

128313-4

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SOBRE A RELAÇÃO DA TRANSIÇÃO VÍTREA DE SISTEMAS TERMOFIXOS
COM O PROCESSO DE CURA DE SISTEMAS EPÓXI PURO E COMPÓSITOS

MARIA INEZ GRAF DE MIRANDA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para
obtenção do título de Mestre em Química, em 13 de agosto de 1993,
sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre julho de 1991 e junho de 1993 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, inteiramente pela autora.

Maria Inez Graf de Miranda
Engenheira Química

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine
Departamento de Química - USFCar

Prof.^a Dra. Marly Antonia Maldaner Jacobi
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto
Instituto de Química - UFRGS

Prof.^a Dra. Clara Isméria Damiani Bica
Instituto de Química - UFRGS

A MINHA MÃE, E AO THEDY

AGRADECIMENTOS

- * Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios pela orientação e incentivo recebidos não só durante este trabalho, como também no meu ingresso no início da formação do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular em 1989.
- * Aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular pelo incentivo, colaboração e amizade.
- * Às amigas Ana, Carmen, Martha e Silvia pela leal cumplicidade.
- * Ao Dr. Paulo R. Janissek (LAC-UFPR/COPEL) pela colaboração e amizade.
- * Aos amigos Fernando Guaragna, Paulo Netz, Ricardo Michel e Gilmar Fidalski pelo apoio incansável neste trabalho.
- * Ao funcionário Luis Fernando Magalhães Reis pela colaboração.
- * Aos colegas e professores do Curso de Pós-Graduação e funcionários do Instituto de Química da UFRGS pela colaboração.
- * À companhia TRAF0-Equipamentos Elétricos S.A. pela doação dos materiais utilizados.
- * Ao CNPQ (RHAE-NOVOS MATERIAIS) pela concessão da bolsa.

OBSERVAÇÃO

Parte deste trabalho foi apresentada nos seguintes eventos científicos:

** III - SEMEL (Seminário de Materiais no Setor Elétrico), Curitiba-PR, agosto de 1992.

- MIRANDA, M. I. G., JANISSEK, P., SAMIOS, D., *Avaliação da Densidade e do Desempenho Termomecânico de Resina Epóxi com Cargas Inorgânicas.*

** 5^o Colóquio de Macromoléculas, Gramado-RS, setembro de 1992.

- FIDALSKI, G., MIRANDA, M. I. G., SAMIOS, D., *Epoxy Composites with Mineral and Organic Fillers: Dynamics of the Curing Process and the Characterization of the Products.*

** 10^o CBECIMAT (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais), Campinas-SP, em dezembro de 1992.

- FIDALSKI, G., MIRANDA, M. I. G., SAMIOS, D., *Compositos de Resinas Epóxi: Estudo da Cinética e Propriedades Termomecânicas de Sistemas Epóxi com Aditivos.*

Parte deste trabalho será apresentada nos seguintes eventos científicos:

** II-Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo-SP, em outubro de 1993.

- MIRANDA, M. I. G., SAMIOS, D., *Estudo da Cinética de cura de Sistema Epóxi através da evolução da Tg e dos métodos de Barrett e Freeman-Carrol.*

** International Conference on Advanced Polymer Materials, Dresden, Alemanha, em setembro de 1993.

- D. SAMIOS, M. I. G. MIRANDA, P. R. JANISSEK, *Thermal Analysis Techniques (DSC, TMA) and Densimetry as tools for the Study of the Curing Process of Epoxy Systems, Pure and with Fillers: The case of DGEBA with DDM and Glass Fiber or Powder Quartz.*

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

DSC - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura

TMA - Análise Termomecânica

DGEBA - Diglicidil Éter do Bisfenol A

DDM - Diamino Difenil Metano

(DGEBA+DDM) - sistema epóxi constituído de DGEBA e DDM.

ϕ - velocidade de aquecimento (dT/dt)

α - grau de conversão

α' - coeficiente de expansão térmica linear

γ - coeficiente de expansão térmica cúbico

t - tempo

T - temperatura

t_c - tempo de cura

T_c - temperatura de cura

T_g - temperatura de transição vítrea

E - energia de ativação

A₀ - fator pré-exponencial da equação de Arrhenius

n - ordem da reação

k - constante da velocidade

n' - unidade repetitiva

β - coeficiente de compressibilidade

C_p - capacidade térmica à pressão constante

f' - funcionalidade

r' - razão molar (grupo epóxi em relação a um hidrogênio amínico)

α_{gel} - grau de conversão no ponto de gel

v - volume macroscópico total da amostra
v_o - volume efetivamente ocupado pelas moléculas
v_f - "volume livre"
f - fração de volume livre a uma temperatura T>T_g
f_g - fração de volume livre na T_g
μ - potencial químico
G - energia livre
S - entropia
V - volume
P - pressão
ΔL - variação da dimensão linear da amostra
L_o - dimensão linear inicial da amostra
τ_v - tempo de relaxação do volume
Ψ - fração de volume
c - carga
m - matriz
m - massa
E' - empuxo
ρ ou (d) - densidade
IV - infravermelho
ΔH_r - entalpia exotérmica residual
ΔH_r (H_r) - entalpia total envolvida na reação
H - entalpia de reação a uma temperatura T
A(T) - fator de deslocamento
K' - módulo elástico
ν - razão de Poisson

ÍNDICE GERAL

1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - RESINAS EPÓXI.....	5
2.1 - HISTÓRICO.....	5
2.2 - GENERALIDADES.....	6
2.3 - PROCESSO DE CURA DE RESINAS EPÓXI.....	9
2.4 - CURA DE RESINAS EPÓXI COM AMINAS PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS.....	12
2.4.1 - REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA EPÓXI DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL A COM 4,4'-DIAMINODIFENILMETANO.....	15
3 - TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA.....	18
3.1 - TEORIAS SOBRE A TRANSIÇÃO VÍTREA.....	19
3.1.1 - TEORIA DO VOLUME LIVRE.....	20
3.1.2 - TEORIA TERMODINÂMICA.....	22
3.1.3 - TEORIA CINÉTICA.....	24
3.2 - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA.....	26
4 - COPÓSITOS.....	33
4.1 - CLASSIFICAÇÃO DAS CARGAS.....	35
4.2 - PROPRIEDADES DAS CARGAS.....	36
4.3 - CARGAS PARTICULADAS VERSUS CARGAS FIBROSAS.....	38
4.3.1 - FIBRA DE VIDRO.....	39
4.3.2 - QUARTZO EM PÓ.....	40
4.4 - COMPORTAMENTO DA T_g EM SISTEMAS POLIMÉRICOS COM CARGAS.....	42

4.5 - COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA EM SISTEMAS POLIMÉRICOS COM CARGAS.....	45
5 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
5.1 - REAGENTES.....	47
5.1.1 - RESINA EPÓXI DO TIPO ARALDITE F (DGEBA).....	47
5.1.2 - ENDURECEDOR HT-972 (DDM).....	49
5.2 - CARGAS INORGÂNICAS.....	51
5.2.1 - QUARTZO EM PÓ.....	51
5.2.2 - FIBRA DE VIDRO.....	52
5.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	53
5.3.1 - CURA DO SISTEMA EPÓXI (DGEBA+DDM).....	53
5.3.2 - INCORPORAÇÃO DE QUARTZO EM PÓ E FIBRA DE VIDRO AO SISTEMA EPÓXI (DGEBA+DDM).....	55
5.4 - MÉTODOS ANALÍTICOS.....	56
5.4.1 - DENSIMETRIA.....	56
5.4.1.1 - DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	57
5.4.2 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA(DSC).....	59
5.4.2.1 - EQUIPAMENTO UTILIZADO.....	61
5.4.3 - ANÁLISE TERMOMECÂNICA(TMA).....	63
5.4.3.1 - EQUIPAMENTO UTILIZADO.....	64
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
6.1 - AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA (DGEBA+DDM) ATRAVÉS DA SUPERPOSIÇÃO TTT.....	68
6.1.1 - ESTUDO DA T _g E DO CALOR DE RESIDUAL.....	69
6.1.2 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA T _g COM RELAÇÃO AO TEMPO E A TEMPERATURA DE CURA.....	79

6.1.3 - DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	87
6.2 - AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS PELOS MÉTODOS DE BARRETT E FREEMAN-CARROL.....	90
6.2.1 - MÉTODO DE BARRETT.....	90
6.2.2 - MÉTODO DE FREEMAN-CARROL.....	91
6.3 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS CINÉTICOS.....	101
6.4 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO SISTEMA (DGEBA+DDM).....	105
6.5 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA T_g , ρ E α' DOS COMPÓSITOS DE (DGEBA+DDM) COM FIBRA DE VIDRO E COM QUARTZO EM PÓ, COM VARIAÇÃO DE COMPOSIÇÃO.....	111
6.5.1 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA T_g DE COMPÓSITOS DE (DGEBA+DDM) COM FIBRA DE VIDRO E COM QUARTZO EM PÓ PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DE CURA E COM VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO.....	113
6.5.2 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DE COMPÓSITOS DE (DGEBA+DDM) COM FIBRA DE VIDRO E COM QUARTZO EM PÓ CURADOS À TEMPERATURA DE 135°C ($T_c=135^\circ\text{C}$), COM VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO.....	119
6.5.3 - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR DE COMPÓSITOS DE (DGEBA+DDM) COM FI- BRA DE VIDRO E COM QUARTZO EM PÓ À $T_c=135^\circ\text{C}$, COM VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO.....	123
7 - CONCLUSÕES.....	137
8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	141
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142
10 - APÊNDICES.....	150

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.1	CLASSIFICAÇÃO DAS CARGAS.....	35
TABELA 4.2	PROPRIEDADES DAS FIBRAS DE VIDRO.....	41
TABELA 4.3	PROPRIEDADES DO QUARTZO.....	41
TABELA 5.1	CARACTERÍSTICAS DO DGEBA.....	49
TABELA 5.2	CARACTERÍSTICAS DA DDM.....	50
TABELA 5.3	CARACTERÍSTICAS COMERCIAIS DO QUARTZO EM PÓ.....	51
TABELA 5.4	CARACTERÍSTICAS COMERCIAIS DA FIBRA DE VIDRO.....	52
TABELA 6.1	RESULTADOS OBTIDOS VIA DSC PARA A REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA (DGEBA+DDM) PARA VÁRIAS TEM- PERATURAS E TEMPOS DE CURA.....	76
TABELA 6.2	FATORES DE DESLOCAMENTO A(T) PARA CURVA MESTRA....	86
TABELA 6.3	DADOS CALCULADOS PELO MÉTODO DE BARRETT PA- RA O SISTEMA (DGEBA+DDM).....	94

TABELA 6.4	DADOS CALCULADOS PELO MÉTODO DE FREEMAN-CARROL (EQUAÇÃO 6.14).....	95
TABELA 6.5	DADOS CALCULADOS PELO MÉTODO DE FREEMAN-CARROL (EQUAÇÃO 6.15).....	96
TABELA 6.6	COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE E E n PARA OS MÉTODOS DE BARRETT, FREEMAN-CARROL (EQUAÇÃO 6.14 E EQUAÇÃO 6.15) E WISANRAKKIT-GILLHAM (SUPERPOSIÇÃO TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO (TTT)).....	104
TABELA 6.7	DENSIDADES MÉDIAS PARA O SISTEMA (DGEBA+DDM) PARA VÁRIAS TEMPERATURAS E TEMPOS DE CURA.....	107
TABELA 6.8	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA PARA O SISTEMA (DGEBA+DDM), COM FIBRA DE VIDRO E QUARTZO EM PÓ ($T_{cs} = 95, 115, 135$ E 155°C) E $t_c = 4\text{h}$	116
TABELA 6.9	DENSIDADES MÉDIAS DO SISTEMA (DGEBA+DDM) COM FIBRA DE VIDRO E QUARTZO EM PÓ À $T_c = 135^{\circ}\text{C}$ E $t_c = 4\text{h}$	121
TABELA 6.10	COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR PARA O SISTEMA (DGEBA+DDM) COM FIBRA DE VIDRO E QUARTZO EM PÓ À $T_c = 135^{\circ}\text{C}$ E $t_c = 4\text{h}$	126

TABELA 6.11 COMPARAÇÃO ENTRE OS α' EXPERIMENTAL E PELA
PELA REGRA DA MISTURA (SEG. VARREDURA).....131

TABELA 6.12 COMPARAÇÃO ENTRE OS α' EXPERIMENTAL, PELA
REGRA DA MISTURA E SCHNEIDER (SEG. VARREDURA).....135

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1	ESTRUTURA DO GRUPAMENTO EPÓXI.....	7
FIGURA 2.2	ESTRUTURAS DA EPICLORIDRINA E DO BISFENOL A.....	8
FIGURA 2.3	ESTRUTURA DO DGEBA COM MENOR MASSA MOLECULAR.....	8
FIGURA 2.4	ESTRUTURA DO DGEBA COM MAIOR MASSA MOLECULAR.....	9
FIGURA 2.5	REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE UMA AMINA PRIMÁ- RIA COM UM GRUPO EPÓXI.....	12
FIGURA 2.6	REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE UMA AMINA SECUN- DÁRIA COM UM GRUPO EPÓXI.....	13
FIGURA 2.7	MECANISMO DE SCHECHTER E WYNSTRA.....	14
FIGURA 2.8	ESTRUTURA DA DDM.....	15
FIGURA 2.9	FORMAÇÃO DE REDE TRIDIMENSIONAL RESINA/ENDU- RECEDOR.....	16
FIGURA 2.10	RETICULAÇÃO DO SISTEMA (DGEBA+DDM).....	17
FIGURA 3.1	DETERMINAÇÃO DA T _g SEGUNDO CHENG.....	26

FIGURA 3.2	REPRESENTAÇÃO DAS MUDANÇAS QUE OCORREM DURANTE O AQUECIMENTO E O RESFRIAMENTO NA REGIÃO DA TRANSIÇÃO VÍTREA.....	28
FIGURA 3.3	REPRESENTAÇÃO DE PARTES DE UM TERMOGRAMA DE DSC PARA UM SISTEMA EPÓXI SEGUNDO PANG E GILLHAM.....	30
FIGURA 5.1	ESQUEMA DO SISTEMA PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	59
FIGURA 5.2	CURVA TÍPICA DE DSC COM OS POSSÍVEIS EVENTOS TÉRMICOS.....	60
FIGURA 5.3	CURVA DE DSC PARA O SISTEMA (DGEBA+DDM) À $T_c = 135^{\circ}\text{C}$, $t_c = 4\text{h}$ E $\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	62
FIGURA 5.4	REPRESENTAÇÃO DE UM ANALISADOR TERMOMECÂNICO.....	65
FIGURA 5.5	CURVA DE TMA PARA O SISTEMA (DGEBA+DDM) À $T_c = 135^{\circ}\text{C}$, $t_c = 4\text{h}$ E $\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	66
FIGURA 6.1A	REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA (DGEBA+DDM) À $T_c = 95^{\circ}\text{C}$ E $\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, VIA DSC, PARA DIFERENTES TEMPOS DE CURA.....	71

FIGURA 6.1B	REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA (DGEBA+DDM) À $T_c=115^{\circ}\text{C}$ E $\phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, VIA DSC, PARA DIFERENTES TEMPOS DE CURA.....	72
FIGURA 6.1C	REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA (DGEBA+DDM) À $T_c=135^{\circ}\text{C}$ E $\phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, VIA DSC, PARA DIFERENTES TEMPOS DE CURA.....	73
FIGURA 6.1D	REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA (DGEBA+DDM) À $T_c=155^{\circ}\text{C}$ E $\phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, VIA DSC, PARA DIFERENTES TEMPOS DE CURA.....	74
FIGURA 6.2	COMPORTAMENTO DO GRAU DE CONVERSÃO DOS MATERIAIS PARCIALMENTE CURADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE CURA, VERSUS A T_g	78
FIGURA 6.3	COMPORTAMENTO DA CONVERSÃO (α) COM A TEMPERATURA, PARA DIFERENTES TEMPOS DE CURA.....	80
FIGURA 6.4	RELAÇÃO ENTRE A T_g COM O TEMPO DE CURA, PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DE CURA.....	81
FIGURA 6.5	COMPORTAMENTO DA $T_{g\infty}$ ($t_c=4\text{hs}$) COM AS TEMPERATURAS DE CURA.....	81
FIGURA 6.6	AValiação DA T_g COM O $\text{LN}(\text{TEMPO})$	84

FIGURA 6.7	SUPERPOSIÇÃO DAS CURVAS A DIFERENTES TEMPERATURAS DE CURA.....	85
FIGURA 6.8	GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA OS $A(T)$ VERSUS $1/T$	89
FIGURA 6.9	GRÁFICO DE ARRHENIUS (\ln VERSUS $1/T$), PELO MÉTODO DE BARRETT, PARA O SISTEMA (DGEBA+DDM), COM $\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	98
FIGURA 6.10	GRÁFICO PRODUZIDO PARA A EQUAÇÃO (6.14), PELO MÉTODO DE FREEMAN-CARROL, PARA O SISTEMA (DGEBA+DDM).....	99
FIGURA 6.11	GRÁFICO PRODUZIDO PARA A EQUAÇÃO (6.15), PELO MÉTODO DE FREEMAN-CARROL, PARA O SISTEMA (DGEBA+DDM).....	100
FIGURA 6.12	COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO SISTEMA (DGEBA+DDM) COM O TEMPO DE CURA PARA $T_c = 95^{\circ}\text{C}$	108
FIGURA 6.13	COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO SISTEMA (DGEBA+DDM) COM O TEMPO DE CURA PARA $T_c = 115^{\circ}\text{C}$	109
FIGURA 6.14	COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO SISTEMA (DGEBA+DDM) COM O TEMPO DE CURA PARA $T_c = 135^{\circ}\text{C}$	110

FIGURA 6.15	COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO SISTEMA (DGEBA+ DDM) COM O TEMPO DE CURA PARA $T_c = 155^{\circ}\text{C}$	111
FIGURA 6.16	COMPORTAMENTO DA T_g COM O AUMENTO DA % EM MASSA DA FIBRA DE VIDRO PARA DIFERENTES T_c s.....	117
FIGURA 6.17	COMPORTAMENTO DA T_g COM O AUMENTO DA % EM MASSA DO QUARTZO EM PÓ PARA DIFERENTES T_c s.....	118
FIGURA 6.18	COMPARAÇÃO ENTRE AS T_g s DA FIBRA DE VIDRO E O QUARTZO EM PÓ, COM O AUMENTO DA % DESTAS CARGAS, PARA A $T_c = 135^{\circ}\text{C}$	119
FIGURA 6.19	COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO SISTEMA (DGEBA+ DDM) COM RELAÇÃO AO AUMENTO DA % EM MASSA DE FIBRA DE VIDRO.....	122
FIGURA 6.20	COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DO SISTEMA (DGEBA+ DDM) COM RELAÇÃO AO AUMENTO DA % EM MASSA DE QUARTZO EM PÓ.....	123
FIGURA 6.21	COMPORTAMENTO DE α' DO SISTEMA (DGEBA+DDM) COM O AUMENTO DA % EM MASSA DE FIBRA DE VIDRO, ANTES DA T_g	127

FIGURA 6.22	COMPORTEAMENTO DE α' DO SISTEMA (DGEBA+DDM) COM O AUMENTO DA % EM MASSA DE FIBRA DE VI- DRO, APÓS A Tg.....	128
FIGURA 6.23	COMPORTEAMENTO DE α' DO SISTEMA (DGEBA+DDM) COM O AUMENTO DA % EM MASSA DE QUARTZO EM PÓ, ANTES DA Tg.....	129
FIGURA 6.24	COMPORTEAMENTO DE α' DO SISTEMA (DGEBA+DDM) COM O AUMENTO DA % EM MASSA DE QUARTZO EM PÓ, APÓS A Tg.....	130
FIGURA 6.25	COMPORTEAMENTO DOS α' EXPERIMENTAL E PELA RE- GRA DA MISTURA PARA O QUARTZO EM PÓ ANTES DA Tg.....	132
FIGURA 6.26	COMPORTEAMENTO DOS α' EXPERIMENTAL E PELA RE- GRA DA MISTURA PARA O QUARTZO EM PÓ APÓS A Tg.....	132
FIGURA 6.27	COMPORTEAMENTO DOS α' EXPERIMENTAL, PELA RE- GRA DA MISTURA E SCHNEIDER, PARA A FIBRA DE VIDRO ANTES DA Tg.....	133
FIGURA 6.28	COMPORTEAMENTO DOS α' EXPERIMENTAL, PELA RE- GRA DA MISTURA E SCHNEIDER, PARA A FIBRA DE VIDRO APÓS A Tg.....	133

FIGURA 10.1 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO DGEBA.....151

FIGURA 10.2 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO DDM.....152

FIGURA 10.3 CURVA DE DSC PARA O DDM.....153

RESUMO

O presente trabalho avaliou o processo de cura do sistema epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) com 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM), através de métodos dinâmicos (Barrett e Freeman-Carrol) e o método isotérmico da superposição tempo-temperatura-transformação (Wisanrakkit-Gillham), com a evolução da T_g e do grau de conversão (α). Este estudo proporcionou a verificação de duas regiões amplas de conversão: uma inicial ($0,047 \leq \alpha \leq 0,351$) e uma final ($0,590 \leq \alpha \leq 0,990$) de vitrificação. A região intermediária de $0,351 \leq \alpha \leq 0,590$ foi atribuída à região de gelificação.

Os métodos dinâmicos demonstraram pouca sensibilidade em processos de vitrificação, enquanto que o método isotérmico da superposição tempo-temperatura-transformação (Wisanrakkit-Gillham) se apresentou altamente sensível e adequado a este estudo. A técnica experimental utilizada foi Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

A caracterização dos compósitos de (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e Quartzo em pó foi realizada através do estudo de propriedades como a temperatura de transição vítrea (T_g), coeficiente de expansão térmica linear (α') e densidade, em relação à concentração destas cargas. As técnicas experimentais empregadas, para a caracterização dos compósitos foram DSC, análise termomecânica (TMA) e densimetria.

Os compósitos de (DGEBA+DDM) com Quartzo em pó apresentaram um aumento da densidade e da Tg com o aumento da concentração desta carga e o comportamento de α' apresentou o decréscimo esperado. Os compósitos de (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro apresentaram um decréscimo da densidade e da Tg, em relação aos compósitos com Quartzo em pó, assim como o comportamento do α' apresentou um acréscimo para valores de baixas concentrações desta carga seguido de um decréscimo para concentrações maiores.

O comportamento "não usual" dos compósitos com Fibra de vidro, em relação aos compósitos com Quartzo em pó, foi atribuído às dificuldades de interação carga-matriz e orientação da Fibra de vidro na matriz.

ABSTRACT

In the present work, the curing process of the epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) has been studied using dynamic methods (Barrett and Freeman-Carrol) and the isothermal time-temperature-transformation (TTT) superposition method. The glass transition temperature (T_g) and conversion (α) were used as parameters in order to monitor the curing process. An initial range of cure ($0,047 \leq \alpha \leq 0,351$) and a final vitrification range ($0,590 \leq \alpha \leq 0,990$) have been observed. The range prior to the vitrification ($0,351 \leq \alpha \leq 0,590$) was related to gelation process. The time-temperature-transformation (TTT) superposition method was found to be more sensitive in the study of the vitrification process than the dynamic methods. The study of kinetic features was realized by Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique.

The effect of filler addition like glass fiber and quartz powder has been studied. The evaluation of thermomechanical properties like glass transition temperature (T_g), density (ρ) and coefficient of linear thermal expansion (α') were made by DSC, densimetry and Thermomechanical Analysis (TMA) techniques. The behaviour of composites resulting from the addition of quartz powder was that described in the literature.

On the other hand, an unusual behaviour of the composites resulting from the addition of glass fiber has been observed. It is supposed that this behaviour is related to glass

fiber-matrix interactions as well as to the glass fiber orientation in the matrix.

1 INTRODUÇÃO

O estudo da dinâmica do processo de cura de resinas epóxi, comerciais ou não, utilizadas na indústria elétrica e eletrônica como isolantes e adesivos com ou sem cargas, vem sendo amplamente investigado e implementado quanto aos processos de cura, eventos térmicos durante o processo, propriedades elétricas e propriedades termomecânicas dos produtos curados.

As resinas epóxi curadas apresentam um comportamento muito próximo dos materiais dielétricos. Elas viabilizam a utilização destas matrizes poliméricas na indústria elétrica, como por exemplo, no encapsulamento de bobinas de transformadores.

A necessidade de investigações mais criteriosas quanto ao processo de cura e as propriedades dos produtos termofixos, deve-se ao fato de que para cada aplicação desejada, várias especificações são requeridas.

O processo de cura de um determinado sistema epóxi envolve, basicamente, a reação de abertura do anel epóxi pela ação de agentes reticulantes, como as aminas primárias, com crescimento da cadeia. Segue-se a ramificação das cadeias, e ocorre o processo de reticulação (cura) entre as várias cadeias ramificadas.

Estas reações químicas são acompanhadas por transformações de estado onde parte-se de um líquido de baixo peso molecular para um estado de gel e finalmente para um estado sólido vítreo com alto peso molecular.

A avaliação de um processo de cura isotérmica de um sistema (epóxi/amina primária), através da determinação de

parâmetros cinéticos, pode ser monitorada através do acompanhamento da Tg (temperatura de transição vítrea) para várias temperaturas e tempos de cura. A Tg pode ser diretamente relacionada com o grau de conversão.

Outra avaliação do processo de cura de um sistema (epóxi/amina primária), envolve a utilização de métodos cinéticos não isotérmicos. Utilizam calores de reação (parcial e total) e conversões parciais, para um determinado ΔT em toda a extensão da reação de reticulação.

A fim de verificar alguns parâmetros cinéticos, como a energia de ativação (E), ordem da reação (n) e o processo de cura propriamente dito, foram utilizadas técnicas experimentais de análise térmica como DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) e TMA (Análise Termomecânica), neste caso para estudar mudanças dimensionais dos produtos (compósitos). A Densimetria foi outra técnica suplementar utilizada.

No Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular foram realizados vários trabalhos de dissertação sobre o tema que abrange o estudo da dinâmica do processo de cura de sistemas (epóxi/aminas e/ou anidridos) através do uso das técnicas de análise térmica^{1,2,3} ou por simulação^{4,5}.

No presente trabalho procurou-se avaliar o processo de cura de um sistema epóxi comercial do tipo diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), com o agente reticulante diaminodifenilmetano (DDM), e a caracterização dos produtos termofixos com e sem cargas, denominados de compósitos.

Estes compósitos foram provenientes da reticulação do sistema (epóxi/amina primária) com a incorporação de cargas

inorgânicas comerciais dos tipos Fibra de vidro e Quartzó em pó, as quais apresentam características e propriedades distintas.

O comportamento da temperatura de transição vítrea (T_g), do coeficiente de expansão térmica linear (α') e da densidade foram estudados para estes compósitos.

Este sistema epóxi comercial ainda não havia sido objeto de estudo de dissertação por este laboratório, mas sim em forma de estudo preliminar⁶ como parte de um projeto, do tipo empresa-escola, firmado entre a UFRGS-IQ e a TRAFÓ EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS S/A. A partir deste estudo foi formulada a hipótese de que "a T_g , do sistema produzido, estaria relacionada com o grau de conversão química".

Baseados nesta hipótese e nas recentes publicações de Wisanrakkit-Gillham, este trabalho foi desenvolvido tendo como primeira etapa o estudo do sistema epóxi (DGEBA+DDM) puro através das seguintes avaliações:

- ** Avaliação da reação de cura do sistema (DGEBA+DDM) através da evolução da T_g pelo método da superposição tempo-temperatura-transformação (Wisanrakkit e Gillham) e determinação da energia de ativação (E), para diferentes temperaturas e tempos de cura.
- ** Avaliação de parâmetros cinéticos, como a ordem da reação (n) e a energia de ativação (E), através dos métodos cinéticos não isotérmicos, para uma única varredura, como Barrett e Freeman-Carrol.
- ** Estudo do comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM).

Com a primeira etapa realizada, sugeriu-se o estudo deste mesmo sistema epóxi (DGEBA+DDM) agora com a incorporação de cargas inorgânicas, uma vez que existe uma grande utilização, como no caso da indústria elétrica, dos compósitos provenientes desta incorporação.

A incorporação destas cargas às resinas epóxi é feita para otimizar determinadas propriedades da matriz polimérica, como por exemplo para aumentar a resistência ao impacto, bem como para reduzir custos. A redução de custos é justificada pelo alto preço das formulações de epóxi em comparação com as cargas inorgânicas, tais como as sílicas, que são abundantes na natureza.

Assim, a segunda etapa caracterizou-se pelo estudo do sistema epóxi (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e Quartzo em pó através das seguintes avaliações:

- ** Estudo do comportamento da T_g de compósitos de (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e com Quartzo em pó, para diferentes temperaturas de cura e com variação da composição.
- ** Estudo do comportamento da densidade de compósitos de (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e com Quartzo em pó curados à temperatura de 135°C ($T_c = 135^{\circ}\text{C}$), com variação da composição.
- ** Estudo do comportamento do coeficiente de expansão térmica linear (α') de compósitos de (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e com Quartzo em pó curados à $T_c = 135^{\circ}\text{C}$, com variação da composição.

2 RESINA EPÓXI

2.1 HISTÓRICO

Historicamente, as primeiras tentativas de síntese de resinas epóxi a partir da epicloridrina foram feitas nos Estados Unidos em 1927. Porém, a descoberta da síntese das resinas epóxi é atribuída aos pesquisadores Pierre Castan, da Suíça, e Sylvan Greenlee dos Estados Unidos.

No ano de 1936, Castan produziu uma resina âmbar, de baixo ponto de fusão, que reagindo com anidrido ftálico produziu uma resina termofixa. Em 1939, Greenlee formulou a síntese de resinas de alto peso molecular para revestimentos a partir da epicloridrina e do bisfenol-A.

Esta resina desenvolvida em 1939, foi esterificada com ácidos graxos insaturados, produzindo um revestimento de secagem ao ar, a qual foi patenteada em 1943. A partir deste momento, Greenlee desenvolveu novos produtos, somando cerca de quarenta patentes atribuídas a *Devoo-Reynolds*, as quais propiciaram acordos entre as empresas *American Marietta, Dow, Reich-hold, Shell, Union Carbide e Ciba-Geigy*.

A *Shell*, até então a única fornecedora de epicloridrina, também produziu um grande número de patentes relacionadas com a cura de resinas epóxi e o uso de epóxidos como estabilizadores de PVC. No início dos anos 60 começaram a aparecer no mercado as resinas "novolac".

Em 1956 a *Union Carbide*, a partir de pesquisas em epoxidação de perácidos, iniciou a fabricação e comercialização

resinas epóxi ciclo-alifáticas nos Estados Unidos, tendo sido precedida pela *Ciba-Geigy* em 1955 na Europa. Os epóxi acrilatos foram lançados pela *Shell* em 1965 e, mais tarde, pela *Dow*.

As resinas de cura rápida (resina epóxi convencional metilada) foram produzidas, em 1970, pela *Apogee Chemicals* em acordo com a *Shell*. Neste mesmo ano, a *Dainippon Ink and Chemical* do Japão introduziu, comercialmente, as resinas epóxi baseadas em metilepicloridrina. Ainda em 1970, pesquisadores do Laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos produziram resina epóxi com alto teor de flúor, a qual possui propriedades bem semelhantes ao politetrafluoretileno (PTFE).

2.2 GENERALIDADES

As resinas epóxi compreendem uma família de materiais de alto peso molecular que podem ser polimerizados através de reagentes (agentes de cura) a fim de que se produza polímeros termofixos. Apresentam alta resistência ao ataque de substâncias químicas e solventes, baixa contração durante o processo de cura e boas propriedades elétricas e adesivas.

As resinas epóxi são caracterizadas por apresentarem, em sua estrutura molecular, um ou mais grupamentos epóxi (oxirano). A Figura 2.1 apresenta a estrutura relativa ao grupamento epóxi.

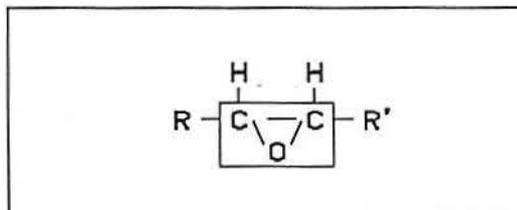


Figura 2.1 Estrutura do grupamento epóxi.

Existem três grandes grupos de resinas epóxi, segundo Bauer^B, que podem ser classificadas como:

resinas epóxi cicloalifáticas, onde R e R' são parte de um anel de seis membros.

óleos epoxidados, onde R e R' são fragmentos de um ácido graxo insaturado tal como o óleo de soja.

resinas glicidil, onde R é um hidrogênio e R' pode ser um polihidroxifenol ou um ácido polibásico.

As resinas epóxi sofrem reações através da abertura do anel pela ação de uma variedade de reagentes, podendo alterar a funcionalidade do anel epóxi de acordo com o reagente utilizado. No caso de reações com compostos que possuam hidrogênio ativo, o grupamento epóxi possui monofuncionalidade^o.

As resinas epóxi mais amplamente utilizadas são aquelas produzidas através da reação de epícloridrina com o bisfenol A.^{B, o}

A Figura 2.2 apresenta as estruturas relativas à epícloridrina e ao bisfenol A.

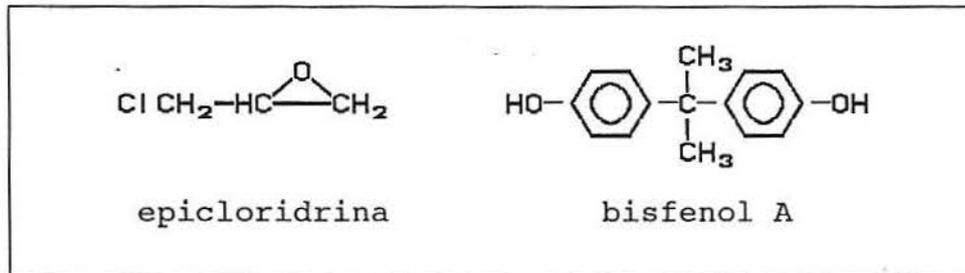


Figura 2.2 Estruturas da epicloridrina e do bisfenol A.

Esta reação, do bisfenol A com a epicloridrina, produz o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), que é o composto de menor massa molecular de uma série de resinas. A Figura 2.3 apresenta a estrutura para o DGEBA citado.

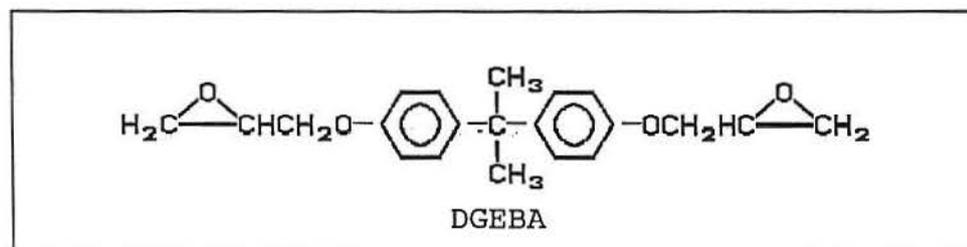


Figura 2.3 Estrutura do DGEBA com menor massa molecular.

As resinas epóxi de massa molecular mais alta são produzidas através de ajustes da razão entre o bisfenol A e a epicloridrina ou pela reação do DGEBA com o bisfenol A. A estrutura obtida pode ser representada pela Figura 2.4.

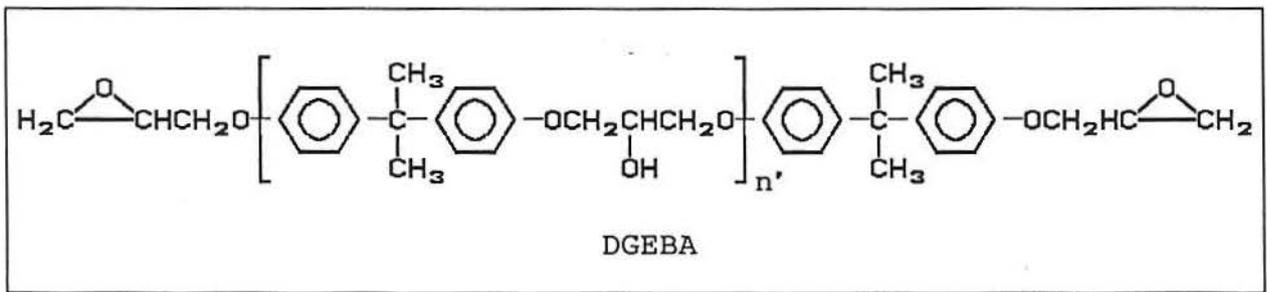


Figura 2.4 Estrutura do DGEBA com maior massa molecular.

O valor de n' varia de zero, para fluidos, até 25 para sólidos com dureza elevada. As resinas epóxi comerciais, geralmente apresentam dois grupamentos epóxi por molécula. Compostos com apenas um grupamento epóxi por molécula são empregados como diluentes a fim de alcançar um balanceamento desejado das propriedades.

As resinas epóxi e os agentes de cura, normalmente, contém mais que um sítio reacional por molécula, tanto que durante o processo de cura, ocorre a formação de uma rede tridimensional.

2.3 PROCESSO DE CURA DE RESINAS EPÓXI

A cura de resinas epóxi envolve, geralmente, um processo de transformação (reticulação) de líquidos de baixo peso molecular em resinas tridimensionais, insolúveis e infusíveis, constituídas de polímeros sólidos e amorfos (vítreos ou elastoméricos).

O processo de cura (ou reticulação) de uma resina epóxi

ocorre com o fornecimento de calor e/ou através da adição de um agente de cura. Os agentes de cura mais utilizados são os RXHs (poliaminas, poliácidos, polimercaptanas, polifenóis etc.) por apresentarem átomos de hidrogênio ativo. O agente de cura pode ser tanto um agente catalítico como um agente co-reativo.⁹

Por agente catalítico entende-se aquele que atua como um iniciador de uma homopolimerização (ácidos ou bases de Lewis). Agente co-reativo denomina-se aquela substância que atua na forma de co-mônômero de uma polimerização, como é o caso das aminas primárias, secundárias e anidridos.

O processo físico de cura de um polímero termofixo envolve duas etapas. A primeira etapa ocorre com a formação de um gel elástico (*gelificação*), também denominada de rede molecular infinita reticulada, onde coexistem moléculas livres com moléculas interligadas da mesma espécie. A segunda etapa é caracterizada pela transformação de estado de gel para um estado vítreo e inelástico (*vitriificação*) onde, provavelmente, todas as moléculas livres são combinadas e formam uma rede densa com distâncias de reticulação bastante reduzidas.^{10,11}

Tanto a *gelificação* quanto a *vitriificação* são considerados fenômenos macroscópicos e alteram fortemente o comportamento viscoelástico do material.

A *gelificação* está associada com um aumento drástico na viscosidade. A este aumento corresponde um aumento no peso molecular, e ao início da formação de moléculas ramificadas e infinitas. De fato, no ponto de gel o peso molecular médio ponderal e a viscosidade tornam-se infinitos.

O crescimento e a ramificação das cadeias poliméricas

ocorrem no estado líquido, onde o sistema reacional ainda é solúvel e difuso. Após o ponto de gel, ocorre a formação de reações intramoleculares das moléculas ramificadas, alcançando assim, um estado de sólido reticulado e insolúvel¹¹ (*vitriificação*).

