

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO OLIGÔMERO POLIÉDRICO
DE SILSESQUIOXANO – POSS N-FENILAMINOPROPIL NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA EPOXÍDICA**

Vinícius Pistor

Dissertação de Mestrado
Porto Alegre, março de 2012

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO OLIGÔMERO POLIÉDRICO
DE SILSESQUIOXANO – POSS N-FENILAMINOPROPIL NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA EPOXÍDICA**

Vinícius Pistor

Dissertação realizada sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Bluma Guenther Soares, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2012

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais pelo programa de pós-graduação em ciência dos materiais (PGCIMAT) e aprovada em sua forma final, pelo Orientador, Co-orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador (a): Dr^a Raquel Santos Mauler
Co-orientador (a): Dr^a Bluma Guenther Soares

Banca Examinadora:

Prof. Dr^a. Naira Maria Balzaretto (IF/UFRGS)

Prof. Dr. Ricardo Vinícius Bof de Oliveira
(IQ/UFRGS)

Prof. Dr. Adriane Gomes Simanke (Brasken S.A.)

Prof. Dr^a. Naira Maria Balzaretto
Coordenadora do PGCIMAT

*"A mente que se abre a uma nova
ideia jamais voltará ao seu tamanho
original". [Albert Einstein]*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais João e Lucimar, ao meu irmão Vainer, meus avós Antônio, Lourdes, Ricieri e Maria, a todos eles, pelo incentivo, compreensão, carinho, pelo amor incondicional e principalmente por me incentivarem a viver e sonhar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Dr^a. Raquel Santos Mauler que foi além de uma mentora excepcional uma pessoa forte e de caráter que acreditou em mim e me permitiu ser eu mesmo em cada segundo que vivi dentro do seu convívio profissional.

A minha co-orientadora Dr^a. Bluma Guenther Soares que foi uma colaboradora e mentora excepcional me dando suporte e incentivo incondicional ao longo de todo o trabalho.

Ao professor Dr. Ademir José Zattera por todo o companheirismo, ajuda e amizade durante todas as fases que tive o prazer de trabalhar a seu lado e também pela sua gentileza incondicional de me conceder o material ao qual desenvolvi esta dissertação junto com meus orientadores.

Aos meus amigos Ms. Heitor Luiz Ornaghi Júnior e Felipe Gustavo Ornaghi que por vinte e um anos de amizade se mantiveram sólidos e confiáveis.

As pessoas especiais que conheci em Porto Alegre como Fabiana Rovaris, Amanda da Rocha Borges, Rosane Teresinha da Rocha Borges e Luis Taylor Borges, que além de acolhedoras tiveram um papel marcante durante esta jornada da minha vida.

Ao apoio e amizade dos meus colegas de mestrado e de laboratório em especial para Cláudia Moreira da Fontoura, Kelly Silva dos Santos, Eveline Bischof, Evelise Fonseca dos Santos, Jorge Goulart de Cândido, Simone Leal da Rosa.

Aos professores da UFRGS, os quais eu pude ter a satisfação de acrescer suas palavras e ensinamentos aos meus conhecimentos. Ao técnico Júlio Vagheti pelo apoio na realização de análises e pela amizade.

Agradeço pela sincera amizade de Ginia Brito de Lima, Ana Carolina Pfluck, Marina Oliveira e Janaína Menezes Perez.

Finalmente, em especial, gostaria de agradecer aos meus pais João Batista Pistor e Lucimar de Fátima Pistor, pois sem eles eu não seria ninguém além de uma sombra em um mundo de muita dificuldade. Amo vocês e espero que mais esta conquista possa somar ao todo de que ainda pretendo lhes entregar como agradecimento de todo amor e carinho que me deram. Perdão por não conseguir retribuir tudo. Ainda tenho a vida inteira pra mostrar a vocês que valeu a pena acreditar em mim, por isso, obrigado.

TRABALHOS PUBLICADOS

- Vinicius Pistor, Bluma G. Soares, Raquel S. Mauler. Efeito da adição do oligômero poliédrico de silsesquioxano n-fenilaminopropil (POSS) na degradação e na morfologia de nanocompósitos de EPÓXI/POSS. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, Campos do Jordão - SP, 16 -10 de outubro de 2011.

SIGLAS, TERMOS E ABREVIações

ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials;</i>
CRR	-	Regiões de Rearranjos Cooperativos;
DBA	-	Dibutilamina;
DGEBA	-	Diglicidil Éter de Bisfenol A;
DMA	-	Análise Dinâmico-Mecânica;
DRX	-	Difração por Raio-X;
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial;
HA	-	N-hexamina;
HDA	-	1,6 Hexadamina;
HDSA	-	N,N'-dimetil1,6-hexanodiamina;
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MDSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada;
MFA	-	Microscopia de Força Atômica;
MOCA	-	4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)
NLREG	-	Regularização Não Linear;
OapPOSS	-	Octa aminofenil POSS
OG	-	Éter dimetilsiloxipropilglicidil;
OnpPOSS	-	Octa nitrofenil POSS
OVPOSS	-	Octavinila POSS
POSS	-	Oligômero poliédrico de silsesquioxano;
RTM	-	Moldagem por Transferência de Resina;
TETA	-	Trietilenotetramina;
TTS	-	Superposição Tempo-Temperatura;
VFT	-	Vogel-Fulcher-Tammann;
WLF	-	Williams-Landel-Ferry.

LISTA DE SÍMBOLOS

a_T	-	Fator de deslocamento;
α	-	Coefficiente de expansão térmica;
α_f	-	Coefficiente de expansão térmica na T_g ;
α_r	-	Coefficiente de expansão térmica no estado elastomérico;
B	-	Energia de ativação de relaxação molecular;
C	-	Constante que representa a barreira de energia livre do CRR;
C_1	-	Constante física de WLF;
C_2	-	Constante física de WLF;
C_p	-	Capacidade calorífica a pressão constante;
C_p'	-	Capacidade calorífica reversível;
C_p''	-	Capacidade calorífica não reversível;
E	-	Módulo Elástico (Módulo de Young);
E'	-	Módulo de armazenamento;
E''	-	Módulo de perda;
E_r	-	Módulo na região elastomérica;
E_θ	-	Módulo em equilíbrio;
E_α	-	Energia de ativação na T_g ;
f_g	-	Volume livre na transição vítrea;
f	-	Funcionalidade;
F	-	Força de tração;
G	-	Energia Livre;
$G_f (\%)$	-	Fração Gel;
$L(\tau)$	-	Função do espectro de retardação;
$H(\tau)$	-	Função do espectro de relaxação;
H_θ	-	Módulo em equilíbrio;
HW	-	Largura na metade da altura;
H_a	-	Entalpia aparente de ativação
J_g	-	Compliância instantânea;
l	-	Deformação;
l_0	-	Deformação inicial;

M_e	-	Massa molar da rede tridimensional;
M_m	-	Massa molar;
m	-	Índice de fragilidade;
m_i	-	Massa inicial;
m_f	-	Massa Final;
n_e	-	Moles de cadeia;
P	-	Pressão;
V	-	Volume;
T	-	Temperatura;
T_0	-	Temperatura Vogel;
T_g	-	Temperatura de transição vítrea;
T_k	-	Temperatura Kauzman;
T_m	-	Temperatura máxima;
T_m	-	Temperatura de fusão;
T^*	-	Temperatura de referência;
R	-	Constante dos gases;
$\langle R \rangle$	-	Distância média entre cadeias;
S	-	Entropia;
S_{ex}	-	Excesso de entropia;
s_0	-	Sessão transversal;
H	-	Entalpia
k_B	-	Constante de Boltzman;
k	-	Coeficiente de compressibilidade;
τ	-	Tempo de relaxação;
τ_0	-	Fator pré-exponencial;
$Tan \delta$	-	Fator de perda;
U	-	Energia Interna;
$\Delta\mu$	-	Barreira de Energia Livre de hipersuperfície;
μ	-	Energia potencial;
W	-	Trabalho;
Z^*	-	Coordenada molecular;
$Z(T)$	-	Tamanho médio das regiões de rearranjo cooperativo;
Ω	-	Probabilidade de uma determinada conformação;

λ	-	Comprimento de onda;
γ	-	Razão de estiramento;
Λ	-	Deformações microscópicas;
σ	-	Tensão;
ρ	-	Densidade;
ρ_r	-	Densidade na região elastomérica;
ν	-	Densidade de ligações cruzadas;
ν_e	-	Concentração de cadeias elásticas;
ϕ	-	<i>Front Factor</i>
η	-	Viscosidade;
η_0	-	Viscosidade para cisalhamento igual a zero;
ω	-	Frequência angular;
θ	-	Ângulo teta;

SUMÁRIO

SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES	viii
LISTA DE SÍMBOLOS	ix
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Resina Epoxídica	2
2.2. Cura Não-homogênea das Resinas Epoxídica	3
2.3. Monômeros Híbridos – POSS	6
2.4. Propriedades Físico-Químicas	15
2.4.1. Transição Vítrea.....	15
2.4.2. Paradoxo de Kauzman.....	18
2.4.3. Energia Potencial de Hipersuperfície e Teoria de Adam-Gibbs.....	19
3. EXPERIMENTAL	24
3.1. Materiais	24
3.2. Métodos	24
3.2.1. Preparação dos Nanocompósitos.....	24
3.2.2. Análise de Teor de Gel.....	26
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	27
3.2.4. Microscopia por Força Atômica (MFA).....	27
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	27
3.2.6. Difração por Raio-X (DRX).....	28
3.2.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	28
3.2.7.1. <i>Densidade de Ligações Cruzadas</i>	29
3.2.7.2. <i>Equivalência WLF e VFT</i>	32
3.2.7.3. <i>Espectros de Relaxação ($H(\tau)$) e Retardação ($L(\tau)$)</i>	34
3.2.8. Calorimetria Exploratória de Varredura Modulada (MDSC).....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Dispersão e Morfologia dos Nanocompósitos	36
4.2. Análise de Teor de Gel	41

4.3. Difração por Raios-X	41
4.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	43
4.4.1. Superposição Tempo-Temperatura e Equivalência WLF-VFT.....	47
4.4.2. Espectros de Relaxação e Retardação Molecular.....	49
4.5. Fragilidade Termodinâmica Medida por MDSC	53
5. CONCLUSÕES	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

RESUMO

As resinas termorrígidas são uma classe de polímeros que devido à reação de reticulação deveriam apresentar uma única cadeia molecular de peso infinito, no entanto, questionamentos sugerem que a formação da rede tridimensional é não-homogênea. Atualmente, devido aos avanços obtidos pela nanotecnologia, torna-se possível uma abordagem diferenciada na modificação química de polímeros como a resina epoxídica. Neste trabalho, foram preparados nanocompósitos adicionando diferentes teores do oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS) n-fenilaminopropil na resina epoxídica. Foi substituindo 1, 5 e 10 por cento em massa (% m.) do agente de reticulação trietilenotetramina (TETA) por POSS. Esta modificação foi realizada com o objetivo de promover maior concentração de interligações nas interfaces das regiões nodulares, descritas como imperfeições ou descontinuidades que ocorrem pela cura não-homogênea da resina. Através da morfologia e da análise do teor de gel, foi evidenciada boa dispersão e melhoria na homogeneidade da rede tridimensional da resina acima de 5 % m. de POSS e aumento da fração gel nos nanocompósitos comparados com a resina epoxídica pura. Na realização de análises de difração de raio-x (DRX) foi visto que a adição do POSS aumentou a distância média entre as cadeias da resina. Foi realizada análise dinâmico-mecânica (DMA) no modo não-isotérmico e por varredura de frequência no modo isotérmico. Pelo modo não-isotérmico os resultados demonstraram que o POSS deslocou a T_g para temperaturas maiores e não alterou significativamente a densidade de ligações cruzadas da resina epoxídica. O modo isotérmico foi utilizado para a determinação de parâmetros das equações de Williams-Landel-Ferry (WLF) e Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Foi calculada a distribuição dos espectros de relaxação $H(\tau)$ e retardação $L(\tau)$ molecular através dos módulos de armazenamento e perda obtidos pelo modo isotérmico no DMA. Os parâmetros WLF e VFT demonstraram que a incorporação do POSS ao mesmo tempo em que aumentou a T_g , reduziu a energia de ativação de movimentação segmentar e tornou a resina epoxídica mais forte estruturalmente. A redução da energia de ativação foi associada com a redução das forças de interação intermolecular, enquanto que a redução da fragilidade foi associada ao fato do POSS ser capaz de interligar as interfaces de regiões nodulares. Os espectros $H(\tau)$ e $L(\tau)$ mostraram que o pico de relaxação associado aos nódulos formados no processo de reticulação desapareceu. A determinação da capacidade calorífica (C_p) e do excesso de entropia (S_{ex}) através de análises de calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) demonstrou que o POSS é capaz de minimizar as flutuações de calor ao longo da microestrutura da resina epoxídica. A minimização das flutuações térmicas e a alteração dos tempos de relaxação demonstram que a adição do POSS é eficiente em termos de minimização de imperfeições na microestrutura da resina epoxídica.

Palavras-chave: Resina epoxídica, POSS, nanocompósito, transição vítrea, regiões de rearranjo cooperativo.

ABSTRACT

The thermosetting resins are a class of polymers that due to the crosslinking reaction should present a single chain with infinite molecular weight; however, questions suggest that the formation of three-dimensional network is non-homogeneous. Today, due to advancements in nanotechnology, became possible a differentiated approach in the chemical modification of polymers such as epoxy resin. In this work, nanocomposites with different contents of the polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) *n*-phenylaminopropyl in epoxy resin were prepared. It was substituted 1, 5 and 10 weight percent (wt%) of the crosslinking agent, triethylenetetramine (TETA), for POSS. This modification was performed in order to promote greater concentration of interconnections at the interfaces of the regions described as nodular imperfections or discontinuities that arise due to inhomogeneous cure of the resin. Through the morphology and the gel content analysis was observed good dispersion and improvements in the uniformity of three-dimensional network of the resin up till 5 wt% of the POSS and increase in the gel fraction of the nanocomposites compared with pure epoxy resin. X-ray diffraction (XRD) showed that the POSS promoted an increase in distance between chains of the resin. Dynamic-mechanical analysis (DMA) was performed in non-isothermal mode and a frequency sweep in the isothermal mode. By non-isothermal mode the results showed that the POSS shifted the T_g to higher temperatures and does not modify the crosslink density. The isothermal mode was used to determine the parameter of the Williams-Landel-Ferry (WLF) and Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equations. The distribution of the relaxation $H(\tau)$ and retardation $L(\tau)$ spectra was calculated through the storage (E') and loss (E'') modulus obtained by the DMA isothermal mode. The WLF and VFT parameters showed that the incorporation of POSS at the same time increased the T_g reduced the activation energy of segmental motion and made the epoxy resin structurally stronger. The reduction in the activation energy was associated with reduced intermolecular forces whereas the decrease in the structural fragility is associated with the fact that the POSS be able to interconnect the interfaces of the nodular regions. The $H(\tau)$ and $L(\tau)$ spectra showed that the nodules formed in the crosslinking process disappeared. The determination of the heat capacity (C_p) and excess entropy (S_{ex}), analyzed by modulated differential scanning calorimetry (MDSC), showed that POSS is capable of minimizing fluctuations of heat along the microstructure of the epoxy resin. The reduction of thermal fluctuations and change in the relaxation times shows that the POSS addition is efficient to minimize imperfections in the microstructure of the epoxy resin.

Keywords: Epoxy resin, POSS, nanocomposites, glass Transition, cooperative regions rearrangement.

1. INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de nanocompósitos, diversas são as partículas em dimensões nanométricas empregadas para promover avanços nas propriedades e aplicações de materiais. A resina epoxídica é um dos materiais utilizados para a obtenção de nanocompósitos. A melhoria de suas propriedades térmicas e mecânicas vem sendo testadas utilizando, por exemplo, argilas modificadas [1], nanotubos de carbono [2] e oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) [3-8]. Após a reação de cura, a resina se torna um termorrígido formado por uma densa rede de ligações cruzadas [9], no entanto, esta reação de cura é caracterizada por apresentar flutuações na densidade de ligações cruzadas [10] e estas flutuações geram sua principal desvantagem que é a fragilidade, principalmente quando utilizados agentes de reticulação a base de amina [11]. A reação de cura da resina epoxídica foi descrita como uma reação não homogênea, onde através da microestrutura foi constatado que existem domínios de regiões com alta concentração de ligações cruzadas, *i.e.*, regiões nodulares, e interfaces contendo alta concentração de agente de reticulação promovendo uma interface “frágil” entre os nódulos (regiões reticuladas) [10,11]. Como a fragilidade da resina é um dos principais problemas para aplicações em termorrígidos, a tenacificação é uma característica almejada. A fragilidade, no contexto físico-químico, é uma característica da microestrutura do material e pode ser caracterizado pela formação de regiões de rearranjo cooperativo (CRR) [12-14]. Os CRRs são descontinuidades na periodicidade do arranjo estrutural do material [13,14] e, no caso da resina epoxídica, podem estar associados às flutuações na densidade de ligações cruzadas. Com a utilização da nanotecnologia, a modificação da resina se tornou possível utilizando um baixo percentual em massa de nanopartículas. Os monômeros POSS utilizados como nanopartícula demonstraram diferentes modificações na transição vítrea da resina epoxídica e foi evidenciado que estas modificações dependem dos grupos orgânicos presentes no POSS [15]. O objetivo deste trabalho foi utilizar um monômero POSS octafuncional capaz de substituir partes do agente de reticulação trietilenotetramina (TETA) e assim avaliar a influência desta nanopartícula nas propriedades físico-químicas da resina epoxídica utilizando os conceitos do paradoxo de Kauzman [16], os modelos de Williams-Landel-Ferry (WLF) [17] e Vogel-Tammann-Fulcher (VFT) [18] e o conceito de fragilidade cinética descrito por Angell [19].

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Resina Epoxídica

Resinas epoxídicas são geralmente compreendidas como sendo o produto da reação de compostos hidróxidos polifuncionais com 1-cloro-2,3-epóxipropano (epicloridrina) em meio básico [20]. Estas resinas contêm pelo menos dois grupos epóxidos terminais que são conhecidos também como grupos oxirato ou etoxilina [21]. Diversas são as aplicações encontradas para este tipo de resina, tais como revestimento destinado à prevenção contra a corrosão em tubos metálicos [22], fabricação de condutores de eletricidade para aviões, onde a temperatura de operação é maior ou igual a 200°C [23], uso de emulsões de epóxido para tampão (estabilização) em poços onde existe a necessidade de imiscibilidade com óleo [24], fabricação de tubos para próteses de membro inferior por possuir um excelente balanço entre massa e propriedades mecânicas [25], entre outras aplicações.

As resinas epoxídicas comerciais mais importantes são geralmente a base de 4,4 – diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [20]. Estas resinas possuem um peso molecular que varia entre 450 – 4000. A **Figura 1** apresenta a estrutura química da DGEBA onde, “n” está relacionado ao peso molecular e pode variar entre 1 e 12 e, por consequência, a transição vítrea ou ponto de amolecimento desta resina pode variar na faixa de 30 até 155°C.

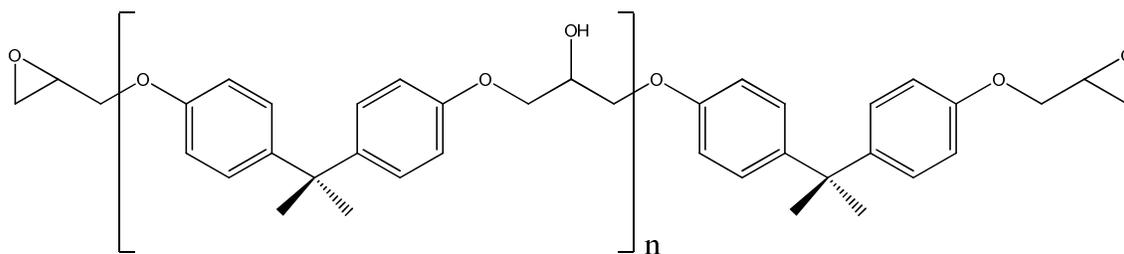


Figura 1. Fórmula estrutural da resina epoxídica a base de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) onde n é o número de unidades repetitivas.

As resinas epoxídicas são solúveis, mas se tornam insolúveis e infusíveis através de uma reação de reticulação. A reação de reticulação, conhecida como processo de cura, pode ser realizada adicionando, por exemplo, aminas, amino-amidas e tióis no epóxido [20]. A cura da resina é um processo exotérmico e, na maioria dos casos, a quantidade de agente de

reticulação utilizado é equivalente à quantidade de grupos epóxido determinada de forma analítica (equivalente em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A formação de ligações cruzadas na resina é realizada sempre após a deposição ou moldagem e por isso dependendo da aplicação, o peso molecular que varia entre 450 – 4000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pode determinar se a resina vai ser utilizada pelo processo de fusão (resinas de fundição) ou em solução (fabricação de lacas e adesivos). Outra forma de uso destas resinas é através de uma solução utilizando diluentes reativos que são substâncias de baixa viscosidade, com, por exemplo, diepóxidos ou alileterglicidil que além de aumentarem a fluidez da resina para processos como moldagem por transferência de resina (RTM), pode atuar também como agente de reticulação [20].

2.2. Cura Não-homogênea das Resinas Epoxídicas

Materiais termorrígidos (compostos por uma rede tridimensional de reticulações) são descritos muitas vezes como materiais homogêneos com uma única cadeia molecular de peso infinito [10]. Entretanto, este conceito tem sido questionado [10, 26]. Historicamente, como ilustrado na **Figura 2** e **3**, esta reivindicação foi apoiada por observações microscópicas na fratura de sistemas epoxídicos, que revelaram a presença de morfologias do tipo nodular na ordem de 1-10 nm e que foram descritos como sítios de maior densidade de ligações cruzadas, resultantes de reticulação intramolecular e reações de ciclização [10].

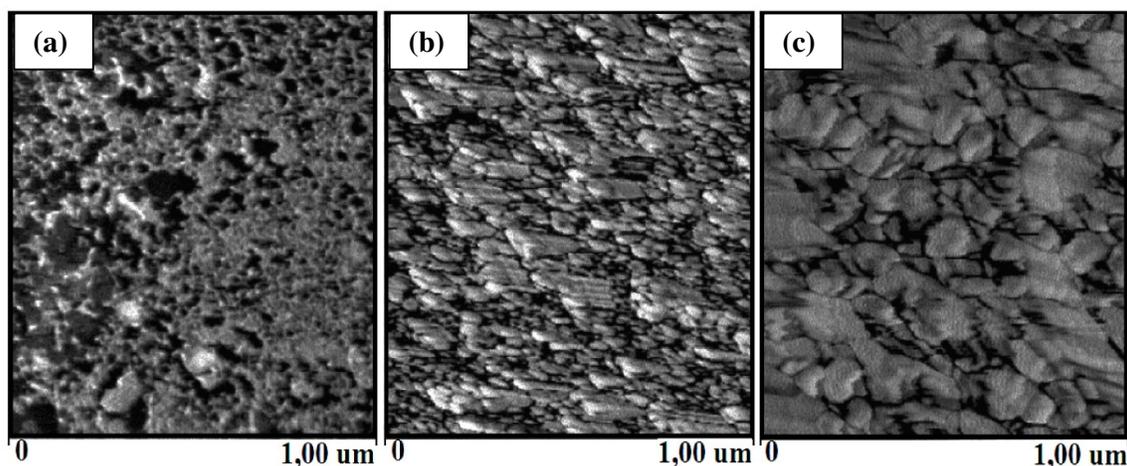


Figura 2. Imagens de microscopia por força atômica (MFA) apresentadas em trabalho desenvolvido por Vanlandingham *et al.* [11] onde: as imagens de fase (a), (b) e (c) são correspondentes a 14, 20, 28 partes de amina por 100 de epóxido.

Vanlandingham *et al.* [11] estudaram a relação entre a estequiometria e a microestrutura da resina epoxídica variando, por exemplo, de 14, 20, 28 partes de amina por 100 de epóxido, que são referentes às imagens (a), (b) e (c), respectivamente, na análise de microscopia de força atômica (MFA) na figura 2. Os autores puderam constatar através das imagens de MFA que a resina epoxídica possui domínios onde a região mais clara é mais rígida e a região escura é mais “macia”. Esta observação foi descrita como a formação nodular de regiões com alta concentração de ligações cruzadas e uma interface rica em agente de reticulação como ilustrado também nas imagens de fase na análise de MFA da **Figura 3** [27].

