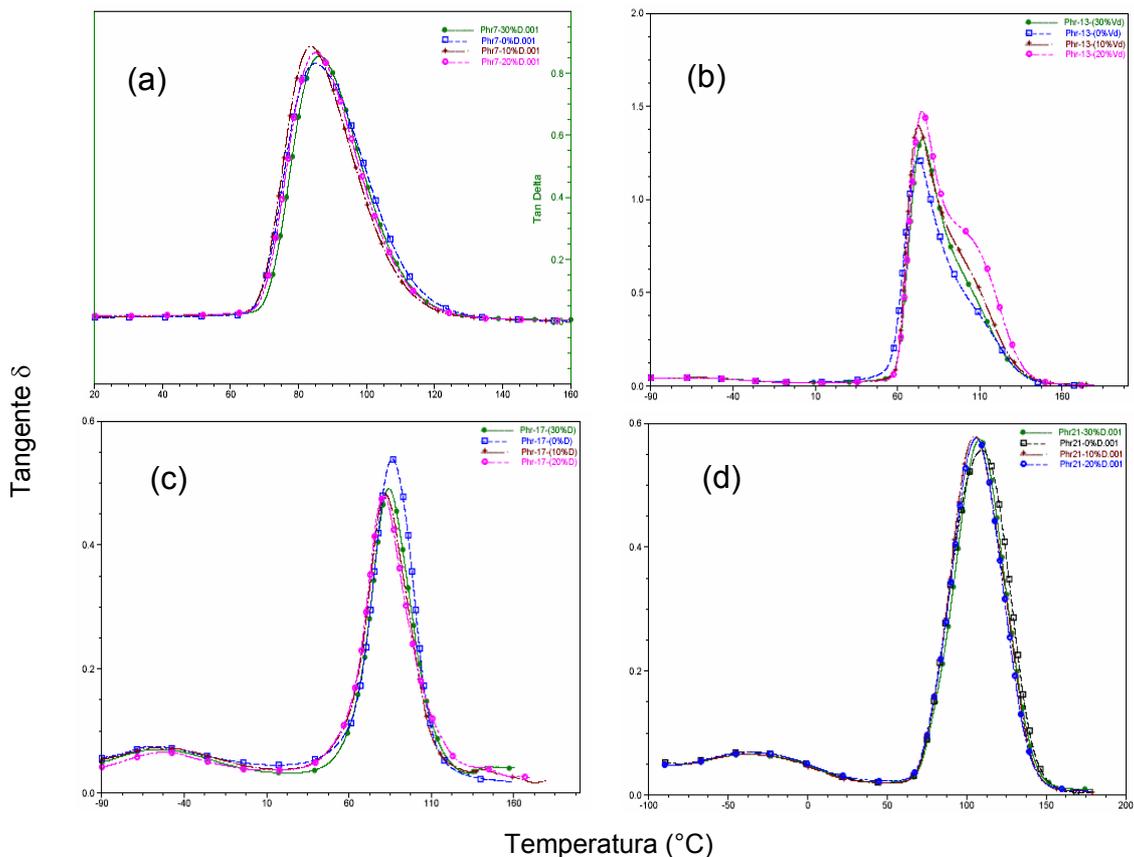
**Figura 3.** Curvas do módulo de perda vs temperatura para compósitos epoxídicos com diferentes frações em peso de partículas de diamante: (a) phr 7, (b) 13, (c) phr 17 e (d) phr 21.

Em particular, na Figura 3(d), estão superpostas as curvas de  $E'$ , de  $E''$  e de  $\tan \delta$  para dar uma idéia conjunta de como se relacionam todas as curvas em relação à temperatura. Como normalmente acontece em materiais poliméricos (12), as curvas do módulo de perda passam por máximos a baixas temperaturas, entre  $-90$  e  $-40^\circ\text{C}$  nos presentes resultados, com tendência a maiores valores de  $E''$  para maiores quantidades de diamantes incorporadas. Seguem-se picos praticamente coincidentes, entre  $60$  e  $90^\circ\text{C}$ , para todas as

frações de diamantes em cada conjunto com mesmo phr. A temperatura de ocorrência destes últimos picos varia em um estreito intervalo relativamente ao valor de phr, sendo menor, 63°C, para o phr 13 e maior, 86°C, para o phr 21.