De acordo com a teoria de Flory¹² com respeito à *gelificação*, um sistema reticulado gelifica molecularmente quando a fração de conversão, no processo de cura, alcança um valor teórico-crítico e constante dado pela expressão;

$$\alpha_{gel} = \frac{1}{[r' + r'(f' - 2)]^{1/2}}$$

onde f' é a funcionalidade dos grupos reticulantes do agente de cura (quatro, para uma diamina aromática primária), r' é a razão molar de grupos funcionais reativos (razão molar do grupo epóxi em relação a um hidrogênio amínico, onde para uma mistura estequiométrica de reagentes, $r' = 1$).

Para a cura estequiométrica de um diepóxi com uma diamina tetrafuncional ($f' = 4$, $r' = 1$) a fração de conversão teórica no ponto de gel é de 0,58. Este ponto crítico é utilizado para se dividir a faixa de conversão em duas regiões; uma constituída somente de sol, onde todas as moléculas são finitas ($0 \leq \alpha \leq 0,58$) e outra constituída de uma mistura ($0,58 \leq \alpha \leq 1,0$) de sol e gel¹³.

2.4 CURA DE RESINAS EPÓXI COM AMINAS PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS

A maioria das aminas (e poliaminas) primárias curam resinas epóxi. Quando se estabelece a reticulação entre as moléculas de resina, ocorre a formação de uma estrutura de rede, dificultando, dessa maneira, o estudo do mecanismo da reação de cura deste material altamente reticulado.

Através de estudos com resinas epóxi monofuncionais, as quais não produzem produtos reticulados, é possível avaliar-se o mecanismo da reação de cura.¹⁴ É perfeitamente sabido¹⁵ que a reação principal ocorre entre um hidrogênio amínico e um grupo epóxi como está representado pela Figura 2.5.

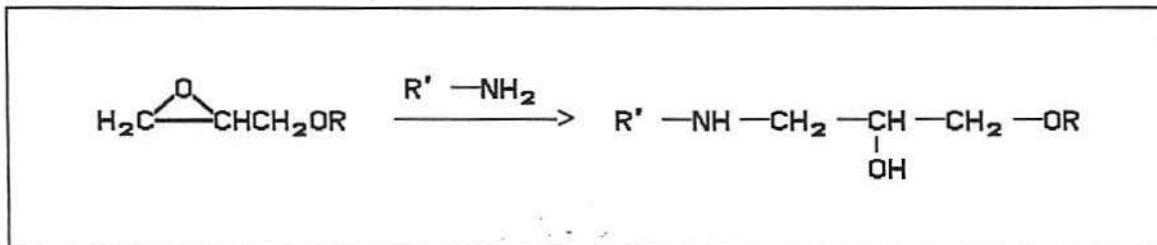


Figura 2.5 Representação da reação de uma amina primária com um grupo epóxi.

A seguir, o produto formado (amina secundária) reage com outro grupo epóxi com a mesma velocidade que o grupo amino primário¹⁴, a menos que um impedimento estérico ocorra. A Figura 2.6 apresenta esta segunda reação.

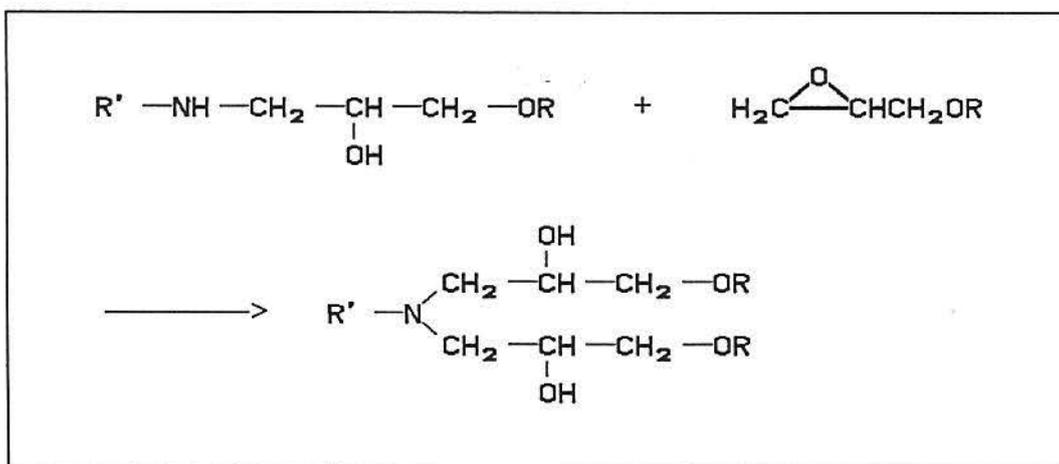


Figura 2.6 Representação da reação entre uma amina secundária com um grupo epóxi.

O produto formado desta reação é uma amina terciária. Deve-se atentar para o fato de que, caso esta amina não apresente impedimento estérico, pode ocorrer a ação catalítica desta amina terciária sobre um grupo epóxi e uma possível interação com o grupo hidroxila.¹⁴

A participação do grupo hidroxila na reação de cura tem sido amplamente estudada¹⁶ quanto ao seu efeito específico na aceleração da reação amina-epóxi.

Shechter e Wynstra¹⁶ sugerem um mecanismo termolecular de deslocamento concertado onde compostos portadores de grupamentos hidroxila, presentes no meio reacional, auxiliam na abertura do anel epóxi através de pontes de hidrogênio no estado de transição. Este mecanismo descrito por Schechter e Wynstra¹⁶ é amplamente aceito e utilizado. A Figura 2.7 representa o mecanismo descrito acima.

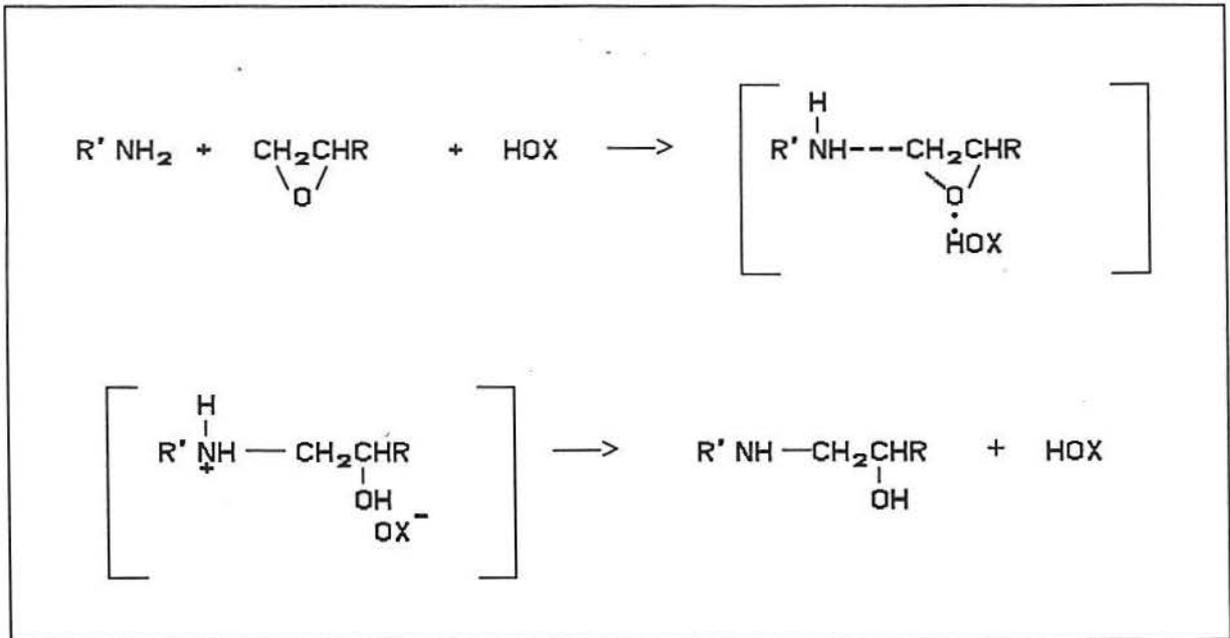


Figura 2.7 Mecanismo de Schechter e Wynstra¹⁶.

É importante ressaltar que na reação de adição de aminas a grupos epóxi, ao adicionar-se fenóis, álcool e água, pode ocorrer a aceleração da reação de cura.¹⁶

2.4.1 REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA EPÓXI DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL A COM 4,4' - DIAMINODIFENILMETANO

A reação de cura de epóxi com amina primária envolve duas reações fundamentais: a reação entre um hidrogênio amínico primário e o epóxi para formar uma amina secundária, e a reação entre um hidrogênio amínico secundário e o epóxi para formar uma amina terciária.

Smith¹⁷ propõe que ambas as reações (Figuras 2.5 e 2.6) sofram a ação catalítica pelos grupos hidroxila formados durante a reação de cura. As reações de cura das Figuras 2.5 e 2.6, podem ser catalisadas devido à presença dos grupos hidroxila formados durante a reação, ou presentes quando do início desta.

A reação de cura do diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) com a 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM), cujas estruturas estão apresentadas nas Figuras 2.4 e 2.8, respectivamente, envolve a reação de um composto epóxi bifuncional (dois grupos epóxi reativos), com uma diamina aromática tetrafuncional (quatro hidrogênios ativos).

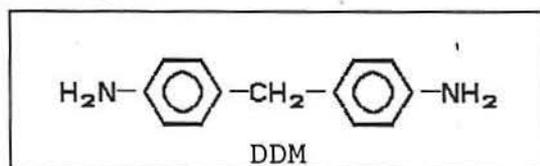


Figura 2.8 Estrutura da 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM).

Como o agente de cura é do tipo doador de prótons, este faz com que a resina atue com funcionalidade igual a dois. Como o agente de cura apresenta funcionalidade quatro, espera-se que o produto mais reticulado seja proveniente da reação de dois moles de resina para um mol de agente de cura, conforme apresenta o esquema proposto por Bauer^B e representado pela Figura 2.9.

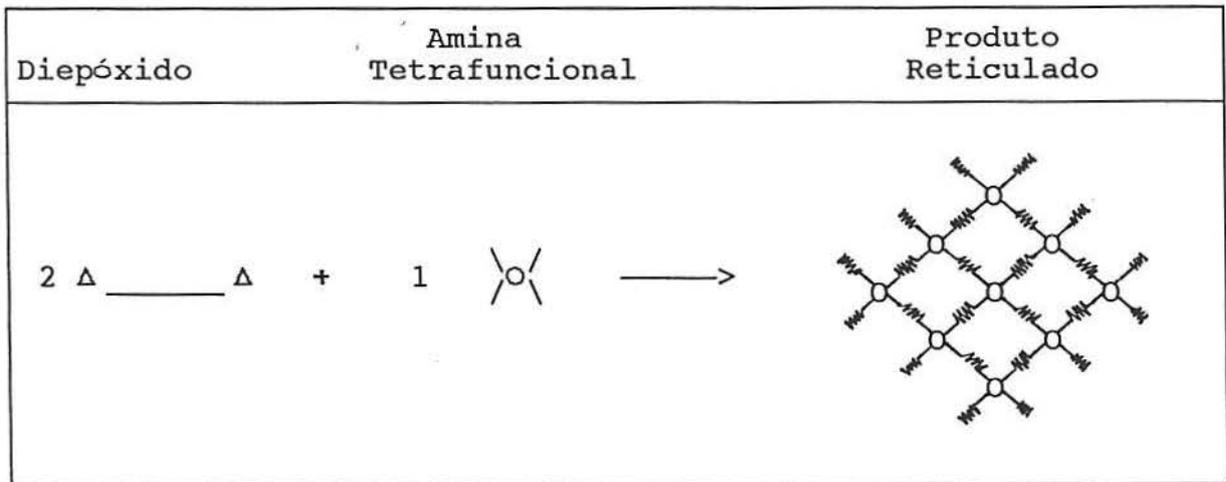


Figura 2.9 Formação de rede tridimensional resina-endurecedor.^B

A Figura 2.10 mostra uma representação da estrutura do sistema (DGEBA+DDM) reticulado e completamente reagido. Considerando-se as quantidades estequiométricas, as moléculas do DGEBA apresentam bifuncionalidade e as moléculas de DDM apresentam tetrafuncionalidade.

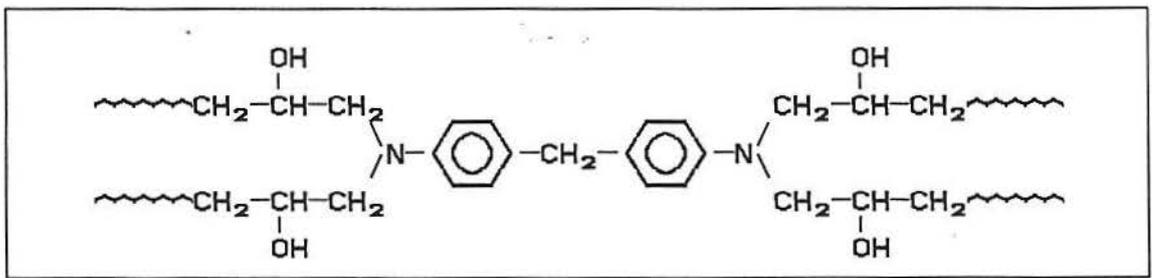


Figura 2.10 Reticulação do sistema (DGEBA+DDM).¹⁰

3 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A temperatura de transição vítrea (T_g) é um parâmetro que caracteriza um determinado material, indicando a temperatura abaixo da qual (região vítrea) um material apresenta propriedades típicas de um vidro e acima da qual (região elastomérica) o material apresenta-se mais maleável, dúctil.^{18,19}

Microscopicamente pode-se afirmar que na região da transição vítrea ocorre somente o congelamento dos movimentos moleculares de grande escala. Em temperaturas superiores à T_g , a mobilidade molecular é suficientemente grande para que o líquido seja difundido rapidamente até a estrutura líquida característica de temperaturas superiores à T_g .²⁰

A transição vítrea ocorre em uma "temperatura de transição característica", reconhecida por apresentar uma dependência maior da temperatura com o tempo de relaxação, para um dado movimento molecular. Como o congelamento do movimento molecular é dependente do tempo, a transição vítrea apresenta também natureza cinética.²¹

A princípio, pode-se denominar a transição vítrea como uma transição termodinâmica de segunda ordem, por apresentar um valor zero na primeira derivada da energia livre de Gibbs e diferente de zero na segunda derivada.

Várias teorias detalhadas, e por vezes conflitantes, são empregadas para descrever a transição vítrea, sendo que a simplificação mais comprometedoras em todas as teorias, consiste na desconsideração da natureza cooperativa da transição vítrea.

Atualmente muitos métodos e técnicas são utilizados para a determinação experimental da temperatura de transição vítrea, sendo a dilatométrica o método clássico por apresentar um princípio simples porém com limitações de ordem prática .

Através das técnicas como a calorimetria diferencial de varredura e a análise termomecânica, medem-se descontinuidades observadas na T_g , na capacidade calorífica e no coeficiente de expansão térmica, respectivamente.

Estas descontinuidades explicam a referência histórica de que a T_g seria uma transição de segunda ordem.

Através da discussão de cada método experimental que avalia as mudanças fundamentais da dinâmica molecular nas vizinhanças de T_g , é provável que se obtenham valores distintos para a T_g . A utilização de um único método poderá produzir resultados diferentes, uma vez que dependem da escala de tempo empregada.

3.1 TEORIAS SOBRE A TRANSIÇÃO VÍTREA

Como não existe uma única teoria suficientemente completa para elucidar o fenômeno da transição vítrea, utilizam-se teoria de volume livre, teorias termodinâmicas e as teorias cinéticas.

3.1.1 TEORIA DO VOLUME LIVRE

A teoria do volume livre está baseada, primeiramente, no conceito de volume livre (v_f), onde este é definido como sendo o espaço não ocupado (vazios) pelas moléculas de uma amostra. Este espaço é produzido pelo empacotamento irregular das cadeias, nas regiões amorfas de um polímero.²²

O volume livre pode ser representado pela seguinte expressão:

$$v_f = v - v_o$$

onde v é o volume macroscópico total e v_o é o volume efetivamente ocupado pelas moléculas.

O volume livre abaixo da T_g é mínimo e não aumenta com o aumento da temperatura, assumindo um valor praticamente constante até a T_g . Este valor tão baixo impossibilita rearranjos configuracionais das cadeias poliméricas.

Acima da T_g , o volume livre aumenta linearmente com o aumento da temperatura, facilitando amplamente a ocorrência de movimentos das cadeias poliméricas. A fração de volume livre dada por $f = v_f/v$ pode ser reescrita para uma temperatura $T > T_g$ e $T \leq T_g$ pelas expressões:

$$f = f_g + \alpha'_f (T - T_g) \quad T > T_g \quad (3.1)$$

$$f = f_g \quad T \leq T_g \quad (3.2)$$

onde f_g é a fração de volume livre na T_g e α'_f é o coeficiente de expansão térmica de fração de volume livre.

A teoria do volume livre considera que o volume livre

para a temperatura de transição vítrea é da ordem de 2.5% para a maioria dos materiais. Já α'_f varia de acordo com a natureza do polímero, porém considera-se ter um valor universal de cerca de $4.8 \times 10^{-4} \cdot K^{-1}$. Também é possível igualar-se α'_f a $\Delta\alpha' = \alpha'_r - \alpha'_g$ onde $\Delta\alpha'$ é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica volumétrico acima da Tg (α'_r) e abaixo da Tg (α'_g).

As aplicações da teoria do volume livre encontram-se no estudo da transição vítrea com relação ao efeito de plastificantes e com relação à variação do peso molecular. Estudos do comportamento da Tg, através da teoria do volume livre com relação à adição de cargas inorgânicas, também podem ser realizados ao se assumir que o volume livre é decrescido quando o polímero é adsorvido na superfície da carga. Neste caso, a Tg aumentaria com o aumento da concentração de cargas.

O efeito da pressão pode ser incluído na expressão (3.1), considerando-se que pela teoria do volume livre, quando ocorre compressão do volume, a temperatura de transição vítrea sofre um aumento. A expressão (3.1) pode ser modificada considerando-se que o polímero encontra-se na região de transição vítrea em um estado P₁ com Tg₁, e passa para um estado P₂ com Tg₂:

$$f_1 = f_2 + \alpha'_f (T - T_0) - \beta_f (P - P_0) \quad (3.3)$$

onde β_f é a compressibilidade isotérmica do volume livre independente da pressão na faixa considerada e P₀ e T₀ são a pressão e a temperatura de referência. Como na transição vítrea $f_1 = f_2$, tem-se para a expressão (3.3) que:

$$\alpha'_f (T - T_0) = \beta_f (P - P_0) \quad (3.4)$$

3.1.2 TEORIA TERMODINÂMICA

A teoria termodinâmica, quando aplicada ao estudo de T_g , trata as transições de equilíbrio de fase segundo a teoria termodinâmica clássica.

Os fenômenos de transição de fases como fusão e vaporização são caracterizados pela igualdade de potencial químico, o qual para uma substância pura, é simplesmente a energia livre molar de Gibbs, das duas fases consideradas à temperatura de transição, se a pressão e a temperatura são constantes:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{ou} \quad \bar{G}_1 = \bar{G}_2$$

onde $d\bar{G}_1 = d\bar{G}_2$ porém os volumes e as entropias das duas fases não são iguais ($V_1 \neq V_2$ e $S_1 \neq S_2$).

²³
Ehrenfest considera como sendo uma transição de primeira ordem, aquela onde existem descontinuidades nas primeiras derivadas parciais da energia livre de Gibbs no ponto da transição. Dessa forma,

$$dG = - SdT + VdP$$

e as derivadas parciais são dadas por:

$$S = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P \quad \text{e} \quad V = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T$$

Esta consideração é facilmente generalizada para transições de ordem superiores, onde uma transição de segunda ordem é descrita como aquela na qual a segunda derivada parcial da energia livre de Gibbs apresenta descontinuidades no ponto de transição. As segundas derivadas parciais da energia livre de

Gibbs são:

$$-\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right]_P = \left[\frac{\partial S}{\partial T}\right]_P = \frac{C_p}{T}$$

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right]_T = \left[\frac{\partial V}{\partial P}\right]_T = -\beta V$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial P}\right]_T\right]_P = \left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P = \alpha' V$$

Na temperatura de transição de segunda ordem, as seguintes descontinuidades são observadas:

$$\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1} \quad , \quad \Delta\beta = \beta_2 - \beta_1 \quad \text{e} \quad \Delta\alpha' = \alpha'_{2} - \alpha'_{1}$$

No caso da transição vítrea, tem-se que a T_g é freqüentemente referida como uma transição de segunda ordem onde estas descontinuidades são observadas. Porém, em termos experimentais, a análise termodinâmica não pode ser aplicada diretamente, pois implica na ocorrência de um processo em equilíbrio.

Para temperaturas bem acima da T_g , o equilíbrio térmico é mantido durante o processo de resfriamento, assim a temperatura é diminuída até um determinado ponto, onde a velocidade de contração do volume se torna comparável a velocidade de resfriamento. Abaixo desta temperatura (T_g) ocorre a relaxação do volume onde rearranjos configuracionais não são mais possíveis na escala de tempo do experimento, dessa forma as descontinuidades

ΔC_p , $\Delta\beta$ e $\Delta\alpha'$ são observadas.¹⁸

Contudo, a natureza cinética da transição vítrea não inviabiliza a existência de uma verdadeira temperatura de transição de segunda ordem.

Gibbs e DiMarzio²⁴ propõem uma teoria termodinâmica mais sofisticada. Nesta teoria a entropia configuracional de um polímero é função da temperatura e, no equilíbrio, alcançaria um valor de zero absoluto numa temperatura finita definida como T_2 . Esta entropia não sofreria mais nenhuma variação entre T_2 e a temperatura de zero absoluto.

A teoria sugere que o comportamento da transição vítrea experimental, observada sob condições cinéticas normais, se aproxima de T_2 . A T_2 , por esta teoria, pode ser considerada como uma temperatura de transição de segunda ordem e a T_g observada é a reflexão cinética do fundamento do fenômeno termodinâmico no qual ocorre a T_2 .

3.1.3 TEORIA CINÉTICA

Como muitas teorias cinéticas a respeito da transição vítrea têm sido propostas, Eisenberg et.al¹⁹ apresentam apenas uma breve aproximação conceitual baseada na velocidade de contração de volume nas vizinhanças da T_g .

Uma suposição simples, com respeito à velocidade de contração de volume, pode ser feita em um processo de primeira ordem através da equação (3.5),

$$dV/dT = - 1/\tau_v (V_t - V_\infty) \quad (3.5)$$

onde assume-se que a velocidade de contração do volume é proporcional ao volume no tempo t (V_t) diminuído do volume no tempo infinito (V_∞).

Dessa maneira, quanto maior for o excesso de volume livre existente em um polímero, mais rapidamente ele irá contrair.

A contração está indicada através do sinal negativo e a constante de velocidade por $1/\tau_v$, ambas na equação (3.5).

Contudo esta descrição não é a mais precisa. As cinéticas de primeira ordem não são obedecidas, pois τ_v é também dependente do tempo. Assim a melhor aproximação é dada pela equação (3.6),

$$dV/dT = - \frac{1}{b + at} (V_t - V_\infty) \quad (3.6)$$

a qual sugere que a velocidade de contração do volume é proporcional a $1/(b + at)$, que é a constante de velocidade dependente do tempo.

As constantes (a) e (b) podem ser determinadas experimentalmente através de medidas de velocidade de transição de volume nas vizinhanças da transição vítrea. Quando obtidas, determina-se o tempo de relaxação do volume (τ_v), que é definido como o tempo necessário para que $1/2,72$ do excesso do volume livre seja consumido.

3.2 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A determinação da temperatura de transição vítrea mais precisa é feita através de resfriamento de material fundido, em determinada velocidade, até encontrar-se a temperatura de meio-congelamento²¹. Esta temperatura pode ser determinada por mudanças na capacidade térmica, no coeficiente de expansão e no coeficiente de compressibilidade.

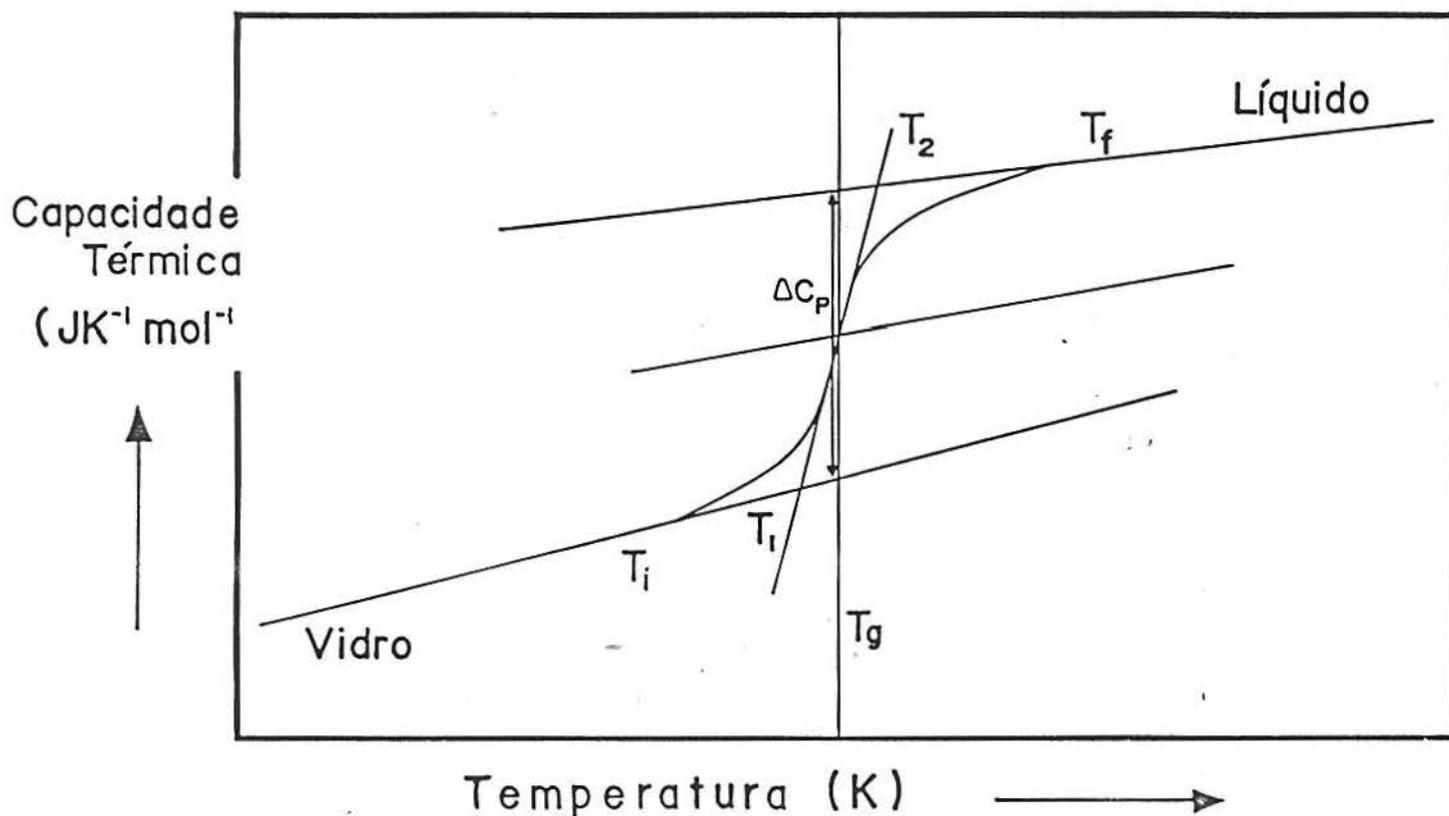


Figura 3.1 Determinação da T_g segundo Cheng²¹.

A Figura 3.1 mostra que esta temperatura é próxima ao ponto de inflexão da curva. Experimentos com velocidades de resfriamento mais rápidas ou mais lentas produzirão temperaturas de transição vítrea mais altas ou mais baixas, respectivamente.

A Figura 3.1 apresenta o comportamento das capacidades caloríficas (C_p) na região da transição vítrea. A primeira evidência perceptível, da transição vítrea, está assinalada pela temperatura T_i , ainda no estado vítreo, onde ocorre o primeiro aumento em C_p .

T_1 e T_2 são os valores extrapolados para o início e o final da transição vítrea, respectivamente. A diferença entre T_1 e T_2 está contida, em maior porção, na transição vítrea. A T_g é escolhida para ser aquela onde ocorre a meia-devitrificação, quando acompanhada por um aumento de C_p . A T_f é a temperatura final da transição vítrea e é alcançada quando C_p alcança a C_p do líquido.²¹

A caracterização térmica das regiões de transição vítrea de macromoléculas pode ser obtida a velocidades de aquecimento e resfriamento constantes. A Figura 3.2 mostra, esquematicamente, o comportamento do volume V , entalpia H e entropia S , bem como C_p , α' e β . Combinando-se velocidades iguais de resfriamento e aquecimento (caminho 1 e 2), leva-se a um comportamento da transição vítrea similar e permite obter medidas, semelhantes da T_g , tanto no aquecimento quanto no resfriamento.

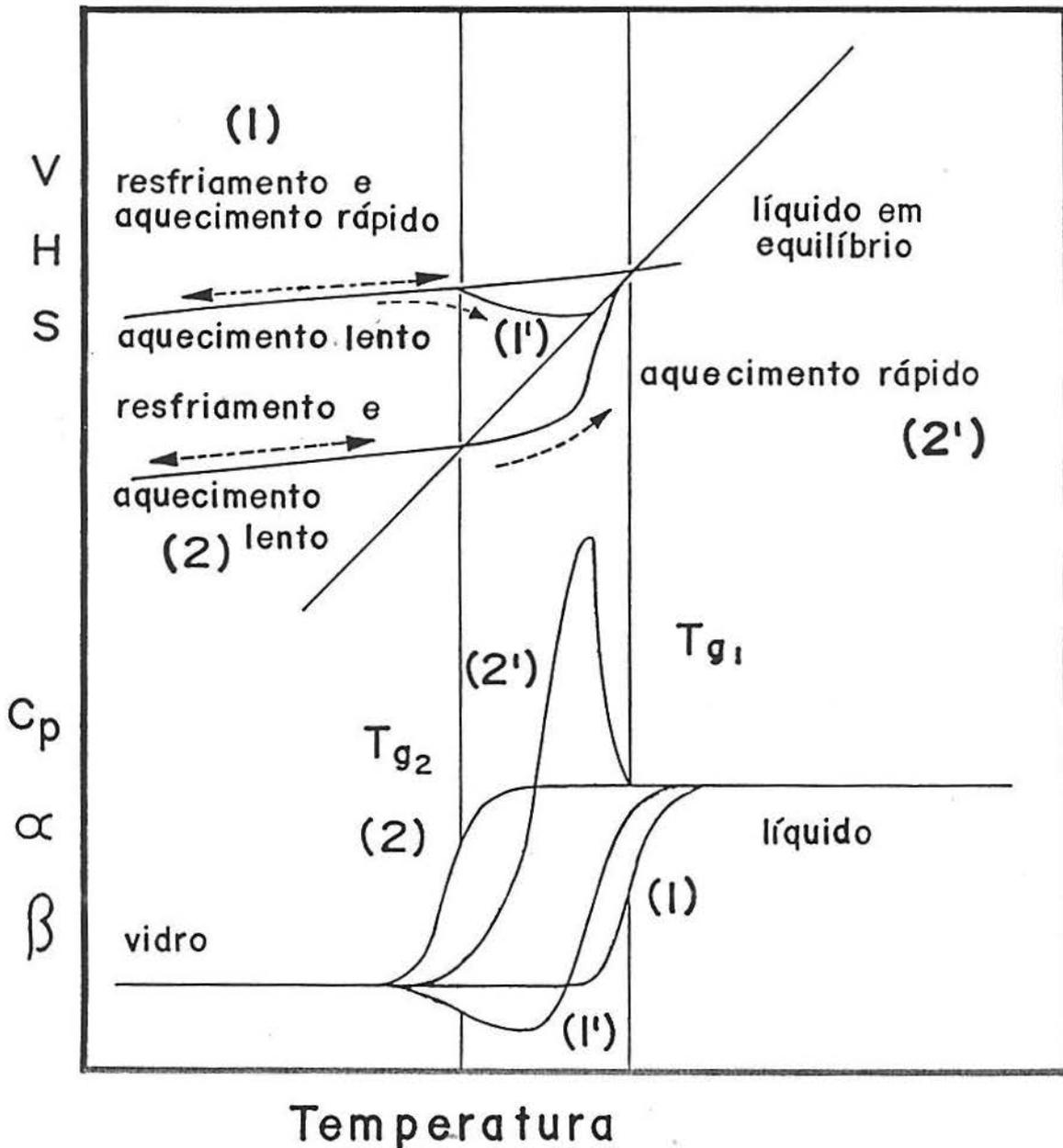


Figura 3.2 Representação esquemática das mudanças que ocorrem durante o aquecimento e o resfriamento na região da transição vítrea: na entalpia, entropia, volume e nas propriedades como capacidade térmica, coeficiente de expansão e compressibilidade, segundo Cheng ²¹.

Considera-se que as quantidades termodinâmicas variem quase que reversivelmente entre os valores característicos do sistema vidro e do sistema fundido; em uma determinada temperatura, para uma mesma escala de tempo, tanto no resfriamento quanto no aquecimento²¹ (Figura 3.2).

Combinando-se também um resfriamento rápido com um aquecimento lento, observa-se o sistema desviar-se da fusão de equilíbrio antes que a temperatura seja alcançada. O sistema congelou no resfriamento (caminho 1'), ocorrendo um mínimo exotérmico em C_p (ou α'), antes da mudança de C_p para o estado elastomérico.

Na combinação de um resfriamento lento com um aquecimento rápido (caminho 2'), o equilíbrio de fusão não pode ser alcançado na temperatura baixa onde o sistema congelou no resfriamento. Dessa forma, um vidro superaquecido pode ser observado através de um pico endotérmico com relação a C_p .

Segundo Oleinik,²⁵ sabe-se que a organização da estrutura dos polímeros vítreos depende da história térmica e mais ainda da velocidade de resfriamento. A estrutura de um polímero vítreo pode ser melhor ordenada pelo decréscimo do volume e da entalpia através de um resfriamento lento do polímero fundido ou por um prolongado *annealing* (envelhecimento físico) isotérmico próximo à T_g . Com o aumento do tempo de *annealing* o pico endotérmico de C_p aumenta, evidenciando um aumento do empacotamento da região vítrea.²⁵

Ao realizar-se um aquecimento de um polímero amorfo, o qual sofreu um envelhecimento (*aging*) na região de transição vítrea, observa-se que na sua temperatura de transição vítrea, o

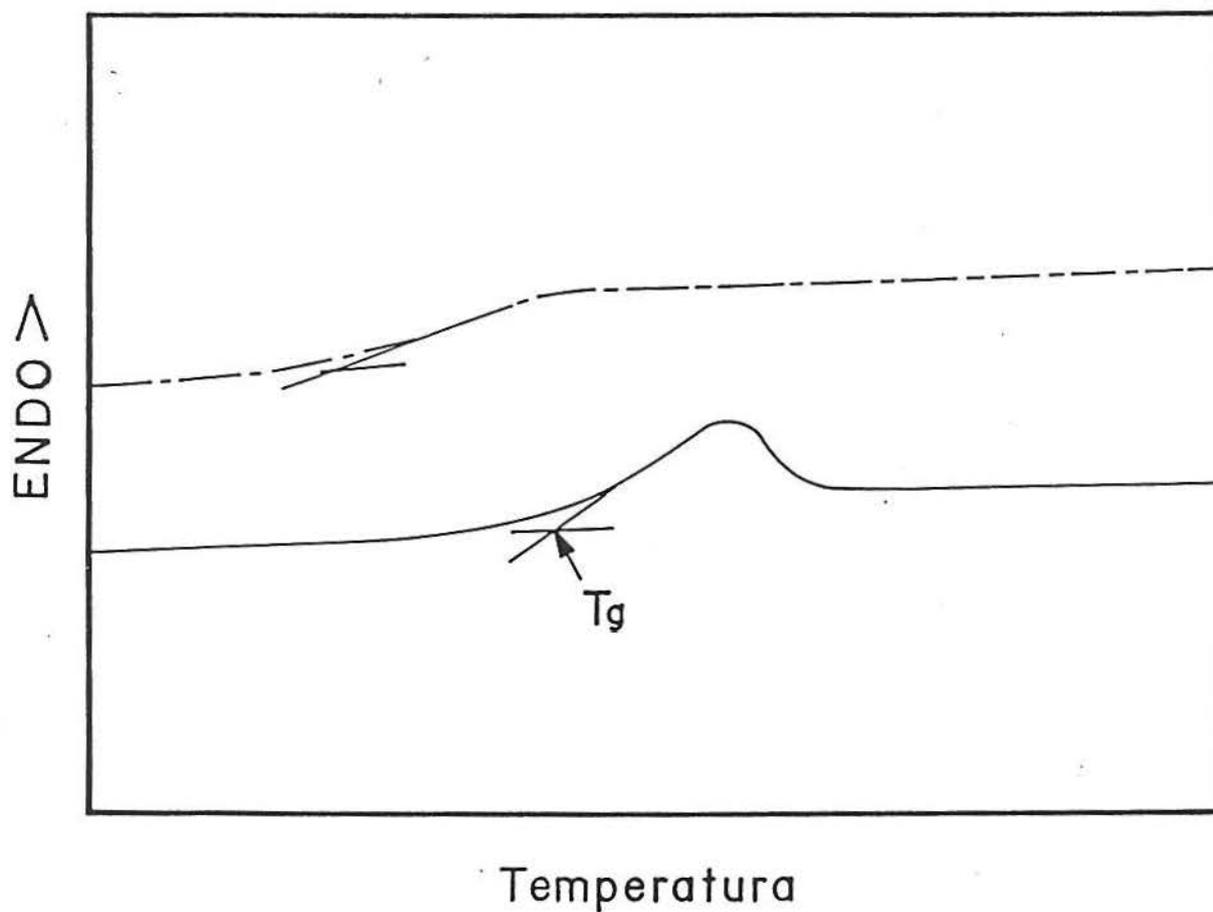


Figura 3.3 Representação de partes de uma curva de DSC para espécies resfriadas rapidamente (---) e resfriadas lentamente (—), durante a primeira varredura de aquecimento ($\phi = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), para assinalamento da Tg.

polímero recupera a entalpia extra fornecida no envelhecimento e esta é dita entalpia de relaxação.²⁶

Através de um termograma típico de DSC para um sistema epóxi,²⁶ Pang e Gillham discutem a presença do pico endotérmico na região vítrea, representado na Figura 3.3. Estão representadas duas formas de resfriamento do sistema, a superior é por resfriamento rápido e a inferior por resfriamento lento.

A curva superior é típica de resfriamento rápido, na qual não ocorre vitrificação das espécies durante a cura, ou seja $T_g < T_c$. A curva inferior exhibe uma relaxação entálpica endotérmica imediatamente acima da T_g assinalada na curva. Este fenômeno é típico de espécies que foram resfriadas lentamente ou que foram resfriadas rapidamente, porém vitrificaram durante a cura.

Segundo Fava,²⁷ o pico endotérmico produzido pelo efeito de *annealing*, na região de transição vítrea de uma resina epóxi, é devido ao alto grau de ordenação do estado vítreo. Esta ordenação pode ser atribuída não só a efeitos de volume, como também pode ser atribuído a uma orientação de curto alcance (*short-range orientation*).²⁸

O conceito de orientação de curto alcance e diferenciação de regiões está relacionado com a ocorrência de diferentes energias de excitação térmica para os diferentes segmentos da cadeia.