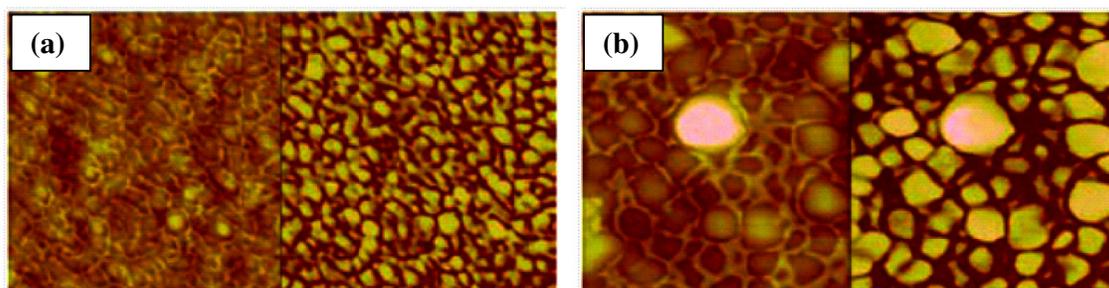


Figura 3. Microscopias de força atômica (MFA) ilustrando a presença de regiões nodulares com percentuais de epóxido/amina de 1/1 e 1,25/1 para (a) e (b) respectivamente. As imagens do lado esquerdo para (a) e (b) são correspondentes a imagens de topografia enquanto que as imagens da direita são correspondentes a imagem de fase [27].

O fator principal para a não homogeneidade na formação da rede tridimensional de uma resina consiste na baixa capacidade de difusão de moléculas orgânicas quando a cura atinge o estado de gel, devido ao tamanho, presença de grupos volumosos e identidade química dos átomos que dificultam a conformação da cadeia polimérica. Alguns fatores que afetam a formação da rede tridimensional das resinas epoxídicas curadas são [28]:

- A funcionalidade dos monômeros (expressa pelo número de grupos funcionais por molécula de monômero);
- A reatividade dos grupos funcionais que participam da reação de cura (afetando a constante de velocidade da reação);
- A concentração molar inicial formada pelo pré-polímero, agente de cura e iniciador;
- Os caminhos da reação (mecanismo de reação), normalmente resultando em uma fração de conversão dependente das ligações de um determinado tipo de unidade monomérica.

A formação da rede de reticulações da resina epoxídicas durante a cura não é periódica e a reação entre grupos funcionais não ocorre de forma ordenada. As ligações químicas formadas no processo de cura, por exemplo, em sistemas epóxido/amina, ocorre pelo consumo da quantidade de amina presente na resina. A **Figura 4** ilustra o processo de cura da resina epoxídica. Inicialmente o meio reacional é composto por grupos amina e o pré-polímero com terminações epoxídica.

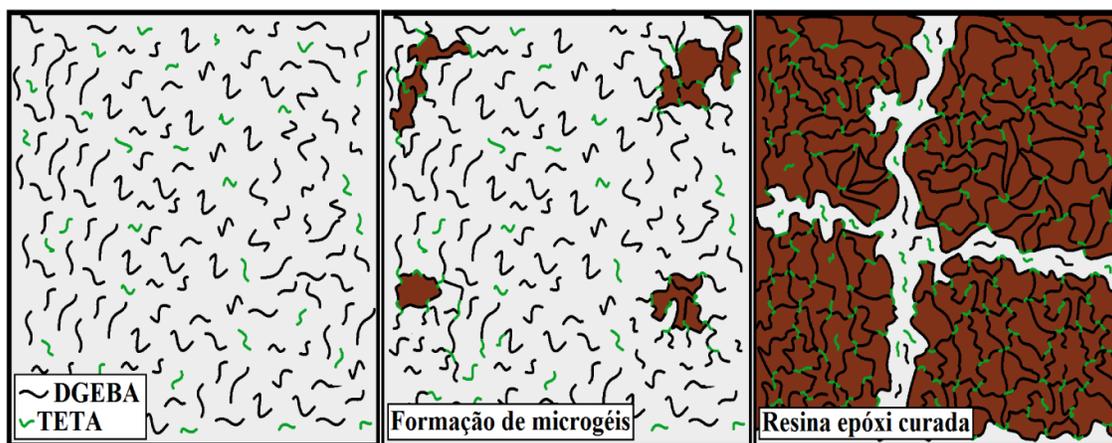


Figura 4. Desenho esquemático ilustrando a formação de nódulos e as flutuações espaciais na interface entre as regiões com alta densidade de ligações cruzadas da resina epóxi (do autor).

A condição mínima para que a reação ocorra é que pelo menos um dos monômeros ou reagentes possua funcionalidade igual ou maior que dois e o outro maior que dois (geralmente o agente de reticulação). A reação entre a amina e a resina epoxídica pode ser conduzida a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) [27] e na primeira etapa do consumo do agente de reticulação são formados microgéis [10]. Conforme a reação ocorre, o peso molecular tende a aumentar e quanto maior for o tamanho dos géis formados por ligações cruzadas, menor será a difusibilidade de moléculas em meio à reação. Este processo ocorre geralmente até o consumo total dos reagentes. Como a difusão de moléculas não reagidas se torna restrita pela formação da rede tridimensional uma interface entre os géis é evidenciada e por isso domínios nodulares com alta densidade de ligação cruzada se tornam frágeis na interface dos nódulos.

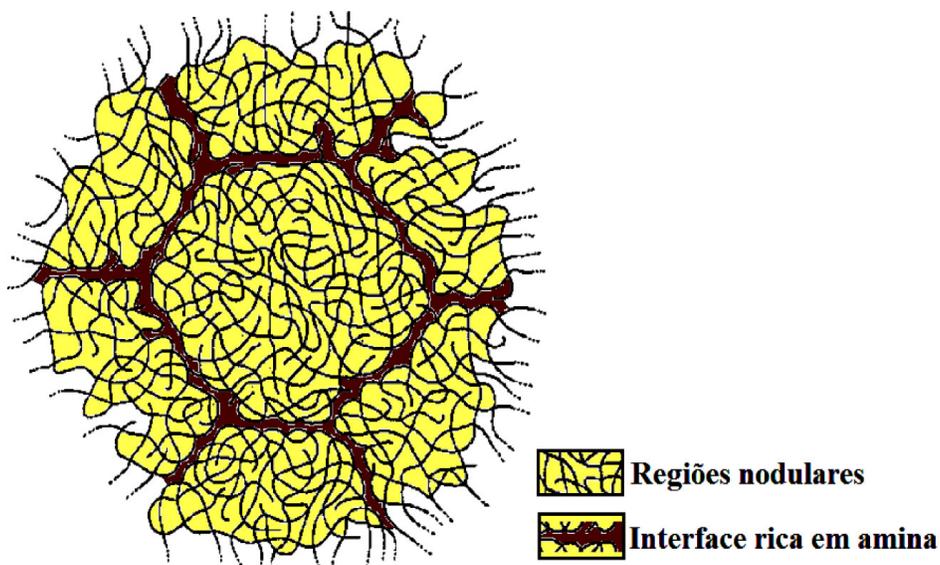


Figura 5. Desenho esquemático ilustrando em duas dimensões a morfologia nodular resultante da cura não homogênea da resina epoxídica curada com endurecedor a base de amina [10].

Do ponto de vista de propriedades mecânicas, a cura não homogênea pode ser um dos principais motivos para que a resina epoxídica possua características frágeis. Devido à formação nodular e à alta densidade de ligações cruzadas o epóxido torna-se intrinsecamente frágil. Esta falta de resistência é um dos principais motivos de restringir o seu uso [9].

Fu *et al.* [29], descreveram que a estrutura altamente reticulada afeta diretamente na sua fragilidade mecânica. Os autores também relatam que no sentido de melhorar esta característica particular das resinas epoxídicas, muitos esforços têm sido feitos para melhorar a resistência mediante a inserção de partículas rígidas, borracha reativa, entre outros. Outro fator descrito na literatura é referente ao fato da resina possuir baixa resistência a flama, *i.e.*, ela não possui boa capacidade de retardar a chama [30].

Dentre todos os esforços para melhorar as características térmicas e as propriedades mecânicas da resina epoxídica, a utilização de diversos reforços em escala nanométrica, tais como nanoargilas [1], nanotubos de carbono [2] e a adição dos oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) [3-8] vêm sendo estudados.

2.3. Monômeros Híbridos – POSS

A utilização de oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) vem sendo testada para suprir as desvantagens relacionadas à estabilidade térmica e a melhoria em propriedades

mecânicas da resina epoxídica [3-8]. Os oligômeros POSS são monômeros híbridos constituídos por uma gaiola rígida de silício (Si) e oxigênio (O) que pode ser cíclica [8] ou parcialmente aberta [6]. A estrutura típica do POSS está ilustrada na **Figura 6**. Estas gaiolas possuem grupos orgânicos em seus vértices dando a característica híbrida (orgânico-inorgânico) [6-8]. O tamanho típico de uma gaiola de POSS é de 1,5 nm e geralmente na presença de grupos orgânicos o tamanho da gaiola pode variar entre 1,5 - 1,9 nm. Como está ilustrado no diagrama da figura 6, o desenvolvimento de novos polímeros com propriedades intermediárias é possível através do campo de pesquisa de materiais híbridos, que procura combinar as propriedades dos sistemas tradicionais do polímero (ou seja, processabilidade, resistência química e mecânica e custo) com as propriedades de compostos inorgânicos (por exemplo, estabilidade térmica e oxidativa) [31]. Esta combinação é possível porque a gaiola inorgânica de POSS possui a capacidade de apresentar grupos orgânicos (representados por R na figura 6) que interagem com o material polimérico, assim como ilustrado pelos grupos orgânicos ilustrados.

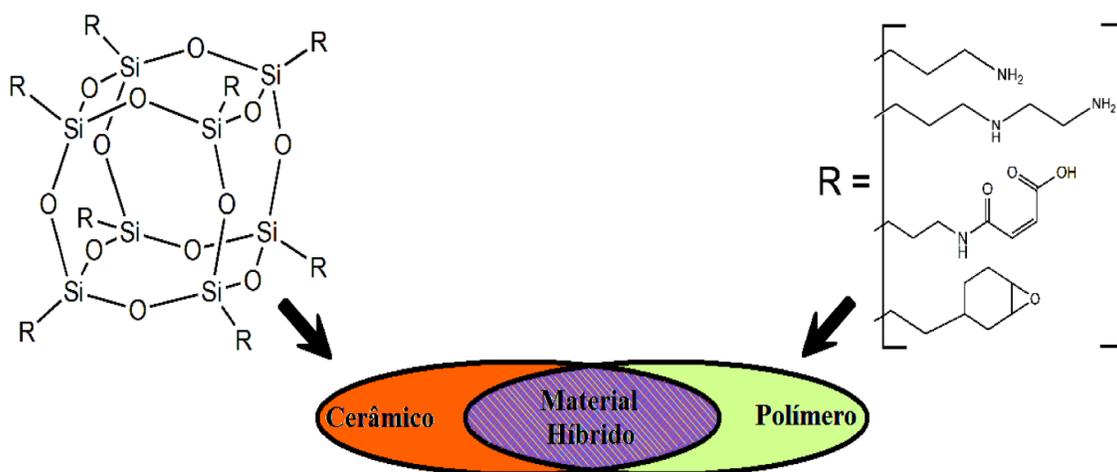


Figura 6. Desenho esquemático ilustrando a relação entre o tipo de estrutura característico dos oligômeros poliédricos de silsesquioxano e a faixa intermediária entre materiais híbridos que corresponde à combinação entre materiais orgânicos (polímeros) e inorgânicos (cerâmicos) (do autor).

Diversos são os grupos orgânicos que podem estar presentes nas nanogaiolas de POSS. Alguns estudos utilizando POSS encontrados na literatura, como por exemplo, octa nitrofenil (OnpPOSS) e octa aminofenil (OapPOSS) [7], octa(éter propilglicidil) [32], feniltrisilanol [6], octa(aminopropil) [33] éter dimetilsiloxipropilglicidil (OG) [34] e octavinila (OVPOSS) [35] estão ilustrados na **Figura 7**.

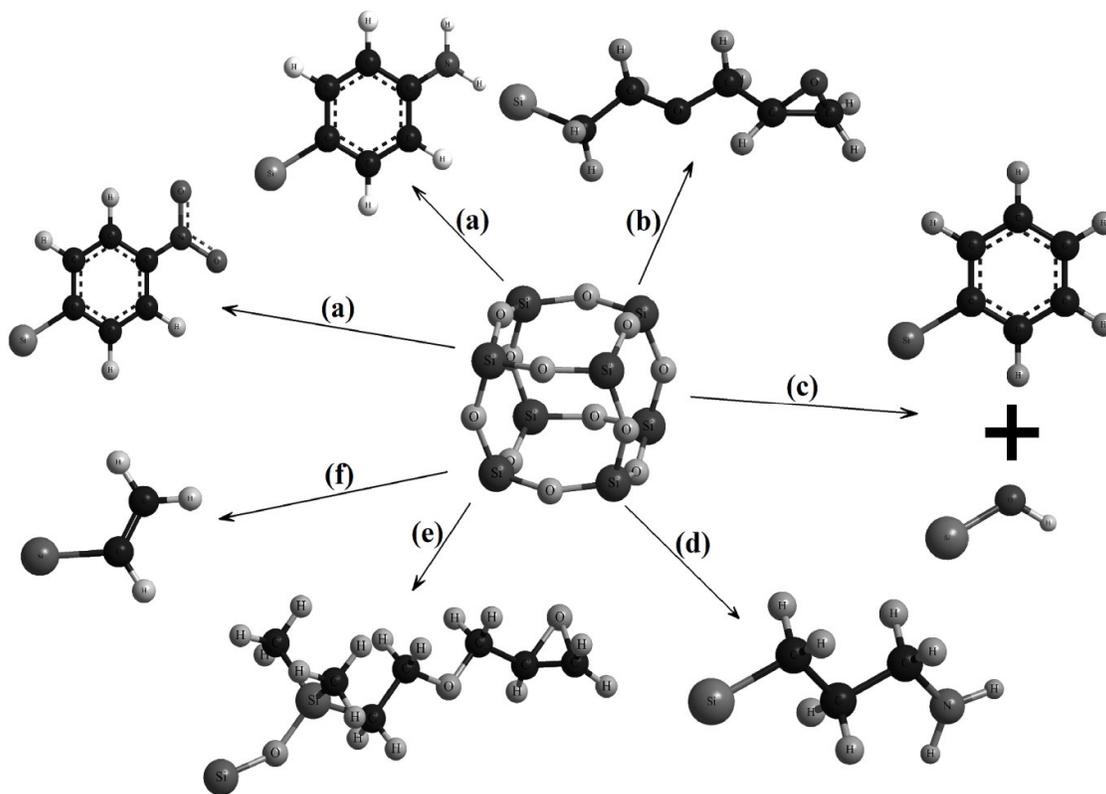


Figura 7. Desenho esquemático ilustrando alguns dos grupos orgânicos substituintes os vértices das nanogaiolas de POSS que já foram estudados através da incorporação em resina epoxídica (do autor).

Ni *et al.* [7] adicionaram dois monômeros POSS, octa nitrofenil (OnpPOSS) e octa aminofenil (OapPOSS) (**Figura 7 (a)**), em matriz de resina epoxídica. A incorporação dos dois monômeros POSS promoveu o aumento da estabilidade térmica da matriz, no entanto, os autores relatam que o POSS octanitrofenil é mais estável que o POSS octaaminofenil em relação à temperatura inicial de decomposição. Foi observado também que a adição de POSS promoveu uma redução na T_g e um aumento no módulo de armazenamento na região do platô elastomérico, obtido por análise dinâmico-mecânica (DMA). Os autores atribuíram as mudanças de propriedades à boa dispersão das gaiolas em escala nanométrica.

Liu *et al.* [32], estudando as propriedades morfológicas e térmicas da incorporação de POSS (propileterglicidila) (**Figura 7 (b)**) em epóxido, observaram que a inserção das gaiolas nanométricas promoveu o aumento da estabilidade térmica. Os autores associaram as boas propriedades térmicas e a dispersão com as interligações entre as gaiolas poliédricas e à estrutura do epóxido, sugerindo que estas interligações favorecem na formação de uma estrutura mais estável dimensionalmente.

Fu *et al.* [6], estudando a influência do fenil-trisilanol (POSS-triol) (**Figura 7 (c)**) nas propriedades termo-mecânicas e na cura das redes de epóxido-amina, observaram um aumento significativo nos valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e aumento no módulo elástico associado a um aumento na densidade de ligação cruzada da resina epoxídica. Os autores atribuíram o aumento da T_g ao aumento da percolação da rede tridimensional da resina. Através destes resultados eles concluíram que a utilização de POSS contendo grupos OH pode favorecer na redução do tempo de pós-cura e na manutenção da baixa viscosidade necessária para, por exemplo, moldagem por transferência de resina (RTM).

Zhang *et al.* [33], demonstrou que adição de POSS (**Figura 7 (d)**) promoveu o aumento nas propriedades mecânicas de impacto e resistência à flexão da resina epoxídica. Foi constatado também ganhos em resistência a termo-oxidação da resina devido à formação de camadas inertes de sílica na superfície dos híbridos. Os autores ressaltaram que estas camadas inertes de sílica podem impedir a oxidação adicional da parte interna da matriz.

Huang *et al.* [34] prepararam nanocompósitos de éter dimetilsiloxipropilglicidila (OG) (**Figura 7 (e)**) e Wang *et al.* [30] estudaram a degradação térmica do epóxido contendo o grupo octavinila – POSS (OVPOSS) (**Figura 7 (f)**) em matriz de epóxido. Estes autores relataram também o aumento da estabilidade térmica da resina epoxídica contendo POSS e relacionaram este aumento com o fato da adição de POSS aumentar a densidade de ligações cruzadas da resina [34] e principalmente a dispersão e característica híbrida das nanogaiolas [33].

Através destes estudos nota-se que uma variedade de POSS com diferentes grupos funcionais pode ser incorporada em uma matriz de resina epoxídica e que, em partes, uma das desvantagens, *i.e.*, a baixa resistência à oxidação térmica, é atendida em diferentes estudos já realizados. Tanto a melhoria das propriedades mecânicas quanto a estabilidade térmica, quando se trata da incorporação de uma nanopartícula, depende da forma como a incorporação e a dispersão foram conduzidas. No caso da resina epoxídica é usual que a mistura seja realizada antes da adição do agente de reticulação e a moldagem seguida do processo de cura pode ser realizada em diferentes condições de tempo, temperatura e pressão, entretanto o que vai determinar estas condições é o agente de reticulação. Sendo assim, é possível considerar que em termos de reatividade, a funcionalidade dos monômeros POSS irá influenciar na dispersão das nanopartículas e também na formação da rede tridimensional da resina. No âmbito deste levantamento Strachota *et al.* [35], avaliando a formação de redes epoxídicas nanoestruturadas utilizando monômeros POSS com diferentes funcionalidades e

diferentes agente de reticulação, ilustrados na **Figura 8**, observaram que os monômeros de POSS com terminação epoxídica são menos reativos em relação as amins do que o DGEBA. Isto se deve à aglomeração dos grupos epóxido promovido pelo impedimento espacial dos poliedros e também a mobilidade reduzida dos grupos epóxido substituinte no POSS.

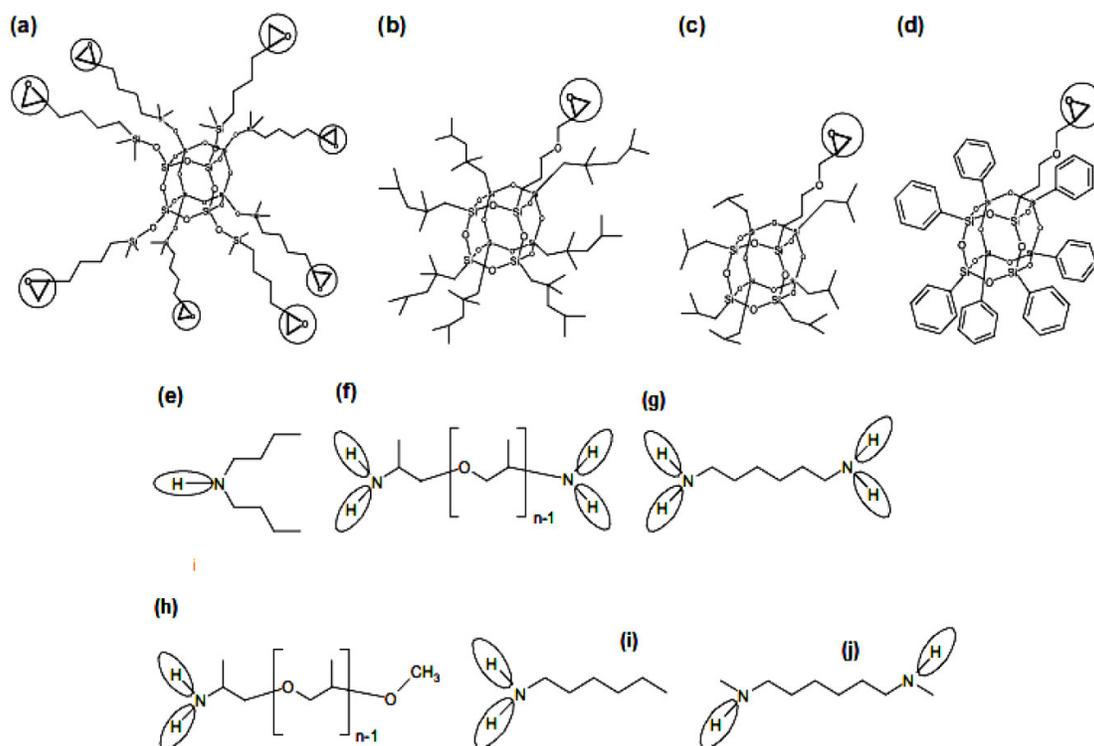


figura 8. Diferentes monômeros POSS e agentes de reticulação utilizados no estudo realizado por Strachota *et al.* [35], onde: (a) octaepóxidila; (b) glicídio oxipropil-heptaisoocila; (c) glicidiloxipropil-heptaisoocila; (d) glicidil ox-heptafenila; (e) dibutilamina (DBA); (f) Jeffamina D230 ($n=3,7$), D400 ($n=7,2$) e D2000 ($n=33,6$); (g) 1,6 hexadiamina (HDA); (h) Jeffamina M600 ($n=9,8$); (i) n-hexamina (HA); N,N'-dimetil-1,6-hexanodiamina (HDSA).

A **Figura 9** ilustra um esquema de possíveis reações laterais decorrentes da adição de um POSS octafuncional com terminações epoxídicas reagindo com grupos amina. Segundo os autores, diversas são as possibilidades de reações que levam a aglomeração dos monômeros POSS:

- (a) reação de ciclização decorrente da reação de uma amina primária monofuncional, remanescente, com grupos funcionais do POSS em vértices do mesmo lado da nanogaiola (ciclização de curto alcance);

- (b) reação entre duas nanogaiolas interligadas por uma molécula do agente de reticulação;
- (c) reação de ciclização entre duas aminas primárias ligadas em grupos funcionais posicionados em lados opostos da gaiola de POSS (ciclização em longo alcance);
- (d) reação de um hidrogênio secundário em uma amina primaria com um grupo epoxídico de uma segunda gaiola de POSS.