Uma vez que o módulo de perda, Eq. [1], está associado à energia visco-elástica retida no material (12), pode-se inferir que os compósitos investigados apresentam, abaixo de 60°C, maior capacidade de armazenar energia quanto maior for a quantidade de diamante. Acima desta temperatura, ocorre a transição vítrea da matriz com efeito máximo caracterizado pelos picos entre 63 e 86°C na Figura 3.

A Figura 4 apresenta os conjuntos correspondentes às relações phr 7, 13, 17 e 21 de curvas de variação da tangente delta,  $\tan \delta$ , com a temperatura para compósitos com 0, 10, 20 e 30% em peso de diamante.



**Figura 4.** Curvas da tangente delta ( $\tan \delta$ ) vs. temperatura para compósitos epoxídicos com diferentes frações em peso de partículas de diamante: (a) phr 7, (b) 13, (c) phr 17 e (d) phr 21.

A tangente  $\delta$  corresponde à relação entre os módulos de perda e de armazenamento na Eq. [1]:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad [2]$$

onde  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre as senóides dos dois módulos. O valor de  $\tan \delta$  corresponde à energia perdida por ciclo de deformação e está, assim associado ao amortecimento ou atrito interno do material.

Observa-se na Figura 4 que, como esperado para polímeros, o valor da  $\tan \delta$  apresenta picos no intervalo de temperaturas pouco acima do

correspondente à transição vítrea, dada pelo módulo de perda na Figura 3. Isto pode ser constatado na Figura 3(d), onde estão superpostos  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan\delta$  para o phr 21.

Assim como no caso de  $E''$ , existe praticamente uma coincidência de valores da  $\tan\delta$  nos respectivos picos para cada phr. Isto indica que a introdução de partículas de diamante na matriz epoxídica causou pouca modificação no atrito interno dos compósitos. Também se verifica na Figura 4 que a menor temperatura, 73°C, dos picos de  $\tan\delta$  ocorreu para a razão estequiométrica de phr 13, enquanto que a maior temperatura dos picos, 106°C, se deu para o phr 21, similar a  $E''$  na Figura 3.

Finalmente é relevante discutir alguns resultados experimentais obtidos no presente trabalho. O fato dos valores de  $E'$ , Figura 1(b), e  $E''$ , Figura 3(b), para os compósitos com 10% de diamante serem superiores até aos de 30% de diamante para o phr 13 pode ser entendido através duas hipóteses. Uma vez que o processamento de cada corpo de prova foi realizado manualmente, espera-se diferenças na distribuição das partículas de diamante (6,7) que acarretem distorção no comportamento esperado. Outra possibilidade está relacionada com o fato dos módulos dinâmicos obtidos em ensaios de DMA serem complexo, Eq. [1] e dependerem de vários fatores tais como a interação da matriz com o diamante, além da própria quantidade de partículas.

Tendo em vista os valores relativamente mais altos da intensidade dos picos de  $\tan\delta$ , Figura 4(b) para 10% de diamante, sugere-se que a mobilidade das cadeias moleculares na matriz esteja sendo restringida somente pelo contato físico com as partículas de diamante e não por uma efetiva interação diamante/epóxi. Caso houvesse esta interação, deveria ocorrer uma redução do pico de 10% relativamente ao de 0% de diamante (14).