Para uma macromolécula reticulada, com regiões de alta e baixa densidades de reticulação, as temperaturas baixas de *annealing* causariam uma excitação térmica nos segmentos móveis das microregiões menos reticuladas. Estes segmentos se rearranjariam

em zonas com características quase independentes. Dessa maneira, ocorreria um desdobramento da transição vítrea em duas temperaturas características.

Contudo, para temperaturas maiores de *annealing*, as temperaturas de excitação são maiores, promovendo um maior número de segmentos no estado viscoelástico. Assim, ocorre uma leve orientação de curto alcance da região menos reticulada. A seguir a separação da região é gradualmente deslocada até um estado de alta orientação de curto alcance.²⁸

Os segmentos altamente reticulados se mantêm congelados e atuam como estrutura suporte através de seu campo de força intermolecular, para que o processo de orientação ocorra. Porém, quando se realiza um *annealing* diretamente na transição vítrea, estes segmentos congelados e impedidos estericamente se rompem, resultando, a princípio, em um sistema parcialmente ordenado.

4 COMPÓSITOS

Um compósito pode ser definido como um material composto de dois ou mais componentes distintos combinados. Este conceito é extremamente amplo, abrangendo na área de polímeros: plásticos reforçados e materiais elastoméricos ou vítreos reforçados.

A definição de compósito pode ser aplicada à combinação de materiais de diferentes características físicas e químicas, podendo estar presente na natureza como na madeira, a qual apresenta uma fase muito orientada que confere dureza e outra fase maléavel que confere tenacidade.

Um dos primeiros compósitos conhecidos refere-se ao uso de palhas (trigo ou milho) como agente reforçante na fabricação de tijolos. O início da utilização de reforçantes funcionalizados (aqueles que introduzem novas propriedades, ao compósito formado, pela modificação de propriedades existentes) foi comercialmente desenvolvido em 1912 por Charles Goodyear. Ele iniciou a incorporação de negro de fumo como agente reforçante para a borracha^{2º}, enquanto, Baekeland formulava plásticos fenol-formaldeído com madeira em pó^{3º}.

Um compósito é constituído, basicamente, por uma matriz polimérica e componentes adicionais quando trata-se de sistemas epóxi. Estes aditivos têm a função de melhorar as propriedades e reduzir os custos dos produtos. Incluem cargas, agentes reforçantes, pigmentos e aditivos como plastificantes e antioxidantes.

Os componentes inorgânicos apresentam-se sob a forma de sólidos finamente divididos, constituindo a maior ou a menor parcela de um compósito. Estas partículas podem apresentar uma estrutura irregular ou formas geométricas bem definidas.³¹ Se a adesão na interface for alta, são chamados de cargas reforçantes. Já as fibras, são geralmente chamadas de reforçantes ou reforçantes fibrosos.³²

A natureza da interação entre cargas e matriz polimérica não está completamente elucidada. Sabe-se, porém, que as cargas restringem a mobilidade das cadeias e aumentam a resistência dos polímeros a altas temperaturas.

A interação entre cargas ativas, não inertes, e os grupos funcionais da matriz polimérica, poderá ocorrer de forma intensa, pois apesar das interações entre os sítios ativos serem fracas, elas são aditivas. Dessa forma, para polímeros de cadeia longa, as interações se tornam significativas. Esta interação de agregação produz uma rede fraca, a qual apesar de fraca enrijece o polímero, aumentando a rigidez e a temperatura de transição vítrea do compósito.²⁹

O comportamento de um compósito depende não somente das propriedades individuais dos componentes ou de suas proporções relativas. Depende também do tamanho, forma e estado de aglomeração da carga e, principalmente, do grau de adesão entre a carga e a matriz.

4.1 CLASSIFICAÇÃO DAS CARGAS

As cargas podem ser classificadas de acordo com a origem, função, composição e morfologia. Todavia, nenhuma classificação é bastante completa uma vez que pode ocorrer sobreposição das categorias. A Tabela 4.1 apresenta uma classificação resumida das cargas.³⁰

Tabela 4.1 Classificação das cargas. ³⁰		
MORFOLOGIA	COMPOSIÇÃO	
Cristalinas	Inorgânicas	Orgânicas
fibras	carbonatos	celuloses
discos	fluoretos	ácidos graxos
poliedros	hidróxidos	ligninas
massas irregulares	metais	poliamidas
	óxidos	poliaminas
Amorfas	silicatos	poliaromáticos
fibras	sulfatos	poliésteres
lâminas	sulfetos	proteínas
esferas sólidas		polialquenos
massas irregulares		
esferas ocas		

4.2 PROPRIEDADES DAS CARGAS

As propriedades das cargas podem ser classificadas em propriedades genéricas e propriedades específicas.

As propriedades genéricas compreendem a morfologia da partícula, tamanho da partícula, distribuição de tamanho das partículas, área superficial, teor de cargas e o empacotamento.

A morfologia da partícula afeta as propriedades reológicas de um compósito. As partículas com morfologia fibrosa ou irregular produzem compósitos com maior resistência ao escoamento, ao contrário de compósitos com cargas com morfologias esféricas ou regulares. Cargas com formas mais regulares podem ser usadas em teores mais elevados (*loading*) que cargas com formas irregulares, tornando mais eficiente o empacotamento.

O tamanho da partícula é expresso, usualmente, em termos de uma dimensão teórica denominada diâmetro esférico equivalente, ou seja, o diâmetro de uma esfera com o mesmo volume da partícula.

A determinação da distribuição do tamanho das partículas é importante, levando-se em conta que as cargas geralmente apresentam determinadas faixas de tamanho de partículas, para se obter uma dimensão média como o diâmetro médio das partículas.

A área superficial disponível das cargas varia consideravelmente quanto ao método empregado na sua determinação e auxilia na compreensão da dispersão, da reologia e do teor ótimo de carga em um compósito.^{29,30}

As quantidades relativas de carga e matriz na composição de um compósito, são geralmente expressas quantitativamente e

variam de indústria para indústria. Em indústrias de plásticos utiliza-se: phr = partes de carga por 100 partes da resina, % p = percentagem em peso de cargas e % vol = percentagem em volume de cargas.

O grau ótimo do teor de carga em um compósito é determinado, geralmente, pelo balanço das propriedades físicas desejadas para todo o compósito.

O teor máximo de cargas em um compósito pode ser estimado com o conhecimento da distribuição do tamanho das partículas. Supondo que os interstícios (vazios) entre as partículas são ocupados pelas partículas menores e que os vazios entre essas partículas são ocupados por partículas menores ainda; resulta que, para uma larga distribuição de tamanho de partícula, o volume livre é mínimo e o empacotamento é máximo.

Este empacotamento máximo envolve um mínimo de matriz nos interstícios, ou seja, uma área superficial baixa.³⁰ As propriedades específicas são aquelas que conferem ao compósito uma aplicação desejada .

As propriedades que são desejadas para alguns compósitos variam de aplicação para aplicação. A densidade da carga é uma propriedade importante na determinação de certas propriedades dos compósitos, tais como o controle do volume e da massa. A densidade de cargas finamente divididas, porosas ou irregulares, pode ser determinada através de picnômetro (ASTM D 153-52T). O índice de refração de uma carga pode ser controlado a fim de que se maximize ou minimize o efeito da opacidade de um compósito. A estabilidade térmica das cargas deve ser adequada para a faixa de temperatura das aplicações, para que não ocorra uma decomposição.

4.3 CARGAS PARTICULADAS VERSUS CARGAS FIBROSAS

As cargas inorgânicas podem ser classificadas em cargas particuladas e cargas fibrosas. As cargas particuladas caracterizam-se por apresentarem formas pouco definidas. Nestas cargas é muito importante a caracterização, mesmo que aproximada, da granulometria.

As sílicas (cerca de 20 tipos) são classificadas como cargas particuladas onde o principal componente é o SiO_2 (>90%). São utilizadas com resinas termofixas por apresentarem boa estabilidade dimensional, conferindo à matriz polimérica uma dureza maior e melhores propriedades dielétricas. O Quartzo em pó está incluído como um composto de sílica.

As cargas fibrosas apresentam um caráter altamente reforçante. Possuem alta resistência à tração, alta inércia química e alta resistência térmica, conferindo à matriz polimérica um aumento no módulo de tensão.

As fibras de vidro são classificadas como cargas fibrosas reforçantes e apresentam um módulo elástico baixo quando comparadas às fibras de carbono. As fibras de vidro podem ser contínuas e descontínuas. As fibras contínuas conferem aos compósitos poliméricos duas a três vezes maior caráter reforçante que as fibras descontínuas.

A seguir, apresenta-se uma avaliação da Fibra de vidro e do Quartzo em pó que podem ser considerados exemplos de cargas reforçantes e de cargas particuladas, respectivamente.

4.3.1 FIBRA DE VIDRO

A Fibra de vidro vem sendo amplamente utilizada como agente reforçante desde o início de sua comercialização, feita pela Owens-Corning Fiberglass Corporation, em 1939. Este material foi o primeiro agente reforçante largamente utilizado pelas indústrias plásticas.³¹

A Fibra de vidro é produzida através de uma fusão de materiais, como os vidros dos tipos C, E e S, seguida de uma extrusão do material fundido, feita através de pequenos orifícios com diâmetros desejados.²⁹ O vidro tipo C (aplicação química) possui um baixo teor de soda e é resistente à maioria dos ácidos com exceção do ácido hidrófluorídrico.

O vidro tipo E (aplicação elétrica), também chamado de E-glass, é composto basicamente por cal-alumina-borosilicato. O Vidro tipo E é o produto mais comumente usado pela indústria de plástico e originalmente introduzido pela indústria elétrica, por apresentar boas propriedades dielétricas. Também é utilizado em aplicações não elétricas, tais como a redução de custos e obtenção de melhores propriedades mecânicas.

O vidro tipo S (aplicação em solicitação de forças) também chamado de S-glass, é composto basicamente por aluminossilicato-magnésio e apresenta alta resistência a tensões. É empregado na indústria de filamentos múltiplos, como por exemplo, na fabricação de fardos. Este vidro apresenta-se 20% mais resistente a tensões que o vidro tipo E. As principais propriedades das fibra de vidro dos tipos E e S estão listadas na Tabela 4.2.³¹

A aderência entre a matriz polimérica e a Fibra de vidro é, geralmente, pobre. Assim, um tratamento específico para aumentar tanto a impregnação pela resina como a adesão entre matriz e carga pode ser realizado. Para que ocorra um aumento da impregnação, o poli(acetato de vinila) é utilizado como um formador de filme, assim como, um agente de acoplamento do tipo organossilano, realiza uma ponte química entre a fibra e a matriz.^{29,31}

As resinas epóxi e os poliésteres são as matrizes mais comumente utilizadas com Fibra de vidro. As principais aplicações para os compósitos de S-glass são em embalagens pressurizadas e cápsulas de mísseis. Os compósitos de E-glass, com resinas, são empregados como peças estruturais de isoladores elétricos.

A Fibra de vidro é comercializada sob diversas formas, como mantas e feixes de fios contínuos, os quais são chamados de *rovings*. *Rovings* contínuos são utilizados como agentes reforçantes para polímeros em percentagem de até 80% em massa. Podem ser cortados em comprimentos de uma a duas polegadas.

4.3.2 QUARTZO EM PÓ

O Quartzo em pó, assim como a areia e as terras diatomáceas, é formado de sílica e ocorre naturalmente. O Quartzo em pó é utilizado, como carga, com as resinas fenólicas e as resinas epóxi com o objetivo de aumentar as propriedades isolantes para aplicações em motores elétricos e cápsulas espaciais^{29,31}.

As principais propriedades do Quartzo em pó estão

listadas na Tabela 4.3.

Propriedades	E-glass	S-glass
Diâmetro, μm	3 - 20	9
Densidade, g/cm^3	2,54	2,49
Coef. Exp. térm. (α'), $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	5,0	5,60
Força de tensão, GPa	72,4	85,50
Temperatura máx. de uso, $^{\circ}\text{C}$	600	760
Composição química SiO_2	53,2	64,3
Al_2O_3	14,8	24,8
Fe_2O_3	---*---	0,2
CaO	21,1	<8,81
MgO	0,3	18,3
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1,3	0,27
B_2O_3	9,1	<8,81

Diâmetro, μm	3 - 30
Densidade, g/cm^3	2,65
Composição química	$\text{SiO}_2 > 99,95 \%$
Coef. Expan. térm. (α'), $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	0,54

4.4 COMPORTAMENTO DA T_g EM SISTEMAS POLIMÉRICOS COM CARGAS

As propriedades resultantes de um sistema de duas fases podem ser estimadas através de um valor médio das propriedades dos componentes individuais. Quando uma fase rígida de alto módulo é incorporada a uma matriz de menor módulo, como um polímero, o módulo do compósito é aumentado em proporção à fração de volume de carga adicionada.

Assim, propriedades como a expansão térmica e a temperatura de transição vítrea (T_g) devem ser afetadas. Partículas muito pequenas afetam o comportamento da relaxação da matriz polimérica pelo endurecimento da mesma e, dessa maneira podem aumentar a T_g.³² Partículas muito grandes tendem a ter um efeito bem menor sobre o comportamento da relaxação quanto ao endurecimento da matriz.

Existe muita contradição em relação ao comportamento da T_g para compósitos. Van der Wal et al.³³ não observaram nenhuma mudança no comportamento da T_g nos compósitos de poliuretanas com cloreto de sódio. Kumins e Roteman³⁴ indicaram um decréscimo no comportamento da T_g para compósitos de poli(acetato de vinila) com TiO₂.³⁵ Porém, Droste e Dibenedetto observaram um aumento na T_g para compósitos de resinas fenóxi com pérolas de vidro .

Considera-se que as interações entre as partículas de carga e a matriz polimérica reduzem a mobilidade molecular e a flexibilidade das cadeias, nas vizinhanças das interfaces. Sendo assim, espera-se que a T_g do polímero aumente com o aumento da concentração da carga e com o aumento da área superficial específica da carga.³⁵

O conceito de volume livre (ítem 3.1.1), é amplamente utilizado para se estudar o comportamento da Tg em relação ao peso molecular, solventes e plastificantes. Pode ser aplicado, também, a polímeros com cargas.

Assumindo que o volume livre é decrescido quando o polímero é adsorvido na superfície das cargas, a Tg do compósito poderia aumentar com o aumento da concentração de cargas.

De acordo com a teoria da adsorção de cargas de Lipatov,³⁶ descrita por Karasz et al.,³⁷ tanto os efeitos de interação de cargas com a matriz polimérica como a interação entre as próprias moléculas do polímero podem, ambas, aumentar ou diminuir a Tg dependendo da importância relativa dos dois efeitos. Caso a adsorção seja muito forte, ocorre a formação de uma interface densa entre matriz e carga, diminuindo a mobilidade e aumentando a Tg. Contudo, se a interação é fraca, a camada de adsorção será fraca, diminuindo assim a Tg.

Lewis & Nielsen³⁸ e Manson e Chiu³⁹ observaram pequenos aumentos da Tg (de 3 e 10°C, respectivamente) para tipos diferentes de resinas epóxi com pérolas de vidro (10-15µm de diâmetro) através de medidas viscoelásticas.

A natureza da superfície da carga pode influenciar na adesão da carga à matriz afetando os valores de Tg. Os tratamentos de superfície são considerados importantes para o aumento da adesão entre carga e matriz. Para tanto, agentes de acoplamento entre carga e matriz, como os aminosilanos, são utilizados.

Resultados conflitantes são encontrados com relação ao comportamento da Tg em compósitos tratados com agentes de acoplamento. Manson e Chiu³⁹ utilizaram um agente de acoplamento

para maximizar a adesão enquanto que Lewis e Nielsen³⁸ observaram apenas um aumento na Tg para cargas não tratadas com agentes de acoplamento.

⁴⁰
Filyanov faz uma avaliação detalhada sobre as variações não uniformes que ocorrem na Tg, em sistemas epóxi, associadas à incorporação de cargas. Sabe-se que as variações estão associadas à formação de camadas limites em torno das cargas, que diferem na sua estrutura e propriedades, das características do polímero situado fora da esfera de influência da superfície da carga.

⁴⁰
Filyanov estudou um sistema epóxi com microesferas de vidro e verificou um abaixamento na Tg com o aumento desta carga. Ele atribuiu este comportamento à suposição da ocorrência de uma reação entre a superfície das partículas de carga (por exemplo grupos hidroxila) e a resina epóxi (anel epóxi), ocasionando uma redução na quantidade de agente reticulante consumido no processo de cura.

Mesmo que não ocorra uma ligação química entre carga e resina epóxi, poderá ocorrer uma interação (ligações físicas de adsorção) suficientemente forte, capaz de dificultar a reação de reticulação (mesmo quando estequiométrica), promovendo assim, o abaixamento da Tg.

4.5 COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA EM SISTEMAS POLIMÉRICOS COM CARGAS

Vários trabalhos experimentais^{41,42} verificaram que o coeficiente de expansão pode ser reduzido através da introdução de uma carga inorgânica em uma matriz polimérica. A previsão deste comportamento é muito importante, pois um abaixamento no coeficiente de expansão térmica linear (α') ou cúbico (γ) minimiza, usualmente, as mudanças dimensionais no caso de termoplásticos, quando submetidos a variações de temperatura durante a fabricação do compósito ou a sua utilização.

Muitas vezes deseja-se um sistema constituído de uma mistura de componentes com vários coeficientes de expansão, em função de que poderá ocorrer uma expansão ou contração inadequada de algum componente (matriz ou carga) do compósito, gerando tensões não desejadas.³²

Holliday e Robinson⁴¹ realizaram um estudo detalhado do comportamento do coeficiente de expansão térmica cúbico (γ), onde $\gamma = 3\alpha'$, em vários compósitos constituídos de diversas matrizes poliméricas, com cargas inorgânicas, aplicando e comparando métodos teóricos entre si.

Na ausência de interação entre as fases, espera-se que o coeficiente de expansão térmica de um compósito seja calculado através da regra da mistura simples, dada por:

$$\gamma_{\text{composito}} = \gamma_c \Psi_c + \gamma_m \Psi_m$$

onde γ é o coeficiente de expansão e ψ é a fração de volume e (c) e (m) referem-se a carga e a matriz.

Resultados experimentais anteriores indicam que os coeficientes de expansão térmica (γ) geralmente apresentam valores inferiores daqueles previstos pela regra da mistura. Este comportamento é devido às combinações positiva ($\gamma_c > \gamma_m$) e negativa ($\gamma_c < \gamma_m$) entre carga e matriz. Em sistemas poliméricos, a carga apresenta, geralmente, um coeficiente de expansão baixo, o qual cria tensões induzidas a temperaturas baixas.

Em um processo de resfriamento de um compósito, desconsiderando a geometria das partículas das cargas e supondo-se que cada fase do compósito possui caráter homogêneo e isotrópico, cada uma das fases sofrerá uma contração independente. A contração da matriz polimérica será restringida pela presença das partículas da carga, e estabelecem-se tensões de compressão na interface.

Com o decorrer do tempo, estas tensões poderão ser aliviadas através de deformações não elásticas. Em contrapartida, quando um compósito é submetido a um processo de aquecimento, a matriz se expandirá mais que as partículas da carga. Caso a interface seja capaz de transmitir estas tensões, a expansão da matriz será reduzida.⁴¹

Yates et al.⁴⁴ estudaram o comportamento de um compósito de resina epóxi com pó de sílica e observaram o decréscimo de γ do compósito com o aumento da concentração de carga (componente com o menor coeficiente de expansão térmica).

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 REAGENTES

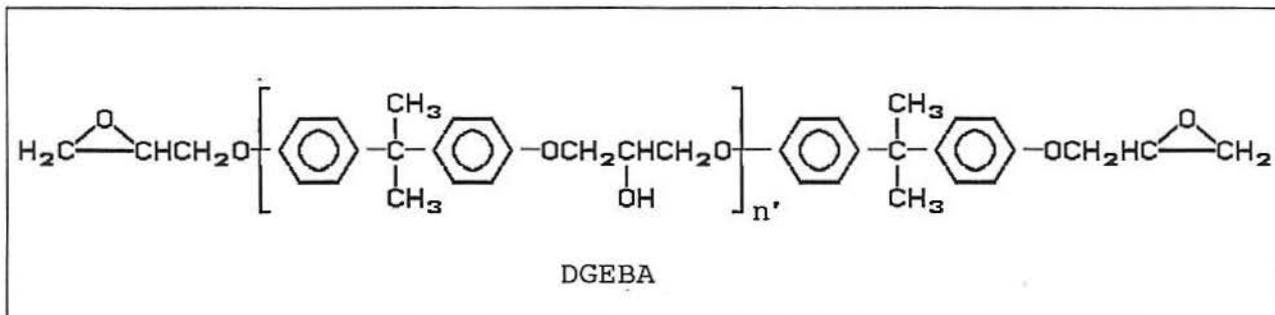
Na realização do parte experimental utilizaram-se dois reagentes: o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), com o nome comercial de ARALDITE F (CY-205) e a 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) que é um endurecedor comercial do tipo HT-972.

5.1.1 RESINA EPÓXI DO TIPO ARALDITE F (DGEBA)

A resina epóxi utilizada neste trabalho foi a resina comercial do tipo ARALDITE-F (CY-205) produzida pela Ciba-Geigy, a qual apresenta-se na forma líquida, não modificada e denominada de diglicidil éter 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano (DGEBA ou DGEBPA). A resina apresenta um aspecto claro e transparente, mas pode apresentar-se turvo mediante a presença de umidade, que pode ser eliminada através de aquecimento a 120-140°C durante uma hora.

Esta resina à base de Bisfenol A e epicloridrina, quando mediante a ação de um endurecedor (geralmente aminas e anidridos), reage transformando-se em um produto insolúvel e infusível. ⁴⁵ As características finais do sistema podem ser ajustadas através da escolha do endurecedor e mediante a adição de diluentes reativos, flexibilizadores ou aceleradores, bem como diversos materiais de enchimento de base mineral.

Considerando-se que toda a resina epóxi derivada da epicloridrina e do bisfenol A apresente a seguinte estrutura:



Para cada valor de n' (número de grupos hidroxila), tem-se que a massa molecular \bar{M} da resina é dada por:

$$\bar{M} = 340 + 284n' \quad (5.1)$$

Por definição, o equivalente epóxi E_P é o peso da resina em gramas, o qual contém um equivalente-grama de epóxi e é dado por:

$$E_P = (340 + 284n')/2 \quad (5.2)$$

O Araldite F possui um \bar{E}_P de 182 a 196 g.equiv⁻¹, o que implica em massa molar de 364 a 392 g.mol⁻¹. Isto significa que n' está entre 0,08 e 0,18, o que leva a concluir que a resina apresenta de 82% a 92% de material monomérico. A presença de material oligomérico é verificada pela determinação de grupos OH na resina, comprovada pelo espectro no infravermelho (Apêndice A1).

Na Tabela 5.1 estão listadas algumas características técnicas do DGEBA.

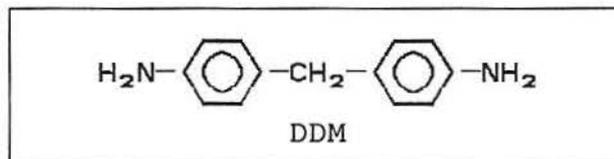
Tabela 5.1 Características do DGEBA⁴⁵

Estado físico.....	líquido
Viscosidade.....	9000 - 13000 cP(25°C)
Cor.....	amarelo a marron claro
Estabilidade	1 ano (mínimo)
Peso Específico.....	1,15 - 1,20 g. cm ⁻³
Ponto de Fulgor.....	250 - 255°C
Teor Epóxi.....	5,1 - 5,5 equiv.kg
Equivalente Epóxi.....	182 - 196 g.equiv. ⁻¹
Pressão de Vapor.....	aprox. 1 mmHg(180°C)
Teor de Cloro.....	0,6% (máximo)
Teor de Cinzas.....	0,05% (máximo)
Voláteis.....	1% (máximo)

5.1.2 ENDURECEDOR HT-972 (DDM)

O endurecedor HT-972 constitui-se de uma diamina aromática, a 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM ou MDA), com funcionalidade quatro, produzido pela Ciba-Geigy S.A.. Este endurecedor apresenta-se na forma sólida, em placas finas e cor amarelo claro.

A DDM apresenta a seguinte estrutura:



46

As características técnicas do DDM estão apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Características do HT-972 ⁴⁶	
Massa molecular.....	198 g.mol ⁻¹
Cor.....	amarelo claro
Solubilidade.....	acetona
Ponto de Fusão.....	88 - 92°C
Estado físico.....	sólido

O ponto de fusão do DDM foi determinado via DSC e está representado no termograma contido no Apêndice B1. A caracterização via espectro de infravermelho está apresentada no Apêndice A2.

5.2 CARGAS INORGÂNICAS

5.2.1 QUARTZÓ EM PÓ

O Quartzó utilizado como carga apresenta-se na forma de um pó branco, cujo nome comercial é Pó de Quartzó Malha - 200 comercializado pela Ciba-Geigy. A seguir, na Tabela 5.3, apresentam-se suas características técnicas:

Fórmula química bruta.....	SiO ₂
Massa molar.....	68,08 g.mol ⁻¹
Densidade.....	2,65 g.cm ⁻³
Teor de Umidade.....	0,2%(máx.)
Teor de Ferro.....	200 ppm(máx.)
Teor de Met.Pesados.....	20 ppm(máx.)
Granulometria (Resíduo na Peneira de:)	
200 mesh Tyler: 74µm.....	0,3 - 1,0%
250 mesh Tyler: 61µm.....	2,0 - 3,0%
325 mesh Tyler: 43µm....	13,0 - 15,0%
Diâmetro médio.....	17µm

5.2.2 FIBRA DE VIDRO

A Fibra de vidro utilizada apresenta-se na forma de fios e possui o nome comercial de Roving 366-B com as seguintes características comerciais apresentadas na Tabela 5.4. O diâmetro médio de 30 μm foi determinado através de micrômetro.

Vidro tipo.....	E
Densidade.....	2,38 g.cm ⁻³
Teor de Umidade.....	0,05% (máx.)
Composição (% Vidro E)	
	SiO ₂ 53,2
	Al ₂ O ₃ 14,8
	CaO..... 21,1
	B ₂ O ₃ 9,1
	MgO..... 0,3
	Na ₂ O+K ₂ O 1,3

5.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.3.1 CURA DO SISTEMA EPÓXI (DGEBA+DDM) SEM CARGAS

A mistura do DGEBA com a DDM foi realizada observando-se as características destes dois reagentes, apresentadas nos itens 5.1.1 e 5.1.2. Uma vez que a DDM apresentava-se sob a forma sólida e em placas finas, foi necessário uma trituração prévia em gral de ágata, a fim de obter-se um pó fino para uma melhor homogeneização da mistura DGEBA com DDM.

As amostras foram preparadas na proporção de 100 partes em massa de DGEBA para 27 partes em massa de DDM. Esta relação é utilizada industrialmente, sendo equivalente à razão molar de 2:1 de DGEBA:DDM ao considerar-se que o equivalente epóxi do DGEBA é 190 g.eq.^{-1} e que a funcionalidade do DGEBA é dois, quando reage com o DDM, que por sua vez, possui funcionalidade quatro.

A mistura de DGEBA com DDM foi preparada à temperatura ambiente, não sendo realizado aquecimento prévio (fusão) do DDM antes deste ser incorporado ao DGEBA, uma vez que a mistura apresentava-se bem homogenizada. Esta mistura(DGEBA+DDM) foi colocada em pequenas formas quadradas ($l=1,2 \text{ cm}$) de alumínio, proporcionando a obtenção de lâminas do material (de 1 a 2 mm de espessura), própria para a confecção de amostras para serem analisadas via DSC, TMA e Densimetria. A redução do tamanho destas amostras é um procedimento relativamente facilitado, uma vez que o material é altamente quebradiço (vítreo).

Para trabalhos técnicos, na área de resinas epóxi, freqüentemente são utilizados os termos pré-cura e cura do

sistema. Para tanto, cabe esclarecer que o processo de cura inicia-se com a elevação da temperatura ou, até mesmo, pode ocorrer em temperaturas baixas. Sabe-se que a conversão química do sistema depende da temperatura e do tempo de permanência da mistura reacional nesta temperatura.

Trata-se de pré-cura no caso em que a temperatura e tempo de permanência não são suficientes para obtenção de altas conversões químicas. Neste caso o sistema apresenta resíduos reacionais, os quais podem dar prosseguimento à reação após um aumento subsequente de temperatura.

Neste trabalho, por tratar-se de um estudo científico com diferentes condições de processamento dos materiais, optou-se pela utilização do termo temperatura de cura para indicar a temperatura do processamento da mistura reacional e tempo de cura para indicar o tempo de permanência da mistura nesta temperatura.

Uma vez que a mistura DGEBA+DDM estava homogeneizada, foram estipuladas quatro temperaturas para a cura isotérmica em estufa 95, 115, 135, e 155°C; para tempos de cura de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 min. Dessa forma, preparou-se um total de 33 amostras, onde para cada uma das quatro temperaturas de cura, havia oito amostras (4x8), mais uma curada num tempo zero, ou seja, sem ser curada em estufa.

Imediatamente após a cura, ou pré-cura, das amostras em estufa, foram pesadas 10 mg de cada amostra e encapsuladas em pequenos recipientes de alumínio, próprios para a análise térmica via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

5.3.2 INCORPORAÇÃO DE QUARTZO EM PÓ E FIBRA DE VIDRO AO SISTEMA EPÓXI (DGEBA+DDM)

A incorporação das cargas ao sistema epóxi (DGEBA+DDM) foi realizada, na mistura DGEBA+DDM descrita anteriormente, à temperatura ambiente. As percentagens em massa de carga em relação à mistura DGEBA + DDM foram: 0, 15, 30, 45, e 60 % com relação ao Quartzo em pó e 0, 10, 20, 30, e 40 % com relação à Fibra de vidro.

A seguir as amostras foram curadas em estufa por um período de quatro horas. Para as temperaturas de cura de 95, 115, 135, 155°C totalizaram-se 32 amostras, uma vez que as amostras sem carga, para as quatro temperaturas de cura, já haviam sido feitas conforme descrito no item 5.3.1.

A incorporação do Quartzo em pó foi facilitada por este apresentar-se na forma de pó fino, sendo adicionado diretamente ao sistema epóxi e homogenizado manualmente. Já a incorporação da Fibra de vidro requisitou maiores cuidados quanto à manipulação e redução de tamanho, uma vez que procurou-se manter o comprimento constante.

A Fibra de vidro apresentava-se na forma de fios muito finos e leves, os quais foram cortados em filamentos de cerca de 2 mm de comprimento e adicionados ao sistema (DGEBA + DDM). A homogeneização foi feita manualmente. Foram preparadas amostras de cerca de 10 mg para análise térmica via DSC e amostras de 1 mm de espessura para as medidas de TMA.

5.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Foram utilizadas duas técnicas de análise térmica: a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e a Análise Termomecânica (TMA). Também utilizou-se a técnica da Densimetria.

5.4.1 DENSIMETRIA

A determinação da densidade foi realizada para todas as amostras produzidas no item 5.3.1. Para o item 5.3.2, a densidade foi determinada apenas para as amostras com cargas curadas à temperatura de 135°C por quatro horas. Os corpos de prova apresentavam dimensões de cerca de 1x1x0.1 cm.

As medidas foram feitas utilizando-se os métodos descritos nas normas ASTM D 153-52T para determinação das densidades das cargas através do uso do Picnômetro e ASTM B 180-50 para determinação da densidade das amostras produzidas através do efeito de empuxo que um líquido, no caso água, exerce sobre uma quantidade de massa submersa no mesmo. A densidade da água pode ser considerada como um valor constante de 1,00 g.cm⁻³ para as temperaturas ambientais observadas durante o período das medidas.

Pratten⁴⁹ apresentou uma revisão detalhada sobre alguns métodos, altamente precisos, utilizados na determinação da densidade para pequenas partículas (cerca de 10 mg). Neste trabalho⁴⁹ foram relatadas algumas técnicas e suas vantagens, tais como a picnometria, a flotação e a pesagem hidrostática.

Quando a técnica utilizada envolve a imersão de amostras em um líquido, alguns cuidados devem ser tomados. A aderência de

bolhas de ar na superfície da amostra imersa causa um aumento artificial no volume e conseqüentemente aumenta a flutuação.

Os líquidos de imersão devem possuir baixas tensões superficiais (boas propriedades de molhamento) e baixas pressões de vapor. A instabilidade da temperatura também pode afetar a determinação da densidade, uma vez que o coeficiente de expansão térmica da amostra é diferente no líquido de imersão e no ar.

5.4.1.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Para a determinação da densidade (Norma ASTM B180-50) das amostras curadas, com e sem cargas, foi utilizada uma balança analítica com resolução de 0.1 mg e que possuía um pequeno gancho próprio para suspender um fio metálico. Este fio metálico, de aço inoxidável, apresentava uma extremidade curvada e outra enrolada para a fixação da amostra ao fio.

Um suporte metálico foi utilizado para suspender o recipiente com o líquido de imersão. Este suporte manteve o recipiente afastado do prato da balança, e a extremidade do fio com amostra perfeitamente imersa no líquido. A Figura 5.1 apresenta um esquema do sistema utilizado para se determinar as densidades.

O recipiente que continha o líquido de imersão foi um frasco de Becker de 150 ml, onde os efeitos da capilaridade eram não significativos com relação ao efeito do empuxo. O efeito do empuxo observado sobre o fio metálico (E') foi determinado através da pesagem do fio no ar e do fio na água (massa do fio no ar - massa do fio no líquido de imersão = E'), e apresentava um valor positivo. O procedimento de pesagem das amostras obedeceu as

seguintes etapas:

- 1^a) Pesagem do fio no ar.
- 2^a) Pesagem do fio no líquido de imersão.
- 3^a) Secagem do fio.
- 4^a) Pesagem da amostra.
- 5^a) Pesagem da amostra, no fio, no ar.
- 6^a) Pesagem da amostra, no fio, no líquido de imersão.

O procedimento acima foi efetuado por três vezes, para cada amostra, e feita uma média aritmética para fins de cálculo da densidade (ρ) das amostras. O cálculo da densidade foi realizado levando-se em conta algumas considerações onde, m_1 é a massa da amostra suspensa no ar, e m_2 é a massa da amostra no líquido de imersão e $m_{H_2O \text{ deslocada}}$ é a massa de água deslocada pela massa da amostra.

$$m_{H_2O \text{ deslocada}} = (m_1 - m_2) \quad (5.3)$$

O efeito do empuxo é definido como o somatório de forças de um líquido sobre uma massa e pode ser determinado através do peso do volume de líquido deslocado por esta massa. O empuxo (E') pode ser calculado através das igualdades:

$$E' = m_{H_2O \text{ deslocada}} \cdot g = \rho_{\text{água}} \cdot V_{\text{amostra}} \cdot g \quad (5.4)$$

onde g é a aceleração da gravidade e V_{amostra} é o volume da amostra. Sabendo-se que a densidade da amostra (ρ_{amostra}) é dada pela razão entre massa da amostra (m_{amostra}) e V_{amostra} , tem-se que:

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{m_{\text{amostra}}}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{H_2O} \quad (5.5)$$

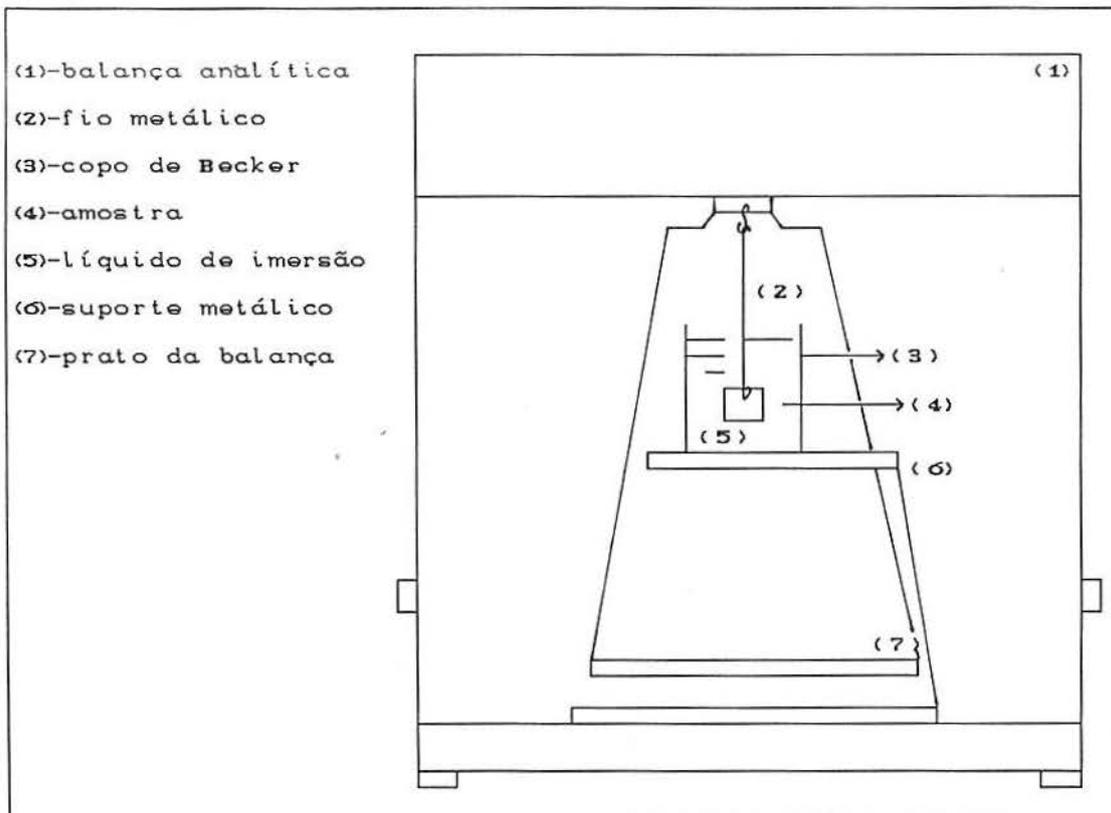


Figura 5.1 Esquema do sistema utilizado para medir as densidades.