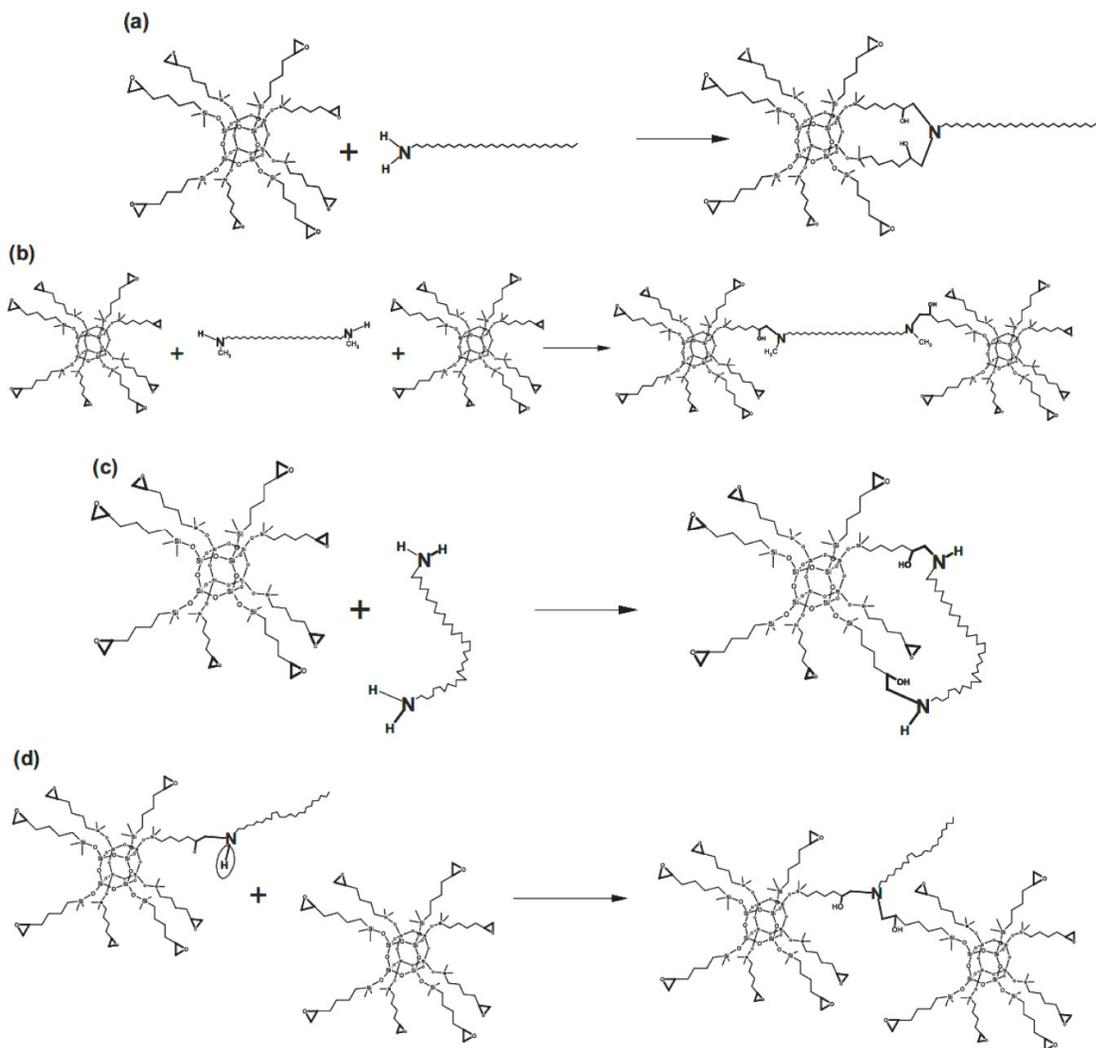


Figura 9. Mecanismos de Reação de um POSS octafuncional com terminações epoxídicas reagindo com aminas, onde: (a) ciclização em faixa estreita com um grupo amina primário; (b) reação intermolecular da construção de uma rede de ligações POSS/amina; (c) ciclização em longa distância; (d) reação do segundo hidrogênio de amina primaria atacando grupo epoxídico de uma gaiola independente [35].

Por outro lado, não somente a presença de reações laterais no processo e cura pode causar a aglomeração do POSS, mas também, o fato de que o POSS possui a característica de

aglomeração e cristalização devido a diferenças características de interação entre espécies químicas.

Waddon e Coughlin [36] demonstraram que o POSS pode ser considerado como uma estrutura esférica de forma hexagonal e que o fator relacionado à cristalinidade pode ser dependente do tipo de substituinte orgânico presente nos vértices dos poliedros. A formação de cristais de POSS remete também que a incorporação e dispersão destes monômeros devem ser realizadas com o devido cuidado, para que na faixa de temperatura de incorporação este possa estar disperso em meio à matriz polimérica, ou de certa forma seja solúvel em meio ao polímero no caso de uma reação química.

Zeng e Zheng [37] descreveram que devido à característica inorgânica da gaiola de POSS, é possível que ocorra a aglomeração desta nanopartícula pelo fato do POSS tender a aliviar as tensões interfaciais quando disperso em matriz orgânica. Segundo estes autores, o POSS possui características anfifílicas e como a interação entre a fase orgânica do POSS pode não ser efetiva quando disperso em uma matriz polimérica, as nanogaiolas podem formar micelas e cristalizar na forma de esferas. A **Figura 10** apresenta o esquema proposto para o sistema de interação descrito por Zeng e Zheng [37].

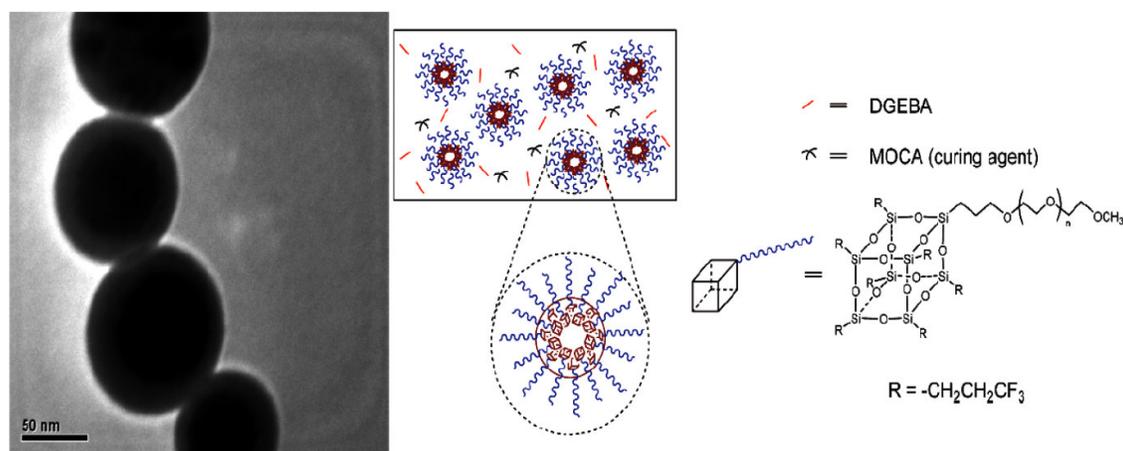


Figura 10. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão e representação esquemática do perfil de interação do Oligômero poliédrico de silsesquioxano - Hepta (3,3,3-trifluoropropil) (POSS) incorporado em resina epoxídica [37].

Através dos resultados apresentados pela morfologia apresentada na figura 10, os autores observaram que a adição de POSS promove uma melhoria significativa na hidrofobicidade, bem como a redução da energia livre de superfície. Neste caso, a melhoria nas propriedades superficiais da resina está relacionada com uma significativa migração de frações de POSS para a sua superfície, sendo este o fator principal para a redução na energia

livre de superfície e aumento da hidrofobicidade. Os autores também demonstraram que o POSS geralmente cristaliza em duas dimensões na forma de camadas e que com o acréscimo da quantidade de POSS, as camadas se tornam mais organizadas. Esta característica é relevante uma vez que a presença do POSS geralmente atua melhorando a estabilidade térmica ou oxidativa da resina. A presença de galerias formadas pelas nanogaiolas pode ser um fator crucial na atuação como barreira para a transferência de calor ou até mesmo na resistência à oxidação, corroborando os estudos já descritos na literatura [3-8,35]. Também, seria viável investigar a presença destas camadas de POSS, pois, uma vez que se tornarem mais organizadas, elas poderiam formar uma ponte de interligações entre os nódulos formados pela cura não homogênea da resina epoxídica [10,11]. Neste caso, deveria ser utilizado um monômero octafuncional devido a sua maior probabilidade de reação.

Ao considerar que o POSS possa alterar a microestrutura da resina epoxídica e reduzir as interfaces frágeis que se formam através do processo de cura, esta modificação causaria alterações nas suas propriedades térmicas e mecânicas e a avaliação destas modificações seria um foco importante de avanço tecnológico. Por outro lado, algumas características relacionadas à mudança nas propriedades físicas da rede tridimensional da resina epoxídica já foram estudadas. Tanto o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) [15,34], quando a redução [7,38,39] já foram observados com a incorporação de POSS e alguns resultados descritos na literatura apresentaram fenômenos anômalos na transição vítrea [39,40].

Pellice *et al.* [39], avaliando as propriedades da rede tridimensional da resina epoxídica com a adição de POSS funcionalizado com grupos substituintes OH, observaram que de forma anômala, o POSS promoveu aumento no módulo elástico (de tração) e ao mesmo tempo redução na temperatura de transição vítrea (T_g). Os autores associaram este fenômeno ao aumento da flexibilidade das ramificações do POSS e também a redução da densidade de ligações cruzadas. Além disso, os autores descrevem que esta relação entre aumento do módulo e diminuição da T_g se deve ao aumento da densidade de energia coesiva, *i.e.*, a adição de POSS na estrutura da resina epoxídica aumentou a energia total necessária para mover segmentos de cadeia ao longo das suas estruturas.

Em uma pesquisa recentemente realizada [40] adicionando um POSS octafuncional com terminações epoxídicas, foi observado, como foi ilustrado na **Figura 11**, que a adição de POSS causou uma redução da temperatura de transição vítrea, porém, de forma anômala também aumentou a energia de ativação na transição vítrea medida por análise dinâmico-mecânica (DMA).

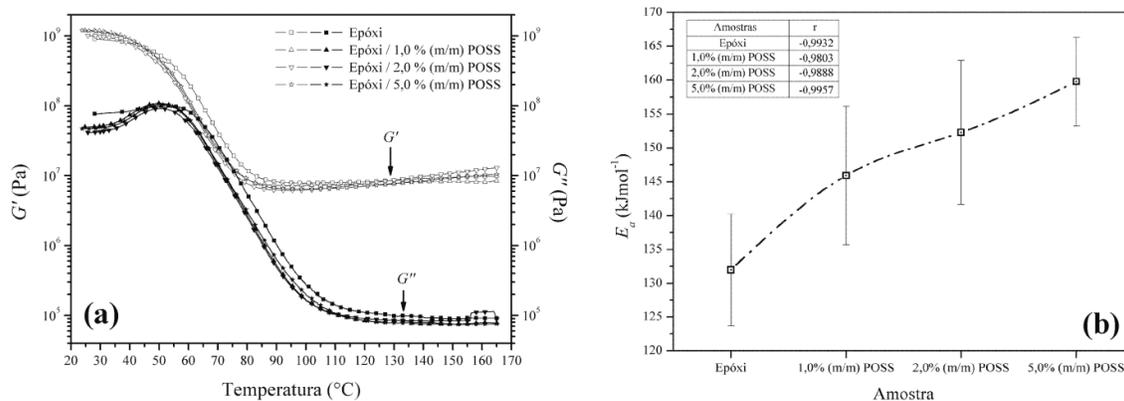


Figura 11. (a) Resultados obtidos por DMA e (b) valores de energia de ativação na transição vítrea determinada através de análises de DMA em diferentes frequências (1, 3, 10 e 30 Hz) para amostras de resina epoxídica contendo diferentes teores de epóxiciclohexil – POSS [40].

Estes resultados demonstraram que mesmo a resina se tornando mais flexível, maior quantidade de energia seria necessária para mover os segmentos de cadeia interligados pelo POSS na cura da resina epoxídica. Esta observação corroborou com os dados apresentados por Pellice *et al.* [39] e através deste sistema foi proposto que a adição do POSS poderia promover o aumento da percolação das ligações cruzadas da resina epoxídica como ilustrado na **Figura 12**.

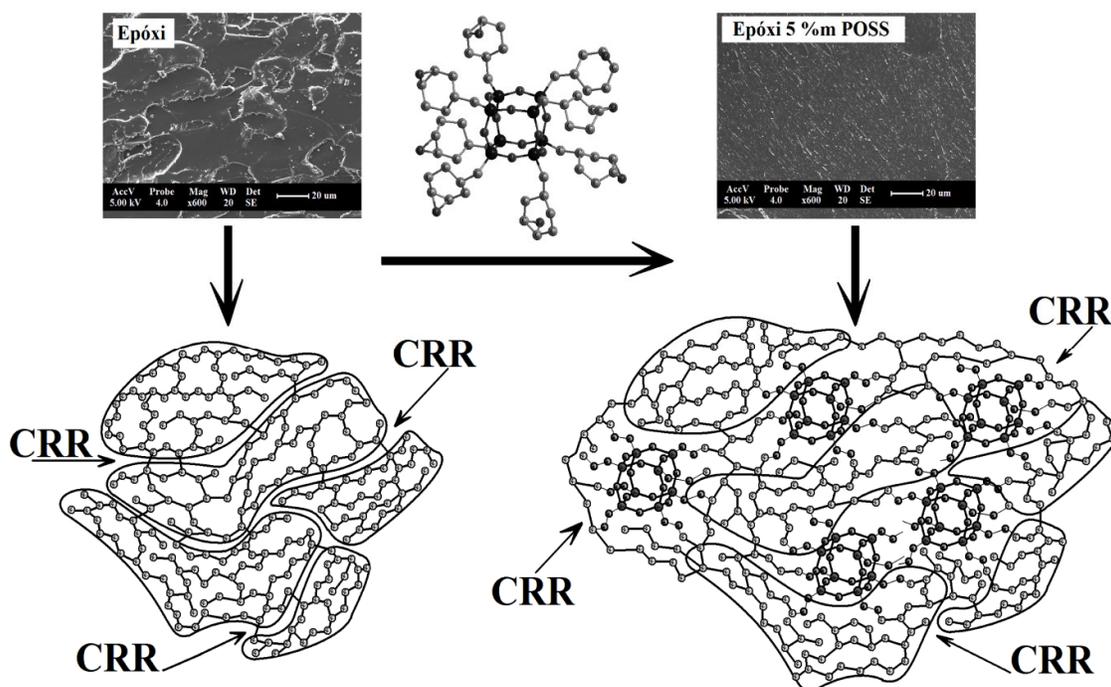


Figura 12. Desenho esquemático ilustrando um sistema de interação epóxido/POSS através da mudança da morfologia e de resultados obtidos através de DMA [40].

A alteração da microestrutura observada na figura 12 foi associada à adição do POSS, que causou mudanças nas propriedades físico-químicas da resina epoxídica. A redução da temperatura de transição vítrea (T_g), o aumento da fragilidade cinética (m), a redução de regiões de rearranjos cooperativos (CRR) [40], o aumento do volume livre (f_g) e do coeficiente de expansão (α_f) térmica foram observados e demonstraram que a adição de POSS é capaz de alterar o tempo de relaxação da resina epoxídica curada [41], promovendo mudanças significativas nas propriedades deste sistema.

2.4. Propriedades Físico-Químicas

2.4.1. Transição Vítrea

No campo da físico-química, a transição vítrea (T_g), também conhecida como uma transição de segunda ordem é uma das propriedades mais importantes para compreender as modificações em materiais poliméricos. De acordo com Ehrenfest [42], as transições termodinâmicas de estado físico podem ser classificadas como de primeira e segunda (ou pseudo-segunda) ordem. Uma transição de fase de primeira ordem é definida por uma função de energia livre, que é contínua em qualquer variável de estado determinada, *e.g.*, pressão (P), volume (V) e temperatura (T) e apresenta descontinuidade na primeira derivada parcial com relação às variáveis de estado (**Equações 1, 2 e 3**) como ilustrado na **Figura 13 (a)**:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \quad (2)$$

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right]_P = H \quad (3)$$

Onde G é a energia livre de Gibbs, T é a temperatura absoluta, P é a pressão, V é o volume, S a entropia, e H a entalpia.

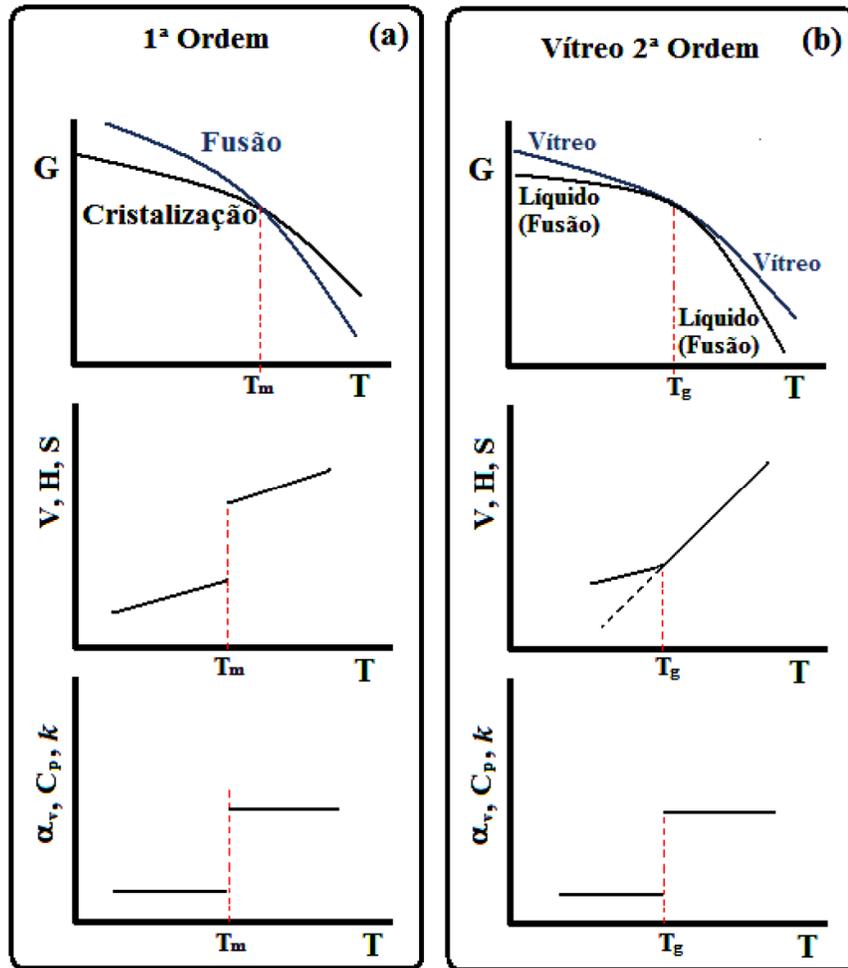


Figura 13. Representação esquemática das respostas termodinâmicas relevantes para transições de primeira e segunda ordem (na transição vítrea) de acordo com Ehrenfest [42].

De maneira semelhante, pode-se definir [43-45] uma transição de segunda ordem através da observação de descontinuidade na derivada parcial segunda da função energia livre com relação a variáveis de estado. Neste caso, tanto a função de energia livre e suas derivadas parciais primeiras seriam funções contínuas das variáveis de estado. Assim, não há descontinuidade de S , V e H na transição, entretanto a descontinuidade será observada na capacidade calorífica (C_p), o coeficiente de compressibilidade (k) e o coeficiente de expansão térmica (α), **Equações 4, 5, 6 e 7**, como ilustrado na **Figura 13 (b)**.

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_P = \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_V = \frac{C_p}{T} \quad (4)$$

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_V = -kV \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_p \quad (6)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_T \right]_P = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha V \quad (7)$$

Isto sugere que existem diferenças finitas nos valores de C_p , k e α que ocorrem na transição de ambas as fases. Os sólidos não-cristalinos, também conhecidos como líquidos super resfriados e/ou materiais amorfos, como a resina epoxídica, passam do estado sólido diretamente para o estado líquido. Esta transição de segunda ordem, mesmo na ausência de uma transição de primeira ordem, promove modificações em diversas propriedades, tais como capacidade calorífica, coeficientes de expansão térmica e compressibilidade térmica, além de alterar as propriedades mecânicas e viscoelásticas do material. Diferente de uma transição de primeira ordem, como no caso da fusão, a transição de segunda ordem não ocorre em uma temperatura, e sim, em uma faixa, e por isso a melhor denominação seria um intervalo de temperatura de transição vítrea (T_g). A transição vítrea é um complexo fenômeno de relaxação caracterizado pela cooperatividade segmentar que ocorre ao longo da estrutura dos materiais. Estes processos de relaxação são dependentes das forças de interação no sistema. A transição vítrea se manifesta quando a estrutura do material experimenta um aumento da amplitude de vibração molecular, causando perturbações na conformação molecular através de movimentos cooperativos rotacionais, translacionais e longitudinais [46]. Perante a complexidade da transição vítrea, diferentes conceitos foram utilizados para descrever esta transição e mesmo assim até o que se tem conhecimento, a transição vítrea é um dos principais problemas da física da matéria condensada, pois este é um fenômeno complexo que vem sendo estudado desde a década de 30 por diferentes teorias [47]. Para se ilustrar a adversidade destes modelos, pode-se correlacionar o trabalho de Kauzman, que considera que a transição vítrea é um fenômeno puramente cinético [48], com os trabalhos de Gibbs e DiMarzio, que consideram a transição vítrea como um fenômeno puramente termodinâmico [49].

2.4.2. Paradoxo de Kauzman

Kauzman, em 1948 [48], estudou a diferença de entropia entre os estados (líquido e cristalino) para seis diferentes substâncias e observou (**Figura 14**) que os líquidos possuem maior capacidade calorífica (C_p) do que os seus respectivos cristais. Este foi um apontamento interessante, pois os líquidos super-resfriados tenderam a estabilizar a queda de entropia desviando do comportamento típico de Arrhenius. Ao extrapolar as curvas de resfriamento, Kauzman apontou que um líquido resfriado lentamente ao ponto de se tornar um líquido super-resfriado, passando por uma transição vítrea (platô onde os materiais tendem a estabilizar a entropia), refletiria que a entropia de uma substância, no estado líquido super-resfriado, seria menor do que a entropia do estado sólido na mesma temperatura. Assim, demonstrou que aceitar que o estado vítreo fosse puramente termodinâmico implicaria em aceitar que a entropia do sólido pode ser maior que a do líquido na mesma temperatura. Mais tarde isso foi descrito como paradoxo de Kauzman.

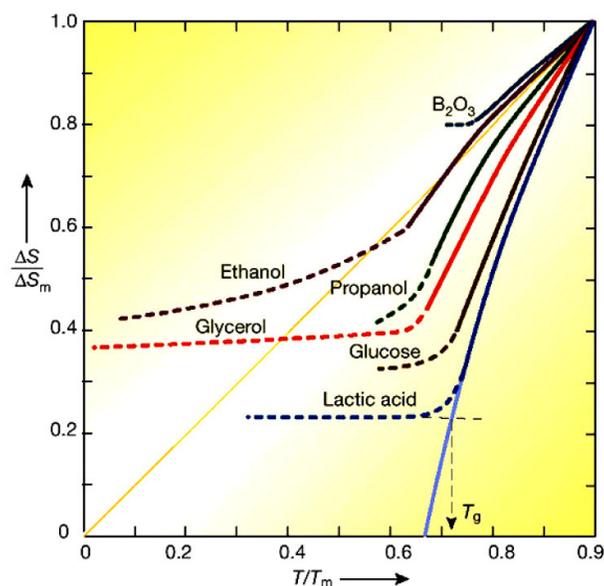


Figura 14. Diferenças de entropia entre o líquido super-resfriado e a fase cristalina representada pela entropia normalizada na fusão [48].

Através dos resultados ilustrados na figura 14, Kauzman propôs um modelo cinético para a transição vítrea, onde se supõe que ao resfriar um líquido, os graus de liberdade molecular começam a ser reduzidos e o movimento molecular se torna muito lento para apresentar variação da entropia. A relação do excesso de calor do líquido sobre a formação do cristal se dá pelo fato dos líquidos super-resfriados apresentarem um excesso de entropia que

desvia do comportamento de Arrhenius e através do super resfriamento ou extrapolação da curva do excesso de entropia, os materiais teriam a tendência de fixar-se na temperatura onde exista um mínimo de entropia. A característica da temperatura teórica ideal neste estado fundamental se tornou conhecida como temperatura Kauzman (T_k) [16].

Gibbs e DiMarzio se dedicaram a resolver o paradoxo de Kauzman e assumiram que a transição vítrea é um estado de equilíbrio termodinâmico que é de segunda ordem [49]. Em outras palavras, Gibbs e DiMarzio utilizaram uma temperatura de transição teórica (T_0) através do modelo de retículo proposto por Flory e Huggins [47]. Mais tarde a correlação entre as temperaturas teóricas T_k e T_0 foram descritas por Kovacs [50] como equivalentes ($T_k=T_0$). No modelo de retículo, foi avaliado por meio de distribuição estatística que o número de arranjos possíveis no sistema diminui a possibilidade de rearranjos e de configurações estruturais. Entretanto, como a temperatura de transição vítrea obtida varia com o tempo requerido para a aquisição de dados, foi reconhecida a natureza cinética da transição vítrea.

2.4.3. Energia Potencial de Hipersuperfície e Teoria de Adam-Gibbs

Na transição vítrea o aumento da vibração molecular do sistema ocorre quando existe energia térmica (kT) suficiente para superar os mínimos de energia no sistema. Baseado nos estudos de configuração molecular descritos por Gibbs e DiMarzio e no estabelecimento de um sistema fundamental, onde a partir do resfriamento seja possível alcançar uma temperatura onde a entropia configuracional seja igual a zero, então, nestas condições, o sistema tenderia para o menor “mínimo” de energia potencial de superfície.

Adam e Gibbs em 1965 [12], baseado no conceito de moléculas individuais que passam por barreiras de energia estabelecidas pelos seus vizinhos, propuseram que para fluxos viscosos ocorrem rearranjos cada vez mais cooperativos de grupos de partículas. Cada grupo é capaz de rearranjos independentes de outros grupos no sistema, porém para cada dimensão mínima de um determinado grupo, existe uma íntima energia potencial e uma individual dependência da temperatura. Foi neste contexto que Adam e Gibbs, ao avaliar a relação entre os grupos de rearranjo independentes e a entropia configuracional total de líquidos, chegou à relação descrita na **Equação (8)**.

