



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**“PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DO SISTEMA EPÓXI
DGEBA/ETILENODIAMINA MODIFICADO COM
NANOPLATAFORMAS DE SILSESQUIOXANO SUBSTITUÍDAS COM
GRUPOS ÉSTERES”**

Cleber Nogueira de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação do Departamento de Física e Química, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP

Agosto - 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**“PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DO SISTEMA EPÓXI
DGEBA/ETILENODIAMINA MODIFICADO COM
NANOPLATAFORMAS DE SILSESQUIOXANO SUBSTITUÍDAS COM
GRUPOS ÉSTERES”**

Cleber Nogueira de Almeida
Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Ilha Solteira – SP
Agosto - 2005

DEDIDO ESTA DISSERTAÇÃO

Aos meus pais Eurípedes e Izaura pelo constante amor, dedicação, ajuda, carinho, preocupação e valiosos conselhos.

As minhas queridas irmãs Eurizangela, Izania, Edsandra e Marta que sempre me deram apoio e estímulo.

Aos cunhados(as) e sobrinhos que tanto admiro.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido saúde e disposição para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pelo incentivo, amizade e pela orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloiso Job, pela disponibilização do laboratório de análise térmica do departamento de Física, Química e Biologia da Unesp – Presidente Prudente.

Aos amigos do Laboratório de Nanocompósitos: Patrícia, Gilson, Reginaldo Mendonça, Fabiane, Geovanna, Denise e Sibeli pelo apoio, carinho e momentos de descontração necessários.

Aos amigos do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, em especial ao Reginaldo Reis, Élio, Cristiano, Raphael, Willian, Nilcyneia, Renata, Sílvia, Joelson e Rafael Bosso pela constante atenção, ajuda, festas e companheirismo.

Aos amigos da graduação em especial ao André, Cícero, Paulo e Marcos.

Aos professores do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, pelo conhecimento, atenção e amizade.

Aos funcionários do departamento de química que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

Aos meus Tios Camilo e Amélia e primos Vagner, Silas e Sirlei pelo apoio e recepção na minha chegada em Ilha Solteira.

Aos amigos Gene Cordeiro, Madalena, Fernanda, Débora, Manoel e Éder pela grande amizade, ajuda e atenção.

A família Baldissera pelo convívio, amizade e descontração.

A minha namorada Eliane Lorenzon pela confiança e amor incondicional.

Aos amigos Dádiva, Benedito e Júnior pela ajuda, apoio e incentivo em todos os momentos.

Ao grande amigo Reginaldo e sua esposa Lidiane pelo companheirismo, descontração e ajuda nos momentos difíceis.

Que Deus vos abençoe

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS.....	IV
ABSTRACT	V
RESUMO	VI
GLOSSÁRIO	VII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 RESINAS EPÓXI.....	2
2.2 CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS EPÓXI	4
2.3 AGENTES DE CURA	5
2.3.1 <i>Reação de cura com aminas primárias e secundárias</i>	8
2.4 INFLUÊNCIA DA RAZÃO EPÓXI/AMINA SOBRE AS PROPRIEDADES DA MATRIZ.....	9
2.5 OLIGÔMERO POLIEDRO DE SILSESQUIOXANO (POSS).....	10
2.6 MODIFICAÇÃO DE SISTEMAS EPÓXI	12
2.6.1 <i>Elastômeros</i>	12
2.6.2 <i>Polímeros termoplásticos</i>	15
2.6.3 <i>Partículas inorgânicas</i>	16
2.6.4 <i>Dendrímeros ou moléculas hiper ramificadas</i>	17
2.6.5 <i>Nanopartículas de silsesquioxano</i>	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 MATERIAIS E REAGENTES QUÍMICOS UTILIZADOS NA SÍNTESE DO MDPS.....	20
3.2 PREPARAÇÃO DO MDPS	20
3.2.1 <i>Síntese do octaânion de silsesquioxano</i>	20
3.2.2 <i>Síntese do Octa[hidridodimetilsiloxi]silesquioxano (octacubo)</i>	21
3.2.3 <i>Síntese do octa[5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS)</i> ...	22
3.3 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	23
3.3.1 <i>Espectroscopia no infravermelho</i>	23
3.3.2 <i>Ressonância magnética nuclear ²⁹Si, ¹³C e ¹H (RMN)</i>	23
3.4 RESINA EPÓXI E AGENTE DE CURA UTILIZADOS	23
3.5 FORMULAÇÕES.....	24
3.6 PROCESSO DE MISTURA	25
3.7 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA	26
3.7.1 <i>Estrutura termorrígida formada na polimerização</i>	27
3.8 ENSAIOS MECÂNICOS	27