5.4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Na análise térmica via DSC, a amostra e a referência são mantidas a mesma temperatura através de um programa controlado de temperatura. Os eventos térmicos que ocorrem na amostra aparecem como desvios da linha de base ilustrados através de termograma típico de DSC (Figura 5.2). Estes eventos podem ocorrer na direção endotérmica ou exotérmica; dependendo se mais ou menos energia for

necessária para manter a amostra na mesma temperatura da referência.⁵⁰

Esta técnica foi utilizada para o estudo da reação de cura do sistema (DGEBA+DDM) (ítem 5.3.1) e para o estudo da temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema acima, com cargas (ítem 5.3.2) utilizando-se uma única varredura com velocidade de aquecimento (ϕ) de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ num intervalo de temperatura de 50 a 230°C , sob fluxo de N_2 constante. A calibração da temperatura foi realizada com o padrão índio, que possui uma temperatura de fusão conhecida de $156,6^\circ\text{C}$ quando se utiliza uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$.⁵¹

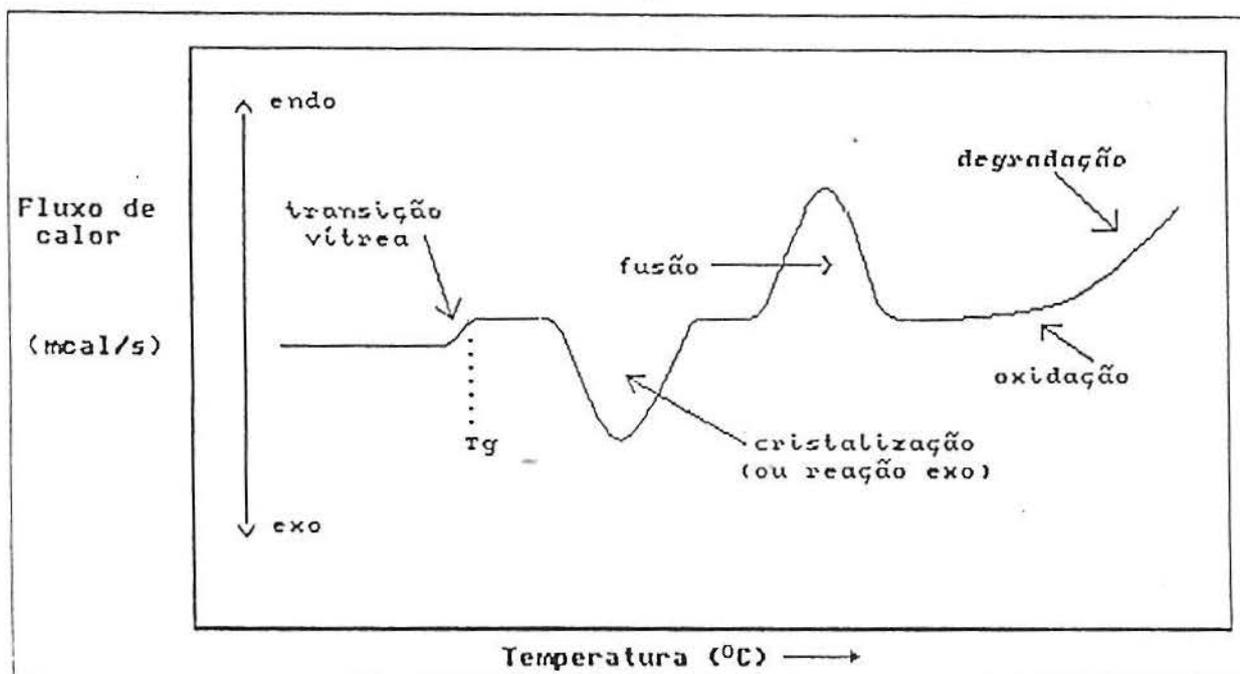


Figura 5.2 Curva típica de DSC com os possíveis eventos térmicos.⁵¹

5.4.2.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO

O equipamento utilizado na análise térmica é um sistema fabricado pela Perkin-Elmer Corporation, constituído por um módulo DSC-4 (Calorímetro Diferencial de Varredura) e um microprocessador (System 4) que é usado para controlar as temperaturas inicial e final do DSC-4 e as velocidades de aquecimento e resfriamento.

O fluxo de calor necessário para manter a amostra e a referência em uma mesma temperatura, durante a varredura, é registrado num processador de dados (Data Station 3700).

Os valores são lidos diretamente em milicalorias por segundo. Este valor é, a qualquer tempo, equivalente à taxa de energia absorvida ou liberada pela amostra.

Também acompanha o equipamento, uma interface (Perkin-Elmer ref. 0419-0226) e um Plotter (Perkin-Elmer Graphics Plotter 2). O Data Station possui um *kit* de *software* com programas utilizados para armazenar dados, fazer integração de picos, cálculos dos parâmetros cinéticos, áreas parciais e grau de conversão. Para varreduras isotérmicas, utiliza-se um Registrador (Hitachi model-56 Recorder).

Acompanha ainda, o equipamento, um *kit* para a preparação de amostras (cápsulas e prensas manuais). A Figura 5.3 apresenta um termograma típico de DSC para uma amostra do sistema epóxi (DGEBA+DDM) curada em estufa por um período de quatro horas à temperatura de 135°C com $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

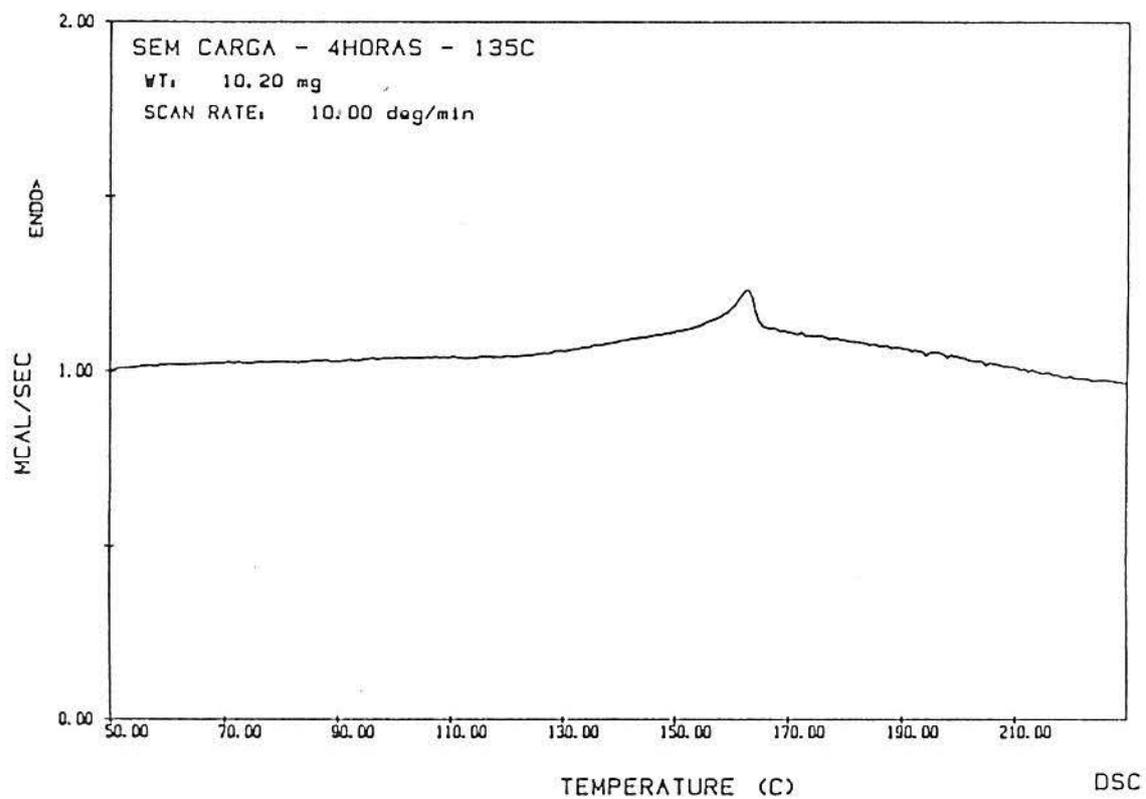


Figura 5.3 Curva de DSC para o sistema (DGEBA+DDM) na $T_c=135^{\circ}\text{C}$, $t_c=4$ horas e $\phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.4.3 ANÁLISE TERMOMECHANICA (TMA)

A Análise Termomecânica mede as variações dimensionais sofridas por uma amostra quando esta é submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento, através da adaptação de uma sonda apropriada ao equipamento. Dessa forma pode-se realizar medidas de expansão e penetração, torção e flexão. Neste trabalho, foram realizadas apenas medidas de expansão.

As variações nas dimensões da amostra podem ser atribuídas à expansão térmica e mudanças de fase.

A espessura da amostra é previamente determinada com um paquímetro. A amostra é colocada na unidade de análise (Analyser Unit) onde uma sonda de quartzo repousa lentamente sobre esta mesma amostra, medindo a expansão térmica durante um programa de aquecimento. A amostra e a sonda ficam no interior de um forno que pode alcançar até 725⁵¹°C. A monitoração da temperatura é feita através de um termopar que fica próximo à amostra.

Através de um termograma obtido via TMA, pode-se determinar o coeficiente de expansão térmica linear (α'), o qual é obtido pela tangente da curva (Expansão versus Temperatura):

$$\Delta L = \alpha' \cdot L_0 \cdot \Delta T$$

onde tem-se que;

ΔL = variação da dimensão linear da amostra (mm);

α' = coeficiente de expansão térmica linear (°C⁻¹);

L_0 = dimensão linear inicial da amostra (mm);

ΔT = variação da temperatura (°C).

Assim,

$$\alpha' = \frac{1}{L_0} * \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

Esta técnica foi utilizada para o estudo do coeficiente de expansão térmica linear (α') nas amostras preparadas no item 5.3.2 apenas para a temperatura de cura (T_c) de 135°C.

Foram feitas três varreduras (TMA) de aquecimento, com $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, para verificar o comportamento dos α' s, antes e após a T_g . Após cada varredura de aquecimento, as amostras foram resfriadas rapidamente. O objetivo da realização das três varreduras foi verificar a reprodutibilidade ou não dos α' , de uma varredura para outra, uma vez que os compósitos apresentavam-se macroscopicamente heterogêneos.

5.4.3.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO

O equipamento TMS-2 da Perkin-Elmer possui um dispositivo LVDT (Linear Variable Differential Transformer) que converte o movimento da sonda em um sinal elétrico detectável e passível de registro (Figura 5.4).

O equipamento utilizado na análise termomecânica constitui-se de um sistema composto por uma unidade de análise (Analyzer Unit), uma unidade de aquecimento (Heater Control Unit), uma unidade de controle do TMS-2 (TMS-2 Control) e um microprocessador (System 4) para a programação dos módulos de aquecimento ou resfriamento.

O sistema está interfaciado com um processador de dados(Data Station 3700) e este acoplado a um Plotter. Acompanha ainda, o equipamento, um *kit* de sondas para a análise e um *kit* de *software* para cálculos e aquisição de dados.

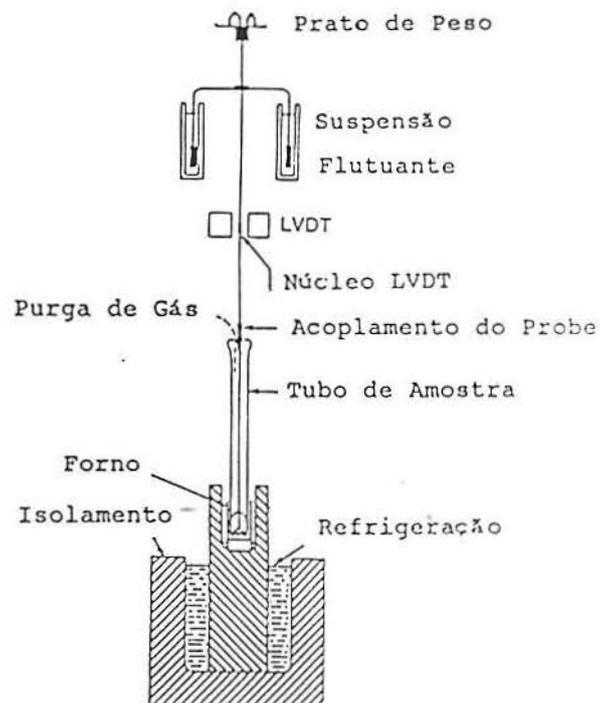


Figura 5.4 Representação de um analisador termomecânico.

A Figura 5.5 apresenta um termograma típico de TMA para uma amostra do sistema epóxi (DGEBA+DDM) curada em estufa por um período de quatro horas à temperatura de 135°C, com $\phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

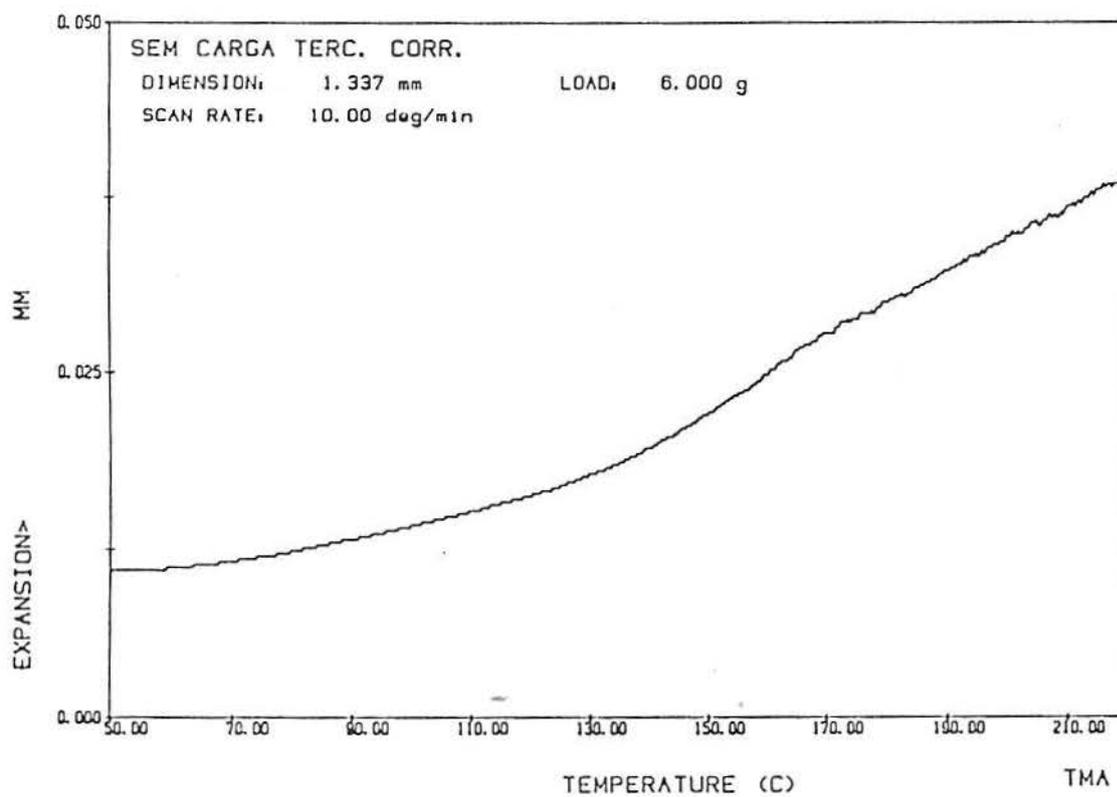


Figura 5.5 Curva de TMA para o sistema (DGEBA+DDM) na $T_c=135^{\circ}\text{C}$, $t_c=4$ horas e $\phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira etapa deste trabalho caracterizou-se pelo estudo do sistema epóxi (DGEBA+DDM) puro. Para as amostras descritas no item 5.3.1 foram realizadas as seguintes avaliações:

- 6.1 Avaliação da reação de cura do sistema (DGEBA+DDM) através da evolução da T_g pelo método da superposição tempo-temperatura-transformação (Wisanrakit e Gillham) e determinação da energia de ativação (E), para diferentes temperaturas e tempos de cura.
- 6.2 Avaliação de parâmetros cinéticos como a ordem da reação (n) e a energia de ativação (E) através dos métodos cinéticos não isotérmicos, para uma única varredura, como Barrett e Freeman-Carrol.
- 6.3 Estudo do comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM).

A segunda etapa caracterizou-se pelo estudo do sistema epóxi (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e com Quartzo. Para as amostras descritas no item 5.3.2 foram realizadas as seguintes avaliações:

- 6.5.1 Estudo do comportamento da T_g de compósitos de (DGEBA+DDM) Fibra de vidro e com Quartzo em pó, para diferentes temperaturas de cura e com variação da composição.
- 6.5.2 Estudo do comportamento da densidade de compósitos de (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e com Quartzo em pó à $T_c = 135^\circ\text{C}$, com variação da composição.
- 6.5.3 Estudo do comportamento do coeficiente de expansão térmica linear de compósitos de (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e com Quartzo em pó à $T_c = 135^\circ\text{C}$, com variação da composição.

6.1 AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE CURA DO SISTEMA (DGEBA+DDM) ATRAVÉS DA EVOLUÇÃO DA T_g PELO MÉTODO DA SUPERPOSIÇÃO TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO (WISANRAKKIT-GILLHAM) E DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E), PARA DIFERENTES TEMPERATURAS E TEMPOS DE CURA

O estudo do processo de cura do sistema (DGEBA+DDM) foi realizado através da avaliação da evolução da temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas de resina epóxi curados com amina aromática em condições isotérmicas e tempo de cura pré-definido. O grau de cura de materiais termofixos pode ser estimado através de um parâmetro básico denominado conversão química.⁵²

O estudo da cinética química de cura da maioria dos termofixos, nas temperaturas abaixo de $T_{g\infty}$ (Temperatura de transição vítrea do reticulado totalmente curado), apresenta dificuldades pelo fato de que as reações são controladas por difusão nos últimos estágios da cura e de que após a vitrificação as velocidades das reações químicas se tornam muito baixas.^{53,54}

Os parâmetros convencionais para se monitorar a conversão química, tais como bandas de IV dos reagentes e dos produtos e calores de reação, nem sempre são sensíveis a pequenas mudanças na conversão química, especialmente para altas conversões em regimes controlados por difusão.

Para uma caracterização cinética mais completa em amplas faixas de tempo e temperatura de cura, a T_g mostra um aumento

considerável, pelas mudanças de conversão química, durante o processo de cura de uma resina termofixa.

A Tg, para sistemas reticulados, aumenta não linearmente com a conversão química. Wisanrakkit^{55,56} sugere que, como a Tg pode ser medida facilmente ao longo de toda a extensão da reação de cura, ela pode ser um parâmetro muito prático e sensível para o acompanhamento de processos de cura de sistemas termofixos reativos.

Wisanrakkit e Gillham⁵² sugerem a utilização da Tg como um índice de conversão química onde se parte da premissa de que exista uma relação diretamente proporcional entre a Tg medida e a conversão química. Neste estudo foi utilizada a técnica de DSC (Calorimetria de Varredura Diferencial) para obter-se dados de Tg e acompanhar a reação de cura.

6.1.1 Estudo da Tg e da Entalpia Residual (ΔH_r)

Para a amostra que não foi submetida a nenhum processo de cura, o valor da ΔH_r foi determinado através da técnica de DSC, onde submeteu-se a amostra a um processo de cura dinâmica na faixa de temperatura de 50 a 230 °C. Nas figuras que seguem, esta amostra está denominada de amostra não curada.

As amostras que inicialmente foram submetidas a um processo de cura, em temperatura e tempo de cura definidos, apresentaram grau de conversão parcial. Portanto, a esta entalpia exotérmica menor que ΔH_r , denominamos de entalpia exotérmica residual ΔH_r .

A entalpia exotérmica residual (ΔH_r) foi utilizada para o cálculo do grau de conversão da reação (α) através da equação (6.1).

$$\alpha = 1 - \Delta H_r / \Delta H_r \quad (6.1)$$

Os termogramas obtidos via DSC mostraram o comportamento da T_g e da entalpia residual (ΔH_r) do material curado a temperaturas de cura (T_c) de 95, 115, 135, 155°C, para tempos de cura (t_c) de 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 min, e estão apresentados nas Figuras 6.1(A, B, C e D), respectivamente.

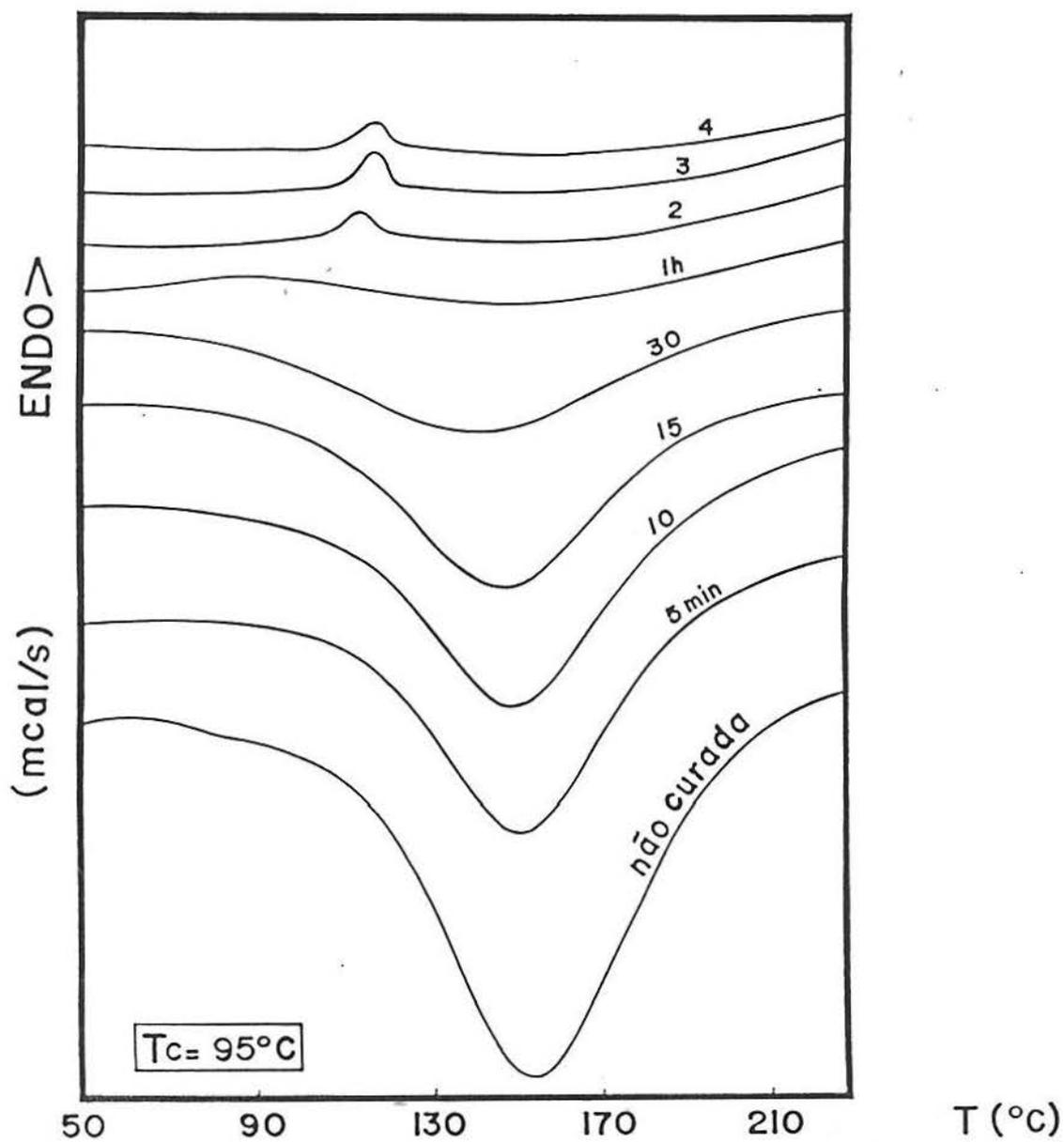


Figura 6.1A Reação de cura do sistema epóxi(DGEBA+DDM) à $T_c=95^\circ\text{C}$ e $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, via DSC, para diferentes tempos de cura.

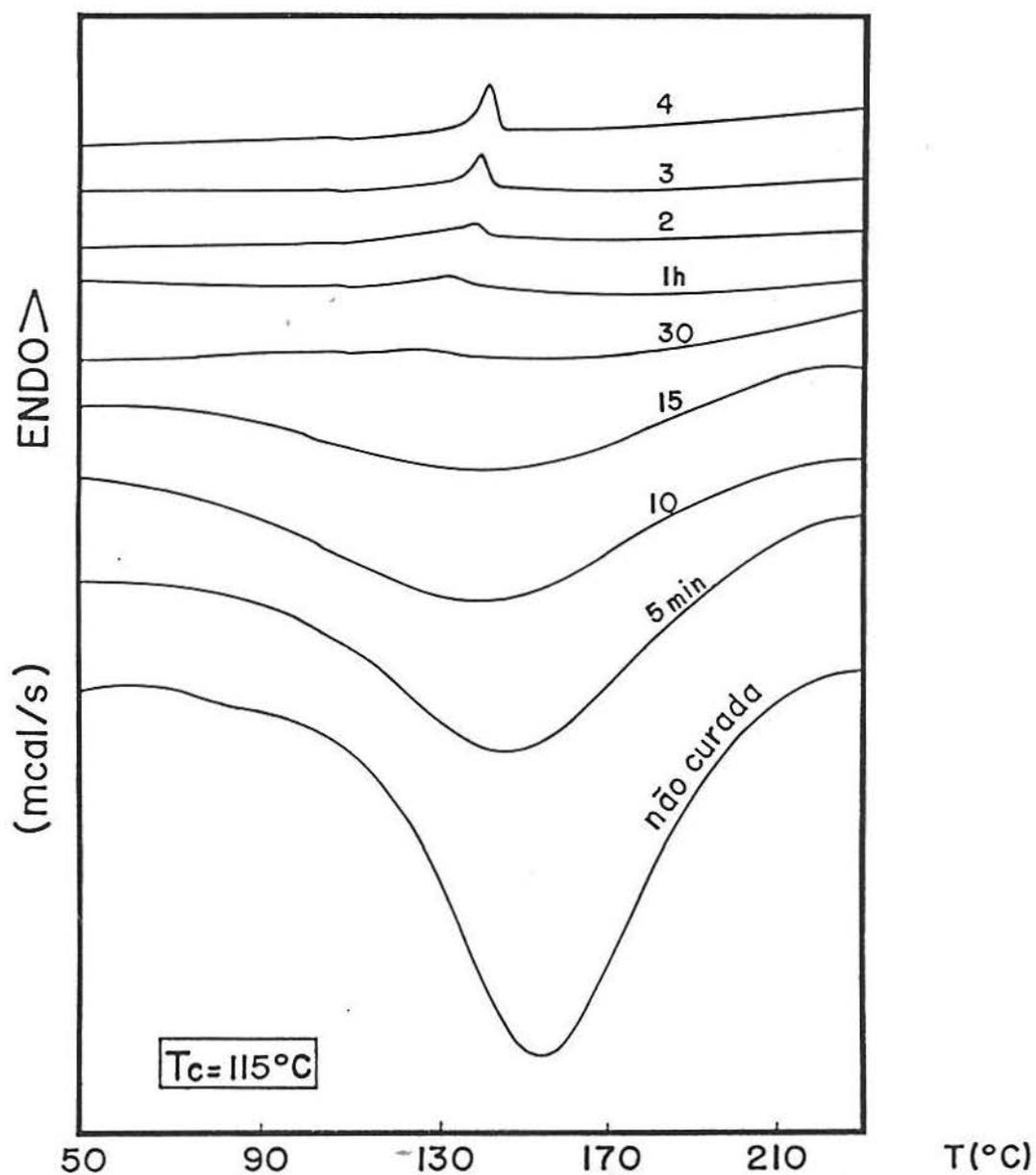


Figura 6.1B Reação de cura do sistema epóxi(DGEBA+DDM) à $T_c=115^\circ\text{C}$ e $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, via DSC, para diferentes tempos de cura.

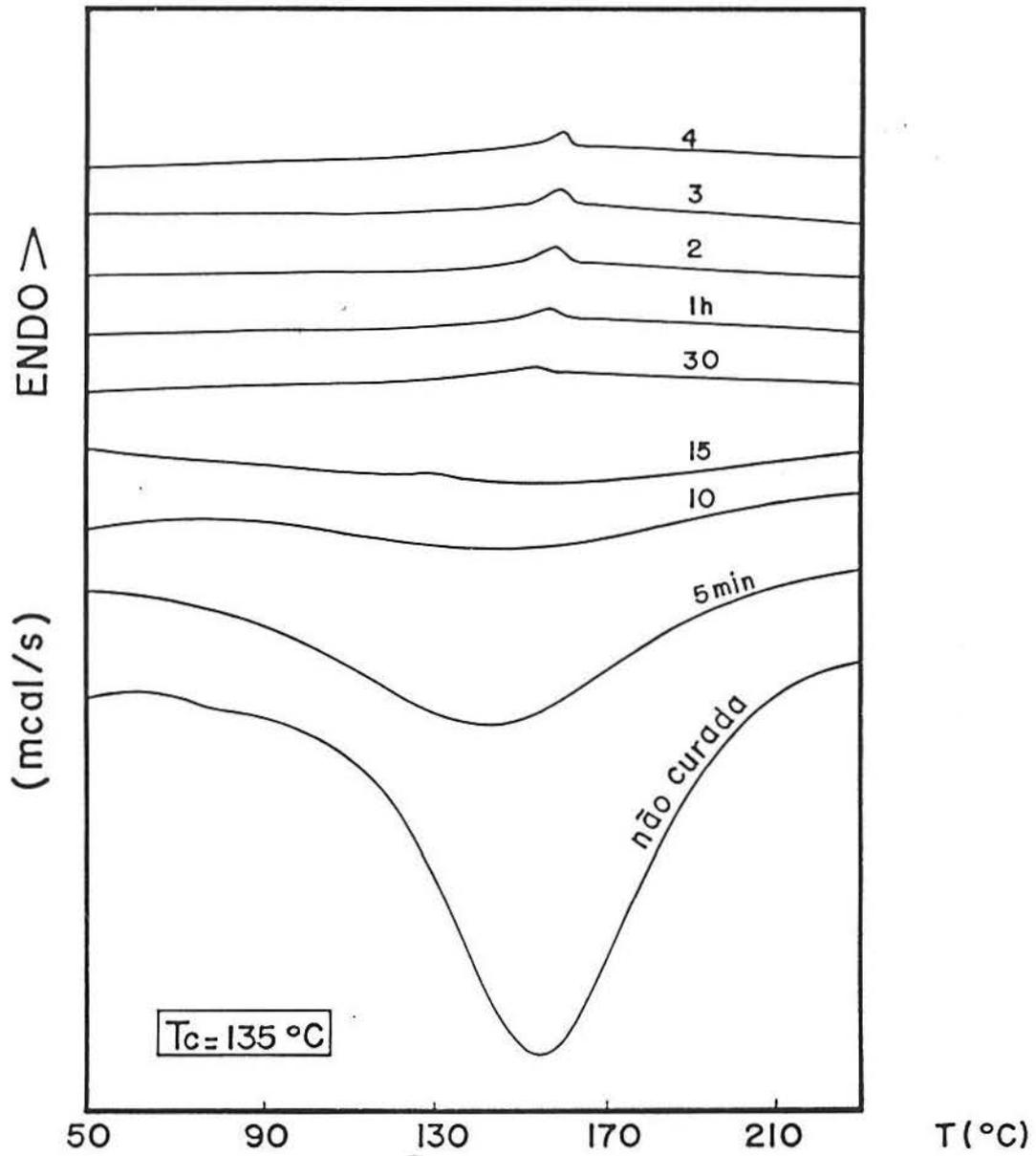


Figura 6.1C Reação de cura do sistema epóxi(DGEBA+DDM) à $T_c=135^\circ\text{C}$ e $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, via DSC, para diferentes tempos de cura.

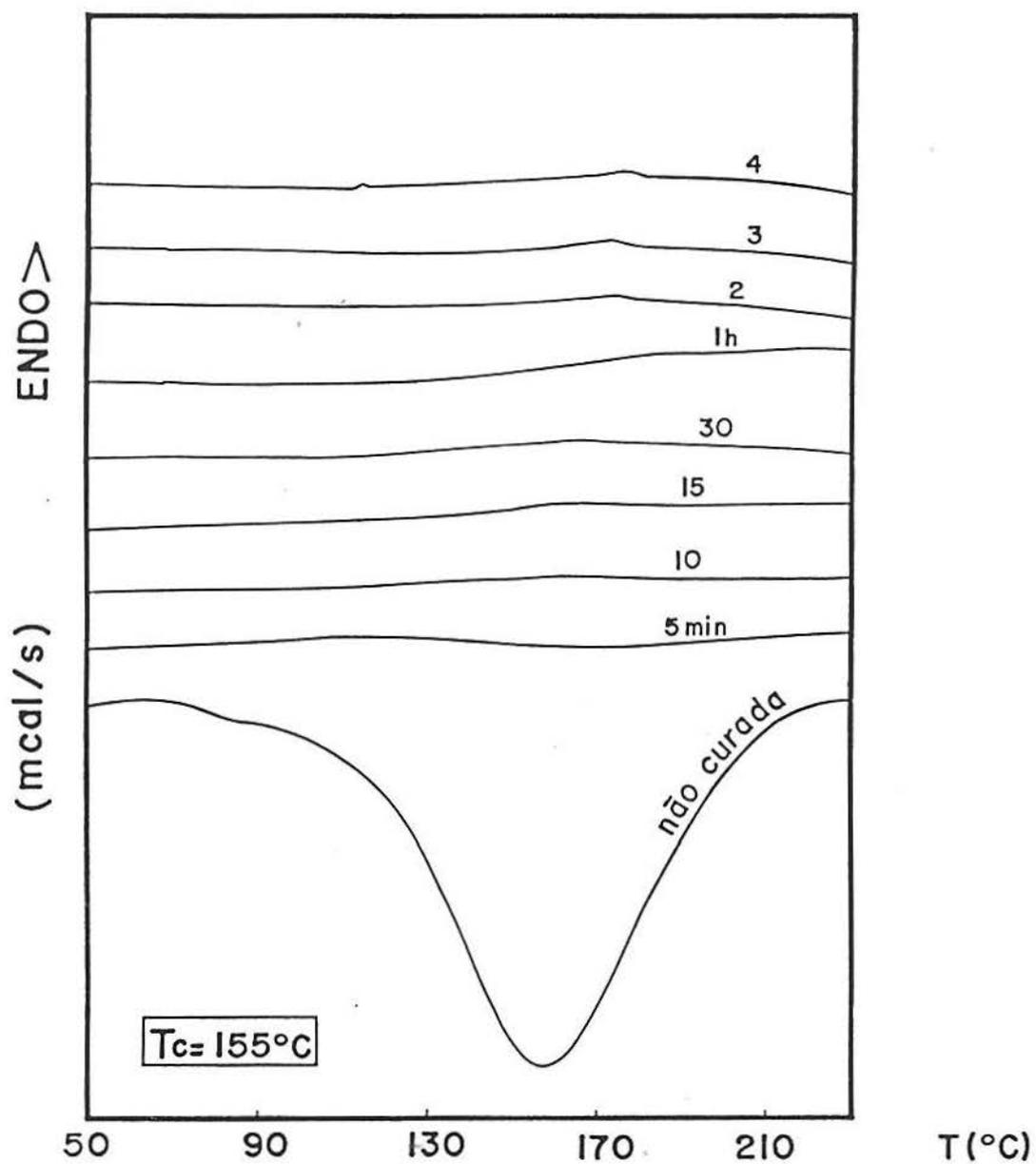


Figura 6.1D Reação de cura do sistema epóxi(DGEBA+DDM) à $T_c=155^\circ\text{C}$ e $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, via DSC, para diferentes tempos de cura.

Nestas figuras, pode-se observar qualitativamente um aumento da T_g , enquanto que os valores de ΔH_r decrescem, de forma que todos os reagentes sejam consumidos. Observa-se também, nas Figuras 6.1(A, B, C e D), que para tempos de cura maiores, a entalpia residual (ΔH_r) é quase que não mensurável através de varreduras de DSC.

A Tabela 6.1 apresenta os dados de T_g , de entalpia residual (ΔH_r) e do ΔH_r (-72,17cal/g), obtidos via DSC, para cada temperatura e tempo de cura. Os valores do grau de conversão (α) foram calculados através da equação (6.1). Nas Figuras 6.1(A, B, C, e D), para altas conversões, a determinação das temperaturas de transição vítrea é mais precisa uma vez que o intervalo de temperatura é mais estreito. Os valores de T_g tomados dos termogramas são os valores de T_{onset} , ou seja, os valores onde se inicia a região de transição vítrea.

Esta convenção adotada, onde T_{onset} corresponde à T_g , pode ser justificada, uma vez que na região de transição vítrea se somava o efeito de *annealing*. Assim, o cálculo de T_g , como sendo o ponto médio de uma devitrificação evidenciada pelo aumento de C_p em uma varredura de DSC⁵² não foi possível ser realizado.

Tabela 6.1 · Resultados obtidos via DSC para a reação de cura do sistema (DGEBA+DDM) para várias temperaturas de cura e vários tempos de cura.

		Tc = 95°C			Tc = 115°C		
tc (min)	lntc	ΔHr (cal/g)	Tg (°C)	α (%)	ΔHr (cal/g)	Tg (°C)	α (%)
0	--	-72,17	--	0,0000	-72,17	--	0,0000
5	1,61	-70,01	--	0,0299	-65,83	--	0,0878
10	2,30	-69,04	--	0,0434	-44,86	--	0,3784
15	2,71	-62,64	--	0,1320	-29,73	--	0,5880
30	3,40	-31,55	--	0,5628	-0,65	116,9	0,9910
60	4,10	-7,23	70,3	0,8998	-0,35	123,5	0,9951
120	4,79	-3,38	105,6	0,9531	-0,21	132,9	0,9971
180	5,19	-2,59	110,7	0,9641	-0,21	137,2	0,9971
240	5,48	-2,20	111,0	0,9695	-0,21	138,8	0,9971
		Tc = 135°C			Tc = 155°C		
tc (min)	lntc	ΔHr (cal/g)	Tg (°C)	α (%)	ΔHr (cal/g)	Tg (°C)	α (%)
0	--	-72,17	--	0,0000	-72,17	--	0,0000
5	1,61	-53,51	--	0,2586	-2,88	--	0,9600
10	2,30	-15,23	--	0,7889	-0,02	138,7	0,9997
15	2,71	-0,13	123,4	0,9981	-0,02	142,9	0,9997
30	3,40	-0,02	138,0	0,9997	-0,01	154,3	0,9997
60	4,10	-0,02	148,9	0,9997	-0,01	159,7	0,9999
120	4,79	-0,02	152,9	0,9997	-0,01	160,1	0,9999
180	5,19	-0,02	155,0	0,9997	-0,01	161,7	0,9999
240	5,48	-0,02	156,0	0,9997	-0,01	164,6	0,9999

A evolução do grau de conversão com a Tg para a cura do sistema (DGEBA+DDM) foi realizada para as temperaturas de 95, 115, 135 e 155°C e está representada na Figura 6.2. Os dados de Tg, obtidos para cada temperatura de cura, encontram-se numa faixa de temperatura de 70 a 170°C, onde se observa uma sobreposição de pontos para, praticamente, todas as temperaturas de cura.

Este comportamento demonstra, claramente, que para o sistema (DGEBA+DDM) existe uma proporcionalidade entre a Tg e a conversão (α).

Analizando a Figura 6.2, verifica-se que para conversões mais baixas, os pontos encontram-se mais dispersos, enquanto que para conversões mais altas, os pontos estão mais sobrepostos. Ou seja, para as temperaturas de cura mais baixas (95 e 115°C), a técnica de DSC, através da determinação do calor residual (ΔH_r), mostra-se adequada para acompanhar a reação de cura (Tabela 6.1). Já para as temperaturas de cura mais altas (135 e 155°C), a técnica de DSC, através da determinação da Tg, mostra-se mais sensível para acompanhar a reação de cura, nesta faixa de temperatura (50 a 230°C).

A Figura 6.2 relaciona a conversão (α) com a Tg e, através destes resultados preliminares, de forma análoga ao que verificaram Wisanrakkit e Gillham ⁵², assume-se como sendo a Tg uma medida direta da conversão da reação (α).