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{C}{TS_c} \quad (8)$$

Onde S_c é a componente configuracional da entropia total e C é a constante que contém o termo $\Delta\mu$, que é a barreira de energia livre que deve ser atravessada pelo rearranjo do grupo. Sendo assim, desde que a entropia configuracional permaneça constante, esta é apenas outra forma de representação da lei de Arrhenius [51].

A representação esquemática que ilustra o conceito de energia potencial intima e individual para cada subsistema de moléculas individuais descritos por Adam e Gibbs está ilustrada na **Figura 15**.

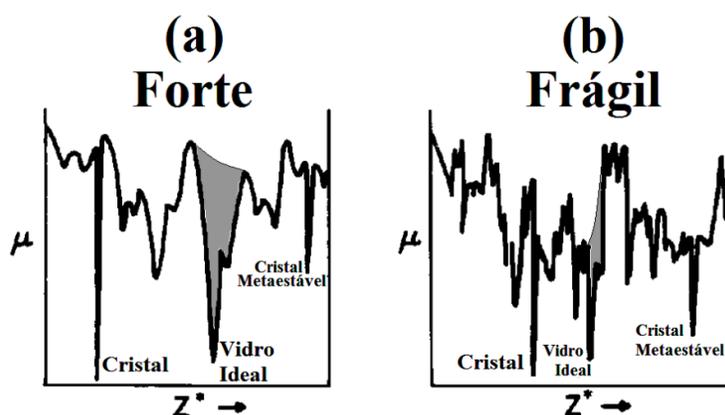


Figura 15. Curvas de energia potencial (μ) em função de coordenadas moleculares (Z^*) representando a diferença entre materiais fortes e fracos através das diferenças associadas aos CRRs [51].

Angell [52] descreve que para cada potencial de interação deve existir uma hipersuperfície de energia potencial única e imutável para um sistema de partículas, porém a hipersuperfície de energia livre vai depender da temperatura. O conceito de flutuações de energia potencial pode ser utilizado para caracterizar os líquidos super-resfriados como fortes e fracos, *i.e.*, quanto maior o número de mínimos (flutuações espaciais de energia potencial) mais frágil termodinamicamente será o material. Angell propôs uma escala que descreve o comportamento dos líquidos no resfriamento e basicamente esta escala relaciona o quanto os líquidos, ao serem resfriados, destoam do comportamento de Arrhenius. O conceito de fragilidade apresentado por Angell em 1985 [19] é uma forma de classificar os materiais como forte e frágil, *i.e.*, quando o resfriamento segue o comportamento de Arrhenius o material é considerado forte enquanto os materiais que desviam do comportamento de Arrhenius (Comportamento não-Arrhenius) são considerados frágeis [53].

O índice de fragilidade (m) caracteriza a energia de ativação aparente de relaxação estrutural na T_g normalizado pelo valor máximo da T_g [54]. De forma geral os valores de m oscilam entre dois limites de fronteira que são $m = 16$ (forte) e $m = 250$ (frágil) [55]. Outra

observação é de que, quando o líquido é forte e segue o comportamento de Arrhenius através do resfriamento, o sistema apresenta a tendência de fixar-se na temperatura em que a entropia em excesso tende a desaparecer, *i.e.*, a temperatura Kauzman (T_k) e por isso, o índice de fragilidade é uma forma possível de correlacionar às mudanças na microestrutura dos materiais com fatores entrópicos e energéticos.

No estado vítreo, os fenômenos de relaxação ocorrem por cooperatividade e os efeitos de conformação e o aumento da vibração molecular são dependentes dos graus de liberdade [46] das interfaces estruturais. Segundo Saiter *et.al.* [14], o movimento de reorganização de uma unidade estrutural só é possível se certo número de elementos vizinhos também for rearranjado. Como descrito anteriormente por Adam e Gibbs [12] estas unidades estruturais independentes são denominadas regiões de rearranjo cooperativo (CRR) e são definidas como subsistemas que, mediante uma flutuação térmica, podem se reorganizar em outra configuração, independentemente de seu ambiente. Sendo assim, para descrever os processos de relaxação, o tamanho médio de uma região de rearranjo cooperativo pode ser definido pela quantidade ($Z(T)$) que é correspondente à relaxação de um número médio de unidades estruturais que atravessa de uma configuração para outra [13,14]. ($Z(T)$) pode ser definido como [14]:

$$Z(T) = \frac{T_g}{T_g - T_k} \quad (9)$$

onde T_k é a temperatura kauzman (equivalente a temperatura Vogel (T_0)) [18,50].

Uma observação importante feita por Saiter é que do ponto de vista energético, quanto maior o tamanho médio de um CRR na transição vítrea, menor será a altura da barreira potencial que uma hipersuperfície do CRR precisa superar durante o processo de relaxação [14]. Também é possível observar através da **Equação (9)** que a presença dos CRR esta intimamente relacionada com a relação entre uma transição vítrea ideal (T_k) e a medida experimental (T_g). Isto remete ao fato de que quanto menos interfaces independentes, menores serão as flutuações de energia potencial e, portanto mais próxima será a T_g da T_k .

Simon e McKenna [56] descrevem que o grande obstáculo para a resolução da existência ou não de uma transição vítrea ideal é a falta de métodos experimentais adequados para determinar a resposta de equilíbrio de um material líquido na formação do estado vítreo abaixo da sua temperatura transição vítrea (T_g). A dificuldade reside nos tempos excessivamente longos que são necessários para atingir a densidade de equilíbrio. Por

exemplo, embora a T_g nominal seja muitas vezes considerada como sendo o valor correspondente a um tempo de relaxação de aproximadamente 100s, o tempo necessário para atingir o equilíbrio apenas 10 K abaixo de T_g aumenta o tempo por quatro ordens de grandeza para um material vítreo típico como o poliestireno [57]. Portanto, Simon e McKenna, buscando evidências experimentais de uma transição vítrea ideal, concluíram que não é necessário invocar o estudo termodinâmico da transição vítrea.

A origem física da dinâmica lenta em líquidos super-resfriados que é aumentada drasticamente abaixo da T_g é determinada pela distribuição de densidades. A amplitude de flutuações de densidade faz com que a transição vítrea seja entendida como um fenômeno ergótico (estatístico) e, portanto as interfaces estruturais descritas por Adam e Gibbs e os poços de energia potencial são intimamente responsáveis pela crise entrópica e pela forma que a energia é transferida de forma cooperativa entre as imperfeições de hipersuperfície. Tanaka [58], como base na **Figura 16**, descreve que ao contrário da sabedoria convencional, mesmo que um líquido esteja acima do ponto de fusão não estará num estado homogêneo desordenado, pois, favorecido localmente, as estruturas são criadas e aniquiladas aleatoriamente (em alguns casos, de forma cooperativa [59]).

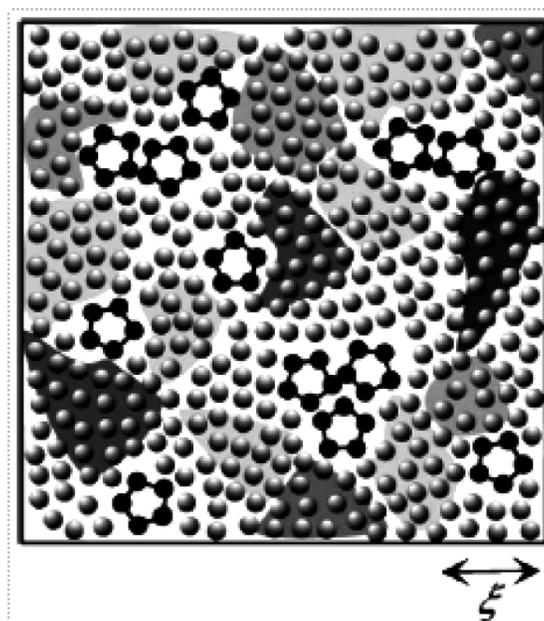


Figura 16. Desenho esquemático representando a formação de ilhas metaestáveis em temperaturas próximas da temperatura de fusão (T_m) [58].

As flutuações de densidade são caracterizadas como ilhas metaestáveis e fazem com que em uma escala de tempo muito mais lenta do que a um tempo de relaxação, a falta de

homogeneidade seja espalhada no sistema a tal ponto que deva parecer homogêneo, e assim, essa heterogeneidade é chamado heterogeneidade dinâmica [58,60].

Como existe uma correlação complexa entre a estrutura e as imperfeições do material, existem evidências claras de que as imperfeições estruturais são intrínsecas de qualquer sistema que não apresente um valor único e constante de capacidade calorífica e por isso, qualquer fenômeno de transição é segmentar e cooperativo. Usando esta abordagem teórica aliada ao estudo da modificação em nanoescala, para compreender os fenômenos relacionados à modificação da microestrutura dos nanocompósitos de resina epoxídica e POSS algumas observações foram tomadas em consideração neste trabalho:

- ✓ A cura da resina epoxídica com agente de reticulação a base de amina é não homogênea;
- ✓ A presença de regiões nodulares esta associada à descontinuidade da rede tridimensional de ligações cruzadas da resina;
- ✓ O POSS pode ser adicionado substituindo partes do agente de reticulação e aumentar a percolação da rede tridimensional da resina epoxídica;
- ✓ A adição de nanopartículas promove modificação da transição vítrea da resina epoxídica;
- ✓ A transição vítrea é um domínio ergótico formado por regiões de rearranjos cooperativos (CRR) que causam flutuações espaciais na capacidade calorífica e dificultam o aparecimento de uma transição vítrea ideal;
- ✓ As regiões nodulares podem ser associadas com as regiões de rearranjo cooperativo (CRR) e a alteração da microestrutura da resina epoxídica através da adição de POSS pode estar diretamente relacionada com as características físico-químicas que descrevem o comportamento da transição vítrea.

Através das observações descritas acima, este trabalho conduziu um estudo relacionado à modificação da microestrutura da resina epoxídica utilizando o oligômero poliédrico n-fenilaminopropil – POSS, como modificador nanoestrutural da resina. O objetivo foi obter melhorias nas propriedades físicas fazendo com que as imperfeições decorrentes da cura não homogênea sejam corrigidas pelas gaiolas octafuncionais de POSS e correlacionar à modificação imposta em escala nanométrica com a presença de nódulos (regiões com alta concentração de ligações cruzadas) associada às regiões de rearranjo cooperativo (CRR).

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho, ilustrados na **Figura 17**, foram à resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) Araldite Gy – 251, o agente de reticulação (trietilenotetramina – TETA) Ren Hy – 956 fornecidos pela empresa Hustman Advanced Materials. Foi utilizado o oligômero poliédrico de silsesquioxano n-fenilaminopropil – POSS (EP0408) $[(C_8H_{13}O)_n(SiO_{1.5})_n; n= 8,10,12 (n=8)]$ da Hybrid PlasticsTM.

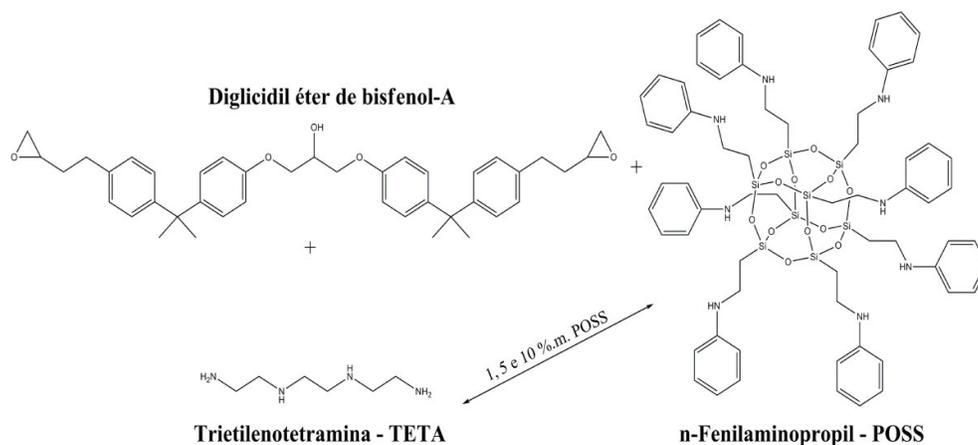


Figura 17. Reagentes utilizados para o processo de cura da resina epoxídica onde foi substituído 1, 5 e 10, percentual em massa (% m.) na relação molar de 1:1 de grupos funcionais entre os grupo do DGEBA e as aminas do TETA e do oligômero poliédrico n-fenilaminopropil (POSS) (do autor).

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação dos Nanocompósitos

As amostras foram preparadas com base no equivalente de grupos reativos (g/eq.) de cada reagente utilizado. Tanto a razão entre o TETA e o DGEBA quanto a razão entre o

DGEBA/ (TETA+POSS) foram mantidas em 1/1 (g/eq). O equivalente em grupos reativos (g/eq.) foi obtido através da **Equação 10**.

$$Eq(g/mol) = \frac{M_m}{f} \quad (10)$$

Onde, M_m é a massa molar do reagente e f é a quantidade de grupos reativos (grupos funcionais). Os valores utilizados para as relações molares de incorporação estão ilustrados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para a relação estequiométrica na cura da resina epoxídica e dos nanocompósitos.

Reagentes	Mm (g/mol)	f	Eq (g/mol)
DGEBA	467,00	2	233,50
TETA	146,00	6	24,33
POSS	1490,80	8	186,35

O controle do percentual de POSS incorporado foi realizado através das quantidades em massa (g) de cada reagente mantendo as proporções adequadas para a razão molar entre DGEBA/TETA e DGEBA/ (TETA+POSS) igual a 1. Como ilustrado na **Figura 18**, foi realizada uma pré-mistura manual entre o TETA, substituindo 1, 5 e 10 %m de TETA por n-fenilaminopropil – POSS.

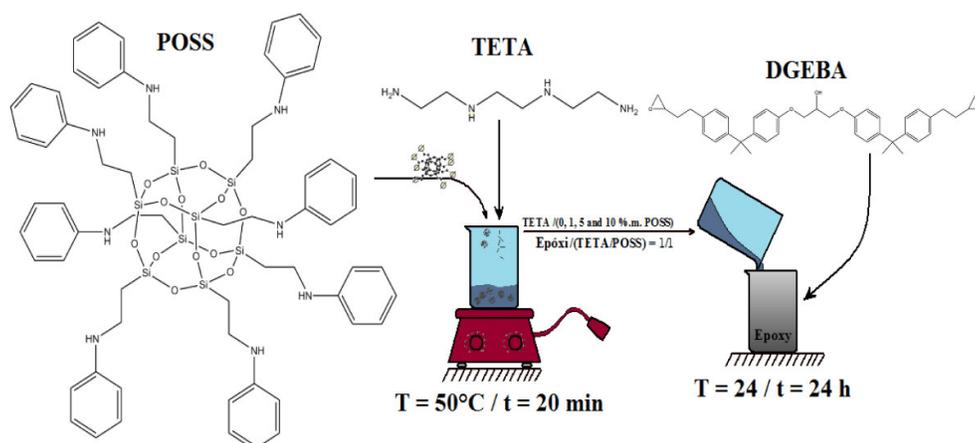


Figura 18. Esquema ilustrativo das etapas de preparação dos nanocompósitos de resina epoxídica contendo POSS (do autor).

A pré-mistura foi realizada em temperatura de 50°C e 400rpm por 20 minutos para garantir a homogeneidade do sistema. Seguidamente, o DGEBA foi misturado com o complexo (TETA+POSS) na razão de 1/1 g/eq. de grupos reativos. A cura da resina foi realizada em temperatura de $25 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 horas em moldes de silicone com dimensões de 50 x 10 x 3 mm como ilustrado na **Figura 19**. Após a cura as amostras foram pós-curadas em estufa a vácuo (-300 mm Hg) por 24 horas em temperatura de 100°C.

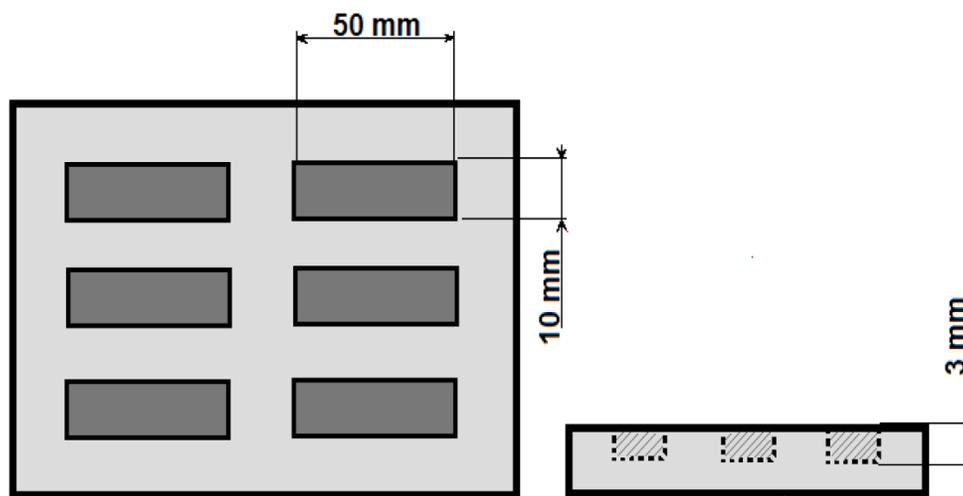


Figura 19. Desenho ilustrando as dimensões e o perfil dos moldes de silicone utilizados para a confecção dos corpos de prova utilizados na caracterização dos nanocompósitos (do autor).

3.2.2. Análise de Teor de Gel

A determinação do teor de gel ($G_c(\%)$) foi realizada com aproximadamente 2g de amostra depositadas em gaiolas de (120 mesh) suspensas em balão de 250ml contendo 180ml de cetona a temperatura de 80°C. O processo de extração foi realizado por 6 horas, como descrito na norma ASTM D 2765-01. Após a extração, as amostras foram secas em estufa a vácuo a 100°C por 24 horas. O teor de gel resultante nas amostras foi calculado através da **Equação (11)**.

$$G_c(\%) = \frac{m_i}{m_f} \times 100 \quad (11)$$

Onde, m_i é a massa inicial e m_f é a massa final após o processo de extração.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Seções de 50 nm de espessura foram cortadas com velocidade de 0,3 mm/s à temperatura ambiente usando um ultramicrotomo da RMC Power Tome XL equipado com navalha de diamante. Os cortes foram coletados sobre *grids* de cobre 300 mesh e submetidos à análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

3.2.4. Microscopia por Força Atômica (MFA)

A base dos cortes utilizados para TEM foram submetidas a análise por microscopia de força atômica (AFM) no modo acústico em um SPM 5500 AFM da Agilent Technologies. Foram utilizadas pontas convencionais de silício da marca Nanoworld. Conforme o catálogo do fabricante, as hastes utilizadas neste trabalho apresentam frequências de ressonância de aproximadamente 300 kHz podendo oscilar entre 200 kHz e 400 kHz, correspondendo a constantes de mola das hastes variando entre 20 N/m e 75 N/m. O raio no ápice das pontas utilizadas é menor que 10 nm.

As imagens foram obtidas com frequências de varredura de 0,5 Hz de modo a minimizar os efeitos topográficos na imagem de contraste de fases. Foram realizadas pelo menos três varreduras sobre todas as amostras com áreas de $1 \mu\text{m}^2$ a $25 \mu\text{m}^2$. A relação ajustada entre a amplitude de *set point* livre e de imagem foi de 90% de modo a minimizar quaisquer efeitos topográficos sobre a imagem de contraste de fase.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada utilizando um JSM 6060, com detector de elétrons secundários e aceleração de voltagem de 15.0 kW. As amostras foram previamente metalizadas com ouro e as varreduras foram obtidas em magnificação de x600.

3.2.6. Difração por Raio-X (DRX)

Os difratogramas de raio-X foram coletados através de um porta-amostra montado em um Siemens D500, com fonte de radiação monocromática CuK α ($\lambda = 0,15418$). As intensidades foram medidas na faixa de $4 < 2\theta < 40$, com velocidade de 2 s/grau ($1,5 \text{ min}^{-1}$).

Fazendo uso das análises de DRX foi calculada a distância média entre cadeias ($\langle R \rangle$) e a largura na metade da altura (HW) do halo amorfo foi usada para descrever qualitativamente a distribuição de $\langle R \rangle$ através da **Equação (12)** [61].

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right) \quad (12)$$

Onde, $\langle R \rangle$ é a distância média entre cadeias, λ é o comprimento de onda da radiação (CuK α ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$)), e θ é o ângulo de máxima difração. A largura na metade da altura foi calculada a partir da equação de Bragg utilizando a distância interplanar d_1 e d_2 correspondentes aos valores inicial e final em 2θ para a largura a meia altura, respectivamente ($HW = d_1 - d_2$) [61].

3.2.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades viscoelásticas foram caracterizadas em um Q800 AT DMA equipado com o dispositivo (*clamp*) *single-cantilever*. Foram utilizados corpos de prova retangulares 35 x 10 x 2 mm. As análises em método não-isotérmico foram determinadas em taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ com frequência de 1Hz e amplitude de deformação de 0,1% na faixa de temperatura de 25 até 250°C. Os experimentos de varredura de frequência foram conduzidos usando como referência a temperatura de transição vítrea (T_g) (determinada nos experimentos não-isotérmicos; $T_g = 58, 58, 60$ e 64°C para resina epoxídica e os nanocompósitos contendo 1, 5 e 10 %m de POSS respectivamente). Para todas as amostras, foi usado um intervalo de 3°C para cada isoterma na faixa de temperatura entre 40 – 120°C. Em cada temperatura foi realizada uma varredura de frequência entre 100 a 0,1 Hz.

As curvas isotermas foram usadas para a aplicação da equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) [17] e a equivalência descrita pela literatura com a equação de Vogel-Fulcher-Tummann (VFT) [18,50].

Foram obtidos espectros de relaxação ($H(\tau)$) e retardação ($L(\tau)$) pelo software *nonlinear regularization* (NLReg) [62-65]. As funções viscoelásticas foram calculadas através dos valores de módulo de armazenamento (E') e perda (E'') através da superposição tempo-temperatura. $H(\tau)$ descreve o comportamento mecânico da porção elástica do polímero pela soma de infinitos elementos de Maxwell enquanto que $L(\tau)$ representa a porção viscosa resultante da soma de infinitos elementos de Voigt [46,64,65].

3.2.7.1. Densidade de Ligações cruzadas

Próximo da T_g , a rede tridimensional possui energia térmica suficiente para superar a barreira potencial relacionada às interações de Van der Waals. Passam por uma rápida mudança de conformação através de movimentos cooperativos segmentares, mas as reticulações previnem qualquer escoamento de fluxo. Nesta condição fundamental existe a presença de um peculiar estado da matéria, que, apresenta ao mesmo tempo propriedades de líquido e sólido elásticos, *i.e.*, a característica do estado elastomérico. As propriedades elásticas de equilíbrio (relaxação) para polímeros no estado elastomérico apresentam duas características importantes [10]:

- O módulo elástico aumenta em função da temperatura. No caso ideal, é proporcional a T .
- A elasticidade não é linear; o módulo secante (a taxa de tensão/deformação) decresce rapidamente, pois, a deformação aumenta. Isto pode ser reversível para elevados valores de deformação, mas as propriedades dos termorrígidos são dificilmente verificadas devido a sua fragilidade quando $T \geq T_g$.