No caso de phr 17, Figura 4(c), a intensidade dos picos de  $\tan\delta$  diminui, relativamente à pura resina epóxi, com introdução de diamante. Isto, provavelmente, está associado a alguma interação diamante/epóxi, dificultando o movimento das cadeias moleculares na matriz. Para as curvas correspondentes a phr 7, Figura 4(a), e phr 21, Figura 4(d), não parece existir indicação de uma efetiva interação. Isto justifica as maiores rigidez e tenacidade, Figura 1 e 2, dos compósitos com phr 17.

## CONCLUSÕES

- Resultados de DMA em compósitos com matriz epoxídica incorporada com partículas de diamante mostraram uma tendência de aumento tanto no módulo de armazenamento quanto no módulo de perda com maior fração de diamante.
- A temperatura de transição vítrea da matriz dos compósitos, associada aos picos no módulo de perda e na  $\tan\delta$  não variou com a introdução de diamante.
- Uma análise da intensidade dos picos da  $\tan\delta$  sugere que nos compósitos com razão estequiométrica, phr 13, não exista interação interfacial diamante/matriz. Já para o phr 17 existem evidências de interação, o que poderia justificar a maior rigidez e tenacidade destes compósitos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio concedido a esta pesquisa pelas agências: CNPq, CAPES e FAPERJ. É também motivo de agradecimento a permissão do PEMM/COPPE/UFRJ de utilizar o MEV bem como a colaboração de Márcia Soares Sader e Felipe Sabatino Gonçalves Vieira.

## REFERÊNCIAS

- 1 CHAWLA, K.K. **Composites Materials**, Nova York: Springer Verlag, 1993.
- 2 SCHWARTZ, M.M. **Composites Materials: Processing, Fabrication and Application**, Vol. 2, New Jersey, USA: Prentice Hall, 1997.
- 3 CACERES, P.G. Effect of microstructure on the abrasive wear properties of infiltrated tungsten alloys, **Mater. Characterization**, V. 49, p. 1-9, 2002.
- 4 RICHARDSON, M.O.W. **Polymer Engineering Composites**, Londres, Inglaterra: Applied Science Publishers, 1977.
- 5 STRONG, A.B. **High Performance and Engineering Thermoplastic Composites**, Lancaster, EUA: Technomic Publishing Company, 1993.
- 6 MONTEIRO, S.N.; MENEZES, G.W.; RODRIGUEZ, R.J.S.; SKURY, A.L.D.; BOBROVNITCHII, G.S. Processing and mechanical behavior of diamond reinforced DGEBA/TETA epoxy matrix composites. In: PPS-2004, Americas Regional Meeting, p. 108-109, Florianópolis, Brasil, 2004.
- 7 MONTEIRO, S.N.; MENEZES, G.W.; RODRIGUEZ, R.J.S.; SKURY, A.L.D.; BOBROVNITCHII, G.S. Effect of diamond particles in the fracture of an epoxy composite. In: SAM/CONAMET 2005, p. 1-7, Mar de Plata, 2005.
- 8 SKURY, A.L.D.; BOBROVNITCHII, G.S.; MONTEIRO, S.N. A parametric relationship for synthesized diamond power. **Diamond and Related Mater.**, v. 15, p. 61-66, 2006.
- 9 D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. The influence of the hardener/resin ratio on the impact behavior of an epoxy system, **J. Polym. Eng.**, v. 18, p. 235-248, 1998.
- 10 D'ALMEIDA, J.R.M.; MENEZES, G.W.; MONTEIRO, S.N. Aging of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions. **Materials Research**, v. 6, p. 415-420, 2003.
- 11 NOWICK, A.S.; BERRY, B.S. **Anelastic Relaxation in Crystalline Solids**. Nova York, EUA: Academic Press, 1972.
- 12 FERRY, J.D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. Nova York, EUA: John Wiley & Sons, 1980.
- 13 D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. Analysis of the fracture morphology of an epoxy system as a function of the resin/hardener ratio. **J. Mater. Sci. Letters**. v. 15, p. 955-958, 1996.
- 14 NAIR, K.C.M.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. **Comp. Sci. Technol.** v. 61, p. 2519-2529, 2001.