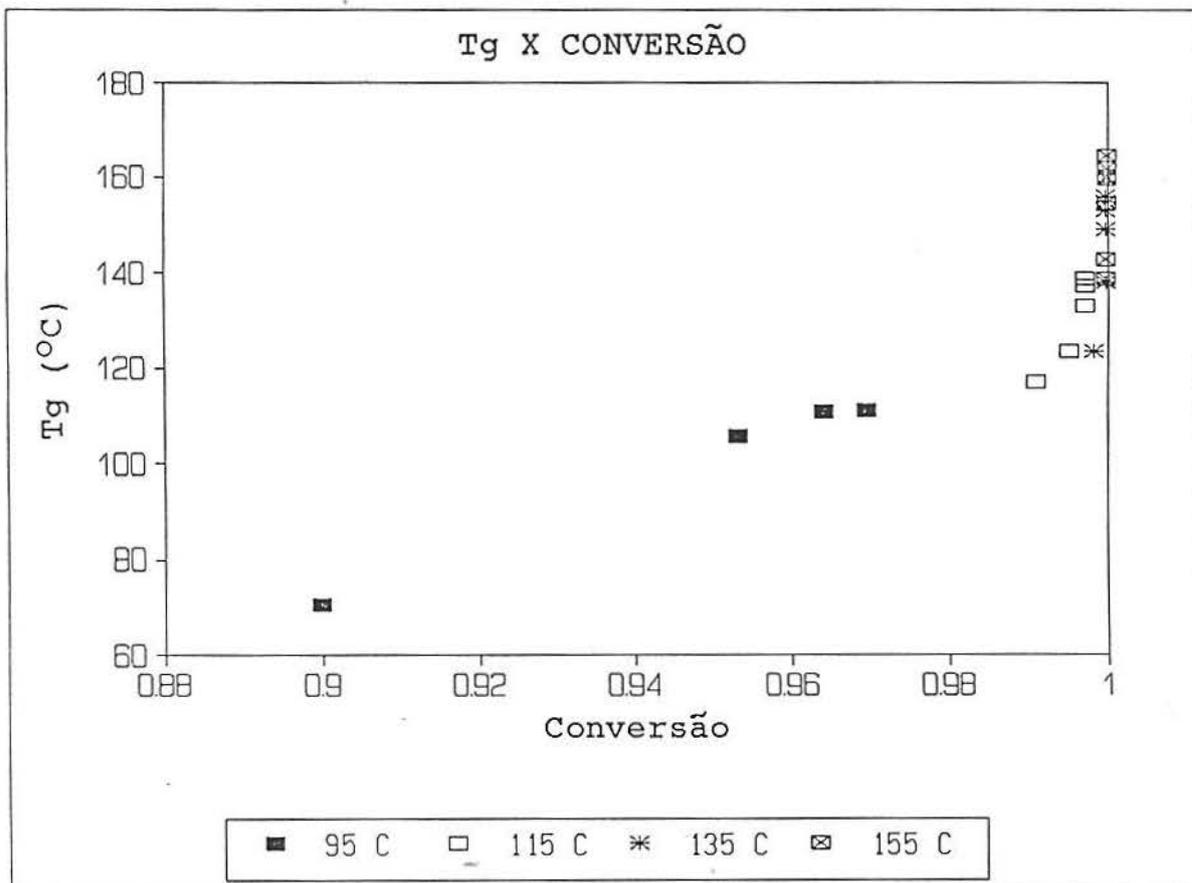


Figura 6.2 Comportamento do grau de conversão (α), dos materiais parcialmente curados, a diferentes temperaturas, versus a Tg.

6.1.2 Estudo do comportamento do α e da Tg quanto ao tempo de cura e à temperatura de cura.

A Figura 6.3 apresenta o comportamento da conversão (α) com relação ao tempo de cura, para as quatro temperaturas de cura consideradas. Se observa que na medida em que a temperatura de cura aumenta, o sistema alcança rapidamente graus de conversão altos e próximos de um, os quais não nos permitem diferenciar os produtos finais. Por outro lado, os produtos destes processos de cura (a diferentes temperaturas de cura) apresentam valores de Tg bem diferenciados (Figura 6.4).

Na mesma figura apresentamos com flechas as temperaturas de cura para os quatro processos isotérmicos. Pode-se observar que, quando a amostra atinge o estado vítreo, caracterizado por $T_g = T_c$, a velocidade de cura é diminuída drasticamente, denotando assim a presença do controle da reação através da difusão, e provocando aumentos muito pequenos nos valores das Tg até se alcançar um patamar constante.

As diferenças destes produtos, as quais não foram verificadas através da análise dos graus de conversão, ficam mais elucidadas na Figura 6.5. Nesta figura apresentam-se os valores de $T_{g\infty}$, determinados para um $t_c = 4$ horas, obtidos para os quatro processos isotérmicos. Nesta mesma curva observa-se a tendência das $T_{g\infty}$ de alcançarem um patamar final, com a elevação da temperatura de cura.

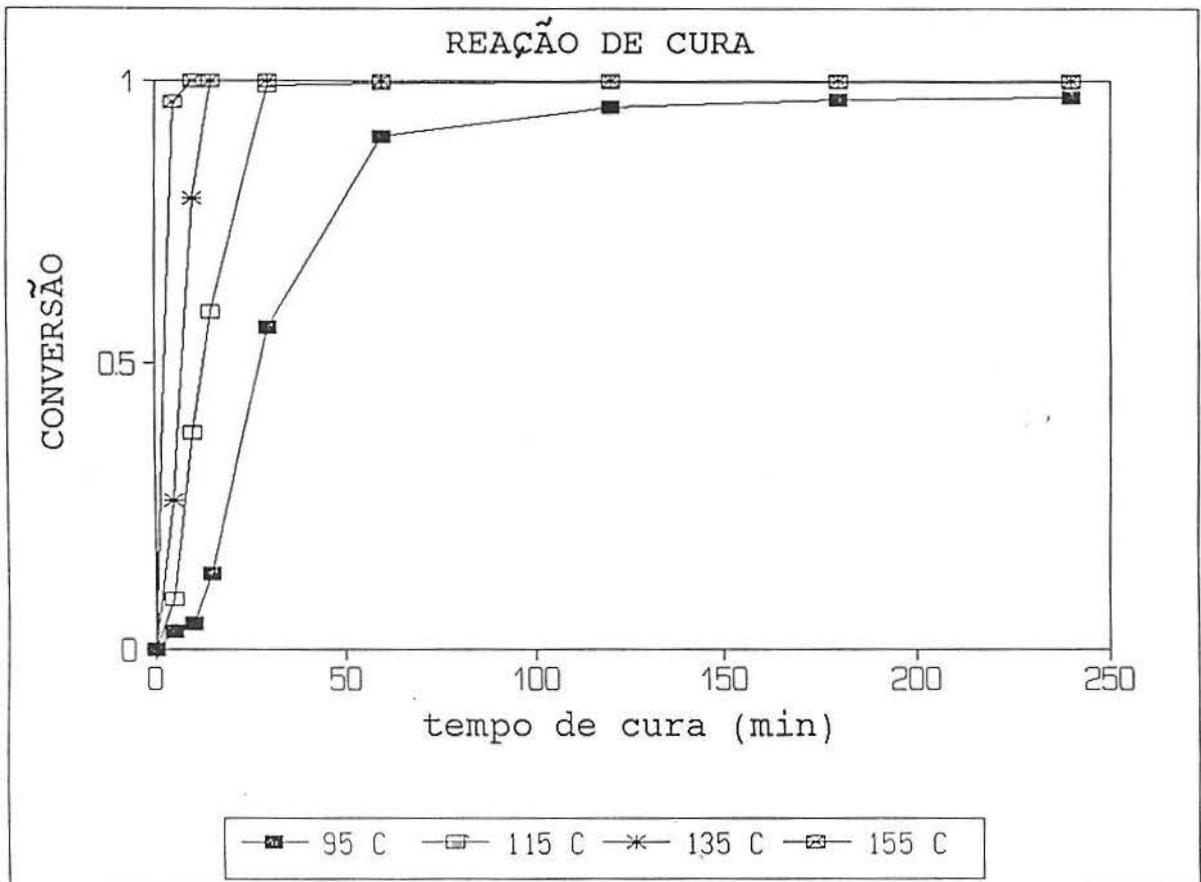


Figura 6.3 Comportamento da conversão (α) com as temperaturas de cura, para diferentes tempos de cura.

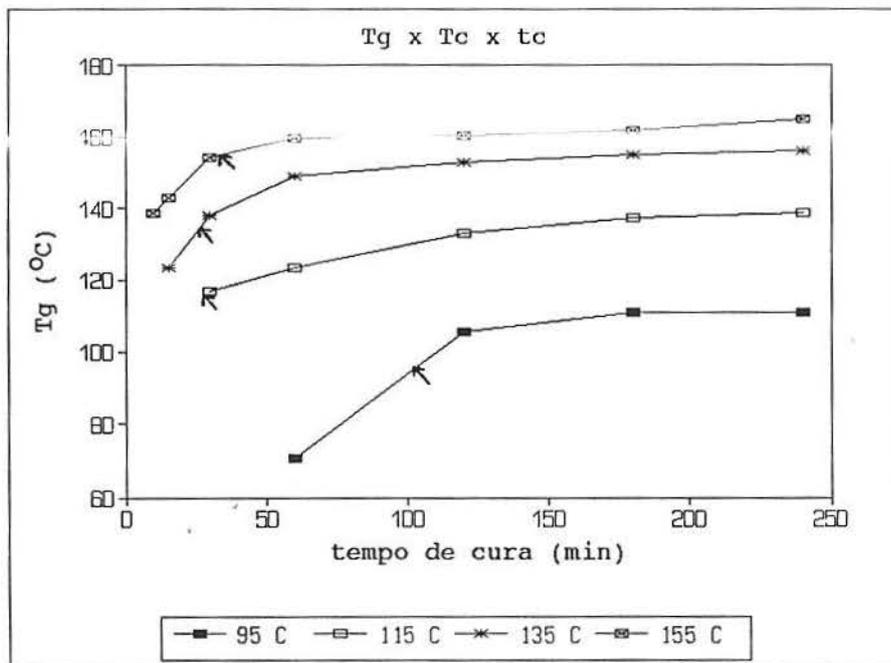


Figura 6.4 Relação entre Tg versus o tempo de cura, a diferentes temperaturas de cura.

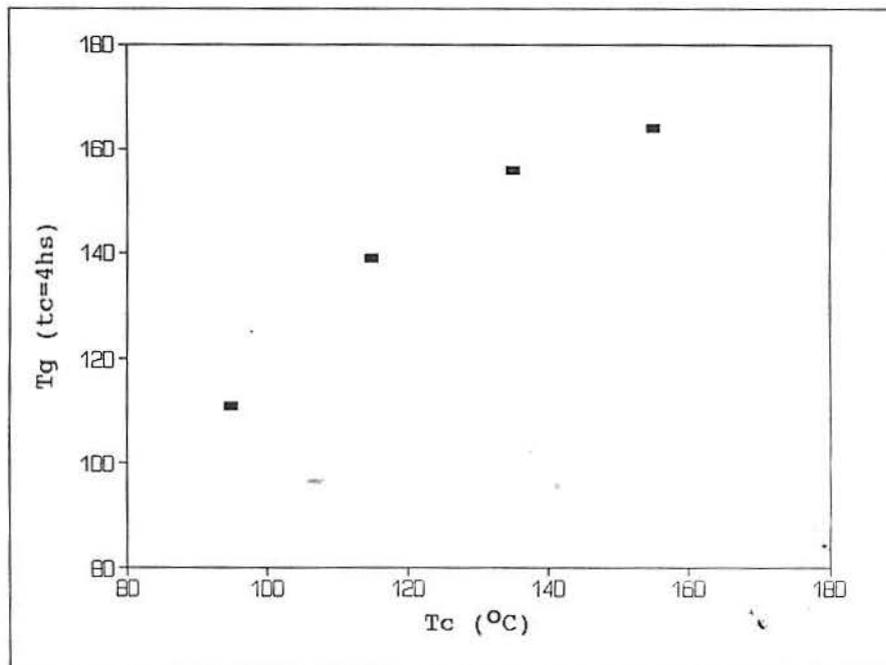


Figura 6.5 Comportamento da Tg_{∞} (tc=4horas) com as temperaturas de cura.

6.1.3 Aplicação da teoria de superposição Tempo-Temperatura-transição (TTT)

De acordo com esta teoria, pode-se tratar os dados obtidos como se a reação fosse controlada somente pela cinética, negligenciando-se a contribuição do efeito da difusão.⁵²

Dessa forma, a velocidade da reação pode ser descrita através da equação de velocidade:

$$d\alpha/dt = k(T)*f(\alpha) \quad (6.2)$$

onde t é o tempo de cura, $k(T)$ é a constante de velocidade da reação (somente função da T_c) e $f(\alpha)$ é função da conversão. Ao rearranjar-se a equação (6.2) através de uma integração à temperatura constante ($T=T_c$) e logaritmando-a tem-se que:

$$\ln \left(\int_0^\alpha d\alpha/f(\alpha) \right) = \ln k(T) + \ln(t) \quad (6.3)$$

O lado esquerdo desta equação é função somente da conversão, ou seja, é equivalente a uma função de T_g , denominada aqui $F(T_g)$:

$$F(T_g) = \ln k(T) + \ln(t) \quad (6.4)$$

A equação (6.4) descreve a variação de T_g com o tempo de cura(t_c) e a temperatura de cura(T_c). Considerando que a função

F(Tg) para um sistema processado nas condições de temperatura de cura $T_c=T_{c1}$ e $t_c=t_{c1}$ e o mesmo processado nas condições $T_c=T_{c2}$ e $t_c=t_{c2}$, ou seja para as condições T_{c1} , t_{c1} e T_{c2} , t_{c2} o valor da Tg será o mesmo, pode se formular a seguinte equação:

$$F(Tg) = \ln k(T_{c1}) + \ln(t_{c1}) = \ln k(T_{c2}) + \ln(t_{c2}) \quad (6.5)$$

Rearranjando a equação (6.5) tem-se:

$$\ln(t_{c1}) - \ln(t_{c2}) = [\ln k(T_{c2}) - \ln k(T_{c1})] \quad (6.6)$$

Para quaisquer duas temperaturas isotérmicas de cura a expressão $[\ln k(T_{c2}) - \ln k(T_{c1})]$ é uma constante. Portanto para o caso que a reação é controlada pela cinética (variação do t_c), a forma da função (variação de Tg com o $\ln t_c$) será, matematicamente, a mesma para quaisquer duas temperaturas de cura T_{c1} e T_{c2} , estando a curva de T_{c2} deslocada, em relação à curva T_{c1} , de um fator constante.

Desse modo, todas as curvas de Tg com $\ln t_c$, a diferentes temperaturas de cura, podem ser superpostas pelo simples deslocamento de cada curva, ao longo do eixo do $\ln t_c$, até uma curva de temperatura de cura de referência arbitrária. Através deste deslocamento, obtemos um fator chamado *fator de deslocamento* A(T), onde $A(T) = [\ln(t_{T_{ref}}) - \ln(t_{T_c})]$.

Os valores de Tg versus o t_c , da Figura 6.4, estão regráficos na Figura 6.6, porém com Tg versus o $\ln t_c$. Podemos observar que se todas as curvas de Tg versus o $\ln t_c$, da Figura 6.6, forem superpostas formarão uma única curva mestra. Como curva

de temperatura de cura de referência foi escolhida a de $T_c = 135^\circ\text{C}$, por se apresentar mais adequada ao deslocamento das demais.

O fator de deslocamento $A(T)$ se calcula através da relação $A(T) = [\ln(t_{T_{ref}}) - \ln(t_{T_c})]$, tem-se que $t_{T_{ref}}$ é o tempo da temperatura de cura de referência arbitrada e t_{T_c} é o tempo da temperatura de cura T_c . Uma vez que foi escolhida como curva referência a de $T_c=135^\circ\text{C}$ observa-se que as curvas das $T_c=95$ e 115°C necessitam um deslocamento negativo ($A(T)<0$), e para a curva de $T_c=155^\circ\text{C}$ um deslocamento positivo ($A(T)>0$).

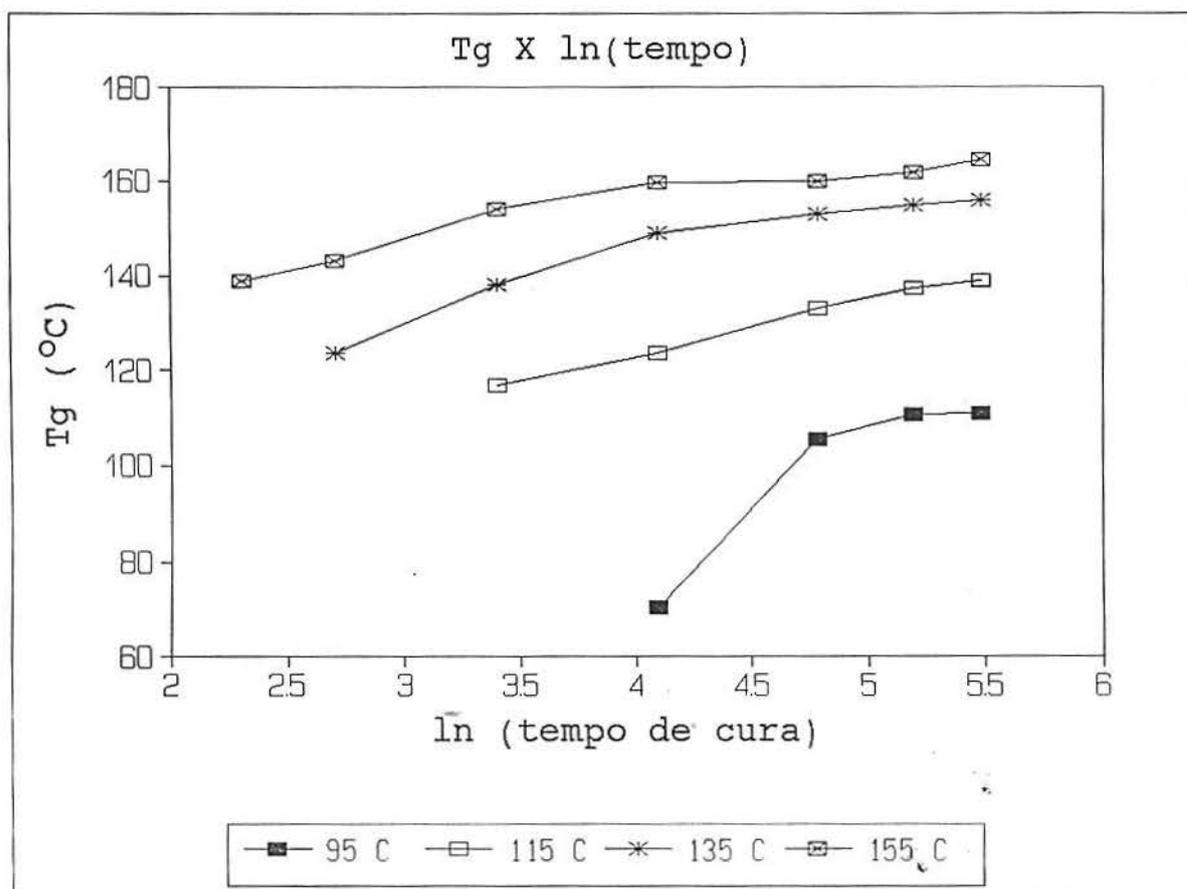


Figura 6.6 Avaliação da Tg com o ln(tempo).

A curva *mestra* produzida através da superposição está apresentada na Figura 6.7.

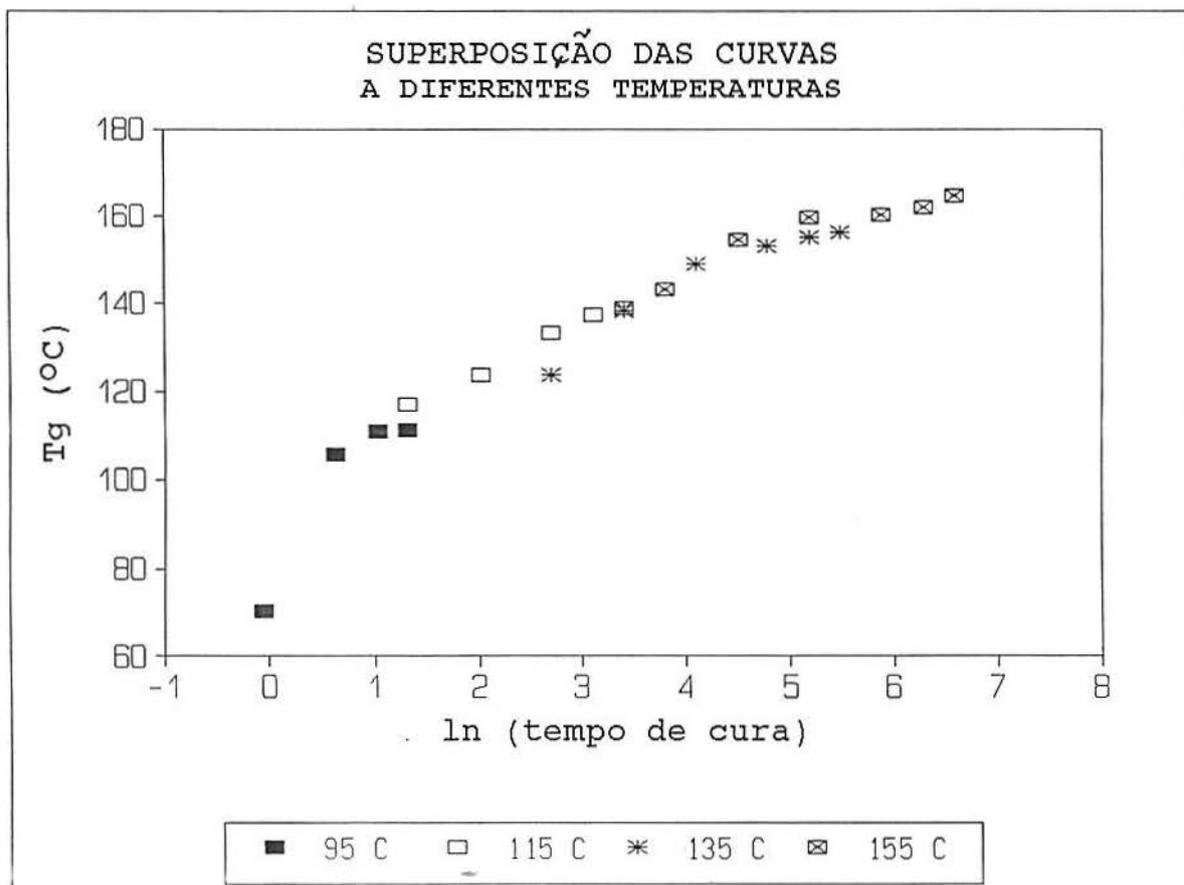


Figura 6.7 Superposição das curvas a diferentes temperaturas de cura.

Os fatores de deslocamento $A(T)$ obtidos pelo deslocamento das curvas, relativamente à $T_c = 135^\circ\text{C}$, estão contidos na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Fatores de deslocamento $A(T)$ para curva <i>mestra</i> .	
T_c ($^\circ\text{C}$)	$A(T) = [\ln(t_{135^\circ\text{C}}) - \ln(t_T)]$
95	-4,159
115	-2,080
135	0,000
155	1,099

Para este sistema, a curva *mestra* representa o comportamento da T_g quando a resina é curada à 135°C caso a reação fosse controlada somente pela cinética. Também pode-se observar que pelo fato dos pontos de vitrificação isotérmica, para todas as temperaturas de cura, permanecerem na curva *mestra*, supõem-se que antes da vitrificação, a reação de cura seja controlada pela cinética e que o efeito da difusão está presente somente após a vitrificação.

A curva *mestra*, produzida para qualquer temperatura de cura de referência (T_{cref}), fornece informações técnicas importantes permitindo o controle efetivo térmico e cinético, em relação à temperatura de transição vítrea do material a ser produzido. Além destas informações, os dados fornecidos pela curva *mestra* permitem que se façam avaliações de parâmetros cinéticos do processo, como a energia de ativação (E).

6.1.4 Determinação da Energia de Ativação

A energia de ativação pode ser determinada através dos valores de $A(T)$, considerando que para o mecanismo de reação controlado pela cinética, o comportamento da constante de velocidade (k) é dada pela relação de Arrhenius:

$$k(T) = A_0 \exp(-E/RT) \quad (6.7)$$

Os parâmetros cinéticos têm o significado usual da equação de Arrhenius e T é dado em unidades absolutas em Kelvin. Os fatores de deslocamento na Tabela 6.2 podem ser utilizados para o cálculo da energia de ativação (E), uma vez que a equação (6.6) contém a relação entre os fatores de deslocamento de tempo e as constantes de velocidade. Assim,

$$A(T) = \ln(t_{T_{ref}}) - \ln(t_{T_c}) = \ln k(T) - \ln k(T_{ref}) \quad (6.8)$$

logaritmando a equação (6.7) tem-se que:

$$\ln k(T) = \ln A_0 - E/RT \quad \text{e} \quad \ln k(T_{ref}) = \ln A_0 - E/RT_{ref}$$

Substituindo-se na equação (6.8) as expressões logarítmicas anteriores tem-se que:

$$A(T) = -E/RT + E/RT_{ref} \quad (6.9)$$

Através da equação (6.9) e dos dados apresentados pela

Tabela 6.2, gera-se o gráfico fator de deslocamento $A(T)$ versus $1/T$, onde obtém-se uma linha reta cuja inclinação é dada por $-E/R$ e a intersecção é E/RT_{ref} . A Figura 6.8 apresenta o gráfico resultante de $A(T)$ versus $1/T$ onde, através da regressão $Y = 34,29 - 14113 * X$ com fator de correlação de 0,990, obteve-se uma energia de ativação (E) de 28,04 kcal/mol para esta reação.

Estes resultados sugerem que para o processo de vitrificação (temperaturas relativamente altas, $T > 95^{\circ}\text{C}$) predomina um só mecanismo. Este resultado difere-se, novamente, do processo em temperaturas baixas, uma vez que na região de vitrificação apresenta características de processo controlado pela difusão.

Outros estudos que envolvem a superposição tempo-temperatura têm sido realizados para se calcular as energias de ativação de outros sistemas epóxi curados com aminas. Alguns estão baseados no estudo da T_g versus o tempo de cura^{57,58} e outros^{59,60} no estudo da conversão versus o tempo de cura. Estes resultados também mostram a mudança do mecanismo controlado pela cinética para o mecanismo controlado pela difusão nas vizinhanças da vitrificação isotérmica.

No próximo ítem apresentamos a avaliação clássica dos parâmetros cinéticos baseada na evolução do grau de conversão fornecido através da entalpia da reação.

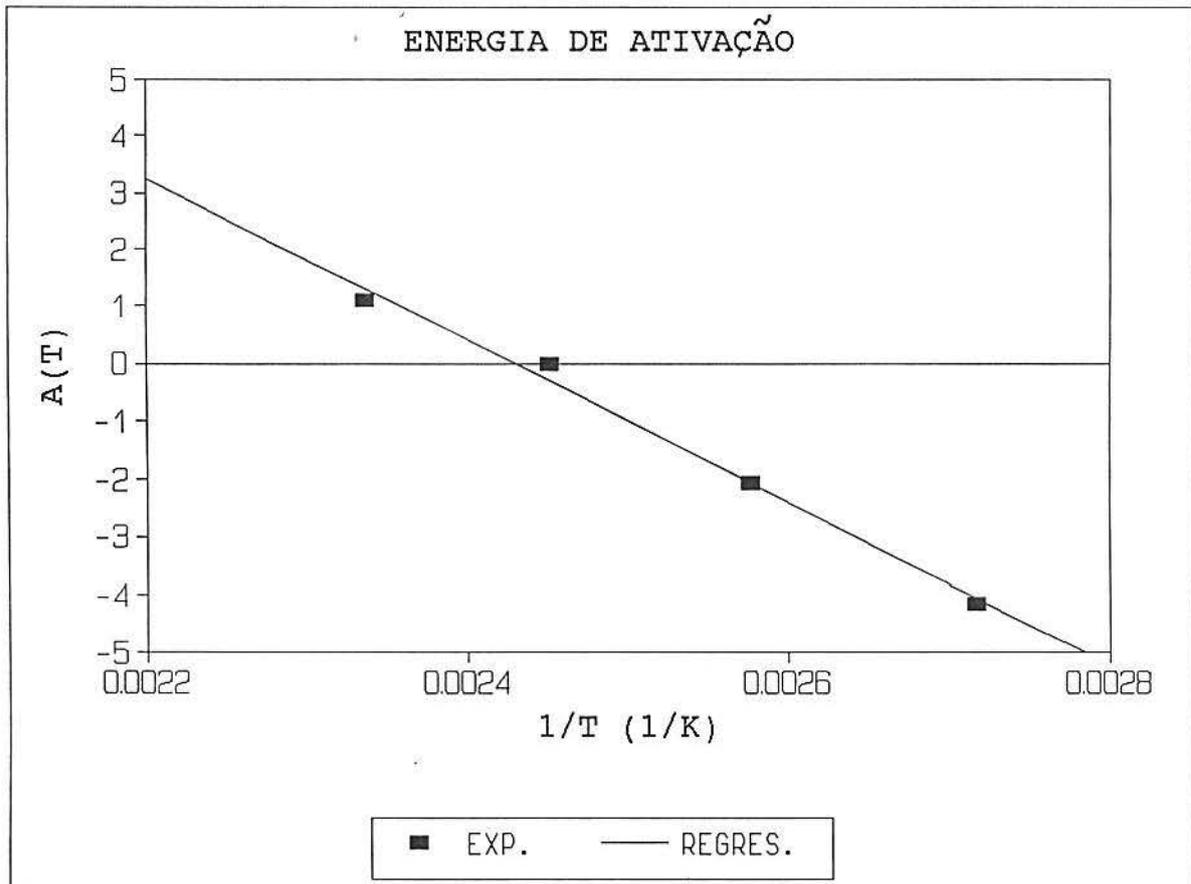


Figura 6.8. Gráfico de Arrhenius para os fatores de deslocamento $A(T)$, determinados através da curva mestra da Figura 6.6, versus $1/T$ (K).

6.2 AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS COMO ORDEM DE REAÇÃO (n) E ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E) ATRAVÉS DE MÉTODOS CINÉTICOS, PARA UMA ÚNICA VARREDURA COMO BARRETT E FREEMAN-CARROL

6.2.1 Método de Barrett

O método de Barrett⁶¹ é um método dinâmico utilizado para calcular-se parâmetros cinéticos através de dados obtidos pelo termograma produzido via DSC. Este método cinético pressupõe ordem de reação (n) como sendo igual a um, e utiliza a seguinte equação:

$$k = (dH/dt)/(H_T - H) \quad (6.10)$$

Nesta equação (6.10), o valor dH/dt é retirado diretamente do termograma e convertido para as unidades adequadas, assim como os valores de H_T (calor total envolvido na reação) e H (calor parcial) são determinados através de programa correspondente. A conversão (α) definida como a relação H/H_T pode ser utilizada na equação (6.10), obtendo-se a equação (6.11).

$$k = (dH/dt) * (1/H_T) / (1 - \alpha) \quad (6.11)$$

Logaritmando-se a equação (6.11) tem-se que:

$$\ln k = \ln[(dH/dt) * (1/H_T)] - \ln(1 - \alpha) \quad (6.12)$$

A equação (6.12) possui a forma da equação (6.7) logaritmada e, portanto, linearizada, onde $(-E/R)$ é a inclinação e $\ln A$ é a intersecção da reta produzida com o eixo $\ln k$.

6.2.2 Método de Freeman-Carrol

O método de Freeman-Carrol constitui-se num método que considera as diferenças no incremento de $(d\alpha/dT)$, $(1-\alpha)$ e $(1/T)$, resultando na seguinte expressão:

$$\Delta \ln(d\alpha/dT) = n \cdot \Delta \ln(1-\alpha) - (E/R) \Delta(1/T) \quad (6.13)$$

dividindo-se a equação (6.13) por $\Delta(1/T)$ tem-se:

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta(1/T)} = n \cdot \frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta(1/T)} - E/R \quad (6.14)$$

Esta equação (6.14) fornece simultaneamente os valores de n e E , sendo que o valor de E é obtido através da intersecção da reta com o eixo y (coeficiente linear) ocasionando fonte de erros na sua determinação em função dos pontos considerados. Ao rearranjar-se a equação (6.14) através de uma divisão desta por $\Delta \ln(1-\alpha)$, tem-se a equação (6.15), onde o valor de E (coeficiente angular) obtém-se da inclinação da reta gerada por esta expressão:

$$\Delta \ln(d\alpha/dT) = n - (E/R)\Delta(1/T) \quad (6.15)$$

$$\Delta \ln(1-\alpha) \quad \Delta \ln(1-\alpha)$$

A equação (6.14) fornece melhores resultados para a ordem de reação (n) enquanto que a equação (6.15) fornece melhores resultados para a energia de ativação (E).

A equação (6.14) será utilizada com o objetivo de verificar o valor da ordem de reação (n) e compará-lo com o valor assumido, pelo método de Barrett, para a ordem da reação (n=1).

A equação (6.15) será utilizada com o objetivo de verificar o valor da energia de ativação (E) e compará-la aos valores obtidos pelo método de Barrett e o calculado no item 6.1.

Para uma velocidade de aquecimento constante, é válida a ⁵⁰ relação :

$$\Delta \ln[d\alpha/dT] = \Delta \ln[d\alpha/dt]$$

As Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5 apresentam os dados calculados pelos métodos de Barrett, de Freeman-Carrol pela equação (6.14) e Freeman-Carrol pela equação (6.15), respectivamente. Estas tabelas apresentam os resultados obtidos via DSC para uma única varredura à 10°C/min do sistema epóxi (DGEBA+DDM).

Os valores de Hr e α são obtidos dos programas residentes no pacote de *software* do módulo de processamento de dados do equipamento DSC-4 da Perkin- Elmer. O valor de dH/dt é obtido manualmente, a partir da medida em mm, da linha de base até a curva, paralelamente ao eixo das ordenadas. Através de uma simples comparação com o eixo das ordenadas, por uma regra de três simples, se convertem os valores de mm para unidades de mcal/s.

Para a temperatura, tomaram-se incrementos de 3,92 °C, excetuando-se 5% de conversão inicial e da final, sendo os cálculos feitos para 90% da curva.

O Hr ou ΔH_r foi calculado através do *software* fornecido para DSC-4 cujo valor foi de - 866,04 mcal (-72,17 cal/g) e o valor da constante universal dos gases R utilizado foi de $1,987 \cdot 10^{-3} \text{kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabela 6.3 Dados calculados pelo método de Barrett para o sistema(DGEBA+DDM).

α	T (K)	$(1/T) \cdot 10^3$ (K^{-1})	dH/dt (mcal/s)	$k \cdot 10^3$ (s^{-1})	$-\ln k$ (s^{-1})
0,047	394,3	2,54	0,62	0,74	7,20
0,067	398,2	2,51	0,83	1,03	6,88
0,092	402,1	2,49	1,05	1,33	6,61
0,125	406,0	2,46	1,36	1,79	6,32
0,167	410,0	2,44	1,70	2,35	6,05
0,219	413,9	2,42	2,07	3,06	5,79
0,280	417,8	2,39	2,44	3,91	5,54
0,351	421,7	2,37	2,75	4,89	5,32
0,429	425,6	2,35	2,96	5,99	5,11
0,509	429,6	2,33	2,99	7,04	4,96
0,589	433,5	2,31	2,90	8,15	4,81
0,664	437,5	2,29	2,65	9,12	4,70
0,731	441,3	2,27	2,34	10,07	4,60
0,791	445,2	2,25	2,04	11,25	4,49
0,841	449,1	2,23	1,73	12,55	4,37
0,884	453,1	2,21	1,42	14,13	4,26
0,919	457,0	2,19	1,14	16,28	4,12
0,945	460,9	2,17	0,86	18,14	4,01

Tabela 6.4 Dados calculados pelo método de Freeman-Carrol pela equação (6.14) para o sistema(DGEBa+DDM), (A= $-\ln(1-\alpha)$ e B= $-\Delta\ln(1-\alpha)$).

α	A	B.10	$-\Delta 1/T$ $K^{-1} \cdot 10^5$	$\frac{d\alpha}{dt} \cdot 10^3$	$-\ln d\alpha$ dt	$\frac{\Delta \ln d\alpha}{dt}$.10	$\frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta 1/T}$ $\cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta \ln d\alpha}{dt}$ $\cdot 10^{-3}$
0,047	0,048	*-	*-	0,71	7,24	*-	*-	*-
0,067	0,069	0,21	2,5	0,96	6,95	3,00	0,85	-12,1
0,092	0,097	0,27	2,4	1,21	6,72	2,30	1,11	-9,1
0,125	0,134	0,37	2,4	1,57	6,46	2,58	1,54	-10,7
0,167	0,183	0,49	2,4	1,96	6,23	2,23	2,09	-9,8
0,219	0,247	0,64	2,3	2,39	6,04	1,97	2,79	-8,4
0,280	0,329	0,81	2,3	2,82	5,87	1,65	3,59	-7,7
0,351	0,432	1,03	2,2	3,17	5,75	1,12	4,67	-5,5
0,429	0,560	1,28	2,2	3,42	5,68	0,76	5,86	-3,7
0,509	0,711	1,51	2,1	3,46	5,67	0,10	7,04	-0,8
0,589	0,889	1,78	2,1	3,35	5,69	-0,31	8,43	1,9
0,664	1,091	2,01	2,1	3,06	5,79	-0,89	9,60	4,4
0,731	1,313	2,22	2,0	2,71	5,91	-1,20	11,12	6,8
0,791	1,565	2,52	2,0	2,35	6,05	-1,41	12,65	7,7
0,841	1,839	2,73	2,0	2,00	6,21	-1,64	13,95	8,8
0,884	2,154	3,15	1,9	1,64	6,41	-1,97	16,40	10,1
0,919	2,513	3,59	1,9	1,32	6,63	-2,18	18,97	11,0
0,945	2,900	3,87	1,9	0,99	6,91	-2,79	20,80	14,8

Observação: Os valores de $\Delta 1/T$ foram calculados através dos valores de $1/T$ anteriormente apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.5 Dados calculados pelo método de Freeman-Carrol pela equação (6.15) para o sistema (DGEBA+DDM), (A= $-\ln(1-\alpha)$ e B= $-\Delta\ln(1-\alpha)$).

α	A	B.10	$-\Delta 1/T$ $K^{-1} \cdot 10^5$	$\frac{d\alpha}{dt} \cdot 10^3$	$-\ln \frac{d\alpha}{dt}$	$\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}$.10	$\frac{\Delta 1/T}{B}$.10 ⁴	$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}}{B}$
0,047	0,048	-*-	-*-	0,71	7,24	-*-	-*-	-*-
0,067	0,069	0,21	2,5	0,96	6,95	3,00	11,77	-14,15
0,092	0,097	0,27	2,4	1,21	6,72	2,30	9,01	-8,49
0,125	0,134	0,37	2,4	1,57	6,46	2,58	6,49	-6,96
0,167	0,183	0,49	2,4	1,96	6,23	2,23	4,79	-4,53
0,219	0,247	0,64	2,3	2,39	6,04	1,97	3,58	-3,06
0,280	0,329	0,81	2,3	2,82	5,87	1,65	2,79	-2,03
0,351	0,432	1,03	2,2	3,17	5,75	1,12	2,14	-1,15
0,429	0,560	1,28	2,2	3,42	5,68	0,76	1,71	-0,59
0,509	0,711	1,51	2,1	3,46	5,67	0,10	1,42	-0,07
0,589	0,889	1,78	2,1	3,35	5,69	-0,31	1,19	0,18
0,664	1,091	2,01	2,1	3,06	5,79	-0,89	1,04	0,44
0,731	1,313	2,22	2,0	2,71	5,91	-1,20	0,89	0,55
0,791	1,565	2,52	2,0	2,35	6,05	-1,41	0,79	0,56
0,841	1,839	2,73	2,0	2,00	6,21	-1,64	0,72	0,60
0,884	2,154	3,15	1,9	1,64	6,41	-1,97	0,61	0,62
0,919	2,513	3,59	1,9	1,32	6,63	-2,18	0,53	0,61
0,945	2,900	3,87	1,9	0,99	6,91	-2,79	0,48	0,72

Observação: Os valores de $\Delta 1/T$ foram calculados através dos valores de $1/T$ anteriormente apresentados na Tabela 6.3.