A deformação na região elastomérica ocorre praticamente a volume constante. O trabalho na deformação (dW), portanto, é igual a energia livre (dF) a volume constante:

$$dW = dU - TdS = fdl \quad (13)$$

Onde, U é a energia interna, S é a entropia, f é a força e l é a deformação. Desta forma, o trabalho como função da deformação pode ser descrito pela **Equação (14)**.

$$\frac{dW}{dl} = f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T \quad (14)$$

Como experimentalmente a força (f) é encontrada para ser proporcional a T , pode-se deduzir que $dU/dl = 0$, e:

$$f = -T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T \quad (15)$$

Na **Equação (15)**, dS é considerada como uma deformação entrópica decorrente de alterações conformacionais de cadeias devido ao estiramento ao invés de mudanças de distâncias intermoleculares. Para determinar $(dS/dl)_T$ é possível usar a lei de Boltzmann que correlaciona a entropia com o número de sistemas possíveis:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (k_B = \text{Constante de Boltzmann}) \quad (16)$$

Para uma cadeia e sua conformação, expressa pelas coordenadas das suas extremidades, Ω é a probabilidade desta conformação. O ponto de partida da teoria da elasticidade da borracha consiste em expressar matematicamente a probabilidade pela função de Gauss, ou melhor, pela função inversa de Langevin (que é equivalente à função de Gauss em baixas deformações). Para uma cadeia, um estado de deformação é caracterizado por três componentes na razão de estiramento, $\gamma = l/l_0$, ao longo das três direções de espaço, conduz à seguinte alteração de energia livre [10]:

$$\Delta F = -T\Delta S = \frac{kT}{2} (\gamma_x^2 + \gamma_y^2 + \gamma_z^2 - 3) \quad (17)$$

Para uma amostra macroscópica (n_e moles de cadeias), presume-se que as deformações γ_x , γ_y , e γ_z são iguais as microscópicas Λ_x , Λ_y , Λ_z , por tanto,

$$\Delta F = n_e \frac{RT}{2} (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2 - 3) \quad (18)$$

Para uma carga unidimensional:

$$\frac{f}{s_0} = RTv_e (\Lambda - \Lambda^{-2}) = \frac{RT\rho}{M_e} (\Lambda - \Lambda^{-2}) \quad (19)$$

Onde, s_0 é a sessão transversal da amostra, v_e é a concentração de cadeias elásticas (número de cadeias elásticas ativas na rede tridimensional) por unidade de volume, M_e é a massa molar da rede e ρ é a densidade. A tensão, $\sigma=f/s$, seguidamente é dada por:

$$\sigma = RTv_e (\Lambda^2 - \Lambda^{-1}) \quad (20)$$

Considerando que $\Lambda = 1+\varepsilon$ e $\varepsilon \ll 1$, o módulo tangente é dado pela **Equação (21)**.

$$E = 3RTv_e = \frac{3RT\rho}{M_e} \quad (21)$$

Onde, E é o módulo de Young. Há outros métodos físicos de determinação da elasticidade entrópica, especialmente tratando-se da teoria *phantom networks* [10], em que as ligações cruzadas livremente flutuam em torno da sua posição média. A partir desta teoria a relação descrita na equação (21) pode ser reescrita torna-se a **Equação (22)**.

$$E = 3RT(v_e - v) \quad (22)$$

Onde, v é a densidade de ligações cruzadas. De forma mais generalizada, a relação básica de Flory pode ser estendida e através das considerações probabilísticas que assumem as variações no equilíbrio da distância entre as reticulações. Então, a **equação (22)** pode ser descrita pela **Equação (23)**, tomando como base a região do platô elastomérico para a determinação da concentração de cadeias elásticas por DMA.

$$E_r = 3\phi v_e RT \quad (23)$$

Onde: E_r é o módulo na região elastomérica e $\phi = E(\text{experimental}/E(\text{teórico}))$, considerando que os valores costumam variar na faixa de $0,4 < \phi < 1,6$ na região elastomérica [10], é possível utilizar $\phi = 1$ como uma boa ordem de magnitude de predição [39,66]. Portanto, a concentração de cadeias elásticas foi determinada pelo módulo obtido na região elastomérica (E_r). Os valores de densidade a 140°C (ρ_r) foram estimados a partir dos valores típicos dos coeficientes de expansão volumétrica do epóxico no estado vítreo ($\alpha_f = 3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) e elastomérico ($\alpha_r = 6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), conforme descrito por Pellice *et al.* [39] isto permitiu o cálculo da densidade de ligações cruzadas por unidade de massa (v). Os valores dos módulos na região elastomérica das amostras estudadas foram fixados em 140°C .

3.2.7.2. Equivalência WLF e VFT

A equivalência entre as equações de Williams-Landel-Ferry (WLF) (**Equação (24)**) e Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (**Equação (25)**) foi primeiramente apontada por Kovacs [50]. As relações necessárias para relacionar estas equações são descritas pela **Equação (26)** e **(27)**.

$$\log a_T = \log \left[\frac{\eta(T)}{\eta(T^*)} \right] = C_1 (T - T^*) / [T - (T^* - C_2)] \quad (24)$$

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{B}{(T - T_0)} \right) \quad (25)$$

$$C_2 = T^* - T_0 \quad (26)$$

$$B = C_1 \cdot C_2 \cdot \ln(10) \quad (27)$$

Onde a_T é o fator de deslocamento, τ é o tempo de relaxação em uma determinada temperatura T , $\tau(T^*)$ é o tempo de relaxação na temperatura de referência (geralmente a temperatura de referência é transição vítrea (T_g)) dentro da faixa medida, e C_1 e C_2 são constantes [18,19,50]. B é o parâmetro que define a barreira energética para rearranjo molecular [52], e T_0 é representando como o ponto onde o tempo de relaxação diverge para o

infinito [46], ou seja, o ponto em que o equilíbrio (teórico) é atingido e é equivalente a temperatura Kauzmann ($T_0=T_k$) [67]. O parâmetro pré-exponencial, $\tau_0 = 1 \times 10^{-14}$ s corresponde ao tempo de relaxação esperado para um fônon (na vibração de uma rede rígida cristalina), ou seja, o tempo necessário para mover uma molécula em um espaço livre em uma frequência perto da frequência Debye [18,78]. A **Figura 20 (a)** apresenta o ajuste linear para determinação de C_1 e C_2 na equação de WLF. O método de WLF é utilizado para temperaturas acima da T_g , por tanto, através do ajuste linear as relações entre o coeficiente angular (b) e o linear (a) são: $C_1 = 1/b$ e $C_2 = -a/b$. O método de obtenção das curvas mestras esta ilustrado na **Figura 20 (b)**.

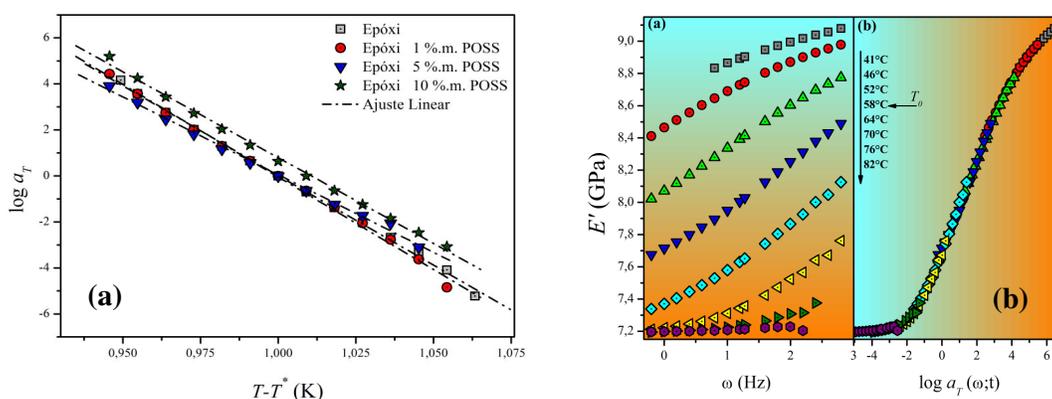


Figura 20. Ajuste Linear traçado para a determinação das constantes físicas C_1 e C_2 ; (b) superposição tempo-temperatura utilizada para a determinação das curvas mestras pela equação de WLF.

O coeficiente de correlação (r) dos ajustes traçados oscilou com o mínimo de 0,998 e máximo de 1,000 em um intervalo de confiança de 95% e uma margem de erro inferior a 10^{-5} . Através da determinação de do fator de deslocamento (a_T) as curvas mestras foram obtidas deslocando o eixo x a quantidade determinada para montar a curva mestre com base no valor de a_T . O mesmo procedimento foi adotado para a obtenção do módulo de perda E'' .

Na equivalência de WLF/VTF o parâmetro C_1 é considerado como um valor que define a ordem de magnitude entre o tempo de relaxação, a temperatura de referência escolhida e o fator pré-exponencial da equação de VTF. Portanto $C_1 = (\log(\tau_g/\tau_0))$ mede a diferença entre as duas escalas de tempo que são características do comportamento líquido, microscópico e da α -relaxação (relaxação primaria) dos polímeros na temperatura de transição vítrea [19]. Angell [19] descreve que para sistemas que obedecem a estas duas equações (em faixas de temperatura adequadas), C_1 deve possuir um valor entre 16-17 (dependendo da

forma como é definida a T_g) enquanto C_2 reflete no caráter não-Arrhenius, *i.e.*, a fragilidade do sistema. O autor ainda descreve que esta equivalência é muito útil pois permite a predição dos parâmetros de WLF (volume livre (f_g) (**Equação (28)**), o coeficiente de expansão térmica (α_f) (**Equação (29)**) e a energia de ativação (ΔE_α) na T_g (**Equação (30)**)) [46] com outras propriedades, tais como o envelhecimento físico através da correlação estabelecida da fragilidade com outras características canônicas no comportamento dos materiais vítreos.

$$f_g = \frac{B}{2.303 \cdot C_1^g} \quad (28)$$

$$\alpha_f = \frac{B}{2.303 \cdot C_1^g \cdot C_2^g} \quad (29)$$

$$\Delta E_\alpha = \frac{2.303RC_1^0 C_2^0 T^2}{(C_2^0 + T - T_0)^2} \quad (30)$$

Para a determinação do índice de fragilidade (m), o comportamento não-Arrhenius é normalmente descrito pela **equação (24)** de VTF ou a **equação (25)** de WLF [53] e pode ser descrita quantitativamente pela **Equação (31)** [19, 54]:

$$m = \left. \frac{\partial \log \eta}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad \text{ou} \quad m = \left. \frac{\partial \log \tau}{\partial (T_g/T)} \right|_{T=T_g} \quad (31)$$

3.2.7.3. Espectros de Relaxação ($H(\tau)$) e Retardação ($L(\tau)$)

Os espectros de relaxação ($H(\tau)$) e retardação ($L(\tau)$) foram obtidos através do software de regularização não-linear (*nonlinear regularization* (NLREG)). As funções viscoelásticas foram obtidas através das curvas mestras de módulo de armazenamento (E') e perda (E'') obtidos pela superposição tempo/temperatura (TTS). E' e E'' foram utilizados para a determinação das funções viscoelásticas através das seguintes relações descritas nas **Equações (32)** e **(33)** [46, 62-65]:

$$E'(\omega) = E_\theta + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (32)$$

$$E''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (33)$$

Onde: E_θ é o módulo em equilíbrio, ω a frequência angular, $H(\tau)$ é a função do espectro de relaxação, e τ é o tempo de relaxação ou retardação. Através do uso da regularização generalizada de Tikhonov, as funções $H(\tau)$ e $L(\tau)$ podem ser obtidas pelas relações descritas nas **Equações (34) e (35)** respectivamente [46,64,65].

$$H(\tau) = \frac{L(\tau)}{\left[J_g + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\tau)}{(1-\tau)/\tau} d \ln \tau - \frac{\tau}{\eta_0} \right]^2 + \pi^2 L(\tau)^2} \quad (34)$$

$$L(\tau) = \frac{H(\tau)}{\left[H_\theta - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)}{\tau/(\tau-1)} d \ln \tau \right]^2 + \pi^2 H(\tau)^2} \quad (35)$$

Onde: J_g é a compliância instantânea, η_0 é a viscosidade quando o cisalhamento é igual a zero e H_θ refere-se ao módulo em equilíbrio. $H(\tau)$ descreve o comportamento mecânico da porção elástica do polímero através da soma de infinitos elementos de Maxwell enquanto $L(\tau)$ representa a porção viscosa resultante da soma de infinitos elementos de Voigt [46].

3.2.8. Calorimetria Exploratória de Varredura Modulada (MDSC)

As análises de MDSC foram realizadas em um DSC Q2000 da TA instruments. As amostras foram aquecidas até 80°C em taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ com isoterma de 10 min e resfriadas até -20 °C.min⁻¹ em taxa de aquecimento de 50 °C.min⁻¹ e mantido em isoterma por 10 min. Em seguida as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ com amplitude de modulação de ±1°C e período de modulação de 100s de -20 até 100°C. As análises foram realizadas em atmosfera de N₂ (50.0 ml/min) e a massa das amostras foi mantida em 5 mg.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Dispersão e Morfologia dos Nanocompósitos

A dispersão de 1, 5 e 10 por cento em massa (%.m) do oligômero poliédrico de silsesquioxano n-fenilaminopropil – POSS esta representada nas **Figuras 21, 22 e 23**. Foram fixadas quatro diferentes aproximações para cada amostra a fim de investigar o quanto e como estão dispersas as nanogaiolas de POSS na matriz de resina epoxídica. Para a amostra contendo 1 %.m de POSS (**Figura 21**), nota-se que a concentração de nanogaiolas é baixa e que a sua distribuição e dispersão é pobre.

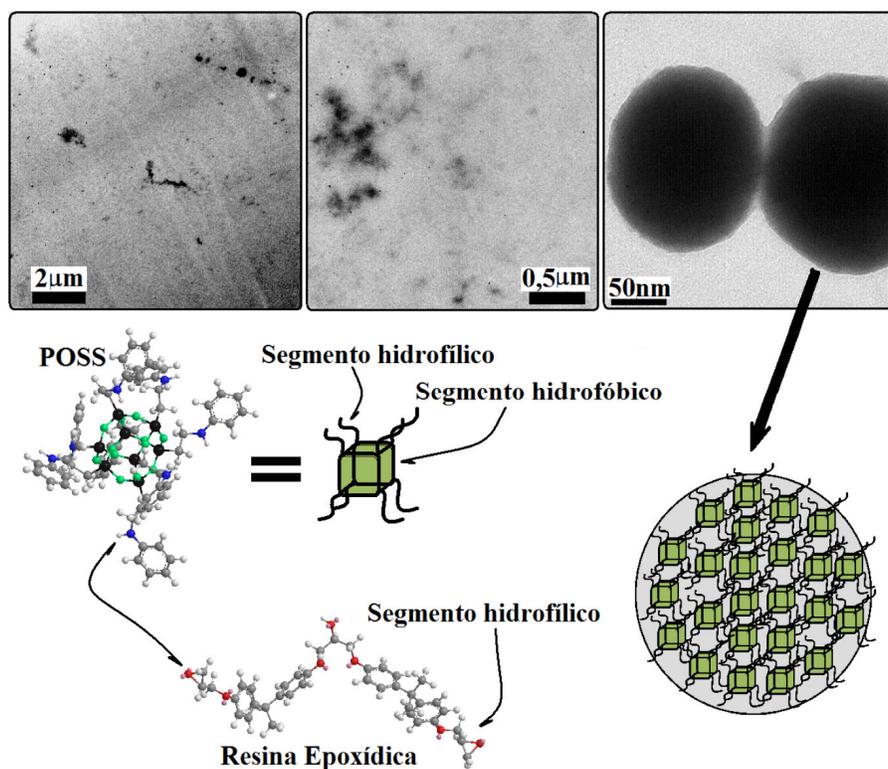


Figura 21. Análise de MET ilustrando imagens em diferentes aproximações para a amostra contendo 1 %.m de POSS misturado com o TETA.

As nanopartículas de POSS estão aglomeradas na forma esférica com aproximadamente 50 a 100 nm de diâmetro. A aglomeração do POSS ocorre porque estes

monômeros apresentam uma forte tendência a aliviar as tensões interfaciais decorrentes da diferença de natureza química entre a resina epoxídica e o POSS [37]. Em outras palavras, o POSS é um composto híbrido, onde a estrutura da gaiola é composta por átomos de silício e oxigênio e são circundadas por grupos orgânicos, neste caso, somente as aminas aromáticas que podem apresentar interação com as cadeias da resina epoxídica. Em baixas concentrações de POSS prevalece a aglomeração entre as nanogaiolas, devido ao fato da fração inorgânica estar menos estabilizada pela energia de repulsão gerada entre as nanogaiolas e a matriz do epóxido [37]. O formato esférico por sua vez é decorrente da forma mais estável de estabilização destas tensões geradas pela repulsão entre as fases.

Com o aumento do teor de POSS para 5 %m, como observado na **Figura 22**, a presença de aglomerados ainda pode ser evidenciada, no entanto, entre toda a região analisada por MET foram evidenciadas pequenas partículas dispersas tanto na forma esférica quanto na forma de bastonetes. Diferentemente da amostra contendo 1 %m e independente de apresentar alguns *clusters* na ordem de micrometros, a amostra contendo 5 %m de POSS apresentou maior irregularidade no formado dos aglomerados e a maior parte da área da matriz apresentou pequenas formações de aglomerados.

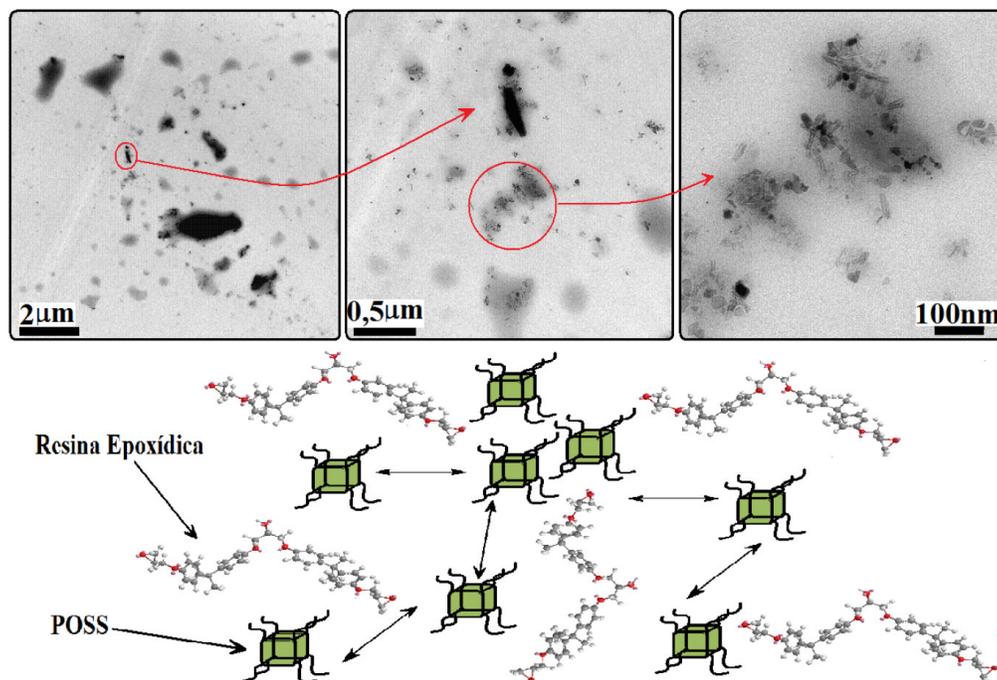
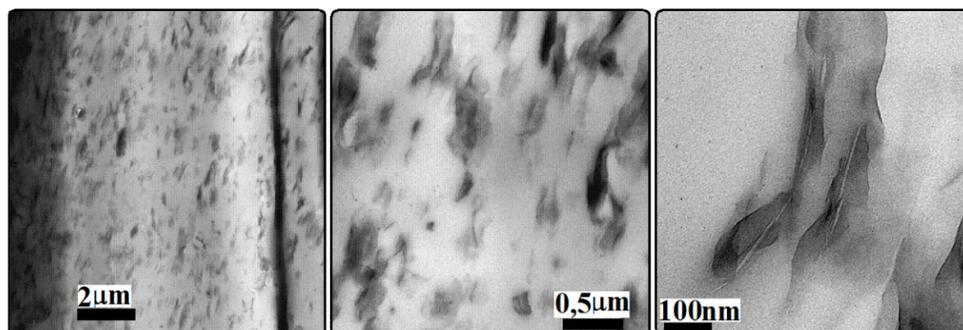


Figura 22. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) ilustrando imagens em diferentes aproximações para a amostra contendo 5 %m de POSS misturado com o TETA.

A amostra contendo 10 %m de POSS (**Figura 23**), por sua vez apresentou boa dispersão no formato de bastonetes orientados ao longo de toda a matriz de resina epoxídica.



Resina Epoxídica

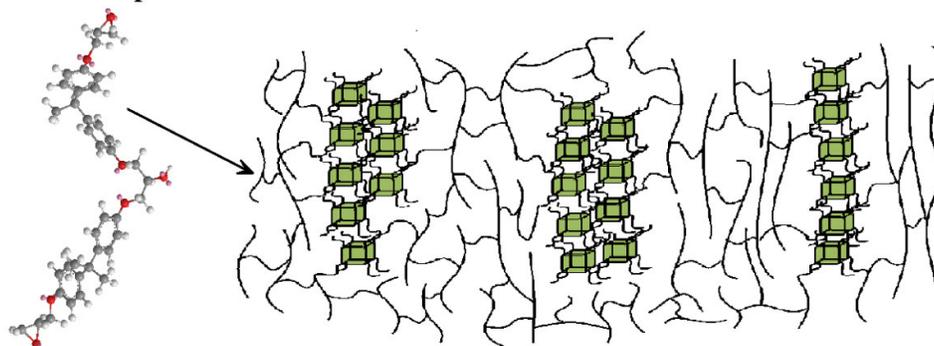


Figura 23. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) ilustrando imagens em diferentes aproximações para a amostra contendo 10 %m de POSS misturado com o TETA.

A forma de dispersão observada na figura 23 sugere que acima de 5 %m, o POSS tende a formar camadas orientadas e melhores dispersas. Esta observação esta de acordo com as feitas por Zeng e Zheng [37] onde os autores descrevem que quanto maior a concentração de POSS maior é o efeito de dispersão e alívio de tensões interfaciais entre a matriz orgânica e as nanogaiolas híbridas.

As mudanças progressivas na forma das gaiolas dispersas na matriz de resina epoxídica, com o aumento do teor incorporado, podem causar uma forte influência na formação da rede tridimensional da resina. Tomando como consideração a formação de uma rede não homogênea pelo processo de cura [10,11], a **Figura 24** apresenta a análise de microscopia de força atômica (MFA) para a resina epoxídica pura curada com TETA. Como pode ser observada, a imagem de topografia e fase (**Figura 24 (a) e (b)**) apresentaram interfaces que caracterizam descontinuidades associada à rigidez da superfície ao longo da superfície da amostra analisada.

A não homogeneidade de redes poliméricas, assim como ilustrado pela imagem de fase na figura 24 (b), pode ser descrita pela formação permanente de flutuações na densidade de ligações cruzadas com tamanho variando entre 10 – 400 nm. Estas flutuações podem ser descritas como domínios de regiões reticuladas. A interface com os domínios rígidos ilustrado no desenho esquemático da **Figura 24 (c)** faz um comparativo com a morfologia nodular resultante da cura não homogênea da resina epoxídica que esta ilustrada na figura 5.

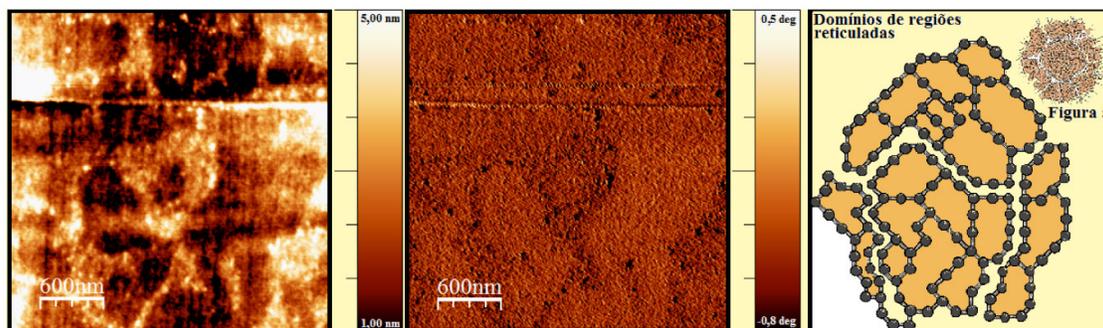


Figura 24. Microscopia de força atômica da resina epoxídica curada onde: (a) Imagem de topografia, (b) imagem de fase e (c) desenho esquemático ilustrando a analogia da formação de domínios de regiões reticuladas associadas com a diferença de propriedades mecânicas observadas nas imagens de topografia e fase.

As regiões descritas como nodulares são identificadas como as partes mais claras da imagem de fase, onde a dureza, em termos de rigidez superficial, é maior do que nas interfaces mais escuras (fronteiras entre regiões nodulares) que representam a região “macia”. Vanlandingham *et al.* [11] descrevem que a região de interface pode ser rica em agente de reticulação não reagido devido ao efeito de confinamento pelo balanço de ligações entre os grupos epóxido e amina.

A **Figura 25** ilustra também as imagens de AFM obtidas para as amostras contendo POSS. As imagens Ia, Ib e Ic apresentam as imagens de fase enquanto que as amostras IIa, IIb e IIc apresentam as imagens de topografia para as amostras contendo 1, 5 e 10 %m de POSS. Como a análise de AFM é uma medida qualitativa da superfície, foram fixadas as escalas de amplitude de fase, os tamanhos de digitalização e a espessura na topografia. Sendo assim o contraste de fase não deve ser influenciado significativamente por diferenças na topografia da amostra como visto através das imagens (Ia, Ib e Ic) e (IIa, IIb e IIc).

Uma estrutura de duas fases, que se distingue por regiões claras e escuras na imagem de fase foi observada para a amostra contendo 1 %m de POSS, similar a resina epoxídica curada com TETA ilustrado na figura 24. Esta morfologia esta relacionada com a presença de

microgéis para amostras ricas em aminas. A conectividade das regiões de microgel é bastante fraca quando a fase “macia” esta bem dispersa [11, 27]. Em outras palavras para amostras ricas em amina, ambas as fases de baixa densidade e alta densidade vão existir como matrizes distintas e por isso formarão regiões de alta concentração de ligações cruzadas (regiões claras) e regiões mais flexíveis com menor concentração de ligações cruzadas (regiões escuras) [11].