As Figuras 6.9, 6.10 e 6.11 apresentam os gráficos produzidos a partir das Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5 pelos métodos de Barrett, de Freeman-Carrol pela equação (6.14) e Freeman-Carrol pela equação (6.15), respectivamente. Através de regressão linear dos valores de x e y , para cada método utilizado, calcula-se a energia de ativação, bem como a ordem da reação (no caso do método de Freeman-Carrol).

A Figura 6.9 apresenta um comportamento onde evidencia-se a presença de dois processos na reação de reticulação. A determinação da energia de ativação, pelo método de Barrett para as temperaturas mais baixas ($0,047 \leq \alpha \leq 0,351$), conseqüentemente graus de conversão baixos, apresentou um valor muito mais elevado do que o valor determinado para temperaturas mais altas ($0,351 \leq \alpha \leq 0,945$).

Pode-se verificar, através da aplicação do método de Barrett (Figura 6.9), um decréscimo no valor da energia de ativação a partir de uma determinada região ($0,351 \leq \alpha \leq 0,589$). O ponto de gel teórico determinado para este sistema (ítem 2.3) é de 0,58 e estaria compreendido nessa região de transição, evidenciando um possível decréscimo da velocidade da reação. Este decréscimo pode ser atribuído à dificuldade de formação do complexo de transição Epóxi-Amina-OH pelas restrições difusionais.^{63, 64}

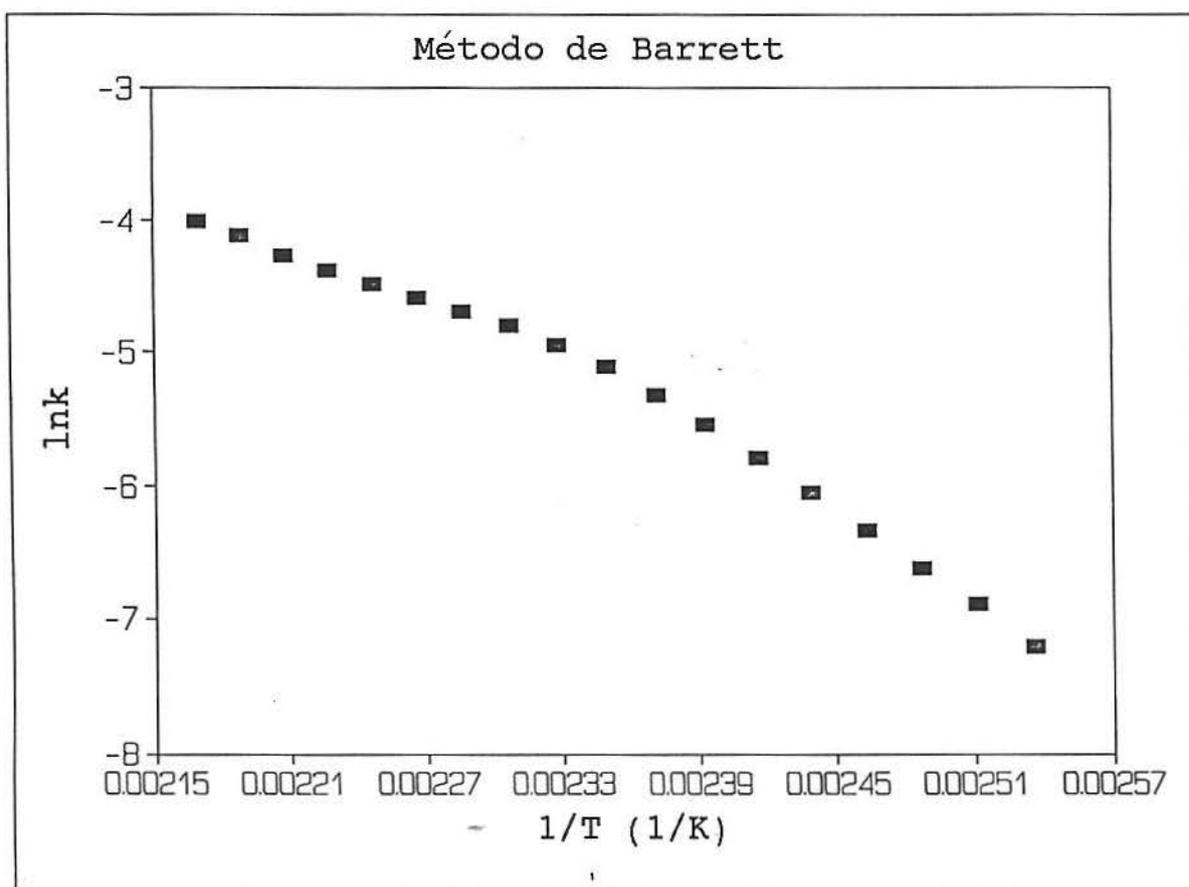


Figura 6.9 Gráfico de Arrhenius ($\ln k$ versus $1/T$), pelo método de Barrett, para o sistema (DGEBA+DDM) com $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

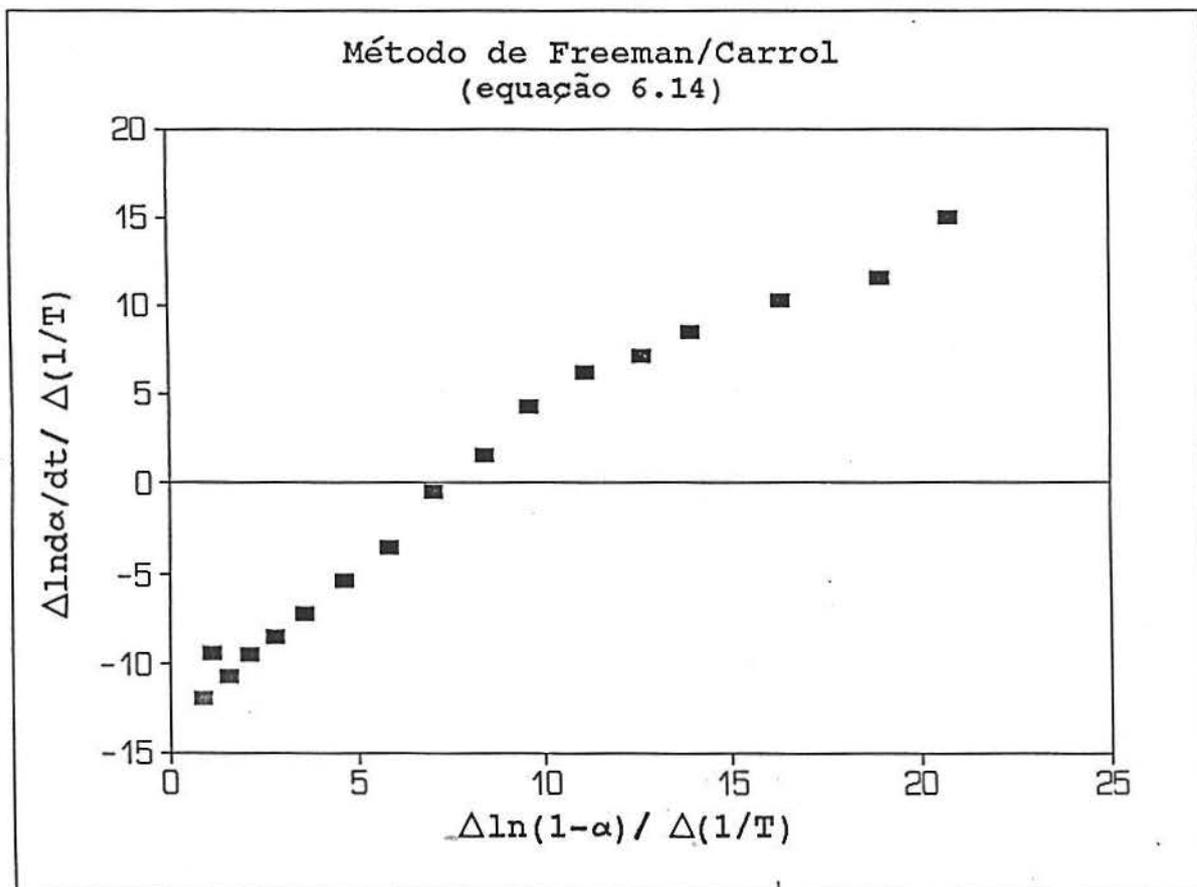


Figura 6.10 Gráfico produzido para a equação (6.14), pelo método de Freeman-Carrol, para o sistema(DGEBA+DDM).

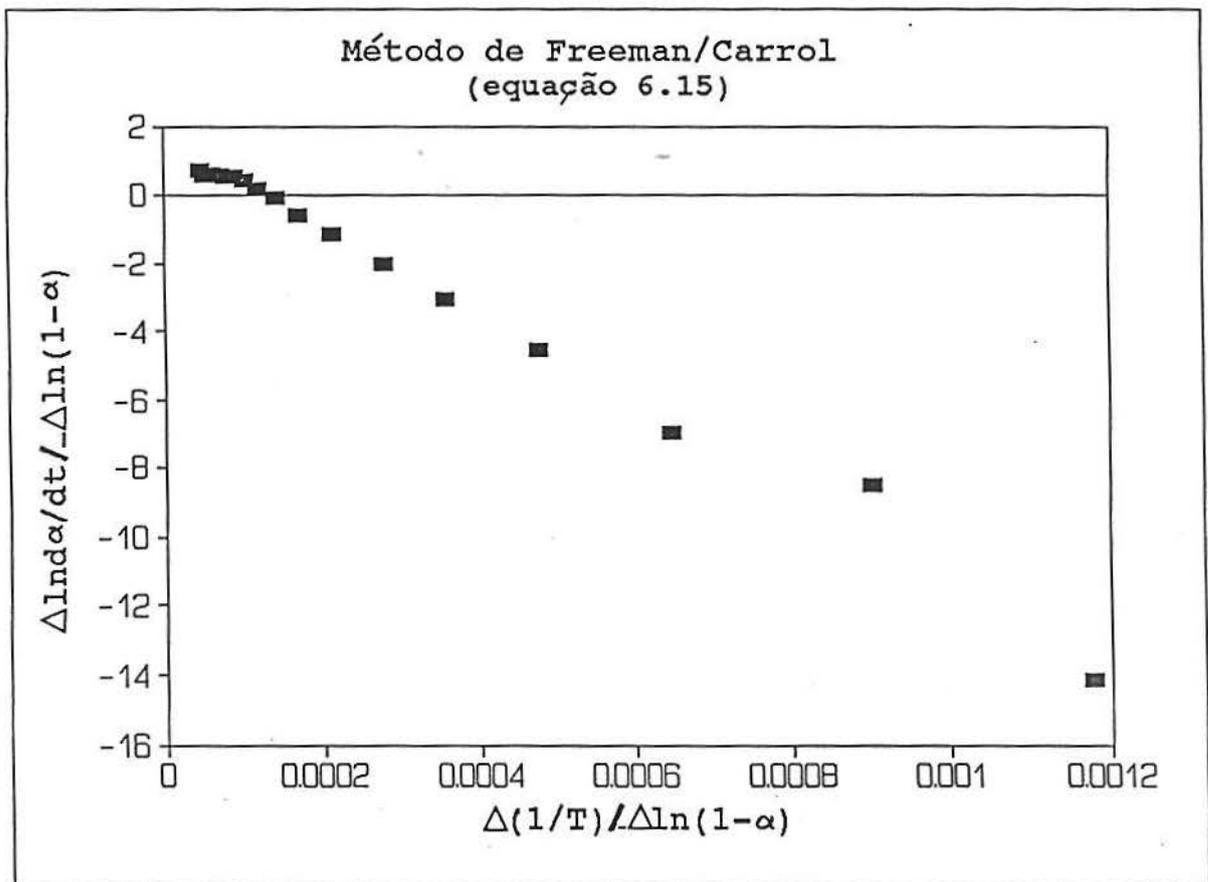


Figura 6.11 Gráfico produzido para a equação (6.15), pelo método de Freeman-Carrol, para o sistema(DGEBA+DDM).

6.3 Comparação dos resultados cinéticos

A Tabela 6.6 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos pelos métodos de Barrett ($n=1$), de Freeman-Carrol utilizando as equações 6.14 e 6.15 e os resultados obtidos pelo método de superposição tempo-temperatura-transformação (TTT) de Wisanrakkit-Gillham.

Nesta Tabela 6.6, os valores da ordem de reação obtidos por Freeman-Carrol são maiores que um. Portanto, a ordem desta reação situa-se entre um e dois. Ao utilizar-se uma ordem de reação superior a um, no método de Barrett, os valores de E , provavelmente, estariam mais próximos aos calculados pelo método de Freeman-Carrol.

A análise dos resultados de acordo com Barrett, Freeman-Carrol e Wisanrakkit-Gillham foi realizada para os seguintes intervalos de conversão: $it(0,047 \leq \alpha \leq 0,945)$, $ii(0,047 \leq \alpha \leq 0,351)$ e $if(0,351 \leq \alpha \leq 0,945)$. O intervalo $it(0,047 \leq \alpha \leq 0,945)$ considera praticamente a reação em toda sua extensão, de valores baixos até valores próximos a um. Este intervalo fornece informações genéricas, uma vez que não considera as diferentes etapas durante o processo de cura.

O intervalo $ii(0,047 \leq \alpha \leq 0,351)$ considera a presença de um processo inicial, o qual predomina na região de baixas conversões ($\alpha \leq 0,351$), e pode ser denominado de processo da gelificação. O intervalo $if(0,351 \leq \alpha \leq 0,945)$ considera a presença de vitrificação e alcança graus de conversão próximos a um. Esta análise possibilita uma comparação entre os resultados apurados pelas diferentes

técnicas.

Ao compararem-se os valores da energia de ativação (E) para o intervalo $i_t(0,047 \leq \alpha \leq 0,945)$, entre todos os métodos, observamos que o método de Barrett apresenta um valor inferior aos apresentados por Freeman-Carrol (equações 6.14 e 6.15) e pelo método da superposição tempo-temperatura-transformação(TTT). A análise dos fatores de correlação nos permite afirmar que o valor para a energia de ativação, mais confiável, é o obtido pelo método de Freeman-Carrol (equação 6.15). Esta comparação é dita genérica e qualitativa por não considerar as mudanças de mecanismo durante o processo de cura.

A comparação dos valores de E no intervalo $i_i(0,047 \leq \alpha \leq 0,351)$ pode ser feita apenas entre os métodos de Barrett e de Freeman-Carrol (equação 6.14 e 6.15), visto que o método da superposição tempo-temperatura-transformação(TTT) é sensível nos graus de conversão mais elevados. Esta comparação demonstra que os valores de E são próximos e de que o processo da gelificação é caracterizado pela energia de ativação média de 24,12 kcal/mol.

A comparação dos valores de E no intervalo $i_f(0,351 \leq \alpha \leq 0,945)$ apresenta dificuldades, pela razão de que os métodos de Barrett e Freeman-Carrol estão baseados na análise do calor da reação e este apresenta pouca sensibilidade para altas conversões, ao contrário do método da superposição tempo-temperatura-transformação(TTT), o qual leva em consideração a sensibilidade da Tg para altos graus de conversão. Em termos de concepção, esta diferença reflete diretamente na determinação da energia de ativação (E).

Observa-se assim que o método de Barrett apresenta o valor de $E=11,60$ kcal/mol e de que através do método de Freeman-Carról (equações 6.14 e 6.15), que ajusta a ordem da reação, os valores de E aumentam para uma energia de ativação de 19,39 kcal/mol.

A comparação destes valores com o valor de E do método da superposição tempo-temperatura-transformação(TTT) ainda demonstra uma diferença significativa que pode ser atribuída a diferença básica entre os métodos referida anteriormente.

As diferenças entre os resultados obtidos e a sensibilidade maior do método da superposição tempo-temperatura-transformação(TTT) nos permitem afirmar que: para os estudos de processos de vitrificação o método mais adequado é o método da superposição tempo-temperatura-transformação(TTT).

Tabela 6.6 Comparação dos resultados de E e n para os métodos de Barrett, Freeman-Carrol (equação 6.14 e 6.15) e Wisanrakkit-Gillham (superposição tempo-temperatura-transformação (TTT)).

MÉTODOS	E (kcal/mol)	n	Fator de Correlação
BARRETT			
it (0,047 $\leq \alpha \leq$ 0,945)	16,88 \pm 0,34	1	0,975
ii (0,047 $\leq \alpha \leq$ 0,351)	22,24 \pm 0,16	1	0,999
if (0,351 $\leq \alpha \leq$ 0,945)	11,60 \pm 0,14	1	0,997
FREEMAN-CARROL (equação 6.14)			
it (0,047 $\leq \alpha \leq$ 0,945)	22,64 \pm 1,61	1,35 \pm 0,06	0,969
ii (0,047 $\leq \alpha \leq$ 0,351)	24,90 \pm 0,78	1,50 \pm 0,23	0,895
if (0,351 $\leq \alpha \leq$ 0,945)	15,33 \pm 1,32	1,10 \pm 0,09	0,952
FREEMAN-CARROL (equação 6.15)			
it (0,047 $\leq \alpha \leq$ 0,945)	25,10 \pm 0,33	1,55 \pm 0,44	0,999
ii (0,047 $\leq \alpha \leq$ 0,351)	25,22 \pm 0,83	1,59 \pm 0,72	0,979
if (0,351 $\leq \alpha \leq$ 0,945)	19,39 \pm 1,10	1,28 \pm 0,13	0,907
WISANRAKKIT-GILLHAM (superposição TTT)	28,04 \pm 0,27	----*----	0,990

Na tentativa de aprofundar mais a compreensão sobre o processo de reticulação (gelificação, vitrificação) foi realizado o estudo da densidade dos produtos nas diferentes temperaturas e tempos de cura. A densidade é utilizada como um método experimental que observa possíveis variações nas propriedades físicas do sistema epóxi, como o empacotamento.

A Tabela 6.7 apresenta os valores determinados para uma densidade média, bem como os respectivos desvios das medidas para as temperaturas de cura (T_c) 95, 115, 135 e 155°C e para os tempos de cura (t_c) de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos.

Com os valores mostrados na Tabela 6.7 foram gerados gráficos de densidade versus tempo de cura para cada temperatura de cura considerada e representados pelas Figuras 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15.

Através destas Figuras (6.12, 6.13, 6.14 e 6.15), observa-se que os valores de densidade se aproximam de um valor constante ($\pm 1.2 \text{ g/cm}^3$) com o aumento do tempo de cura e que, independentemente da temperatura de cura, este valor se mantém constante. Mesmo sabendo que o grau de conversão aumenta com o tempo, verifica-se que a densidade do material não é afetada. Fisch et.al. ⁶⁵ já haviam verificado este comportamento da densidade com a temperatura de cura, para este sistema epóxi e, segundo este estudo anterior, a densidade do sistema epóxi só não decresce quando o efeito da temperatura de cura excede todos os efeitos da contração.

Este estudo da densidade demonstra claramente que a densidade como parâmetro de estudo "não apresenta sensibilidade" em relação a variações na temperatura e tempo de cura e, dessa maneira não é adequado para o estudo do processo de reticulação. Por outro lado, a densidade dos materiais obtidos é importante como informação técnica e como base para comparações com as densidades dos compósitos estudados nos próximos itens.

Tabela 6.7 Densidades médias para o sistema (DGEBA+DDM) com relação à Temperatura e tempo de cura (Tc e tc).

Temperatura de cura (°C)	Tempo de cura (horas)	Densidade média (g/cm ³)	Desvio (±)
95	0,0833	1,1930	0,0236
	0,166	1,1970	0,0080
	0,25	1,1414	0,0737
	0,5	1,1626	0,0157
	1	1,1941	0,0089
	2	1,2005	0,0015
	3	1,2054	0,0034
	4	1,1946	0,0066
115	0,0833	1,1827	0,0127
	0,166	1,2212	0,0026
	0,25	1,1866	0,0179
	0,5	1,2200	0,0024
	1	1,2091	0,0104
	2	1,2078	0,0117
	3	1,2106	0,0018
	4	1,1835	0,0122
135	0,0833	1,2500	0,0757
	0,166	1,1922	0,0310
	0,25	1,2038	0,0130
	0,5	1,2201	0,0080
	1	1,2044	0,0076
	2	1,1983	0,0123
	3	1,1882	0,0313
	4	1,2019	0,0153
155	0,0833	1,2143	0,0037
	0,166	1,2349	0,0105
	0,25	1,1874	0,0007
	0,5	1,2067	0,0115
	1	1,2192	0,0199
	2	1,2790	0,0778
	3	1,2256	0,0014
	4	1,2188	0,0240

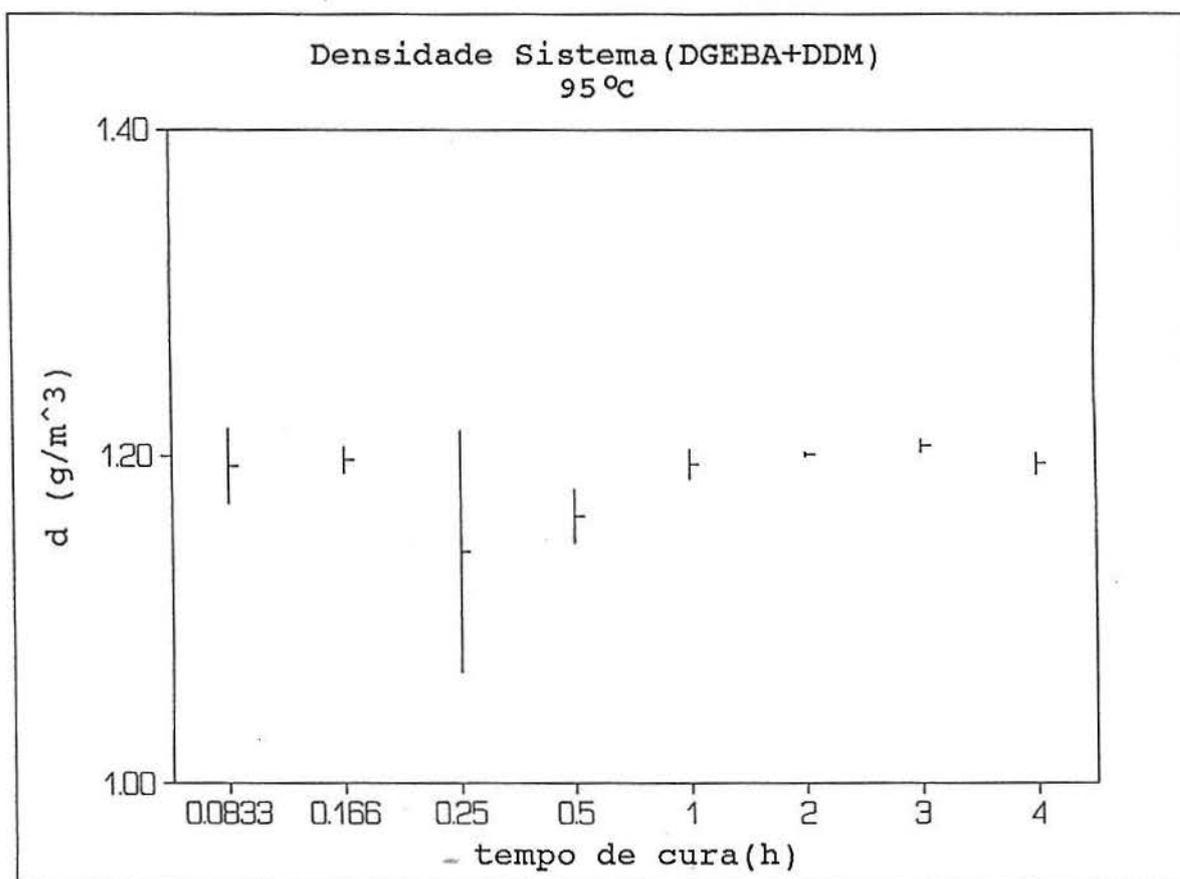


Figura 6.12 Comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM) com o tempo de cura para $T_c = 95^\circ\text{C}$.

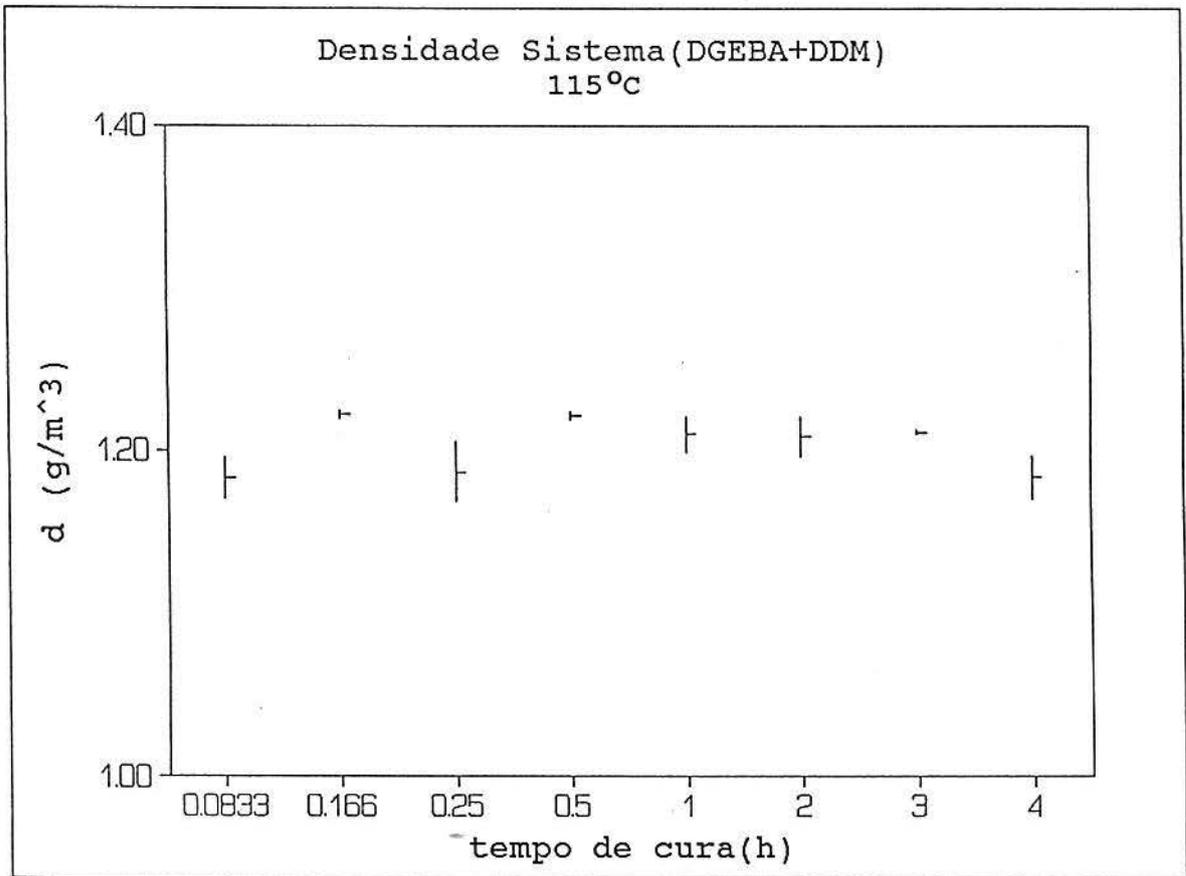


Figura 6.13 Comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM) com o tempo de cura para $T_c = 115^\circ\text{C}$.

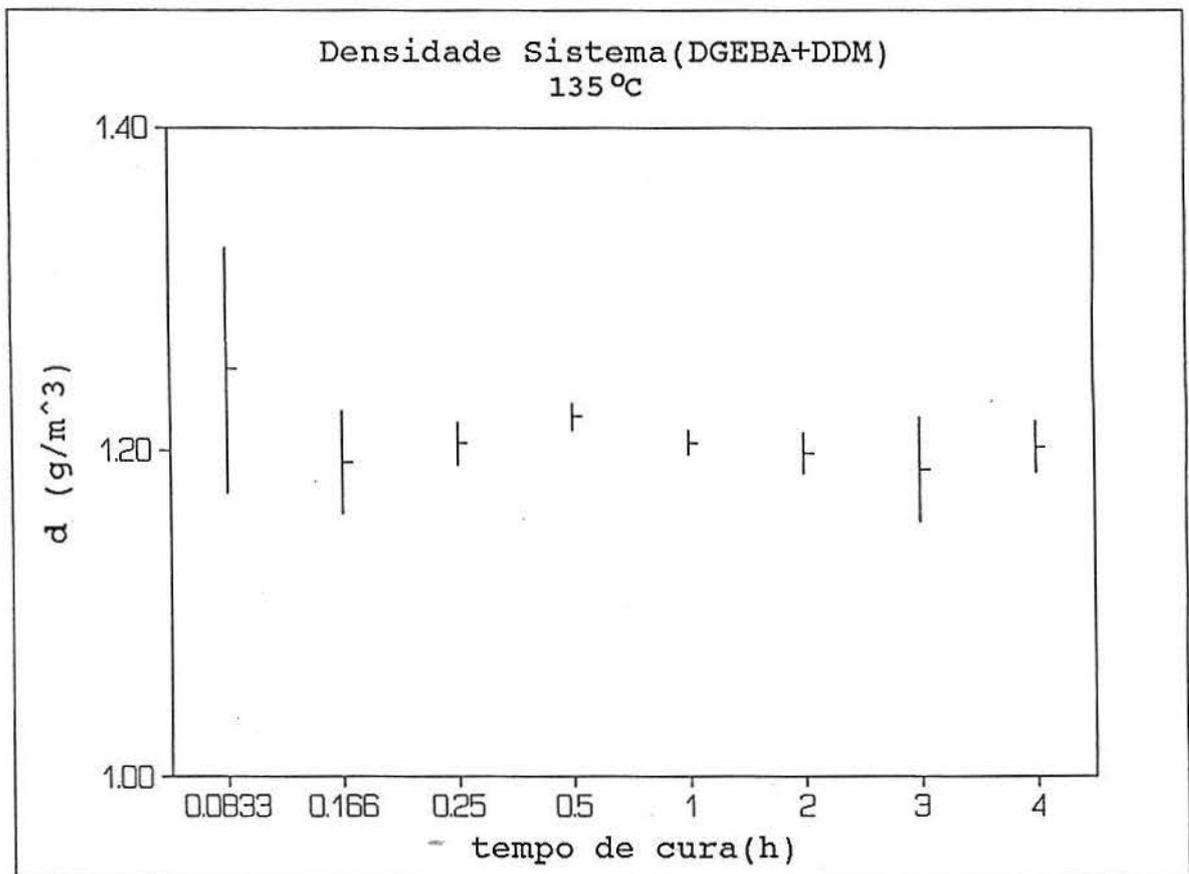


Figura 6.14 Comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM) com o tempo de cura para $T_c = 135^\circ\text{C}$.

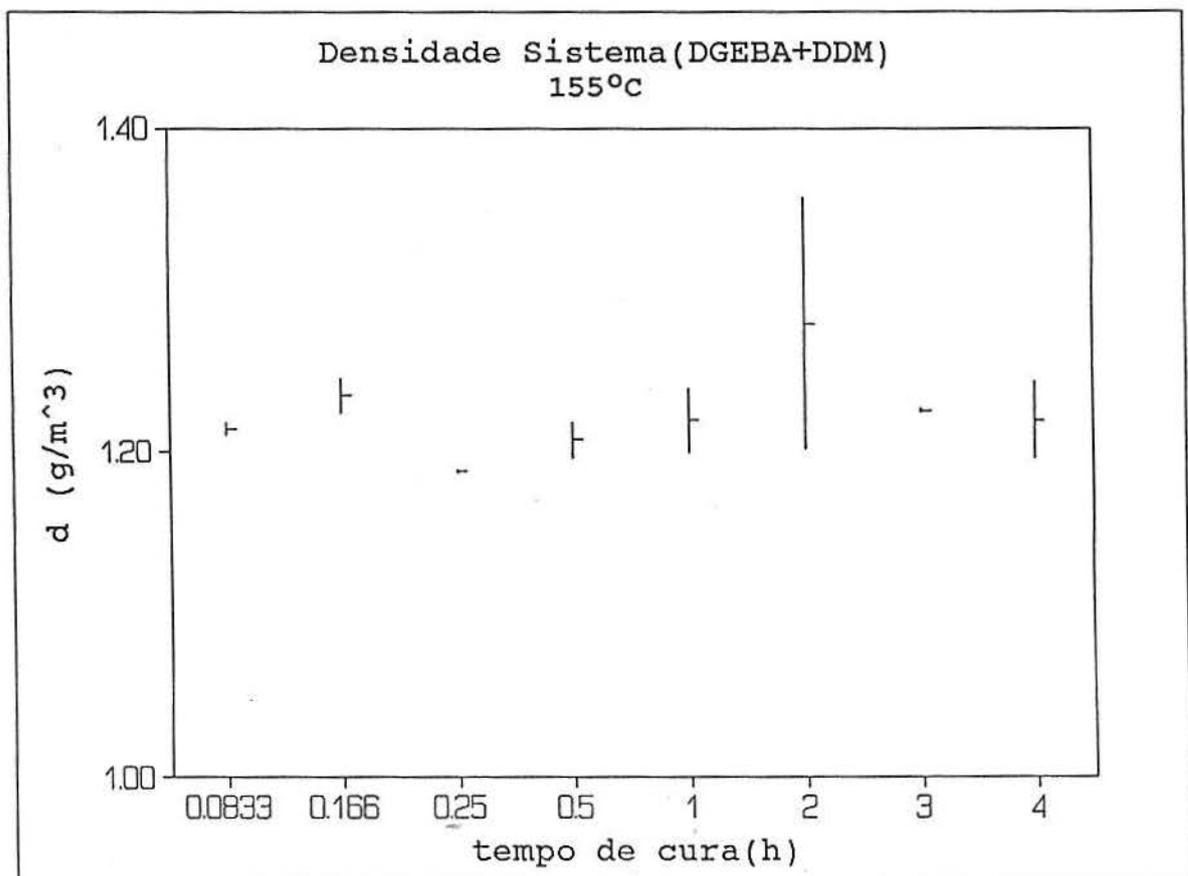


Figura 6.15 Comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM) com o tempo de cura para $T_c = 155^\circ\text{C}$.

6.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA T_g , ρ E α' DE COMPÓSITOS DE CDGEBA+DDM COM FIBRA DE VIDRO E QUARTZO EM PÓ

Como já foi mencionado na parte teórica deste trabalho, o sistema epóxi (DGEBA+DDM) apresenta inúmeras aplicações tecnológicas como nos setores eletro-eletrônico, aeroespacial etc...

Esta realidade nos orientou na busca de conhecimento sobre o comportamento dos compósitos deste sistema epóxi com cargas, especialmente Fibra de vidro e Quartzo em pó. Os conhecimentos prévios sobre o comportamento deste sistema epóxi puro e, mais especificamente, os resultados obtidos pela aplicação da teoria da superposição tempo-temperatura-transformação (TTT) permitiram o planejamento desta parte do estudo relativo às propriedades macroscópicas T_g , ρ e α' .

A partir dos resultados obtidos estabeleceram-se novos estudos para o sistema (DGEBA+DDM), agora com cargas. A escolha das duas cargas utilizadas justificou-se, uma vez que estas apresentavam características físicas diferentes.

Assim sendo, os compósitos provenientes da incorporação destas cargas, apresentavam características físicas bem diferenciadas, as quais foram comparadas, pois a matriz polimérica (DGEBA+DDM) era a mesma.

Do ponto de vista tecnológico as três propriedades a serem estudadas fornecem uma base de caracterização do material final (termofixo). Como já foi demonstrado a T_g , como propriedade

físico-química, fornece diretamente informações sobre a conversão química do sistema. A densidade (ρ) e o coeficiente da expansão térmica (α'), como propriedades físicas, apresentam grande interesse para os estudos de compatibilidade termomecânica dos materiais.

6.5.1 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA T_g DE COMPÓSITOS DE (DGEBA+DDM) COM FIBRA DE VIDRO E QUARTZO EM PÓ, PARA DIFERENTES TEMPERATURAS DE CURA E COM VARIACÃO DA COMPOSIÇÃO

O tempo de cura escolhido foi de quatro horas para todas as amostras com carga. A escolha do tempo de cura se deve aos estudos anteriores (item 6.1), onde verificou-se que neste tempo de cura, o sistema (DGEBA+DDM) apresentava graus de conversão superiores a 0,97.

A Tabela 6.8 apresenta os valores determinados para a T_g para o sistema (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e Quartzo em pó, para as temperaturas de cura (95, 115, 135 e 155°C) via DSC ($\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$), em função da percentagem de carga adicionada em massa.

Com os valores obtidos na Tabela 6.8, foram gerados gráficos de T_g versus percentagem de carga adicionada em massa. A Figura 6.16 apresenta o comportamento da T_g , com a incorporação de Fibra de vidro, em relação a todas as temperaturas de cura. A Figura 6.17 apresenta o comportamento da T_g , com a incorporação do Quartzo em pó, em relação a todas as temperaturas de cura.

Através destes gráficos (Figuras 6.16 e 6.17), observa-se um decréscimo da T_g com o aumento da percentagem de carga para ambas as cargas. Este decréscimo da T_g poderia ser atribuído a problemas na interação (por exemplo, a adesão) entre carga e matriz. Pela teoria do volume livre (item 3.1.1), se esperaria que havendo diminuição da mobilidade das cadeias, pelo efeito da incorporação da carga, houvesse um aumento da T_g . Também pela teoria da adsorção³⁶, se a interação (carga/matriz) fosse

forte, ocorreria a formação de uma interface densa, a qual diminuiria a mobilidade, aumentando a Tg.

Na Figura 6.16, para os compósitos com Fibra de vidro, observa-se que para a temperatura de 95°C ocorre um decréscimo da Tg de 0 a 10% de carga, e após 10% os valores de Tg não mais variam. Porém, para as temperaturas de cura de 115 e 135°C ocorre um decréscimo acentuado na Tg a 10%, em relação a Tg a 0%, e após 10% de carga os valores se mantêm constantes. Os valores de Tg à Tc=155°C, para estes compósitos, não foram detectados através de DSC.

Para o Quartzo em pó (Figura 6.17) o decréscimo na Tg de 0% a 10% é menos acentuado, para as temperaturas de cura de 115 e 135°C, que para a Fibra de vidro.

A Figura 6.18 mostra uma comparação do comportamento da Tg entre a incorporação da Fibra de vidro e do Quartzo em pó, para a temperatura de cura de 135°C. Através desta Figura 6.18, se pode visualizar melhor o efeito da interação, para as duas cargas utilizadas. No caso da incorporação da Fibra de vidro este decréscimo da Tg é mais acentuado que no caso da incorporação do Quartzo em pó. Este comportamento denota uma interação menos efetiva da Fibra de vidro com a matriz polimérica em comparação com o Quartzo em pó.

Como observou-se um decréscimo da Tg para ambas as cargas, considera-se que a Tg apresente um comportamento de propriedade coligativa. Assim, a Tg depende apenas da concentração do soluto (cargas) e não da natureza dos mesmos.

Este comportamento de abaixamento da Tg com a incorporação de cargas, pode ser atribuído também à suposição de

que esteja ocorrendo uma reação (ou interação) entre a carga e a resina epóxi, ocasionando uma redução no consumo do agente reticulante (no caso, DDM) e dificultando a reação de cura. Esta suposição foi anteriormente estudada por Filyanov⁴⁰. Este efeito pode ser verificado através da presença de grupos hidroxila interagidos com as cargas, sendo que na Fibra de vidro estes estariam atuando mais significativamente.

Tabela 6.8 Temperatura de transição vítrea para o sistema (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e Quartzo em pó para as $T_c = 95, 115, 135$ e 155°C , para $t_c = 4\text{h}$.

CARGA	% CARGA (em massa)	TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA ($^{\circ}\text{C}$)			
		TEMPERATURA DE CURA ($^{\circ}\text{C}$)			
		95	115	135	155
FIBRA DE VIDRO	0	107,74	138,75	157,17	164,64
	10	103,28	122,75	146,00	---*---
	20	103,68	121,52	144,00	---*---
	30	101,64	126,56	142,57	---*---
	40	104,09	139,00	142,58	---*---
QUARTZO EM PÓ	0	107,74	138,75	157,17	164,64
	15	103,08	133,97	153,25	164,27
	30	111,76	135,55	151,00	163,71
	45	97,21	128,93	147,55	150,42
	60	89,87	136,94	152,79	---*---

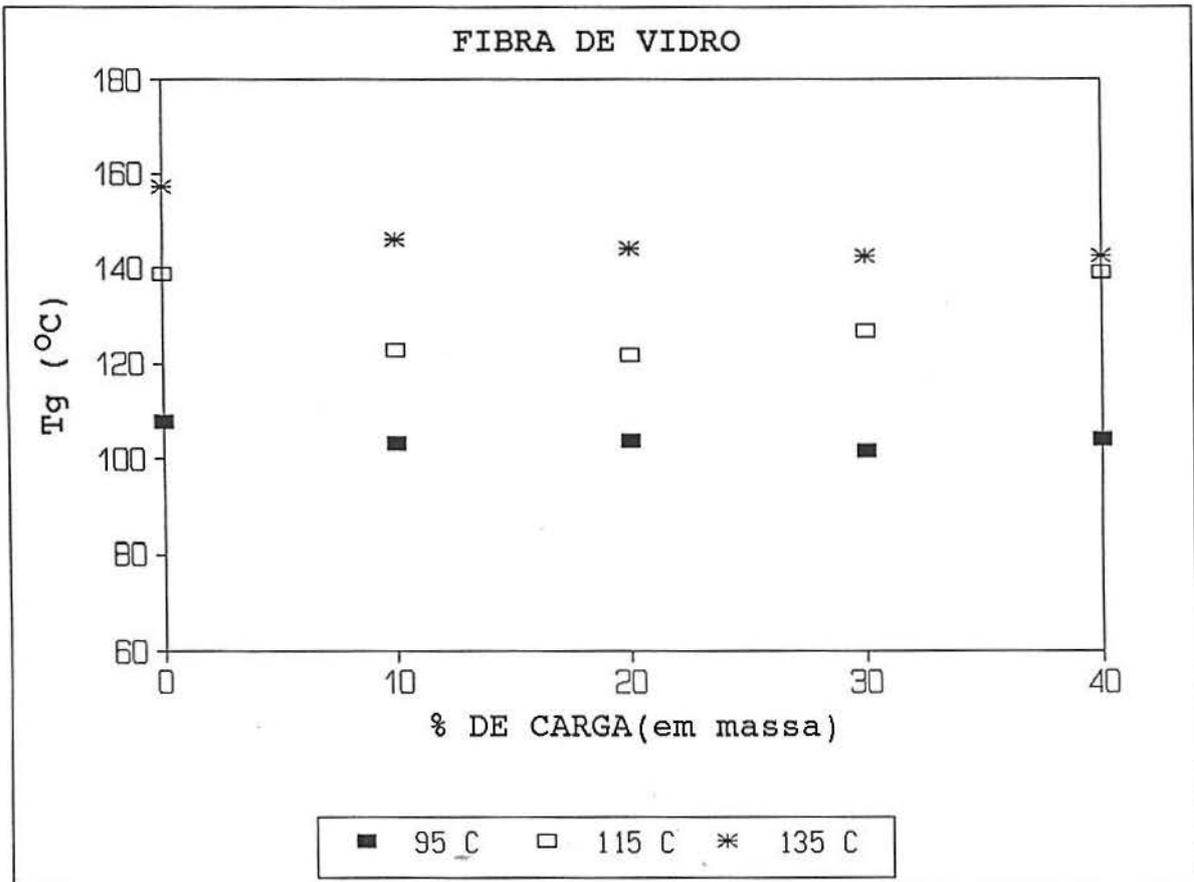


Figura 6.16 Comportamento da Tg com o aumento da % em massa da Fibra de vidro para diferentes temperaturas de cura.

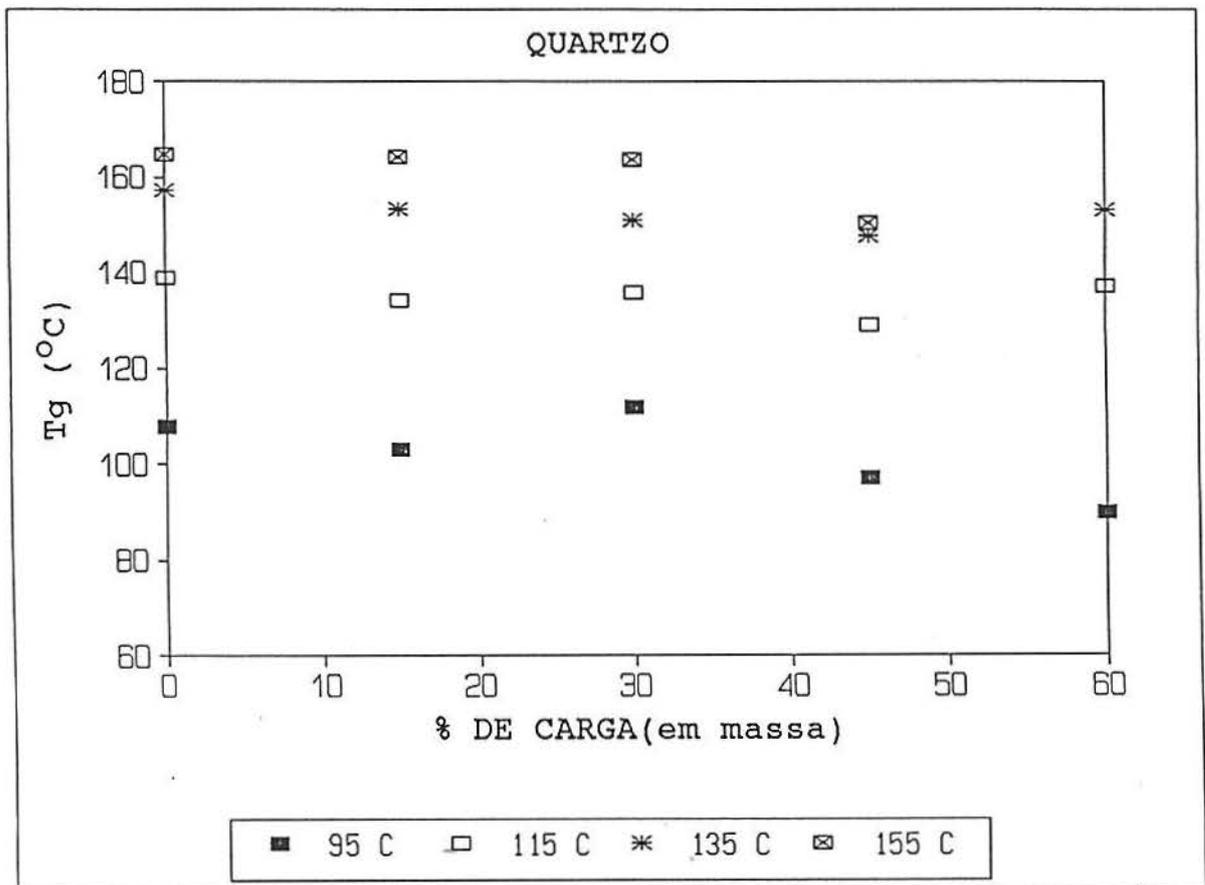


Figura 6.17 Comportamento da T_g com o aumento da % em massa do Quartzo em pó para diferentes temperaturas de cura.

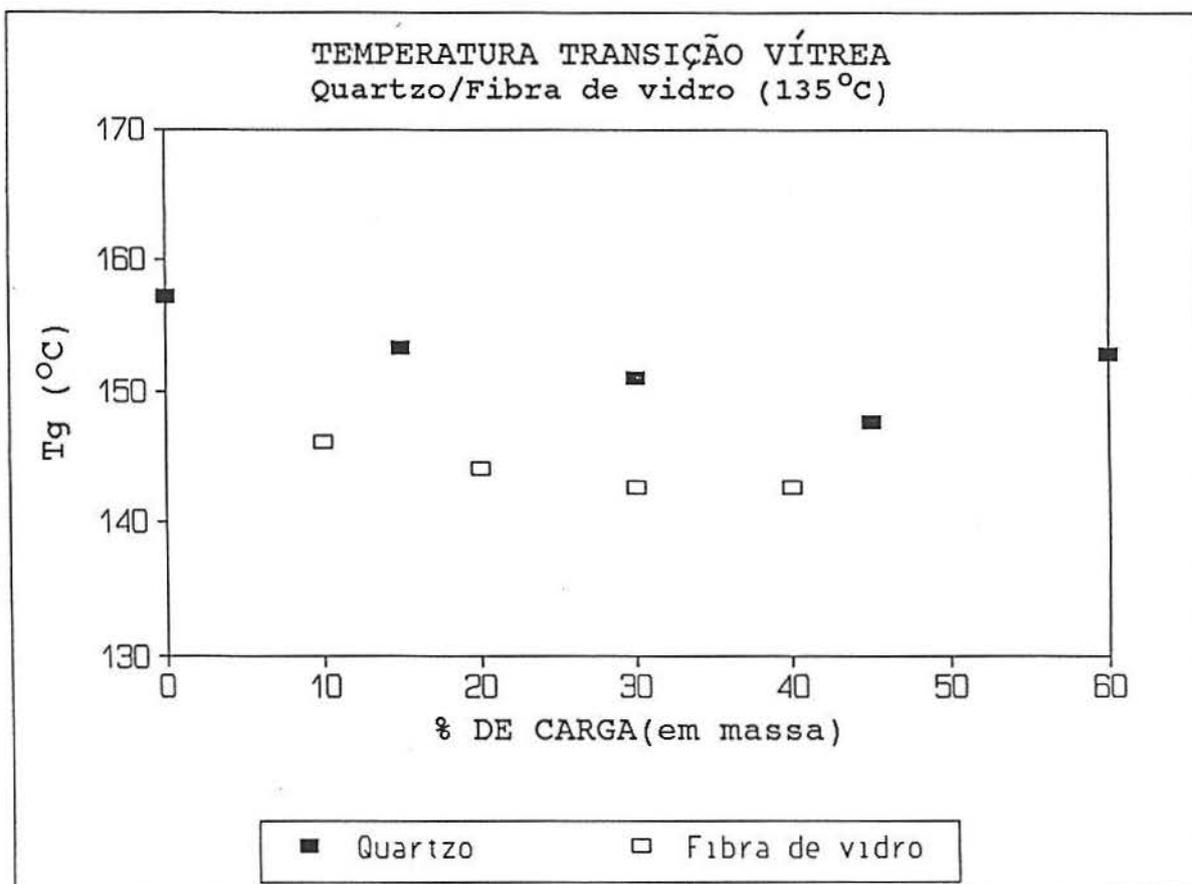


Figura 6.18 Comparação entre as Tgs da Fibra de vidro e do Quartzo em pó, com o aumento da % destas cargas, para $T_c = 135^\circ\text{C}$.

6.5.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DE COMPÓSITOS DE (DGEBA+DDM) COM FIBRA DE VIDRO E COM QUARTZO EM PÓ À $T_c = 135^{\circ}\text{C}$, COM VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

A densidade de um sistema epóxi sofre alterações significativas quando se incorpora cargas ao mesmo. Como as densidades das cargas utilizadas (itens 5.2.1 e 5.2.2) eram bem superiores à densidade do sistema epóxi estudado (ítem 6.4), esperava-se um aumento da densidade do compósito formado, supondo-se uma interação carga/matriz eficiente.

A Tabela 6.9 apresenta os valores determinados para uma densidade média, bem como os respectivos desvios das medidas, com o aumento da incorporação da Fibra de vidro e do Quartzo em pó, para a temperatura de cura de 135°C .

Com os valores obtidos pela Tabela 6.9, foram gerados gráficos de densidade versus a percentagem de carga em massa para cada uma das cargas utilizadas, representados pelas Figuras 6.19 (Fibra de vidro) e 6.20 (Quartzo em pó).

Na Figura 6.19 verifica-se a ocorrência de um decréscimo da densidade em função do aumento da percentagem de Fibra de vidro. Este comportamento pode-se atribuir a uma ineficiência quanto ao processo de interação entre carga e matriz, inerente ao processo de adesão e confecção das amostras.

Na Figura 6.20 verifica-se a ocorrência de um acréscimo da densidade em função do aumento da percentagem de Quartzo em pó. Neste caso, o processo de interação entre carga e matriz mostrou-se mais eficiente que para a Fibra de vidro.

A este estudo soma-se o efeito observado quanto ao comportamento da Tg (Figura 6.18), onde já é observada uma possível não-compactação do sistema epóxi(DGEBA+DDM) com o aumento da percentagem de Fibra de vidro e uma compactação maior quanto a incorporação do Quartzo em pó.

Assim, os compósitos com Quartzo em pó apresentaram um aumento da densidade com o aumento da concentração desta carga, evidenciado supostamente pela melhor compactação do sistema e, conseqüentemente, uma redução no volume livre. Já para os compósitos com Fibra de vidro foi verificado um aumento no volume livre, uma vez que a densidade diminuiu com o aumento da concentração desta carga.

Tabela 6.9 Densidades médias do sistema (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e Quartzo em pó para a Tc=135°C e tc=4 h.			
CARGA	% DE CARGA (em massa)	Densidade média (g/cm ³)	Desvio (±)
FIBRA DE VIDRO	0	1,20	0,0153
	10	1,06	0,1626
	20	1,07	0,0457
	30	1,00	0,0284
	40	1,01	0,0263
QUARTZO EM PÓ	0	1,20	0,0153
	15	1,38	0,1106
	30	1,43	0,1021
	45	1,71	0,0704
	60	1,64	0,0154

Nas Figuras 6.19. e 6.20 também estão assinaladas as densidades das cargas (percentagem de 100%), para se observar o desvio do comportamento experimental em relação ao comportamento onde, o aumento da densidade dos compósitos de resinas epóxi aumenta linearmente com o aumento da concentração das cargas.

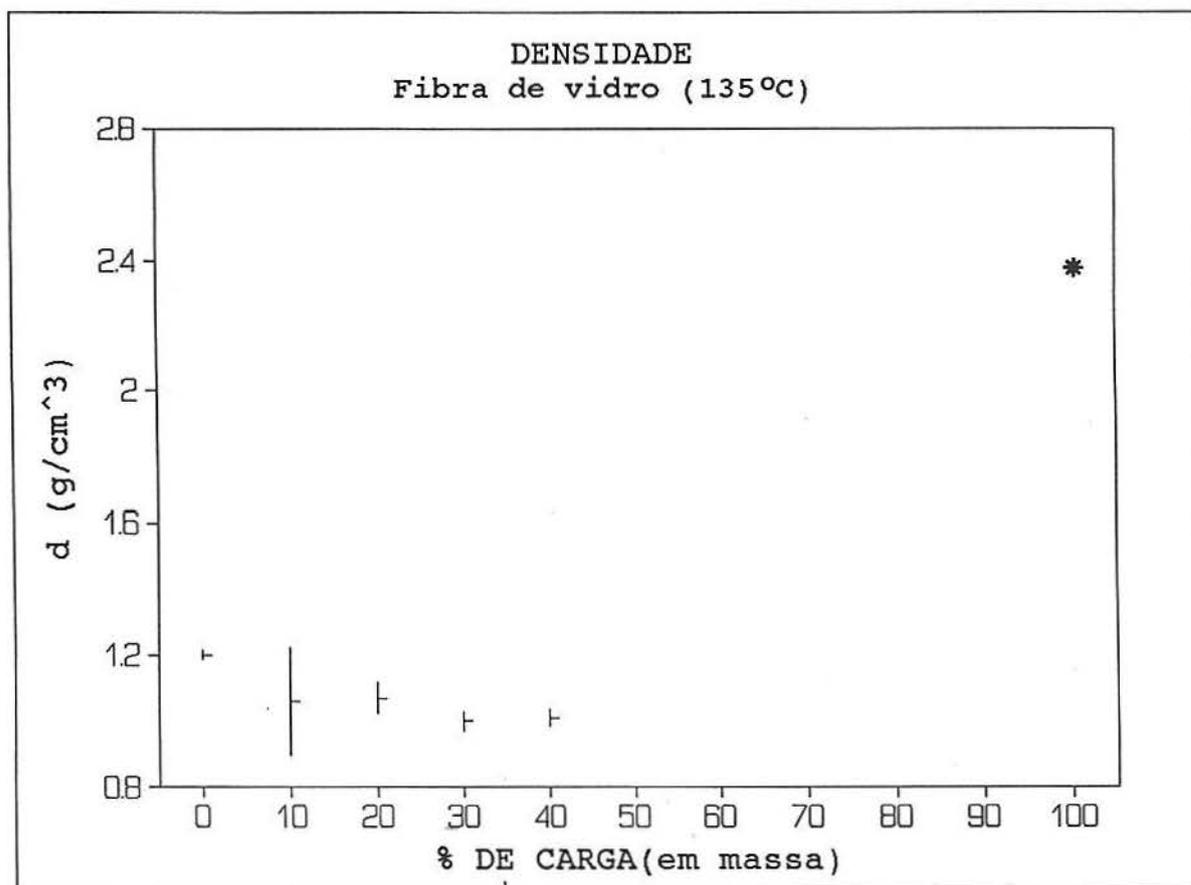


Figura 6.19 Comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM) com relação ao aumento da % em massa de Fibra de vidro.

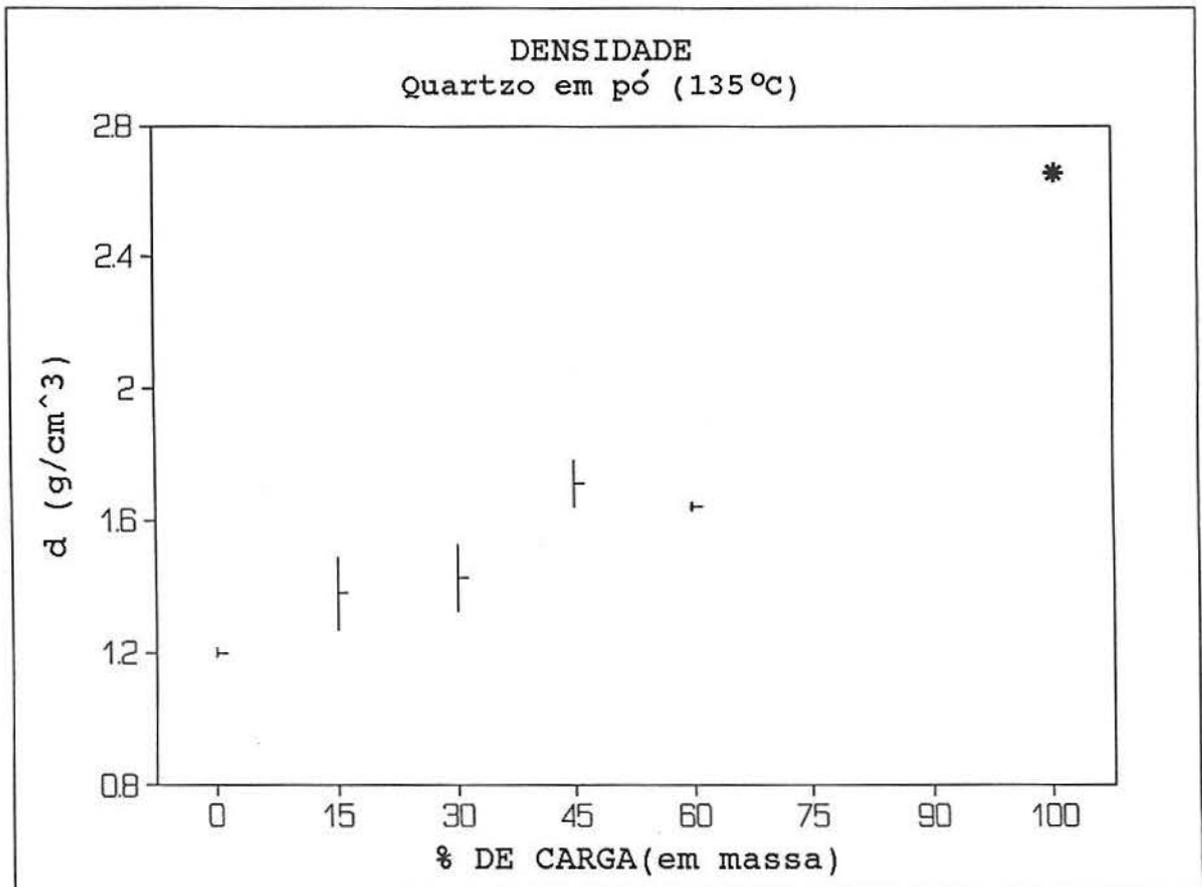


Figura 6.20 Comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM) com relação ao aumento da % em massa de Quartzo em pó.

6.5.3 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR DE COMPÓSITOS DE (DGEBA+DDM) COM FIBRA DE VIDRO E COM QUARTZO EM PÓ, COM VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO

O comportamento do coeficiente de expansão térmica linear (α') de um sistema polimérico com cargas, está intimamente relacionado com propriedades como a adesão e, conseqüentemente, com a natureza da interface criada entre a matriz polimérica e a carga.

A Tabela 6.10 apresenta os valores determinados para o coeficiente de expansão térmica linear (α'), via TMA ($\phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), para a Fibra de vidro e o Quartzo em pó, em função da percentagem de carga em massa na temperatura de cura de 135°C . Os α' s foram determinados para as três varreduras e calculados antes da T_g e após a T_g .

Através desta Tabela 6.10, verifica-se que os valores dos coeficientes de expansão térmica linear antes da região da transição vítrea, são menores que os valores dos coeficientes de expansão térmica linear após a T_g . Na região abaixo da T_g , α' não aumenta tão rapidamente pois o volume livre (item 3.1.1) necessário aos ajustes configuracionais, praticamente não existe. Acima da T_g onde o volume livre é significativo, α' cresce bem mais rapidamente.

Com os valores obtidos pela Tabela 6.10, foram gerados gráficos que relacionam o coeficiente de expansão térmica linear com o aumento da percentagem de carga em massa.

As Figuras 6.21 e 6.22 apresentam o comportamento do

coeficiente de expansão térmica linear com o aumento da percentagem de carga em massa para a Fibra de vidro antes e após a T_g , respectivamente. Em ambas as figuras observou-se a presença de dois comportamentos, um deles ocorrendo até a incorporação de 10% e o outro após este ponto.

O aumento do coeficiente de expansão térmica linear até 10%, pode estar relacionado com o baixo grau de adesão entre a carga e a matriz polimérica somado ao efeito da baixa concentração da carga.

O segundo comportamento, após 10%, onde ocorre o decréscimo dos valores do coeficiente de expansão térmica linear com o aumento da concentração da Fibra de vidro, está em acordo com estudos anteriores onde o coeficiente de expansão térmica linear decresce com o aumento da concentração das cargas.

Outro aspecto relevante a ser considerado é a variação do α' quando varreduras sucessivas foram realizadas. Para os compósitos com Fibra de vidro observou-se uma grande variação no α' , abaixo da T_g , da primeira para a segunda varredura. Na primeira varredura atribui-se aos baixos valores dos α' s às imperfeições provocadas na matriz pela incorporação da Fibra de vidro, assim como à presença de material não reagido.

Como a temperatura final das varreduras foi de 230°C, todas as regiões não reagidas foram curadas na primeira varredura, e nas varreduras subseqüentes os valores dos coeficientes de expansão (antes da T_g) aumentaram.

As Figuras 6.23 e 6.24 apresentam o comportamento do coeficiente de expansão térmica linear com o aumento da percentagem de carga em massa para o Quartzo em pó antes e após a

Tg, respectivamente.

Em ambas as figuras observou-se um comportamento muito similar, através do decréscimo do coeficiente de expansão térmica linear. Este comportamento, para o Quartzo em pó, está em acordo com estudos anteriores⁴⁴ para sistemas epóxi, que verificaram o decréscimo do coeficiente de expansão térmica linear do compósito, com o aumento da concentração do componente de menor coeficiente de expansão térmica linear.

Tabela 6.10 Coeficiente de expansão térmica linear(α') para o sistema(DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e Quartzo em pó para Tc = 135°C e tc= 4h.							
CARGA	% CARGA (em massa)	Coef.Expansão 1(a)			Coef.Expansão 2(b)		
		1 ^a varr.	2 ^a	3 ^a	1 ^a varr.	2 ^a	3 ^a
FIBRA DE VIDRO	0	1,48	7,48	6,73	14,85	17,95	16,50
	10	4,36	43,13	42,25	53,56	57,08	55,49
	20	2,86	26,00	30,60	43,65	51,27	50,75
	30	5,00	23,35	23,90	37,43	40,86	40,75
	40	2,70	9,74	10,82	33,04	31,95	34,08
QUARTZO EM PÓ	0	1,48	7,48	6,73	14,85	17,95	16,50
	15	2,94	5,87	5,87	13,70	15,70	13,70
	30	7,16	4,11	6,18	13,30	10,30	16,49
	45	5,01	1,33	4,02	9,26	14,65	16,08
	60	1,52	3,81	3,06	12,95	11,45	12,25

Obs.1: (a) - Calculado na faixa entre 80 e 100°C, antes da Tg.

(b) - Calculado na faixa entre 170 e 190°C, após a Tg.

Obs.2: Unidades do α' em 10^{-5} mm/mm.°C.

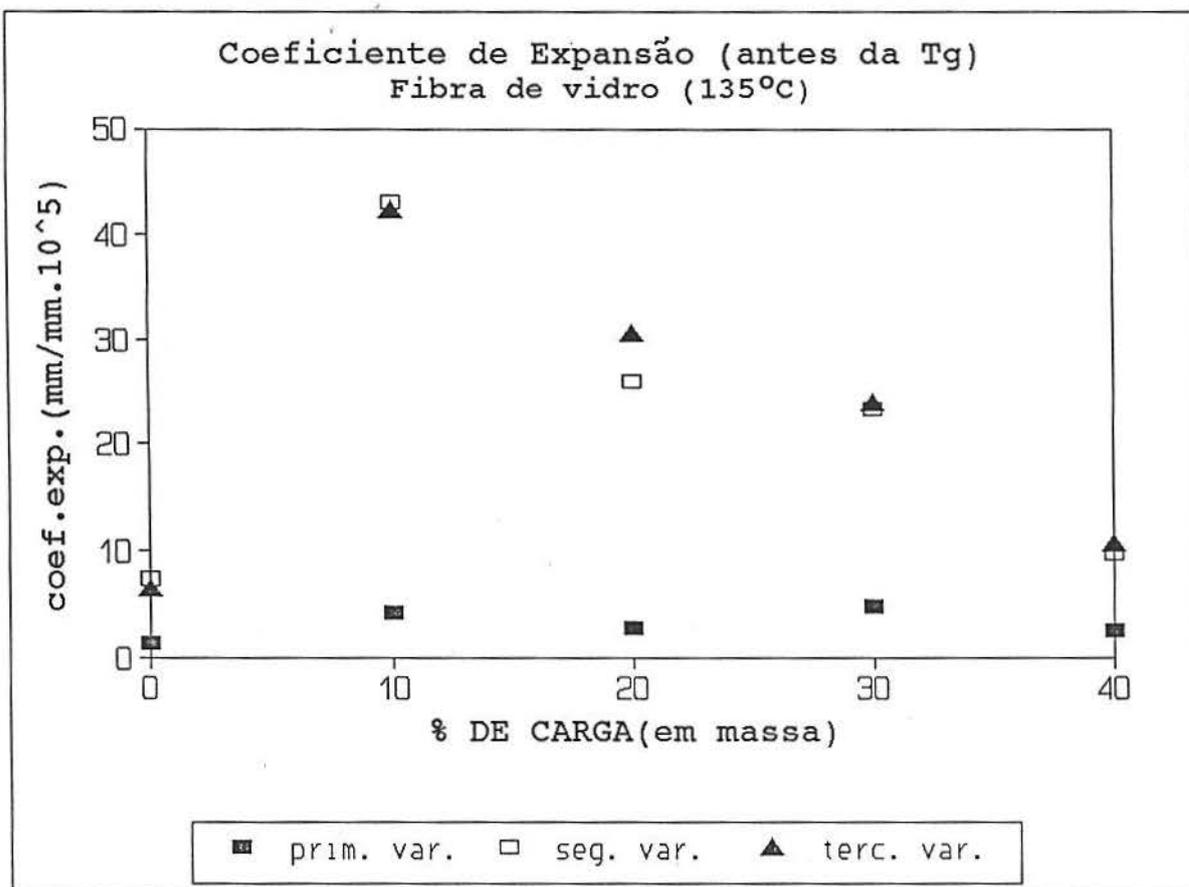


Figura 6.21 Comportamento de α' do sistema (DGEBA+DDM) com o aumento da % em massa de Fibra de vidro, antes de Tg.

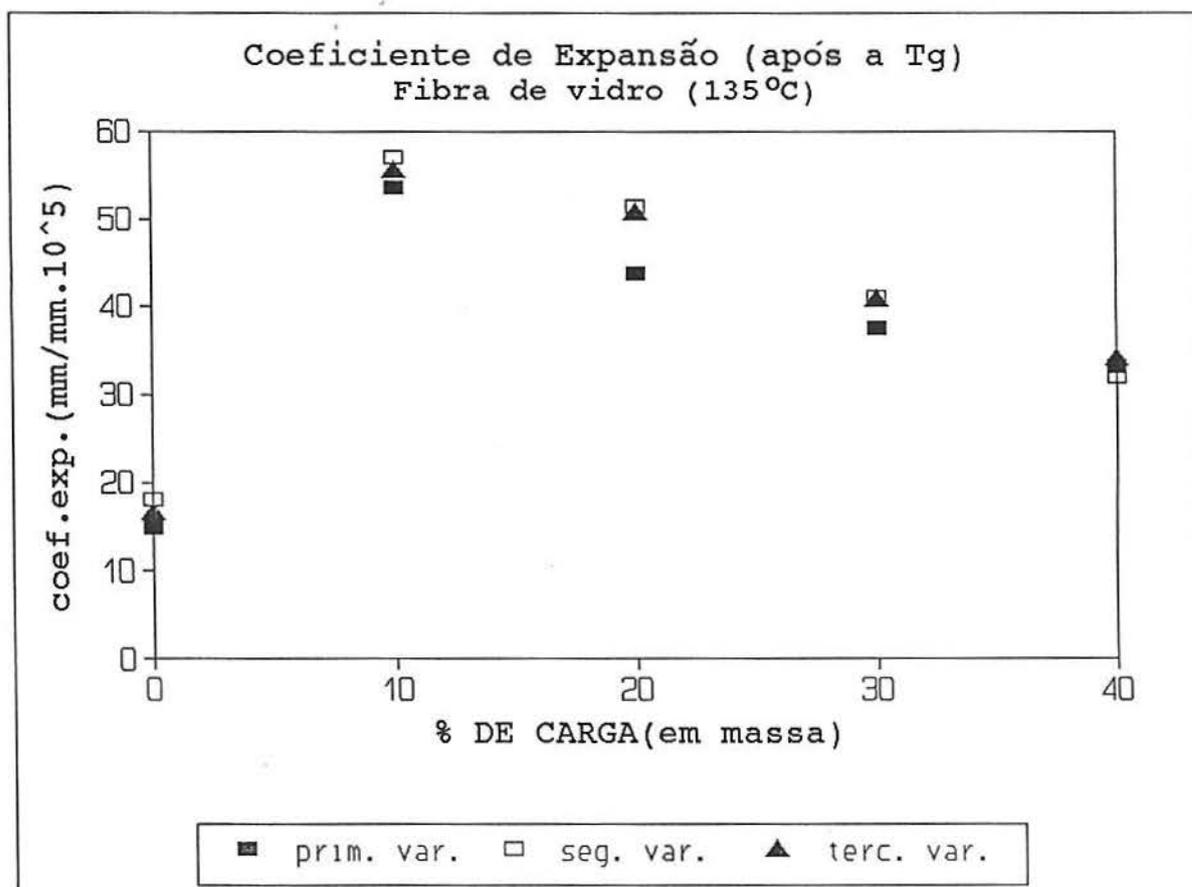


Figura 6.22 Comportamento de α' do sistema (DGEBA+DDM) com o aumento da % em massa de Fibra de vidro, após a Tg.

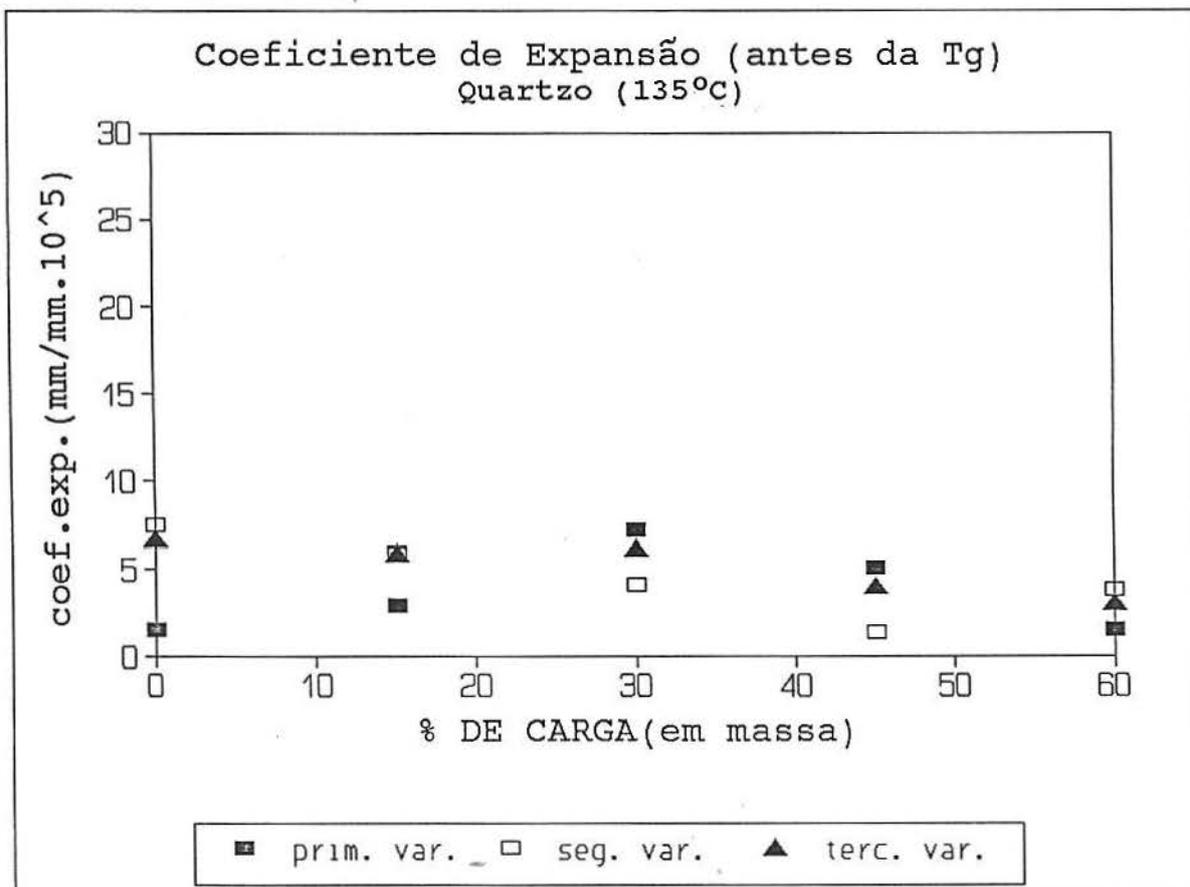


Figura 6.23 Comportamento de α' do sistema (DGEBA+DDM) com o aumento da % em massa de Quartzo em pó, antes de Tg.

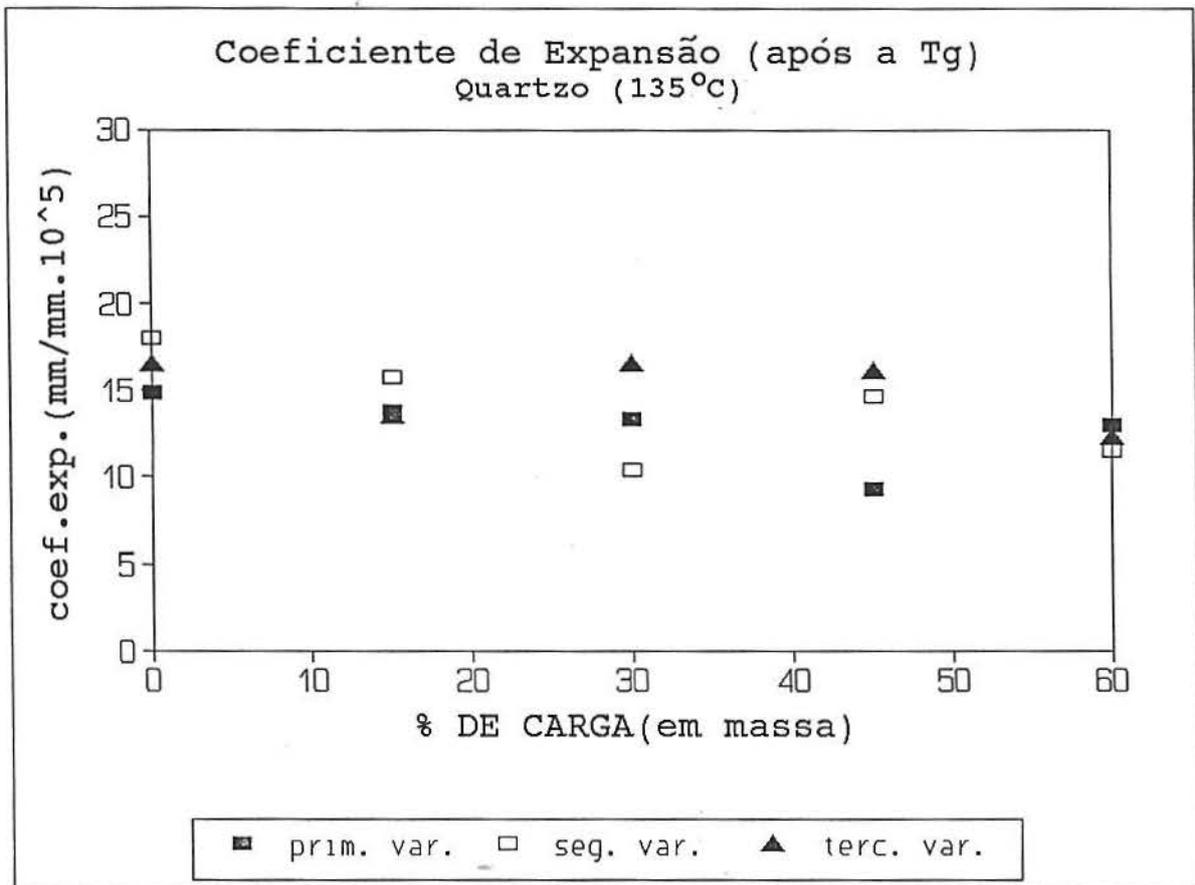


Figura 6.24 Comportamento de α' do sistema (DGEBA+DDM) com o aumento da % em massa de Quartzo em pó, após a Tg.