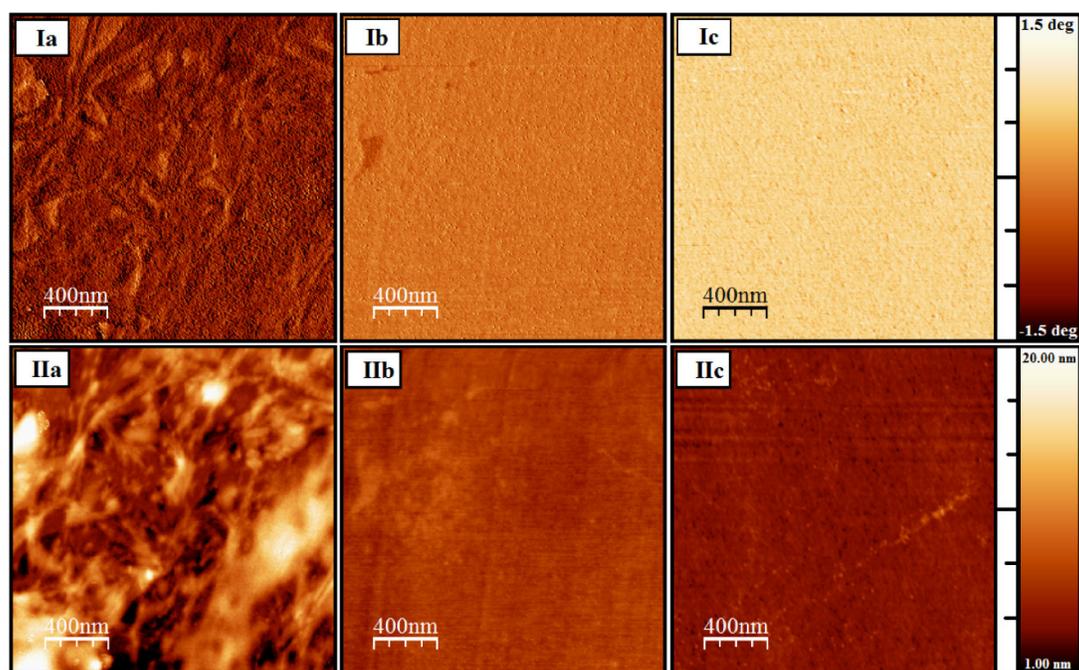


Figura 25. Microscopia de força atômica dos nanocompósitos estudados onde: Ia, Ib e Ic apresentam as imagens de fase e IIa, IIb e IIc estão associadas as imagens de topografia das amostras contendo 1, 5 e 10 %m de POSS respectivamente.

Com o aumento do teor de POSS para as amostras contendo 5 e 10 %m, comparando com a evolução na dispersão das figuras 22 e 23, nota-se uma única fase contínua e mais homogênea ao longo da superfície analisada. Além disso, a mudança na intensidade do contraste de fase da amostra contendo 5 para a amostra contendo 10 % m. indica o aumento na rigidez da superfície do nanocompósitos. Esta característica indica que o POSS foi capaz de reduzir significativamente as flutuações da rede tridimensional não-homogênea da resina.

4.2. Análise de Teor de Gel

Como a maior homogeneidade na superfície analisada por MFA pode ser devido à formação de uma rede tridimensional mais percolada e homogênea, foi realizada a análise de teor de gel para dar suporte a esta suposição, como apresentado na **Figura 26**.

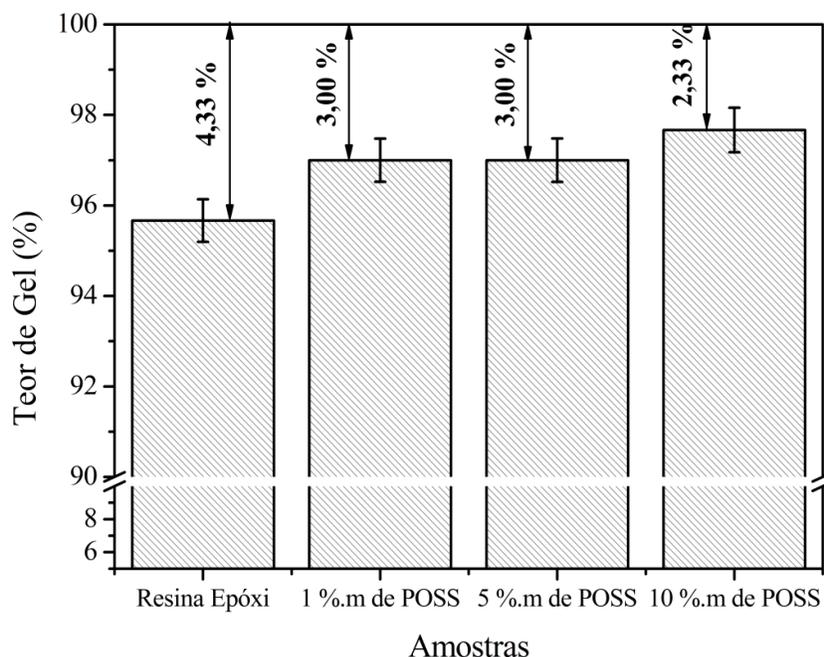


Figura 26. Resultados obtidos pela análise de teor de gel da resina epoxídica e dos nanocompósitos contendo POSS.

Nessa análise, as amostras foram submetidas ao processo de extração da fração solúvel para avaliar a eficiência da adição de POSS na formação das ligações cruzadas da resina epoxídica. A fração solúvel obtida para o epóxido puro foi de 4,33%. Para os nanocompósitos a fração solúvel foi de 3% para as amostras contendo 1 e 5 %.m e 2,33% para a amostra contendo 10 %.m de POSS. Estes resultados sugerem uma leve tendência de aumento na fração gel (insolúvel) da resina epoxídica contendo POSS.

4.3. Difração por Raios-X

A **Figura 27** apresenta os difratogramas obtidos por difração de raio-x (DRX). Como pode ser observado, os difratogramas das amostras contendo POSS apresentaram um pico de

difração em torno de $2\theta \approx 5 - 6^\circ$. Esta região do difratograma, segundo a literatura é atribuído a dimensão da molécula individual de POSS [30], sendo que, em todas estruturas do tipo silsesquioxano de alquila, as moléculas tendem a se empacotar em estruturas esféricas [37]. Além disso, a distância interplanar na faixa entre 1,55 – 1,68 nm encontrada para esta região do difratograma esta de acordo com a dimensão da nanogaiola de POSS descrita pela literatura [30,37, 38].

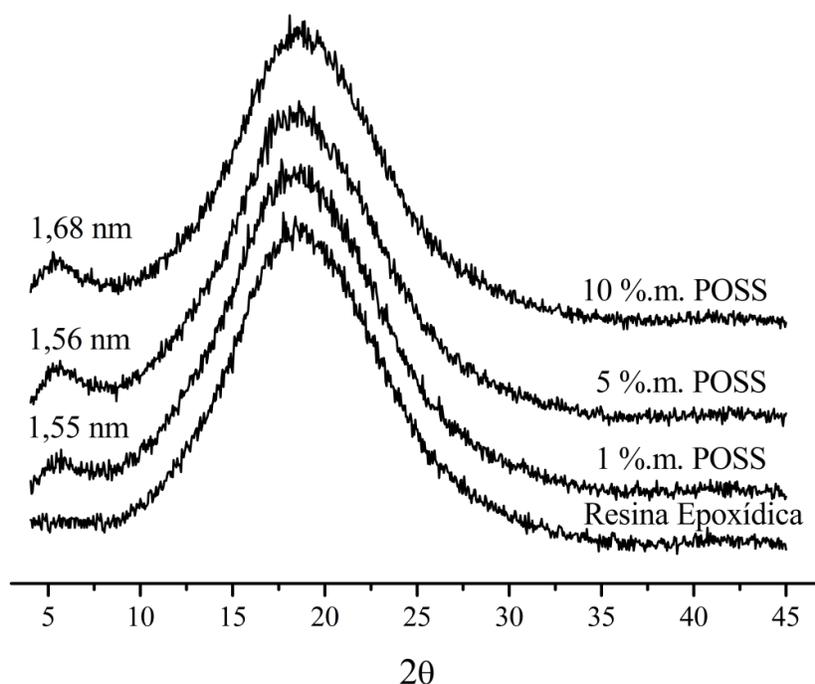


Figura 27. Difractogramas de XRD obtidos para os nanocompósitos estudados.

Para avaliar a influência dos diferentes teores de POSS incorporados na matriz epoxídica, foram realizados cálculos da distância média entre cadeias ($\langle R \rangle$) e a largura na metade da altura (HW) através do halo amorfo relacionado com a resina epoxídica ($2\theta = 8 - 35^\circ$). Halasa *et al.* [61] descrevem, para materiais amorfos, que pelo fato dos átomos serem mantidos juntos por uma sucessão de ligações químicas, a estrutura destes materiais oscilam em torno de um valor médio e apresentam uma distribuição da distância média entre as moléculas.

Para um material termorrígido, que possui ligações cruzadas, esta suposição se torna ainda mais provável, uma vez que a resina curada é impossibilitada de formar arranjos

cristalinos, a distância entre cadeias torna-se dependente do tipo de agente de reticulação. Por tanto, a **Tabela 2** apresenta os valores de $\langle R \rangle$ e HW calculados para as amostras estudadas.

Tabela 2. Parâmetros obtidos através de XRD

Amostra	2 θ	$\langle R \rangle$ (nm)	HW (nm)
Resina epoxídica	17,8	0,2	0,2
1 %m POSS	17,7	0,2	0,2
5 %m POSS	18,6	0,8	0,2
10 %m POSS	18,8	1,3	0,2

A adição do POSS promoveu o aumento da distância média entre cadeias ($\langle R \rangle$). Sendo que para a amostra contendo 10 %m, houve um significativo aumento de $\langle R \rangle$ em relação as demais amostras. Este aumento de $\langle R \rangle$ é suportado pela dispersão das nanogaiolas observada na análise de TEM (figura 23). Para os valores de HW , não foi observado grandes variações. Uma vez que HW esta relacionado com a distribuição e a homogeneidade do POSS entre a rede tridimensional da resina epoxídica, estes resultados demonstram que o aumento no percentual de POSS no sistema, mesmo considerando a dispersão alcançada para 10 %m de POSS, não corresponde necessariamente a maior heretogeneidade da fase dispersa na matriz. Além disso, os valores de $\langle R \rangle$ principalmente para a amostra contendo 10% m de POSS corroboram com Liu *et al.* [32], onde os autores descrevem que devido as dimensões do POSS, quando dispersos em matriz polimérica, as nanogaiolas seriam capazes de promover o aumento no espaçamento entre cadeias e que este aumento pode dar origem a uma baixa condutividade térmica.

4.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A **Figura 28** apresenta os valores de módulo de armazenamento (E') e perda (E'') obtidos para a resina epoxídica e os nanocompósitos contendo 1, 5 e 10 %m de POSS. Como pode ser observado, na região do platô vítreo (correspondente a faixa entre 20 – 45°C), não ocorreram mudanças relacionadas a presença das nanogaiolas. Entretanto, na região de transição vítrea (correspondente a faixa entre 45 – 90°C), houve um aumento tanto para E' quanto E'' em relação às amostras contendo 5 e 10 %m de POSS.

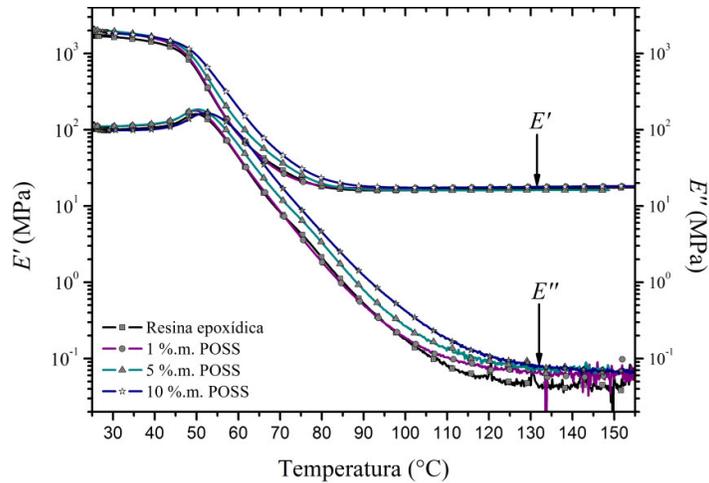


Figura 28. Curvas de módulo de armazenamento (E') e perda (E'') obtidos por análise de DMA em frequência de 3 Hz para as amostras estudadas.

O entendimento físico da região de transição vítrea está relacionado com os fenômenos cooperativos de conformação e relaxação molecular [32], uma vez que as cadeias tendem a adquirir mobilidade conforme se fornece calor para o sistema, cada vez mais um número de átomos absorve esta energia e a converte em vibração molecular. Como os polímeros possuem uma distribuição e peso molecular variada, estes processos ocorrem de forma cooperativa se estendendo ao longo de domínios no tempo. Para os termorrígidos, a rede tridimensional formada impõe maior restrição dos processos de relaxação molecular [46]. Portanto, a presença do POSS, neste caso, por elevar a T_g e apresentar o aumento do módulo, por estar restringindo ainda mais a mobilidade molecular devido provavelmente ao fato de ser uma nanopartícula rígida que está formando ligações químicas com a matriz polimérica. Outro fator que pode contribuir com o aumento dos módulos, pode estar relacionado com a presença de *clusters* de epóxido/POSS dispersos na matriz. Estes *clusters* podem promover um efeito de reforço tornando o sistema mais interativo.

Na região do platô elastomérico (correspondente à faixa entre 110 – 150°C), foi constatado que a presença de POSS promoveu o aumento de E'' . Neste caso, a maior restrição estrutural causada pelo efeito de reforço promovido pelo POSS pode ser atribuída ao aumento na densidade de ligações cruzadas [35]. A razão entre os módulos, ($\tan \delta = E''/E'$), também conhecida como fator de perda, pode inferir algumas informações relacionadas à dispersão e homogeneidade do POSS na matriz epoxídica. A **Figura 29** apresenta as curvas de $\tan \delta$ obtidas através dos módulos apresentados na figura 28 e a **Tabela 3** apresenta os parâmetros obtidos através da $\tan \delta$.

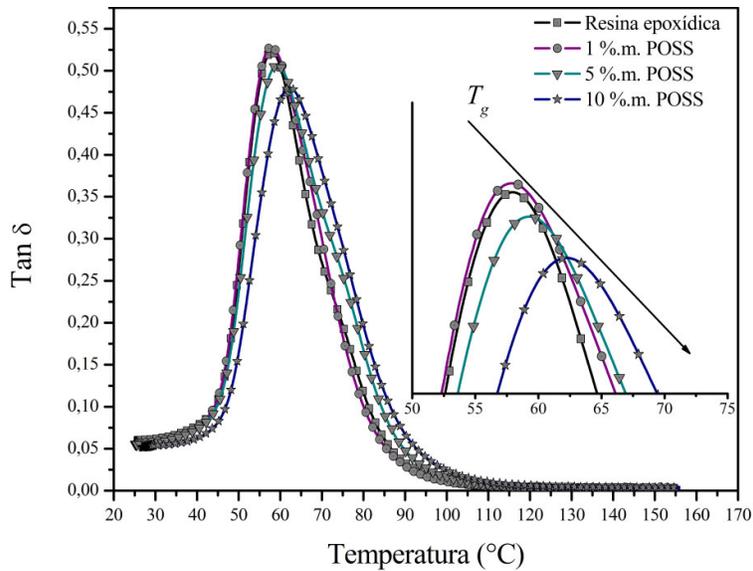


Figura 29. Curvas de $Tan \delta$ (fator de perda) obtidas pela razão dos módulos apresentados na figura 28.

A altura do pico refere-se à homogeneidade do sistema, *i.e.*, quanto menor o pico mais interativo fisicamente é o sistema enquanto a largura a meia altura, esta associada indiretamente com os processos de relaxação *i.e.*, quanto maior a largura, maiores serão os tempos de relaxação decorrentes da estrutura do material [40]. Sendo assim, é possível sugerir que a presença do POSS não interfere na homogeneidade do sistema devido provavelmente a formação das interligações com a estrutura reticulada do epóxico.

Tabela 3. Parâmetros obtidos através da $Tan \delta$.

Amostras	T_g (°C)	Altura	Largura a meia altura
Resina epoxídica	58,0	0,48	0,47
1%.m POSS	58,0	0,49	0,49
5%.m POSS	59,5	0,46	0,47
10%.m POSS	62,3	0,44	0,45

As redes tridimensionais e a densidade de ligações cruzadas pode ser estudada em uma escala macromolecular estrutural (1-10 nm), pela teoria da elasticidade da borracha descrita pela ciência macromolecular. Há três formas de distinguir os fenômenos relacionados à rede tridimensional [10]:

- O primeiro se refere a uma rede homogênea ideal, o resultado de um mecanismo de polimerização que reage através da conversão completa em uma mistura estequiométrica entre monômeros;

- O segundo é chamado de rede homogênea não-ideal, obtido a partir da relação química idêntica a primeira forma. Este sistema é resultado da cura incompleta pela composição não estequiométrica ou a presença de monômeros monofuncionais;
- O terceiro é referido como redes abertas não homogêneas, caracterizada por flutuações espaciais na densidade de ligações cruzadas (morfologia nodular/globular, microgéis, etc).

Dentro desta perspectiva, usando o modelo de elasticidade de borracha [10,39], foi calculada a densidade média de ligações cruzadas (v) e a concentração de cadeias elásticas (v_e) da resina epoxídica e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de POSS. Estes valores estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Valores obtidos a partir da teoria da elasticidade da borracha.

Amostra	*ρ (g.cm⁻³)(25°C)	v_e (mol.cm⁻³)	ρ_r (g.cm⁻³)(140°C)	E_r (MPa)	v (mol.g⁻¹)
Epóxido	1,17 ± 1,5x10 ⁻³	1,29 x10 ⁵	1,17 ± 1,6x10 ⁻³	0,045	2,52 x10 ⁻³ ± 3,34 x10 ⁻⁶
1 %.m POSS	1,17 ± 2,3x10 ⁻⁴	1,52 x10 ⁵	1,17 ± 2,0x10 ⁻⁴	0,053	2,53 x10 ⁻³ ± 4,85 x10 ⁻⁷
5 %.m POSS	1,17 ± 1,0x10 ⁻³	1,97 x10 ⁵	1,17 ± 1,1x10 ⁻³	0,069	2,52 x10 ⁻³ ± 2,27 x10 ⁻⁶
10 %.m POSS	1,18 ± 8,0x10 ⁻⁴	2,01 x10 ⁵	1,18 ± 8,0x10 ⁻⁴	0,070	2,53 x10 ⁻³ ± 1,70 x10 ⁻⁶

* Valores obtidos através da norma ASTM 1183 D

Os resultados obtidos demonstram que não houve variação significativa na densidade de ligações cruzadas da resina epoxídica quando foi adicionado POSS. Isto sugere que o POSS não prejudicou a formação da rede tridimensional da resina. Por outro lado, como o POSS foi adicionado de forma estequiométrica, substituindo partes do agente de reticulação, trietilenotetramina (TETA), e considerando que foi mantida a relação entre 1:1 de grupos epóxido por grupos amina em equivalente de grupos funcionais (Eq. g/mol), é possível considerar que o POSS participou quimicamente da reação de cura sem prejudicar a conversão na reação.

Foi possível constatar que a adição de POSS promoveu um aumento da concentração de cadeias elásticas (v_e). Os valores de v_e descrevem a quantidade em unidade de volume de segmentos que respondem de forma elástica e retornam ao estado de conformação de menor energia através dos pontos de reticulação. Em outras palavras quanto maior a interatividade entre as ligações cruzadas maior será a resposta elástica devido ao impedimento da deformação permanente dos segmentos de cadeia. Tanto os valores de v e v_e suportam as

observações sobre o aumento do módulo de perda na região do platô elastomérico (figura 28) e a redução da altura no pico de $\tan \delta$ (tabela 3).

4.4.1 Superposição Tempo-Temperatura e Equivalência WLF-VFT

A **Tabela 5** apresenta os parâmetros obtidos pela equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) e a equivalência com os parâmetros da equação de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Através dos valores de C_1 e C_2 [69] foi calculado o volume livre (f_g), o coeficiente de expansão térmica (α_f) [67,70] e a energia de ativação (ΔE_a) na T_g [71]. O parâmetro B ($B = C_1.C_2.ln10$) na equação de VFT é derivado da equação de Adams-Gibbs e define a energia de ativação de relaxação molecular [72]. Os valores obtidos demonstraram que houve um decréscimo de ΔE_a e B , e o aumento do volume livre (f_g) e do coeficiente de expansão térmica (α_f) com o aumento do teor de POSS.

Tabela 5. Parâmetros obtidos pela equação de WLF na T_g calculados pelas constantes físicas C_1 e C_2 e parâmetros obtidos da equivalência com a equação de VFT.

Parâmetros	Epóxico	1 %m POSS	5 %m POSS	10 %m POSS
C_1	16,76	16,26	11,39	9,117
C_2	71,55	71,00	62,21	54,37
f_g	0,0259	0,0267	0,0381	0,0476
α_f ($10^{-4}K^{-1}$)	3,6	3,8	6,1	8,8
ΔE_a^c ($kJmol^{-1}$)	492,88	481,88	385,25	352,83
B (K)	2761,21	2658,24	1631,55	1141,37
* T_g (K)	331,50	331,50	333,50	338,50
T_k (K)	259,95	260,50	271,29	284,13
T_g/T_k	1,28	1,27	1,23	1,19
$Z(T)$	4,63	4,67	5,36	6,23
m	22,41	22,73	23,98	16,56

* Valores obtidos através de experimentos não-isotérmicos em taxa de aquecimento de $3 K.min^{-1}$, amplitude de deformação de 0,1% e frequência de 1Hz.

As ligações cruzadas constituem as interações intermoleculares mais fortes, pois elas formam ligações químicas reais entre as cadeias. À medida que aumenta a densidade de ligação cruzada o volume livre diminui e conseqüentemente a T_g aumenta porque a mobilidade molecular é mais dificultada [73]. No entanto, a adição do POSS aumentou a distância média entre cadeias (tabela 2) promovendo o aumento do volume livre enquanto que a característica octafuncional pode manter ou aumentar a densidade de ligações cruzadas da

matriz reduzindo a interface dos domínios de regiões de reticulação como ilustrado na figura 25.

O aumento do volume livre e do coeficiente de expansão térmica justifica a redução nos valores de B uma vez que o maior volume livre tende a diminuir as forças de interação intermolecular, facilitando o rearranjo molecular da rede tridimensional da resina epoxídica. Liu *et al.* [32], relataram que a adição de POSS pode promover o aumento do espaço entre cadeias causando uma redução da condutividade térmica. Como a baixa condutividade térmica poderia restringir a mobilidade devido à dificuldade de transferência de calor ao longo da amostra, é importante entender que os menores valores de energia de ativação não estão necessariamente associados com uma T_g mais baixa ou menores tempos de relaxação, pois, o POSS aumentou a T_g do epóxido (tabela 5). Esta relação já foi apontada anteriormente por fenômenos anômalos através de estudos de nanocompósitos de resina epoxídica contendo POSS como, por exemplo, o aumento do módulo de Young e redução da T_g [39] assim como a redução da T_g e o aumento da energia de ativação na transição vítrea [40]. O aumento da T_g pode estar associado diretamente com o aumento da densidade de energia coesiva, *i.e.*, a adição de POSS na estrutura da resina aumentou a energia total necessária para mover segmentos de cadeia ao longo da estrutura [39,40].

O aumento de energia coesiva pode estar relacionado com o aumento da percolação da rede tridimensional da resina e também com a estrutura rígida do POSS. Por isso, na tabela 5 foi determinado o tamanho médio $Z(T)$ das regiões de rearranjo cooperativo (CRR) [74] e o índice de fragilidade ou fragilidade Angell [75,76].

O tamanho médio $Z(T)$ da região de rearranjos cooperativos (CRR) é obtido considerando os modos normais de vibração e a presença de vazios na estrutura que são considerados defeitos ou subsistemas independentes com capacidade para rearranjo molecular. Estes defeitos na estrutura interferem no rearranjo cooperativo e tornam a estrutura frágil (comportamento não-Arrhenius). Portanto, quanto maior os valores de $Z(T)$, menor o número de subsistemas individuais. Além disso, os CRR representam cada unidade cinética necessária para superar a barreira na taxa transição [13].