Os resultados experimentais mostrados nas Figuras 6.21, 6.22, 6.23 e 6.24, para os coeficientes de expansão térmica linear, foram tratados através da aplicação da regra da mistura (item 4.5) apenas para as segundas varreduras antes e após a Tg. Os dados de α' utilizados, para as cargas, são valores genéricos tabelados segundo as referências: α' fibra de vidro = $5,3 \cdot 10^{-6}$ mm/mm*°C e α' quartzo em pó = $5,5 \cdot 10^{-7}$ mm/mm*°C. Os valores dos α' da resina epóxi foram tomados das medidas experimentais de TMA para 0% de carga, antes e após a Tg (Tabela 6.11). Os valores obtidos de α' , pela regra de mistura, estão apresentados também na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 Comparação entre os α' experimental e α' r. mistura para as segundas varreduras.					
CARGA	% CARGA (em massa)	α' experimental		α' r. mistura	
		antes Tg	após Tg	antes Tg	após Tg
FIBRA DE VIDRO	0	7,48	17,95	7,48	17,95
	10	43,13	57,08	6,79	16,21
	20	26,00	51,27	6,09	14,45
	30	23,35	40,86	5,40	12,72
	40	9,74	31,95	4,70	10,98
QUARTZO EM PÓ	0	7,48	17,95	7,48	17,95
	15	5,87	15,70	6,36	15,27
	30	4,11	10,30	5,25	12,58
	45	1,33	14,65	4,14	9,90
	60	3,81	11,45	3,03	7,21

Obs.3: Unidades dos α' em 10^{-5} mm/mm.°C.

As Figuras 6.25, 6.26, 6.27 e 6.28 apresentam os valores experimentais e os valores determinados através da aplicação da regra da mistura aos α' experimentais.

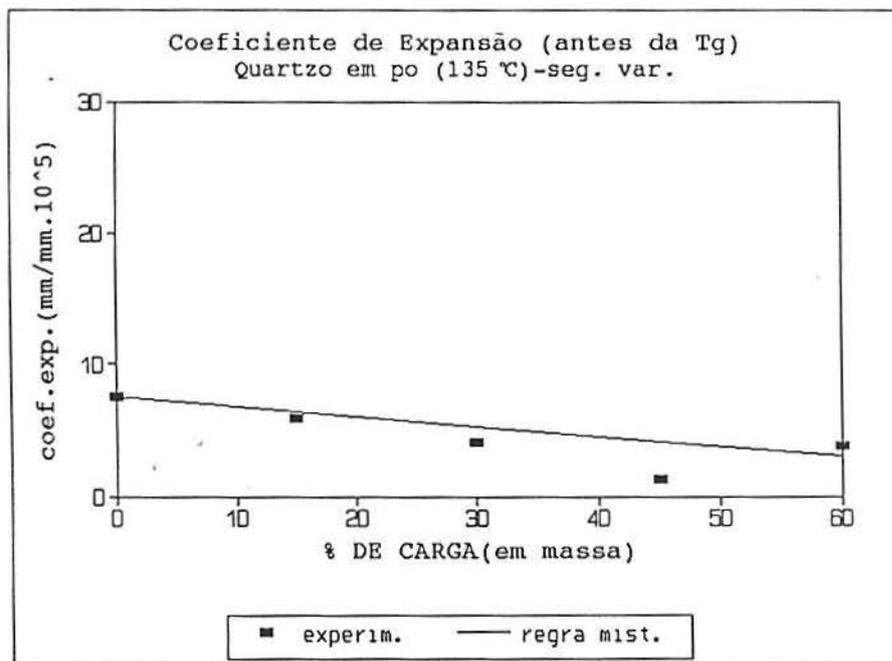


Figura 6.25 Comportamento dos α' experimental e pela regra da mistura para o Quartzo em pó, antes da Tg.

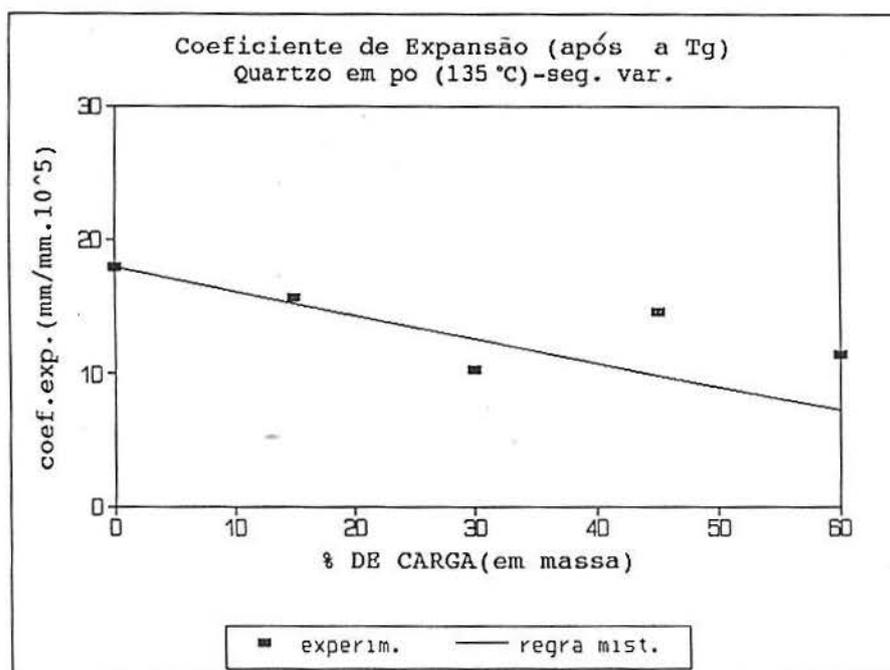


Figura 6.26 Comportamento dos α' experimental e pela regra da mistura para o Quartzo em pó, após a Tg.

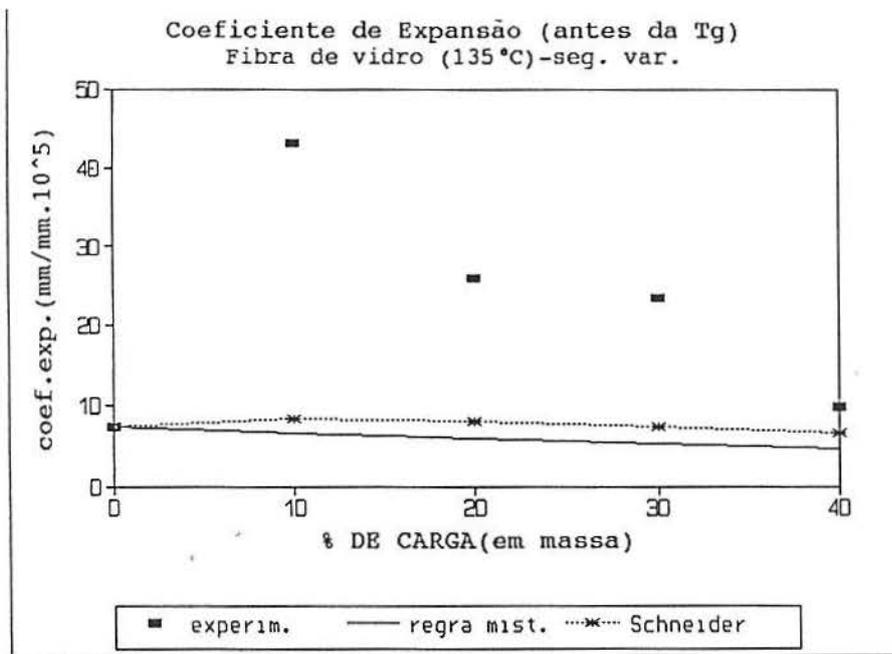


Figura 6.27 Comportamento dos α' experimental, pela regra da mistura e modelo de Schneider para a Fibra de vidro, antes da Tg.

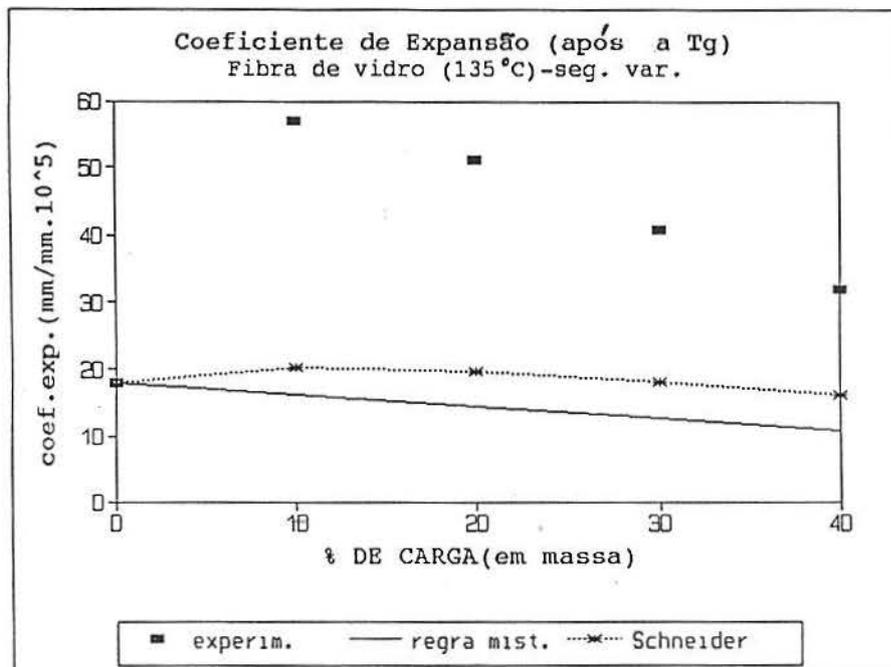


Figura 6.28 Comportamento dos α' experimental, pela regra da mistura e modelo de Schneider para a Fibra de vidro, após da Tg.

Nas Figuras 6.25 e 6.26, para os compósitos com Quartzo em pó, a regra da mistura descreve satisfatoriamente bem o comportamento do α' experimental determinado antes e após a Tg, respectivamente.

Porém, ao aplicar-se a regra da mistura para os compósitos com Fibra de vidro (Figura 6.27 e 6.28) observa-se que esta não descreve o comportamento experimental, nem antes e nem após a Tg.

Este comportamento "não usual" para os compósitos com Fibra de vidro orientada, onde para frações volumétricas baixas tem-se que o α' do compósito é maior que o da matriz (resina epóxi), pode ser atribuído ao alto módulo elástico da fibra de vidro ($K'f$) em comparação com o baixo módulo elástico de resina epóxi ($K'r$).

Rosen⁶⁶ atribuiu este comportamento à influência predominante do α' da fibra sobre os coeficientes de expansão longitudinais do compósito. Neste caso, para frações volumétricas baixas de fibra, o coeficiente de expansão transversal ($\alpha't$) do compósito é maior que o α' da matriz. Alguns modelos têm sido propostos⁶⁷ e descrevem este comportamento, como é caso do modelo de Schneider⁶⁸. Este modelo avalia o coeficiente de expansão térmica linear transversal ($\alpha't$) para compósitos com fibra de vidro orientada através da seguinte equação:

$$\alpha't = \alpha'm(\alpha'm - \alpha'f) \left[\frac{2(\nu_m^2 - \nu_m - 1) \cdot 1,1\Psi_f}{(2\nu_m^2 + \nu_m - 1) \cdot 1,1\Psi_f - (1 + \nu_m)} - \frac{\nu_m \cdot K'f / K'm}{K'f / K'm + \frac{(1 - 1,1\Psi_f)}{1,1\Psi_f}} \right]$$

Onde, α'_m e α'_f são os coeficientes de expansão térmica linear da matriz e da fibra respectivamente, ν_m é a razão de Poisson e Ψ_f é a fração volumétrica de fibra no compósito. As frações volumétricas foram calculadas relacionando as frações mássicas com as densidades da resina epóxi (1,20 g/cm³) e da Fibra de vidro (2,38 g/cm³).

Os dados de K' e ν utilizados são valores genéricos tabelados, para Fibra de vidro e resina epóxi, segundo as referências: $K'_f = 71,59 \text{ GNm}^{-2}$ e $K'_r = 3,14 \text{ GNm}^{-2}$ e $\nu_{\text{resina epóxi}} = 0,40$. Os dados de α' utilizados para resina epóxi estão listados na Tabela 6.11, e o $\alpha'_f = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm/mm}^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos pela aplicação do modelo de Schneider ⁶⁸ estão listados e comparados na Tabela 6.12.

CARGA	% CARGA (massa)	% CARGA (volume)	α' experimental		α' Schneider	
			antes Tg	após Tg	antes Tg	após Tg
FIBRA DE	0	0	7,48	17,95	7,48	17,95
VIDRO	10	5,3	43,13	57,08	8,41	20,25
	20	11,1	26,00	51,27	8,15	19,58
	30	17,8	23,35	40,86	7,53	18,03
	40	25,0	9,74	31,95	6,79	16,15

Obs.3: Unidades dos α' em $10^{-5} \text{ mm/mm}^\circ\text{C}$.

Ao compararem-se os valores de α' determinados pelo modelo de Schneider ⁶⁸ e os α' determinados experimentalmente, verifica-se que o modelo de Schneider ⁶⁸ descreve, de forma grosseira, o aumento do α' do compósito para baixas concentrações

de Fibra de vidro. Porém, este modelo não é satisfatório para descrever, na mesma ordem de grandeza, os resultados experimentais obtidos. Nas Figuras 6.26 e 6.27 se observa, mais significativamente, o comportamento do α' do compósito com Fibra de vidro através da comparação entre os valores experimentais, os valores determinados pela regra da mistura e pelo modelo de Schneider.

A aplicação de modelos como o de Schneider, que descrevem o comportamento do coeficiente de expansão dos compósitos com Fibra de vidro orientada, estão baseados no conhecimento prévio de propriedades termomecânicas, tais como módulos elásticos (K') e as razões de Poisson (ν), tanto para a Fibra de vidro como para a resina epóxi.

Assim, finalizando o estudo experimental do coeficiente de expansão térmica destes compósitos podemos afirmar que a regra da mistura descreve satisfatoriamente o comportamento do α' , no caso dos compósitos de (DGEBA+DDM) com Quartzo em pó. Por outro lado, a análise prévia dos resultados dos compósitos de (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro, através da utilização do modelo de Schneider, não descreve adequadamente a incorporação da Fibra de vidro neste sistema epóxi. É óbvio que estes resultados abrem um novo ramo de pesquisa para compósitos com cargas orientáveis e/ou não orientáveis incorporadas em sistemas epóxi.

7 CONCLUSÕES

Além das conclusões prévias apresentadas junto à discussão dos resultados nos itens 6.1 a 6.5 deste trabalho, queremos ressaltar as seguintes conclusões:

1 - A avaliação da cinética da reação de cura, realizadas em condições isotérmicas, do sistema epóxi (DGEBA+DDM) através do acompanhamento da evolução da Tg com a utilização da teoria da superposição tempo-temperatura-transformação (TTT) apresentou-se ser um método altamente sensível, por isso adequado, para o monitoramento do processo de reticulação, especialmente para graus de conversão elevados, onde a reação é controlada por difusão.

2 - A utilização de técnicas dinâmicas de cura e a análise dos dados, para a obtenção de parâmetros cinéticos, com os métodos de Barrett e Freeman-Carrol, apresentou resultados similares para o valor da energia de ativação (E) no intervalo $0,047 \leq \alpha \leq 0,351$, com a particularidade de que o método de Barrett considera a ordem da reação igual a um. O método de Freeman-Carrol demonstrou que a ordem da reação situa-se entre um e dois.

3 - Pela aplicação do método de Barrett foi possível verificar uma região de transição ($0,350 \leq \alpha \leq 0,590$), que compreende o ponto de gel teórico $\alpha=0,58$ determinado para esta reação de reticulação, e a partir desta região inicia-se a vitrificação. Nesta região evidenciou-se um decréscimo da energia de ativação

(E), o qual pode ser atribuído ao congelamento de parte dos sítios reacionais, com redução na reação de reticulação, pelo efeito das restrições difusionais. Este efeito se sobrepõe ao efeito da temperatura, quando do início da vitrificação.

4 - A análise dos dados experimentais dinâmicos (Barrett e Freeman-Carrol) e isotérmico (superposição TTT) possibilitou a caracterização de duas regiões amplas de conversão: uma inicial $i_i(0,047 \leq \alpha \leq 0,351)$ e uma final, ou de vitrificação, onde $i_f(0,590 \leq \alpha \leq 0,990)$. A região intermediária ou região de gelificação ficou definida para valores de $0,351 \leq \alpha \leq 0,590$. A determinação da energia de ativação (E) dos processos característicos foi possível nas regiões inicial e final, uma vez que para a região de gelificação a superposição dos processos não permitiu uma análise confiável.

5 - A comparação entre os dados cinéticos obtidos via métodos de Barrett, Freeman-Carrol e superposição tempo-temperatura-transformação (TTT), permitiu afirmar que: os métodos dinâmicos apresentam resultados de energia de ativação (E) similares para graus de conversão baixos, $i_i(0,047 \leq \alpha \leq 0,351)$, em outras palavras para o processo de iniciação. Os métodos dinâmicos perdem a sensibilidade em processos de vitrificação, onde os métodos isotérmicos, com a utilização da teoria da superposição tempo-temperatura-transformação (TTT), apresentam-se altamente sensíveis e adequados para este estudo.

6 - O estudo do comportamento da densidade do sistema (DGEBA+DDM) verificou que a densidade se mantém em torno do valor de $1,2\text{g/cm}^3$, independentemente de tempo ou temperatura de cura. Assim, verificou-se que a densidade não apresenta sensibilidade em

relação ao estudo do processo de reticulação, porém os resultados obtidos são de interesse técnico na utilização das resinas epóxi.

7 - O estudo do comportamento da Tg do sistema (DGEBA+DDM) com Fibra de vidro e com Quartzo em pó, genericamente verificou um decréscimo da Tg com o aumento da incorporação destas cargas, com efeito mais pronunciado para a Fibra de vidro. Ao compararem-se as duas cargas utilizadas pode-se atribuir à Tg uma característica de propriedade coligativa, independente da natureza da carga. Porém, o efeito do abaixamento da Tg mais pronunciado nos compósitos de Fibra de vidro está relacionado diretamente com o estudo da densidade destes sistemas, onde verificou-se um abaixamento drástico desta propriedade física com o aumento da concentração da carga na matriz epóxi. Os compósitos com Quartzo em pó apresentaram um aumento da densidade com o aumento da concentração do sistema, evidenciado supostamente pela melhor compactação deste pó e conseqüentemente redução do volume livre. Esta redução no volume livre aumentou a Tg dos compósitos com Quartzo em pó em relação aos compósitos com Fibra de vidro.

8 - Os efeitos de interação entre carga, resina epóxi e endurecedor poderão afetar o processo de reticulação da matriz epóxi (resina epóxi+endurecedor) dependendo da presença ou não de grupos hidroxila na superfície das cargas. Como o vidro, e por conseguinte a Fibra de vidro, possui estes grupamentos é importante que se leve em consideração este efeito como possível causa do abaixamento da densidade e da Tg, em comparação com o Quartzo em pó.

9 - O comportamento "não usual" dos compósitos com Fibra de vidro, verificado nos comportamentos da Tg e da densidade, foi

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 - Ampliação do estudo do comportamento da evolução da T_g para várias temperaturas e tempos de cura via DSC, para uma faixa de temperatura baixa, de preferência até valores negativos, para ampliação da faixa de superposição tempo-temperatura-transformação (TTT).

2 - A sensibilidade da T_g em relação ao grau de conversão (α) permite a iniciação de estudos de correlação da T_g e grau de conversão (α), em relação a propriedades físico-químicas de transporte, como por exemplo a viscosidade e a difusão.

3 - Verificar o efeito da incorporação de cargas, como a Fibra de vidro e o Quartzo em pó, nos parâmetros cinéticos e no processo de reticulação através da aplicação de métodos cinéticos como os de Barrett e de Freeman-Carrol.

4 - Implantação de linha de pesquisa em materiais compósitos de resinas epóxi e cargas, iniciando-se pela completa caracterização do comportamento termomecânico das cargas e dos compósitos para determinação de módulos elásticos entre outros.

5 - Aplicação e modificação de modelos matemáticos que descrevam o comportamento dos coeficientes de expansão térmica para compósitos com resina epóxi.

também verificado através do estudo do comportamento do coeficiente de expansão térmica linear. A aplicação da regra da mistura descreveu satisfatoriamente bem o comportamento do α' apenas para os compósitos com Quartzo em pó, onde os estudos preliminares de Tg e de densidade já apontavam uma interação mais efetiva com a matriz polimérica, ou seja a redução do α' da matriz polimérica pela presença da carga. Já para os compósitos com Fibra de vidro a aplicação da regra da mistura não foi satisfatória para descrever o comportamento do α' . A aplicação do modelo de Schneider, que previa o aumento do coeficiente de expansão térmica transversal ($\alpha't$) deste tipo de compósito para concentrações baixas de fibra de vidro, descreveu o comportamento genérico dos dados experimentais, porém não na mesma ordem de grandeza. A limitação maior da aplicação do modelo de Schneider, para os compósitos estudados, reside no fato de que a Fibra de vidro não foi orientada dentro da matriz polimérica.

10 - O estudo do comportamento "não usual" dos compósitos com Fibra de vidro, em relação aos coeficientes de expansão térmica, temperatura de transição vítrea e densidade define uma nova área de pesquisa em ciência dos materiais, sugerindo maiores e futuras investigações em compósitos de Fibra de vidro (orientadas e/ou não orientadas) com resinas epóxi.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOPRANA, J. C., *Estudo da reação de cura de resina epóxi com anidrido carboxílico e amina terciária como iniciador*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1990. Dissertação.
2. RODRIGUES, M. R. A., *Estudo da reação de cura resina epóxi (Araldit F) com anidrido ftálico e trietilamina como iniciador*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.
3. FIDALSKI, G., *Estudo da reação de cura resina epóxi/anidrido succínico/trietilamina na presença de poliestireno*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.
4. NETZ, P. A., *Simulação computacional de processos de agregação: aplicação do método de Monte Carlo no estudo de cura de resina epóxi com anidrido e amina terciária como iniciador*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.
5. FERRÃO, M. F., *Aplicação do método de simulação de Monte Carlo ao estudo dos mecanismos de cura co-reativa de resinas epóxi com anidridos dicarboxílicos em presença de amina terciária*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.

6. SAMIOS, D., BORTOLUZZI, O. J., In: II Seminário de materiais no Setor elétrico, Curitiba, P.R., 1990. *Anais*.
7. LEE, H., NEVILLE, K., *An introduction to Epoxy Resins In: Handbook of Epoxy Resins*, 1967, New York- McGraw-Hill.
8. BAUER, R. S., *Chemtec*, 10, 11, 1980.
9. LABANA, S. S., Epoxy Resins in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, p. 366, 1986.
10. MANGION, M. B. M., VANDERWAL, J. J., WALTON, D., JOHARI, G. P., *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 29, 723, 1991.
11. APICELLA, A., BERETTA, C. A., NOBILE, M. R., *J. of Thermal Anal.*, 30, 1349, 1985.
12. FLORY, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
13. WISANRAKIT, G., GILLHAM, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2885, 1990.
14. FETTES, E. M., *Chemical Reactions of Polymers*, John Wiley & Sons- Inc, v.2, p. 913, 1964.
15. LEE, H., NEVILLE, K., *Epoxy Resins, their applications and technology*, NY, McGraw-Hill Book Company, 1957.

16. SHECHTER, L., WYNSTRA, J., *Industrial and Engineering Chemistry*, 48-1, 86, 1956.
17. SMITH, I. T., *Polymer*, 2, 95, 1961.
18. AKLONIS, J. J., MACKNIGHT, W. J., *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, John Wiley and Sons, NY, 4, 1972.
19. MARK, J. E., EISENBERG, A., GRAESSLEY, W. W., KERN, L. M., KOENING, J. L., *Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1984.
20. CHOY, IN-CHUL, PLAZEK, D., *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, 24, 1303, 1986.
21. CHENG, S. Z. D., *J. of Appl. Polym. Sci.: Applied Polym. Symposium*, 43, 315, 1989.
22. WARD, I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymer*, John Wiley and Sons- London, 1971.
23. EHRENFEST, P., *Leiden Comm. Suppl.*, 756, 1933.
24. GIBBS, J. H., DIMARZIO, E. A., *J. Chem. Phys.*, 28, 373, 1958.
25. OLENIK, E. F., *Pure and Appl. Chem.*, 53, 1567, 1981.

26. PANG, K. P., GILLHAM J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1969, 1989.
27. FAVA, R. A., *Polymer*, 9, 137, 1968.
28. KREIBICH, U. T., SCHMID, R. J. *Polymer Sci.: Symposium No.53*, 177, 1975.
29. SEYMOR, R. B., *Introduction to Polymer Chemistry*, Mc Graw-Hill -Kogakusha, 1971.
30. BLUMBERG, J. G., NETTING, D. I., *Fillers in Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, v.10, 198, 1980.
31. GERSTLE, F. P., *Composites in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, v.3, 776, 1986.
32. MANSON, J. A., SPERLING L. H., *Particle - and Fiber-Reinforced Plastics in Polymer Blends and Composites*, Plenum Press-New York, 1976.
33. Van der Wal, C. W., BREE, H. W., SCHWARZL, F. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 2143, 1965.
34. KUMINS, C. A., ROTEMAN, J., *J. Polym. Sci.: Part A 1*, 527, 1963.

35. DROSTE, D. H.; DIBENEDETTO, A. T.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 2149, 1969.
36. LIPATOV, Yu. S., *Physical Chemistry of Filled Polymers* (in Russian), Himija Moscow, 1977.
37. KARASZ, F. E., *Polymer Composites*, v.11, 3, 1990.
38. LEWIS, T. B., NIELSEN, L.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 1449, 1970.
39. MANSON, J. A., CHIU, E. H., *J. Polym. Sci. Symp.*, 41, 95, 1973-a.
40. FILYANOV, Ye. M., *Polymer Science U.S.S.R.*, 20, 2074, 1979.
41. HOLLIDAY, L., ROBINSON, J., *J. of Materials Sci.*, 8, 301, 1973.
42. NIELSEN, L. E., *J. of Composite Materials*, 1, 100, 1967a.
43. BRASSELL, G. W., WISCHMANN, K. B., *J. of Materials Sci.*, 9, 307, 1974.
44. YATES, B., MARTIN, R. J., *J. of Materials Sci.*, 17, 2309, 1982.
45. Catálogo Ciba-Geigy S.A. - *Plásticos e Aditivos - Araldite F.*

46. Catálogo Ciba-Geigy S.A. - *Plásticos e Aditivos - HT-972.*
47. Catálogo Ciba-Geigy S.A. - *Especificação de Matéria Prima - Pó de Quartzo Malha-200.*
48. Catálogo Trafo-Equipamentos Elétricos - *Especificação Técnica de Materiais - Roving 366 B .*
49. PRATTEN, N. A., *Journal of Materials. Sci.*, 16, 1737, 1981.
50. BROWN, M., *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, London, 1988.
51. Perkin-Elmer, *Introduction of Model TMS-2 and DSC-4*, 1986.
52. WISANRAKITT, G., GILLHAM, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2885, 1990.
53. ENNS, J. B., GILLHAM, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2567, 1983.
54. MITA, I., HORIE, K., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C27 (1), 91, 1987.
55. WISANRAKITT, G., GILLHAM, J. K., *J. Coat. Technol.*, 62, 783, 1990.

56. WISANRAKITT, G., *Ph.D. Dissertation*, Department of Chemical Engineering, Princeton University, 1990.
57. CHOY, I. -C., PLAZEK, D., J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 24, 1303, 1986.
58. PANG, K. P., GILLHAM, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1969, 1989 and 39, 909, 1990.
59. ACITELLI, M. A., PRIME, R. B., SACHER, E., *Polymer*, 12, 333, 1971.
60. LUNAK, S., VLADYKA, J., DUSEK, K., *Polymer*, 19, 931, 1978.
61. BARRETT, K. E. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 1617, 1967.
62. FREEMAN, E. S., CARROL, B., *J. Phys. Chem.*, 62, 394, 1958.
63. HORIE, K., HIURA, H., SAWADA, M., MITA, I., KAMBE, H., *J. Polym. Sci.*, A-1, 8, 1357, 1970.
64. DUTTA, A., RYAN, M. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 635, 1979.
65. FISCH, W., HOFFMAN, W., SCHMID, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 295, 1969.
66. ROSEN, B. W., *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, 319, 79, 1970.

67. HALE, D. K., *Journal of Materials. Sci.*, 11, 2105, 1976.

68. SCHNEIDER, W., *Kunststoffe*, 61, 273, 1971 e 63, 929, 1973.

A) ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

A1) DGEBA (ARALDITE F)

A2) DDM (ENDURECEDOR HT-972)

B) CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE VARREDURA DO DDM

A) ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

A1) CARACTERIZAÇÃO DO ARALDITE F (CY205)

(DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL A OU DGEBA)

Assinalamento	Número de onda (cm^{-1})
Deformação axial de:	
O—H	3500
C—H aromático, C—H anel epóxi	3060 - 3000
CH ₂ , CH ₃	3000 - 2800
 C—C anel aromático	 1600 , 1570
anel epóxi simétrica, assimétrica	1250 , 920
CH ₃	1450

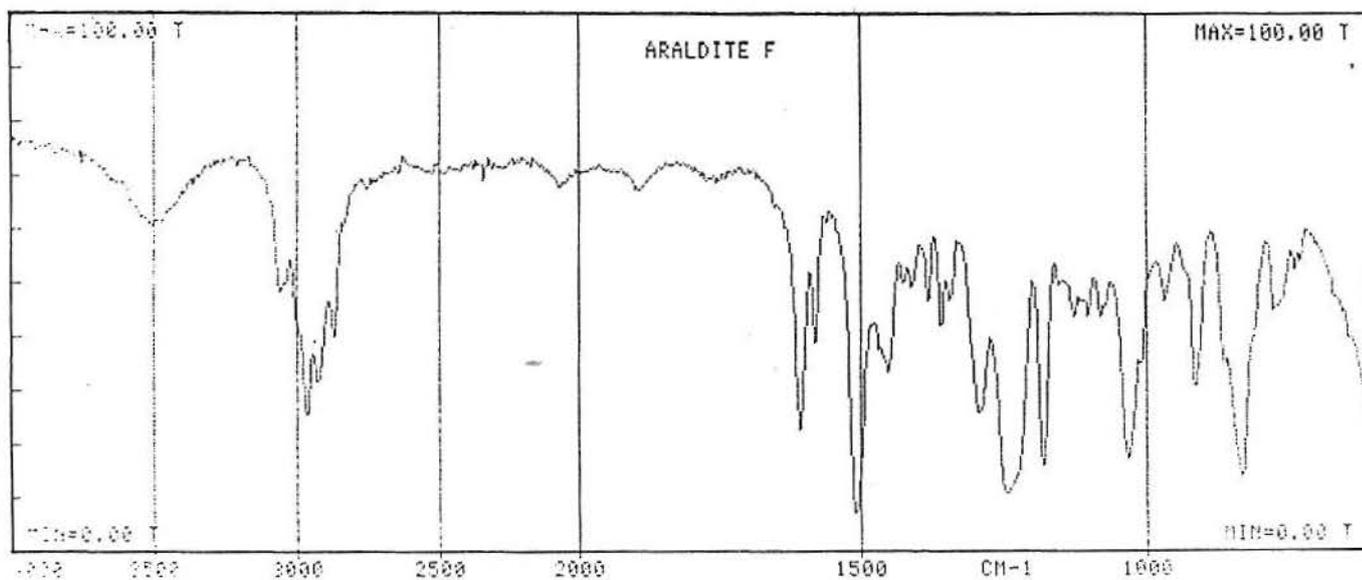


Figura 10.1 Espectro de Infravermelho, em placas de NaCl, do Araldite F.

A2) CARACTERIZAÇÃO DO ENDURECEDOR HT-972

(4,4'-DIAMINODIFENILMETANO OU DDM)

Assinalamento

Número de onda (cm^{-1})

Deformação axial de:

N—H assimétrico, simétrico

3350 , 3170

C—H aromático

3060

C—C anel aromático

1600 , 1570

CH₂

1380

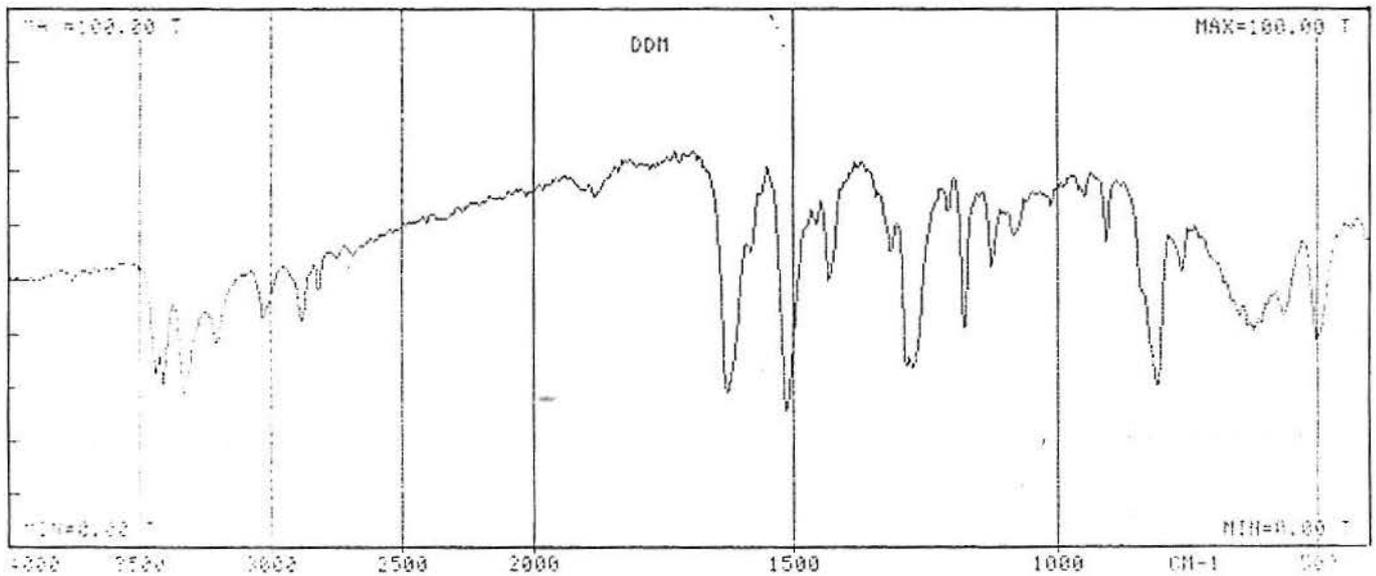


Figura 10.2 Espectro de Infravermelho, em KBr, do DDM.

B) CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE VARREDURA

ENDURECEDOR HT-972

(4,4'-DIAMINODIFENILMETANO OU DDM)

Assinalamento: Ponto de fusão

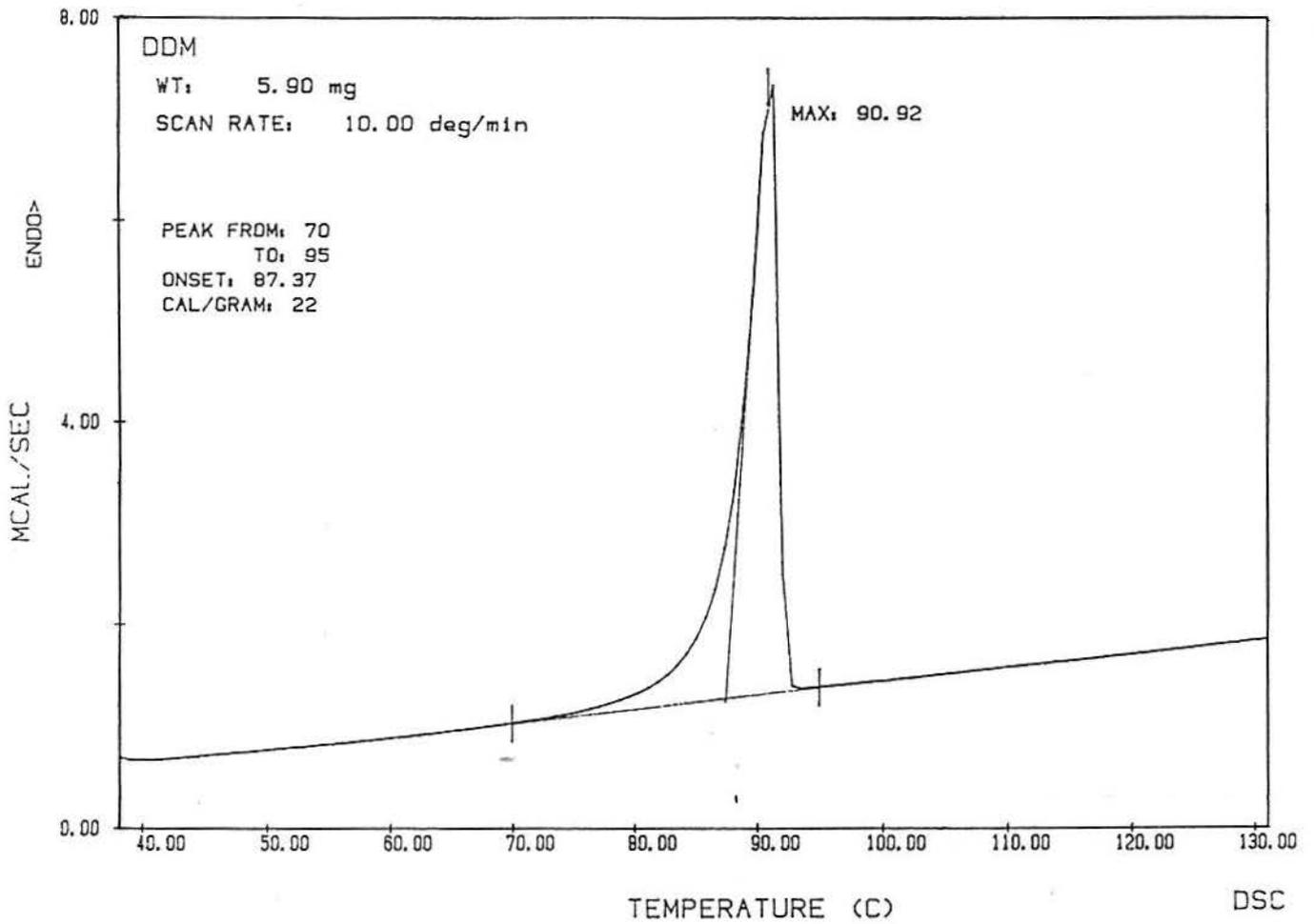


Figura 10.3 Curva de DSC para o DDM.