Com base nos valores de T_k pode ser observado que a adição de POSS aproxima os valores de T_g e T_k (T_g/T_k). Isto significa que quanto mais próximo o valor da T_g em relação à temperatura onde existe um mínimo de entropia residual, menor será o número de subsistemas chamado de CRR, *i.e.*, o POSS torna a rede tridimensional mais percolada. O aumento nos valores de $Z(T)$ com a adição de POSS sustenta a hipótese de que a redução destes

subsistemas (CRR) pode favorecer na maior dificuldade de movimentar a rede tridimensional devido ao aumento da energia coesiva [39].

O índice de fragilidade (m) ilustrado na tabela 5 está associado com as forças dispersivas não direcionais no comportamento não-Arrhenius e, conseqüentemente depende das ligações químicas, força de Van der Waals e os efeitos topológicos presentes no sistema [76,77]. A movimentação molecular é dependente dos domínios ergóticos do sistema, *i.e.*, as flutuações de energia potencial de hipersuperfície [52]. Por isso, quanto menor a quantidade de mínimos (flutuações térmicas) na curva de energia potencial (figura 15), mais forte estruturalmente é o material. Para valores de m próximos de 16, como no caso dos materiais cristalinos e os termorrígidos, a estrutura é considerada forte, pois está também fortemente amarrada pelas ligações cruzadas (no caso dos termorrígidos) e as forças de interação intermoleculares entre as cadeias. No caso de valores altos (*e.g.* $m = 200$), a estrutura é considerada frágil, como no caso dos “*glass-forming liquids*” (materiais amorfos) [76].

Os valores de m não apresentaram variação significativa até a adição de 5 %m de POSS, no entanto, para a amostra contendo 10% m de POSS houve uma significativa redução na fragilidade estrutural da rede tridimensional.

Ao comparar a redução da fragilidade com a redução da energia de ativação não faria sentido que o material se tornando mais forte estruturalmente apresente menores valores de energia de ativação para iniciar a movimentação e o rearranjo molecular, no entanto, o sentido desta relação pode ser mais bem observado pelas forças de interação secundárias da rede tridimensional da resina e da determinação dos espectros de relaxação e retardação molecular.

4.4.2. Espectros de Relaxação e Retardação Molecular

A **Figura 30** ilustra a distribuição dos espectros de relaxação e retardação através das funções $H(\tau)$ e $L(\tau)$, respectivamente. Os espectros foram calculados através das curvas mestras (E' e E'') obtidas pela superposição tempo temperatura das análises de DMA realizadas em diferentes isotermas. Na distribuição de $H(\tau)$ foi observado que o epóxido apresenta três fenômenos distintos de relaxação para os máximos de $\tau \approx 2,6 \times 10^6$, 5×10^7 e $2,5 \times 10^9$ s. A faixa correspondente ao primeiro fenômeno de relaxação esta associada provavelmente com os efeitos de conformação através dos segmentos alifáticos do agente de cura, pois, cadeias lineares possuem maior facilidade de sofrer conformação molecular [56].

Para o segundo fenômeno é possível que a relaxação esteja associada com a vibração e

conformação da cadeia principal da resina epoxídica. Como o limite de percolação e a distância entre as interligações da rede tridimensional não é periódica, a distribuição dos tempos de relaxação apresenta níveis de deformação dependente da extensão de cada região reticulada. O terceiro fenômeno de relaxação observado está relacionado com os domínios de regiões reticuladas, *i.e.*, como a reação de reticulação ocorre de forma não homogênea, a reação tende a ocorrer formando nódulos (regiões com alta densidade de ligações cruzadas (figura 4)) [10]. A movimentação de interface entre estes domínios depende tanto de frequências quanto de tempos maiores para adquirir mobilidade por isso, o terceiro fenômeno de relaxação está associado com os nódulos observados nas figuras 24 e 25 (Ia e IIa) e também com os CRRs.

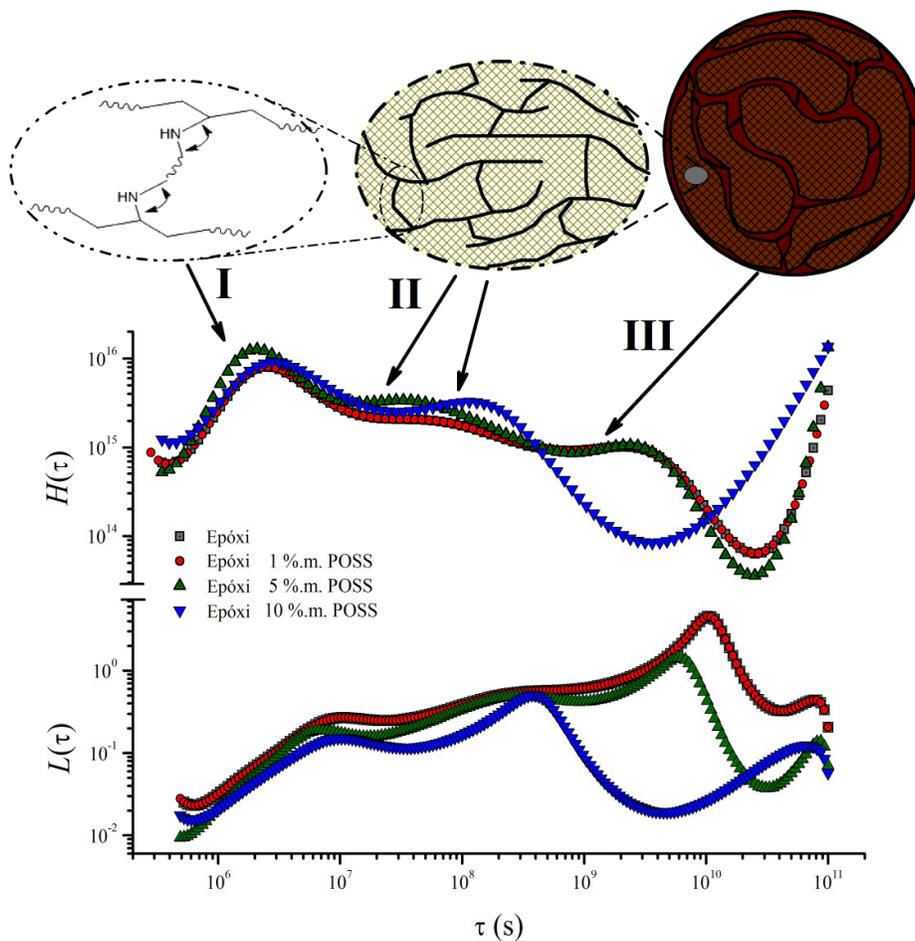


Figura 30. Espectros de relaxação ($H(t)$) e retardação ($L(t)$) obtidos através do método de regularização não linear (NLREG) utilizando os módulos de armazenamento (E') e perda (E'') obtidos pela aplicação da superposição tempo-temperatura em análise de DMA em diferentes temperaturas isotermas na faixa de frequência de 0.1 – 100Hz em intervalos de isotermas de 3°C de 40 até 120°C.

Através da adição de até 5 %m POSS não foram evidenciadas mudanças significativas na distribuição de $H(\tau)$. Entretanto, a amostra contendo 10 %m apresentou o deslocamento do segundo fenômeno de relaxação (conformação da cadeia principal) de $\tau \approx 5 \times 10^7$ para 1.5×10^8 s. Esta observação sugere que as restrições de mobilidade com a inserção de 10 %m de POSS é responsável pelos maiores tempos de relaxação. Além disso, a amostra contendo 10 %m de POSS não apresentou o terceiro fenômeno de relaxação associado aos domínios de regiões reticuladas e aos CRR. O desaparecimento deste terceiro fenômeno suporta o fato de que o aumento das CRR aumenta a percolação da rede tridimensional através da funcionalidade do POSS. Neste caso os espectros de relaxação corroboram com a superfície homogênea observada nas imagens de MFA na figura 25 (Ic e IIc)

Para cada tempo de relaxação (porção elástica) existe um tempo de retardação (porção viscosa) que é o atraso na resposta elástica da estrutura tensionada [64,65]. Portanto, o tempo de retardação $L(\tau)$ está associado a cada um dos fenômenos de relaxação observados.

Os fenômenos de retardação observados nos espectros de $L(\tau)$ apresentaram tempos maiores do que $H(\tau)$ porque a retardação ocorre após a relaxação de cada unidade estrutural [46]. Tanto para o epóxido puro quanto para a amostra contendo 1 %m não foram observadas nenhuma mudança significativa relacionada a presença de POSS. Entretanto, a amostra contendo 5 %m de POSS apresentou uma característica de redução na intensidade do tempo de retardação associado ao terceiro fenômeno de $H(\tau)$. Esta redução pode ser consequência do aumento do $Z(T)$ (tabela 5). Mesmo apresentando aumento no $Z(T)$ a adição de 5 %m de POSS não apresenta resultados suficientes para comprovar que o POSS esta modificando a estrutura do epóxido.

A adição de 10 %m de POSS esta de acordo com os fenômenos observados através de $H(\tau)$, pois apresentou uma distribuição de $L(\tau)$ mais homogênea e deslocada para tempos maiores no primeiro e segundo fenômeno de retardação. Isto era esperado, pois quanto maior o tempo de relaxação mais deslocado será o tempo de retardo da molécula.

Ao corroborar com os espectros de relaxação, que o POSS promoveu o desaparecimento dos CRR observados pelas imagens de AFM e os parâmetros $Z(T)$, m and T_k obtidos através da equivalência entre as equações de WLF e VFT, nota-se que a adição de POSS aumentou o volume livre e o coeficiente de expansão térmica ao mesmo tempo em que aumentou a T_g e reduziu os valores de B e de energia de ativação (ΔH_a). Os valores de B e ΔH_a^c sugerem que menor energia é necessária para que a estrutura supere a barreira energética e comece a relaxar. No entanto, isto não significa que a menor energia cause uma redução dos

tempos de relaxação. Para compreender melhor esta relação algumas observações que estão representadas na **Figura 31** devem ser levadas em consideração.

Ao submeter à estrutura do material a uma variação de frequência, os níveis de energia absorvida aumentam a energia interna do sistema. Com o aumento da energia interna os segmentos de cadeia começam a vibrar em amplitudes cada vez maiores. Esta vibração molecular promove o aumento do volume livre e as cadeias, neste estado, possuem graus de liberdade suficientes para sofrer mudanças na conformação e rearranjo molecular [64]. Portanto, a T_g é caracterizada pela quebra das forças de interação secundárias e consequente aumento da vibração molecular [73]. Os menores valores de B e ΔH_a^c para a adição de POSS no epóxido são evidentes porque as nanogaiolas podem aumentar a distância entre as cadeias (tabela 2) [32] e reduzir as forças de interação secundárias.

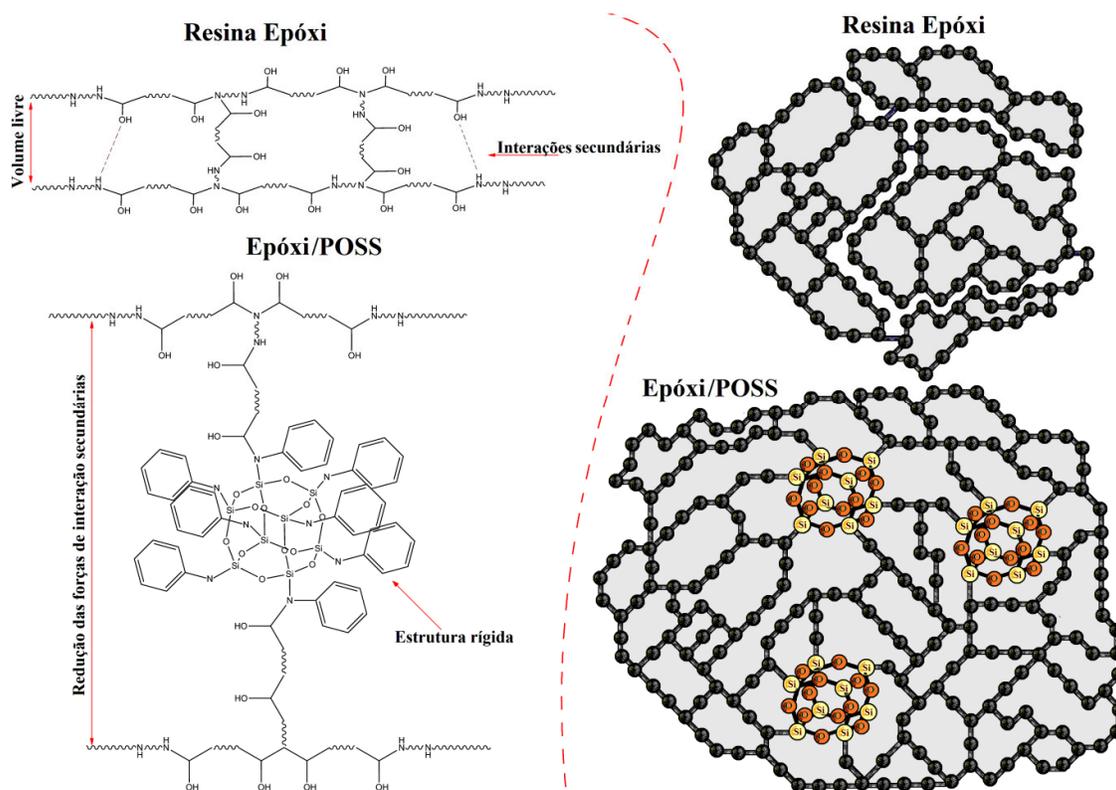


Figura 31. Desenho esquemático ilustrando o tipo de ligação e interação esperada entre os reagentes utilizados e a microestrutura resultante da resina epoxídica curada com trietilenotetramina (TETA) e para a resina epoxídica curada com o n-fenilaminopropila – POSS como agente de reticulação.

Como os fenômenos de relaxação molecular ocorrem por cooperatividade [78] eles se tornam dependentes da topologia e da força entre as ligações químicas, *i.e.*, para uma estrutura reticulada, quanto maior o limite de percolação da rede maior será a dificuldade para mover a estrutura como um todo. Portanto, o aumento nos tempos de relaxação ocorre possivelmente porque que o POSS é octafuncional (capaz de fazer até oito ligações com a rede tridimensional da resina) e promove o aumento da energia coesiva no sistema como mencionado anteriormente [39,40]. Além disso, o aumento de τ esta associado à redução da fragilidade observado na tabela 5 e por este motivo torna-se evidente que o POSS foi capaz de alterar a microestrutura da resina epoxídica minimizando a sua fragilidade pela aproximação da transição vítrea ideal com a redução dos subsistemas CRR associados aos domínios formados na cura não-homogênea da resina epoxídica.

4.5. Fragilidade Termodinâmica Medida por MDSC

Considerando os fenômenos de relaxação obtidos por DMA que levam em consideração o esforço termo-mecânico, uma forma diferenciada de obter um comparativo pelo estudo da fragilidade é através de um método calorimétrico, como por exemplo, através de calorimetria exploratória diferencia (DSC). A interpretação dos termogramas de DSC é muitas vezes difícil, pois, diferentes transições podem estar associadas à mesma faixa de temperatura. Estes processos sobrepostos podem ser distinguidos por calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) uma vez que se podem dividir os fluxos de calor reversível e não reversível [79].

A **Figura 32** apresenta os termogramas de fluxo de calor e a separação dos fenômenos reversíveis e não reversíveis obtidos por MDSC. A faixa de transição vítrea correspondente à resina epoxídica esta ilustrada entre 40 - 70°C. Os termogramas de fluxo de calor reversível não apresentaram modificações relacionadas à separação dos fenômenos e a parte não-reversível não apresentou nenhuma característica relacionada a transições de primeira ordem. Isto era esperado, pois as etapas de cura e pós-cura foram realizadas por 24 horas para garantir que as reações de cura fossem completas. Foi observado que a adição de POSS alterou a T_g da resina epoxídica (47,6°C) para 52,9, 56,5 e 58,0 conforme foi adicionado 1, 5 e 10 %m de POSS respectivamente. Os maiores valores de T_g podem estar relacionados com o aumento na densidade de ligação cruzada da resina [6].

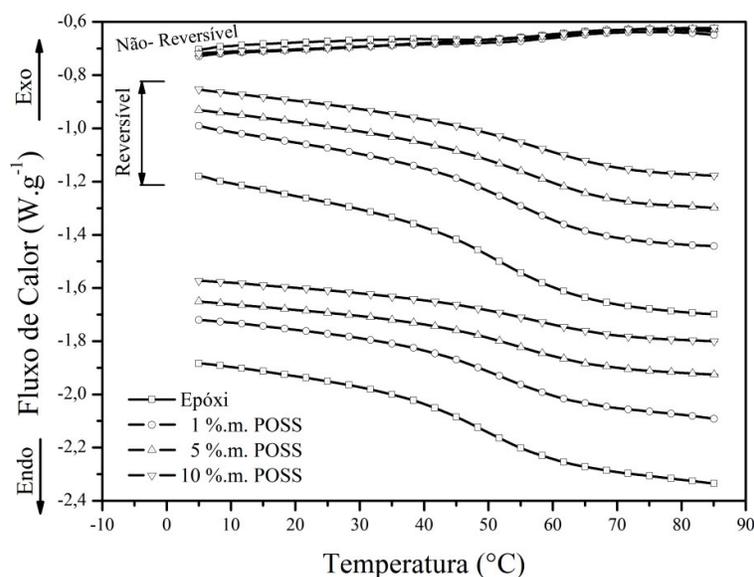


Figura 32. Termogramas de fluxo de calor apresentando a separação dos fenômenos reversíveis e não-reversíveis obtidos por modulação da taxa de aquecimento.

Comparativamente existe uma diferença notável nos valores de T_g medidos por DMA e MDSC. Esta diferença está associada ao método de medida e é dependente também da taxa de aquecimento e condições experimentais que levam em consideração o tempo e o tipo de esforço imposto na estrutura molecular.

Diferentes variáveis podem estar envolvidas com a presença da nanopartícula de POSS dispersa na resina epoxídica, tais como tensão residual, efeito reforçante e efeitos de nanoconfinamento de movimentação segmentar das cadeias poliméricas [80]. Entretanto, considerando que exista boa dispersão, às interligações entre as gaiolas poliédricas e à estrutura do epóxido pode favorecer na formação de uma estrutura mais estável dimensionalmente [81]. A **Figura 33 (a)** e **(b)** apresentam a dependência da capacidade calorífica reversível (C_p') e não reversível (C_p'') em função da temperatura. A figura 33 (a) apresenta o aumento de C_p' com o aumento da temperatura.

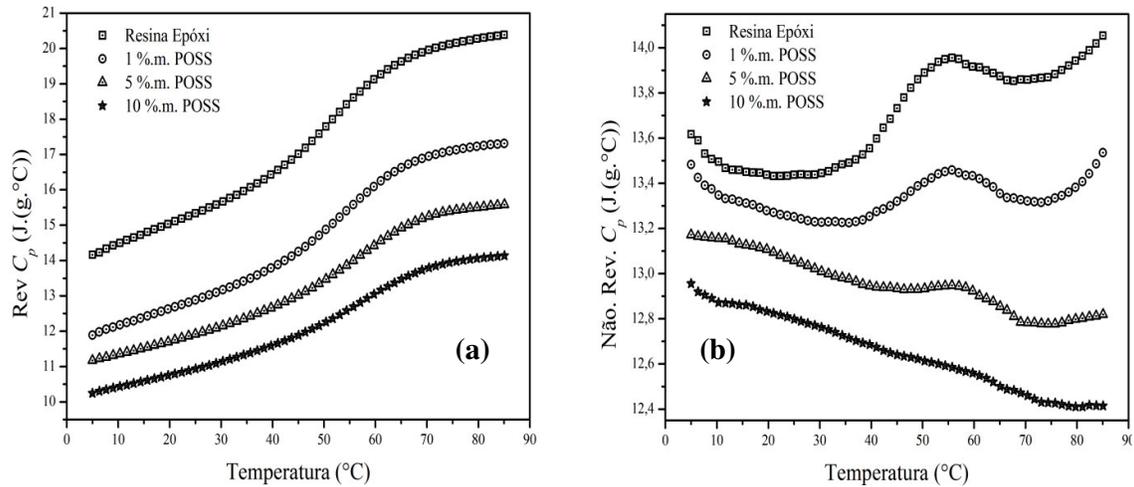


Figura 33. Capacidade calorífica, (a) reversível (C_p') e (b) não-reversível (C_p'') obtidos por MDSC.

Como a cinética de movimentação molecular não é um processo homogêneo, nesta faixa de temperatura as moléculas vão desde o menor até um maior nível de energia através do aumento da temperatura fazendo com que ocorra um aumento na capacidade térmica [82]. O aumento de C_p está associado aos patamares energéticos na curva de energia livre de hipersuperfície [52]. Em outras palavras, o aumento progressivo de C_p é dependente das interfaces estruturais presentes na microestrutura do material. Ao avaliar as curvas de C_p'' foi observada uma transição correspondente à entalpia de relaxação molecular [79]. Considerando a adição de POSS, nota-se uma dependência do teor da nanopartícula com a redução nos valores de C_p' e uma redução significativa na área das curvas de C_p'' . Esta redução indica que a presença do POSS pode estar reduzindo significativamente a quantidade de interfaces estruturais da resina epoxídica assim como já foi observado pelas análises de DMA.

Strachota *et al.* [83], descreveram que uma forte agregação entre POSS e a formação de interações físicas pode restringir a mobilidade das cadeias na rede polimérica. Esta restrição no caso do desaparecimento dos nódulos pode estar ocorrendo nas interfaces dos CRRs. Em outras palavras, as mudanças de C_p com a adição de POSS estão diretamente relacionadas com a característica típica da microestrutura da resina epóxi, *i.e.*, as flutuações na densidade de ligações cruzadas [10,11]. Como os valores de C_p estão associados a flutuações na curva de energia livre de hipersuperfície, a **Figura 34** apresenta um comportamento hipotético sobre a energia livre de hipersuperfície (μ) como função de uma determinada coordenada de configuração espacial (Z^*).

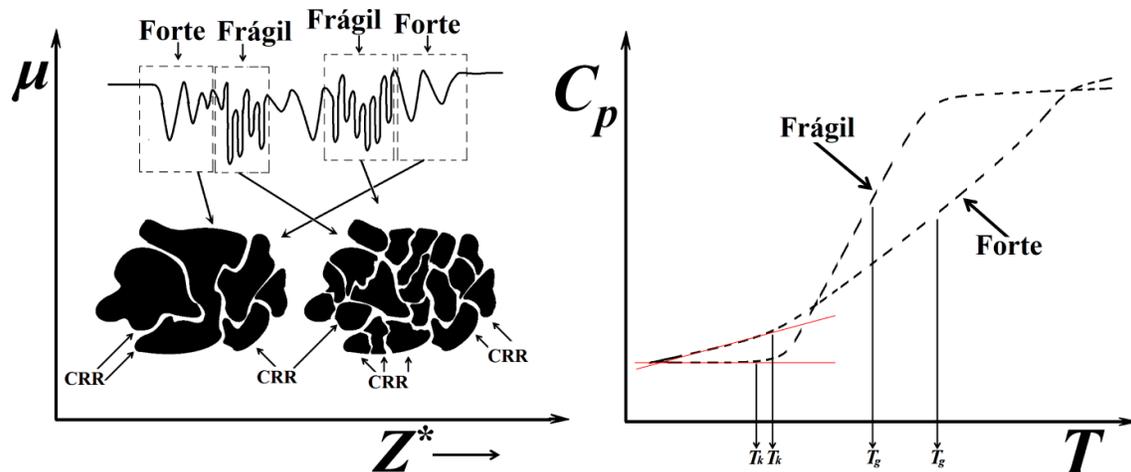


Figura 34. Representação hipotética da curva de energia potencial de hipersuperfície (μ) e dependência de C_p com a característica forte e fraca dos materiais com diferenças na quantidade de domínios metaestáveis ou flutuações de hipersuperfície.

A representação de μ foi utilizada para fazer uma correlação das flutuações de energia potencial com os domínios nodulares da resina epóxi. Para esta suposição foi considerado que a mobilidade molecular é dependente dos graus de liberdade das interfaces estruturais [46], que a microestrutura da resina epóxi é formada por uma reação não-homogênea [10,11] e que o C_p é dependente das imperfeições de hipersuperfície descrita como regiões de rearranjo cooperativo (CRR). Os fenômenos cooperativos de relaxação e os efeitos de conformação ocorrem quando o material possui energia suficiente para superar os domínios ergóticos (estatísticos) da curva de energia potencial de hipersuperfície. Estes domínios existem pela presença de defeitos de superfície que causam perturbações (flutuações) na capacidade calorífica através de regiões com diferentes amplitudes de vibração molecular. As flutuações de energia potencial estão associadas aos CRR e caracterizam os materiais como fortes e fracos, *i.e.*, quanto maior o número de flutuações em μ mais frágil termodinamicamente será o material [52] e maior será a variação no gradiente de C_p pelo aumento da temperatura. Então, a redução no gradiente de variação do C_p com a adição de POSS está relacionada com a redução da interface dos domínios nodulares da resina epóxi. Para corroborar a evidência do desaparecimento do CRR para os nanocompósitos a **Figura 35** apresenta os valores da temperatura Kauzman (T_k) e $Z(T)$ obtidos através das análises de MDSC.

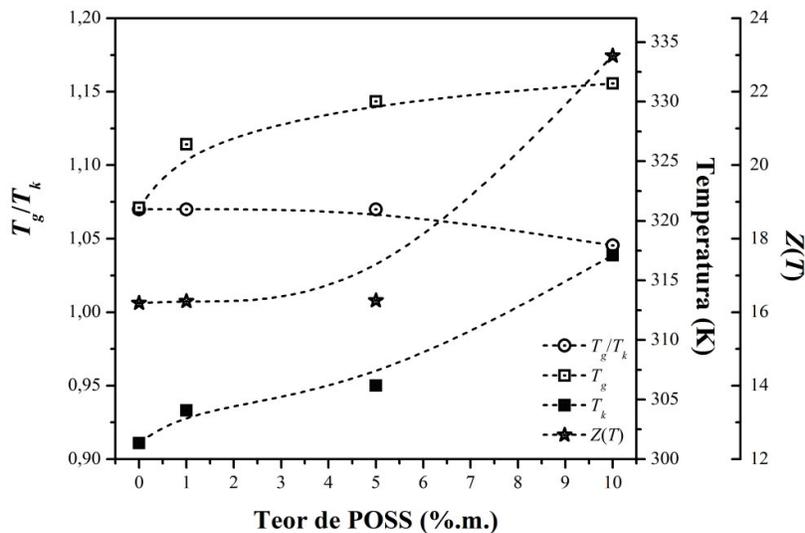


Figura 35. Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura Kauzman (T_k), razão T_g/T_k e tamanho médio das regiões de rearranjo cooperativo ($Z(T)$) determinados através dos termogramas e dos valores de C_p obtidos por MDSC.

Os valores de T_k foram obtidos pela extrapolação de C_p [84] como ilustrado na figura 34 através das curvas de C_p (Figura 33 (a)). Fazendo uso dos valores de T_k o $Z(T)$ foi definido através da equação (9) [14]. A adição de POSS tendeu a aproximar os valores de T_g e os valores de T_k pela razão ($T_g/T_k \approx 1$) assim como foi observado pelos valores determinados por DMA na tabela 5. A aproximação destas temperaturas corrobora com a redução do C_p uma vez que a adição de POSS pode estar reduzindo a entropia residual do sistema. A adição de POSS também apresentou o aumento do $Z(T)$.

Do ponto de vista energético, quanto maior o tamanho médio de um CRR na transição vítrea, menor será a altura da barreira potencial que uma hipersuperfície do CRR precisa superar durante o processo de relaxação [14]. A redução da entropia residual e o aumento do CRR sugerem que a incorporação do POSS como agente de reticulação torna a resina epóxi mais forte estruturalmente. Em outras palavras, o aumento do tamanho dos CRR pode estar associado à menor quantidade de interfaces estruturais que atuam como barreiras capazes de causar flutuações na curva de C_p . À redução destas flutuações explica a redução no gradiente de variação de C_p' para os nanocompósitos (figura 33 (a)). A caracterização dos líquidos super-resfriados como forte e fraco pode ser realizada através do *cooperativity plot* que apresenta a fragilidade termodinâmica obtida pela determinação do excesso de entropia (ΔS_{ex}) ilustrado na **Figura 36** [85].

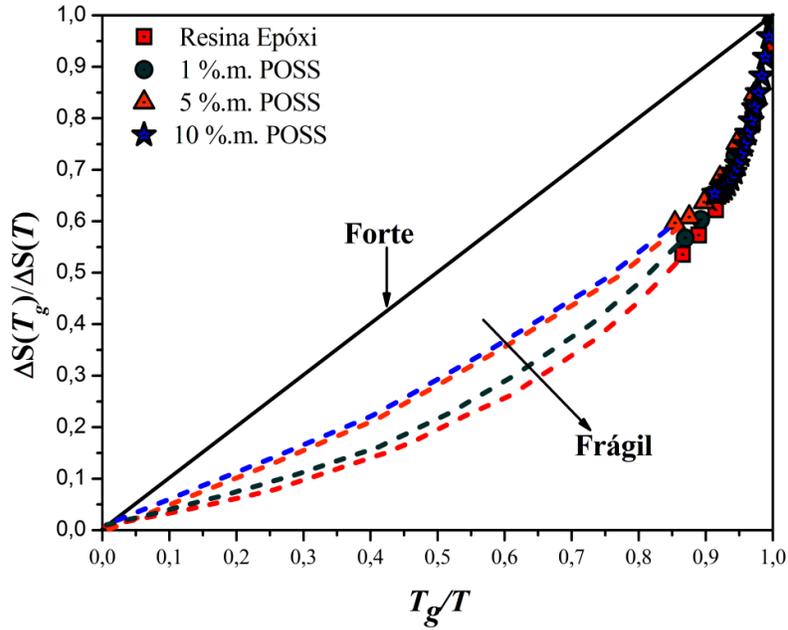


Figura 36. Fragilidade termodinâmica obtida através dos valores do excesso de entropia normalizada pela T_g e linha de tendência ilustrando o comportamento forte para os líquidos super resfriados.

A fragilidade esta associada com as forças dispersivas não direcionais no comportamento não-Arrhenius e depende das ligações químicas, forças de Van der Waals e dos efeitos topológicos presentes no sistema [77,86]. Através do aquecimento/resfriamento, quanto mais próximo do comportamento de Arrhenius mais forte estruturalmente é o material. O desvio do comportamento de Arrhenius (comportamento não-Arrhenius) está associado com a maior quantidade de mínimos na curva de μ descrita na figura 34. Corroborando com os resultados obtidos através de C_p , a figura 36 apresentou uma tendência na redução do comportamento não-Arrhenius. Como a redução da entropia residual esta relacionada com menores flutuações de energia potencial, os líquidos super-resfriados foram classificados através do índice de fragilidade (m) obtido pela **Equação (36)** ilustrado na **Figura 37**.

$$m \equiv \left. \frac{d \log(\tau)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} = \frac{\Delta H_\alpha T_g}{(\ln 10) R T_g} \quad (36)$$

Onde τ é o tempo de relaxação, ΔE é a entalpia aparente de ativação e R a constante dos gases. Os valores de m representam a dinâmica de variação da T_g [87].

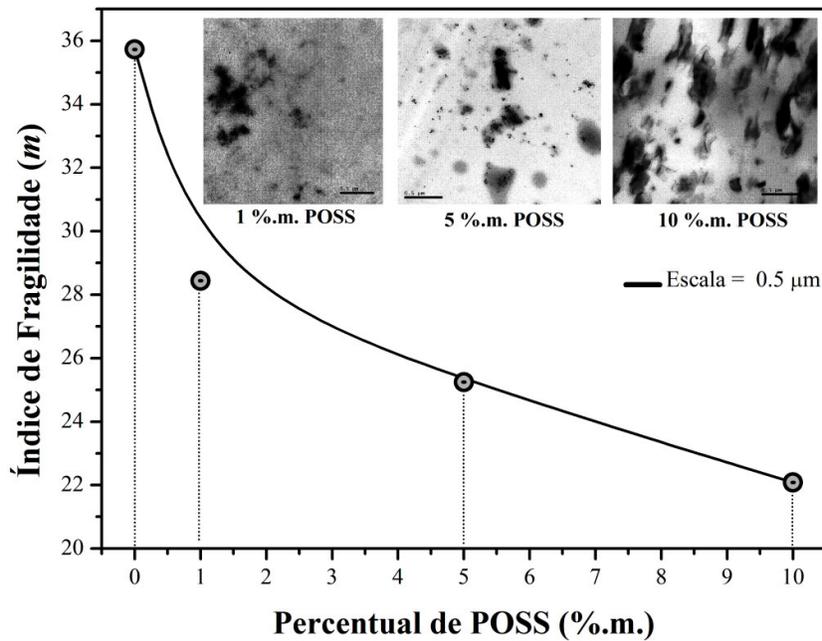


Figura 37. Dependência do índice de fragilidade (m) com o teor de POSS incorporado na cura da resina epóxi e correlação com a dispersão do POSS monitorada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

A adição de POSS promoveu uma à redução de m , sugerindo que a formação de uma estrutura mais forte assim como observados pelos valores obtidos na tabela 5. A minimização do comportamento não-Arrhenius, a redução da fragilidade e o aumento do tamanho dos CRR não são dependentes somente do aumento do teor de POSS utilizado como agente de reticulação. Deve ser considerada também a eficiência na dispersão destas nanogaiolas. Assim como visto na figura 6, para teores de 1 e 5 % de POSS a presença de aglomerados e pequenas partículas de POSS dispersas na resina epóxi não representa uma boa eficiência na melhoria das propriedades dos nanocompósitos, no entanto a adição de 10 %.m apresentou dispersão das nanogaiolas de forma homogênea ao longo da matriz. Esta dispersão levou a uma significativa alteração da morfologia da resina epoxídica como observado nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na **Figura 38**.

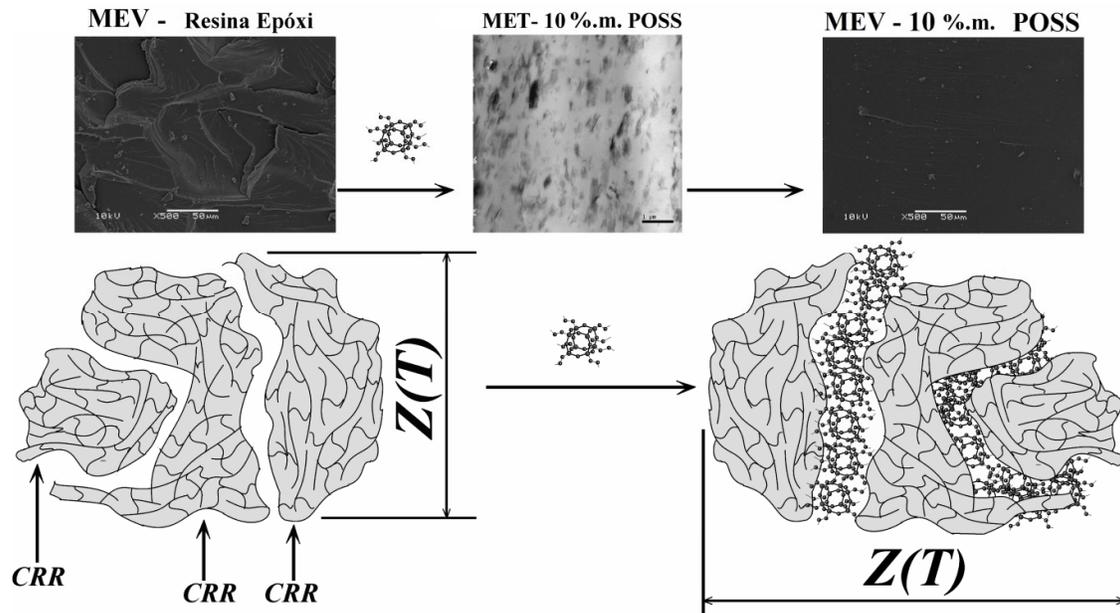


Figura 38. Correlações da morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da resina epóxi e do nanocompósito contendo 10 %.m de POSS com o tipo de microestrutura resultante da dispersão das nanogaiolas na matriz de resina epóxi.

A morfologia da resina epóxi é resultante de domínios na forma de “placas empilhadas” ao longo da superfície da amostra. Esta característica morfológica está associada à cura não-homogênea da resina formando domínios nodulares [10,11]. Portanto, a adição de POSS, principalmente para a amostra contendo 10 %.m, foi capaz de reduzir significativamente a presença destes domínios tanto através da análise de MFA quanto através das análises de MEV. Desta forma, considerando a eficiência da dispersão do POSS e sua interação e sua característica de auto-agregação, a redução dos domínios nodulares da resina epóxi ocorre porque o POSS atua na interface dos domínios nodulares. Portanto, como o POSS é octafuncional e foi utilizado como substituinte de parte do agente de reticulação (TETA), o aumento dos CRR e a redução da fragilidade podem ser consequências da formação de ligações químicas na interface frágil dos domínios de regiões reticuladas da resina epóxi. Isto explica porque o POSS apresentou a aproximação entre a T_g e a T_k e promoveu a melhoria na homogeneidade da rede tridimensional da resina.

5. CONCLUSÕES

A dispersão do POSS, observada pela análise de MET, se tornou efetiva acima de 5 %m devido a quebra das tensões interfaciais associadas a diferença de natureza química entre a resina epóxi e o POSS.

A análise de MFA apresentou regiões com diferenças de rigidez na superfície da resina epoxídica. A adição de POSS mostrou uma tendência de desaparecimento interfaces descrita como regiões nodulares possivelmente pelo fato do POSS atuar na interface pobre em ligações químicas da resina.

Adição de POSS aumentou a fração gel demonstrando que sua incorporação mantém a relação insolúvel observada para o epóxido puro. A maior distância entre cadeias foi o resultado do volume do POSS entre as cadeias do epóxi.

O POSS deslocou a T_g da resina epóxi para temperaturas maiores porque atuou como reforço e aumentou a concentração de cadeias elásticas devido a elevada funcionalidade poder promover o aumento da concentração local de ligações, principalmente entre as regiões nodulares.

Foi constatado o aumento do volume livre e do coeficiente de expansão térmica com a adição de POSS. Devido ao volume das nanogaiolas incorporadas na resina. Este aumento de volume reduziu a energia de ativação na transição vítrea devido a menor força de interação entre as cadeias reticuladas.

Houve aproximação da T_g experimental com o valor de transição teórica (T_0 ou T_k) sugerindo um sistema mais homogêneo devido a menores flutuações de energia potencial. A determinação do tamanho médio ($Z(T)$) das regiões de rearranjo cooperativo (CRR) a redução do índice de fragilidade (m) suportam a aproximação da T_g e da T_k .

A determinação dos espectros de relaxação e retardação comprovou a eliminação das imperfeições através do desaparecimento do fenômeno de relaxação correspondente a movimentação das interfaces nodulares.

As análises de MDSC apresentaram as mesmas tendências nos valores de m e de $Z(T)$ e também demonstraram que o POSS foi capaz de minimizar as flutuações térmicas através das curvas de C_p e reduzir a entropia em excesso que descrevem os CRR e as flutuações de energia potencial pelas teorias de Kauzman e Adam Gibbs.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chen, D.Z.; He, P.S.; Pan, L.J.; *Polym. Test.* **2002**, 22, 689.
2. Abdalla, M.; Dean, D.; Adibempe, D.; Nyario, E.; Robinson, P.; Thompson, G.; *Polym.* **2007**, 48, 5662.
3. Kannan, R. Y.; Salacinski, H.J.; Edirisinghe, M. J.; Hamilton, G.; Seifalian, A. M.; *Biomater.* **2006**, 27, 4618.
4. Soong, S. Y.; Cohen, R.E.; Boyce, M. C.; *Polym.* **2007**, 48, 1410.
5. Liu, L.; Tian, M.; Zhang, W.; Zhang, L.; Mark, J.E.; *Polym.* **2007**, 48, 3201.
6. Fu, B. X.; Namani, M.; Lee, A. *Polym.* **2003**, 44, 7739.
7. Ni, Y.; Zheng, S.; Nie, K. *Polym.* **2004**, 45, 5557.
8. Ni, Y.; Zheng, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 2075.
9. Hodgkin, J. H.; Simon, G. P.; Varley, R. J. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 3.
10. Pascault, H. S.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York **2002**.
11. Vanlandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie Jr., J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 699.
12. Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 139.
13. Solunov, C. A. *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 1543.
14. Saiter, A.; Saiter, J. M.; Grenet, J. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 213.
15. Li, Q.; Hutcheson, S. A.; McKenna, G. B. Simon, S. L. *J Polym Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2008**, 46, 2719.
16. Angell, C. A. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1997**, 102, 171.
17. Williams, L. M.; Landel, J. D.; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701.
18. Angell, C. A. *Polym.* **1997**, 38, 6261.
19. Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, 73, 1.
20. Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments*. Springer Berlin Heidelberg, New York **2005**.
21. Levy Neto, F.; Pardini, L.C. *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia*. Edgard Blücher, São Paulo **2006**.
22. Panmarine Equipamentos e Serviços Ltda. Goulart, G. J. S. *Disposição Introduzida em Revestimento Externo para Tubulações*. BR n. 8802734-1, 10 dez. **2008**, 15 set. **2009**.

23. Pnexas (fr). Guery, D.; Martin, M.; Dubois, P.; Alexandre, M.; Dubouloz, P.; Bonnaud, L.; Guerlement, G. Condutor de Transportar Eletricidade para Linhas Aéreas. BR n. 0700216-5, 31 jan. 2007, 06 Nov. 2007.
24. M-IL.L.C. ANDREW BURN, DAVID ANTONY BALLARD. Uso de Emulsões de Epóxi Invertidas para Estabilização de Furo de Poço. Br n. 0705935-3, 10 out. 2007, 13 Jan. 2009.
25. Comissão Nacional de Energia Nuclear. GERSON MARINUCCI, GUILHERME WOLF LEBRÃO, JOSUAL ROSSE. Tubo para Prótese de Membro Inferior em Compósito Híbrido Epóxi Carbono-Vidro e Processo para Fabricação do mesmo. Br n. 0800975-9, 25 mar. 2008, 10 Nov. 2009.
26. Kishi, H.; Naitou, T.; Matsuda, S.; Murakami, A.; Muraji, Y.; Nakagawa, Y. *Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 1425.
27. Giraud, M.; Nguyen, T.; Gu, X.; Vanlandingham, M. R. Reprinted from the 24th Annual Meeting of the Adhesion Society. Proceedings. The Adhesion Society, Blacksburg, VA, Emerson, J. A., Editor, **2001**, 260.
28. Riew, C. K.; Gillham, J. K. Rubber-Modified Thermoset Resins. American Chemical Society, Washington, D.C. **1984**.
29. Fu, J-F.; Shi, L-Y.; Yan, S.I.; Zhong, Q-D.; Zhang, D-S.; Chen, Y.; Wu, J. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19, 1597.
30. Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Xing, W.; Lu, H. *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.* **2010**, 48, 693.
31. Schwab, J. J.; Lichtenhan, J. D. *Appl. Organomet. Chem.* **1998**, 12, 707.
32. Liu, H.; Zheng, S.; Nie, K. *Macromolecules*, **2005**, 38, 5088.
33. Zhang, Z.; Gu, A.; Liang, G.; Ren, P.; Xie, J.; Wang, X. *Polym. Deg. Stab.* **2007**, 92, 1986.
34. Huang, J-M.; Huang, H-J.; Wang, Y-X.; Chen, W-Y.; Chang, F-C. *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.* **2009**, 47, 1927.
35. Strachota, A.; Whelan, P.; Kriz, J.; Brus, J.; Urbanová, M.; Slouf, M.; Matejka, L. *Polym.* **2007**, 48, 3041.
36. Waddon, A. J.; Coughlin, E. B. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4555.
37. Zeng, K.; Zheng, S. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 13919.
38. Abad, M. J.; Barral, L.; Fasce, D. P.; Williams, R. J. J. *Macromolecules*, **2003**, 36, 3128.
39. Pellice, S. A.; Fasce, D. P.; Williams, R. J. J. *Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.* **2003**, 41, 1451.

40. Pistor, V.; Ornaghi, F. G.; Ornaghi Jr., H. L.; Zattera, A. J. *Mater. Sci. Eng.: A* **2012**, 532, 339.
41. Ornaghi, H. L.; Pistor, V. Zattera, A. J. Effect of the epoxy cyclohexyl polyhedral oligomeric silsesquioxane content on the dynamic fragility of an epoxy resin. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, 358, 427.
42. Cheng, S. Z. D. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Applications to Polymers and Plastics*. Elsevier Science B. V. Amsterdam **2002**, 3, Chapt. 2.
43. Swalin, R. A. *Thermodynamics of Solids*, Wiley, New York **1972**.
44. McKenna, G. B. *Comprehensive Polymer Science. Vol. 2, Polymer Properties*, (Eds By C. Booth and C. Price), Pergamon, Oxford **1989**.
45. Aklonis, J. J.; MacKnight, W. J. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Wiley, New York **1983**.
46. Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, JohnWiley & Sons Press, New York **1980**.
47. Yamaki, S. B.; Pedroso, A. G.; Atvars, T. D. Z. *Química Nova* **2002**, 25, 330.
48. Kauzmann, W. *Chem. Rev.* **1948**, 43 219.
49. Gibbs, J. H.; Di Marzio, E. A. *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 373.
50. Kovacs, A. J. *Adv. Polym. Sci.* **1964**, 3, 394.
51. Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131, 13.
52. Angell, C. A. *Physica D* **1997**, 107, 122.
53. Wu, J.; Huang, G.; Qu, L.; Zheng, J. *J. Non-Cryst. Solids.* **2009**, 355, 1755.
54. Sokolov, A. P.; Novikov, V. N.; Ding, Y. *J. Phys.: Condens.* **2007**, 19, 205116.
55. Delbreilh, L.; Bernès, A.; Lacabanne, C.; Grenet, J.; Saiter, J-M. *Mater. Lett.* **2005**, 59, 2881.
56. Simon, S. L.; McKenna, G. B. *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, 355, 672.
57. Badrinarayanan, P.; Simon, S. L. *Polym.* **2007**, 48, 1464.
58. Tanaka, H. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 3385.
59. Tanaka, H. *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 6968.
60. Simon, S. L.; Sobieski, J. W.; Plazek, D. J. *Polym.* **2001**, 42, 2555.
61. Halasa, A. F.; Wathen, G. D.; Hsu, W. L.; Matrana, B. A.; Massie, J. M. *J Appl Polym Sci* 1991, 43, 183.
62. Roths, T.; Marth, M.; Weese, J.; Honerkamp, J. *Comput. Phys. Commun.* **2001**, 139, 490.
63. Weese, J. *Comput. Phys. Commun.* **1993**, 77, 429.
64. Pistor, V.; Lizot, A.; Fiorio, R.; Zattera, A. J. *Polym.* **2010**, 51, 5165.

65. Pistor, V.; Ornaghi Jr., H. L.; Ferreira, C. A.; Zattera, A. J. *J. App. Polym. Sci.* **2011**, 125, 462.
66. Truong, V. T.; Truong, Y. B.; Ennis, B. C. *Polym. Commun.* **1991**, 32, 275.
67. Qazvini, N. T.; Mohammadi, N. *Polym* **2005**, 46, 9088.
68. Dyre, J. C.; Hechsher, T.; Niss, K. *J. Non-Crystal. Solids* **2009**, 355, 624.
69. Djonlagic, J.; Zlatanovic, A.; Dunjic, B. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2029.
70. KcKenna, G. B. *J. Non-Crystal. Solids* **2009**, 355, 663.
71. Shutilin, Y. F. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1991**, 33, 119.
72. Garca-Coln, L. S.; del Castillo, L. F.; Goldstein P. *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 7040.
73. Riande, E.; Díaz-Calleja, R.; Prolongo, M. G.; Masegosa, R. M.; Salom, C. *Polymer Viscoelasticity: Stress and Strain in Practice*, Marcel Dekker Press, New York, **2000**.
74. Saiter, J. M.; Dobircan, L.; Saiah, R.; Sreekumar, P. A.; Galandon, A.; Gattin, R.; Leblanc, N.; Adhikari, R. *Physica B* **2010**, 405, 900.
75. Kalakkunnath, S.; Kalika, D. S.; Lin, H.; Freeman, B. D. *Macromolecules* **2005**, 38, 9679.
76. Angell, C. A. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 6339.
77. Sastry, S. *Nature* **2001**, 409, 164.
78. Matsuoka, S. *Relaxation Phenomena in Polymers* Hanser Publishers Press, New York, **1992**.
79. Verdonck, E.; Schaap, K.; Thomas, L. C. *Int. J. Pharmac.* **1999**, 192, 3.
80. Brostow, W.; Chiu, R.; Kalogeras, I. M.; Vassilikou-Dova, A. *Mater. Lett.* 2008, 62, 3152.
81. Liu, Y.; Zheng, S.; Nie, K. *Polym.* **2005**, 46, 5088.
82. Gallagher, P. K. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Applications to Polymers and Plastics*, Elsevier, New York **2002**.
83. Strachota, A.; Kroutilová, I.; Kovárová, J.; Matejka, L. *Macromolecules* **2004**, 37, 9457.
84. Cernošek, Z.; Holubová, J.; Cernošková, E. *Optoelectronic Adv. Mater.* **2005**; 7: 2941.
85. Wang, L-M.; Velikov, V.; Angell, C. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 10184.
86. Angell, C. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6339.
87. Crowley, K. J.; Zografis, G. *Thermochim Acta* **2001**, 380, 79.