3.8.1	<i>Módulo de Young (E), tensão de ruptura (σ) e resistência à fratura (K_{1C})</i>	27
3.9	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	30
3.9.1	<i>Análise térmica dinâmico – mecânica (DMTA)</i>	30
3.9.2	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	31
3.9.3	<i>Medidas de DSC</i>	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO OCTACUBO POR MEIO DAS TÉCNICAS DE RMN ^{29}Si E ^{13}C E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IVTF).	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO MDPS POR MEIO DAS TÉCNICAS DE RMN ^{29}Si , ^{13}C , ^1H E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IVTF).	35
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	39
4.3.1	<i>Módulo de Young (E)</i>	40
4.3.2	<i>Resistência à fratura (K_{1C})</i>	44
4.3.3	<i>Tensão de ruptura (σ)</i>	47
4.3.4	<i>Energia de fratura (G_{1C})</i>	50
4.4	ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICAS.....	53
4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	62
4.6	CINÉTICA DE CURA.....	63
4.7	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	67
5	CONCLUSÕES	71
6	REFERÊNCIAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Grupo funcional epóxi.	2
Figura 2: Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A	3
Figura 3. Determinação do equivalente epóxi por meio de titulação.	5
Figura 4. Reação entre os grupos epóxi iniciada por agente de cura catalítico.	6
Figura 5. Reação de cura entre os grupos epóxi e grupos amina.....	6
Figura 6. Reação dos grupos epóxi com aminas primárias (A) e secundárias (B).	8
Figura 7. Reação entre os grupos epóxi e os grupos hidroxila.	9
Figura 8. Estruturas de silsesquioxanos.....	11
Figura 9: Estrutura do oligômero poliedro de silsesquioxano	18
Figura 10. Esquema de preparação da solução de octânion.	21
Figura 11. Reação de preparação do octacubo.	21
Figura 12. Esquema para a reação de formação do MDPS.	22
Figura 13. Espectro no infravermelho para a estrutura da resina epóxi DGEBA.	24
Figura 14. Estrutura química da etilenodiamina (EDA).	24
Figura 15. Formato dos corpos de prova usados para os ensaios mecânicos de tensão.	26
Figura 16: Esquema da estrutura para sistemas epóxi após cura com amina.	27
Figura 17: Exemplo de curva força versus deformação obtida durante ensaio mecânico no modo tensão.	28
Figura 18. Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de K_{IC}	29
Figura 19: Exemplo de curva de DSC para o sistema DGEBA/EDA com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.	32
Figura 20. Espectro de RMN de ^{29}Si para a estrutura do octacubo.	34
Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C para a estrutura do octacubo.	34
Figura 22. Espectro no infravermelho para a estrutura do octacubo.	35
Figura 23. Espectro de RMN ^{29}Si para a estrutura do MDPS.	36
Figura 24. Espectro de RMN ^{13}C para a estrutura do MDPS.	37
Figura 25. Espectro de RMN ^1H para a estrutura do MDPS.	38
Figura 26. Espectro no infravermelho para a estrutura do MDPS.....	39
Figura 27: Módulo de Young (E) em função de N: (A) (0,5 – 1,25)/0; (B) (0,5 – 1,25)/20. ...	41
Figura 28: Módulo de Young (E) em função da porcentagem em massa de MDPS: (A) 0,5/(0 – 25), (B) 1/(0 – 25).	43

Figura 29: Resistência à fratura (K_{IC}) em função da razão N: (A) (0,5 – 1,25)/0, (B) (0,5 – 1,25)/20.....	45
Figura 30: Resistência à fratura (K_{IC}) em função da porcentagem em massa de MDPS. (A) 0,5/(0 – 25), (B) 1/(0 – 25).	47
Figura 31: Tensão de ruptura (σ) em função de N: (A) (0,5 – 1,25)/0, (B) (0,5 – 1,25)/20.....	49
Figura 32: Tensão de ruptura em função da porcentagem em massa de MDPS: (A) 0,5/(0 – 25), (B) 1/(0 – 25).....	50
Figura 33: Energia de fratura (G_{IC}) em função de N: (A) (0,5 – 1,25)/0, (B) (0,5 – 1,25)/20.	51
Figura 34: Energia de fratura (G_{IC}) em função da porcentagem em massa de MDPS: (A) 0,5/(0-25), (B) 1/(0-25).....	53
Figura 35: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/0, (B) 1/0, (C) 1,25/0.	55
Figura 36: $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/0, (B) 1/0, (C) 1,25/0.	56
Figura 37: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/20, (B) 0,75/20, (C) 1/20, (D) 1,25/20.	57
Figura 38: $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/20, (B) 0,75/20, (C) 1/20, (D) 1,25/20.	57
Figura 39: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/0, (B) 0,5/5, (C) 0,5/10, (D) 0,5/20.	59
Figura 40: $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/0, (B) 0,5/5, (C) 0,5/10, (D) 0,5/20.	60
Figura 41: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os sistemas: (A) 1/0, (B) 1/10, (C) 1/15, (D) 1/20, (E) 1/25.	61
Figura 42: $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas: (A) 1/0, (B) 1/10, (C) 1/15, (D) 1/20, (E) 1/25.....	61
Figura 43: Análise termogravimétrica para os sistemas: (A) 1/0, (B) 1/10, (C) 1/25.	62
Figura 44: Efeito da taxa de aquecimento sobre as exotermas de cura dos sistemas DGEBA/EDA/MDPS: (A) 0,5/0; (B) 0,5/10.....	65
Figura 45. Efeito da taxa de aquecimento sobre as exotermas de cura dos sistemas DGEBA/EDA/MDPS: (A) 1/0; (B) 1/20.....	66
Figura 46. Gráfico de Ozawa baseado na temperatura máxima da exoterma de cura a diferentes taxas de aquecimento do sistema epóxi DGEBA/EDA (0,5/0) e DGEBA/EDA/MDPS (0,5/10).	66

Figura 47. Gráfico de Ozawa baseado na temperatura máxima da exoterma de cura a diferentes taxas de aquecimento do sistema epóxi DGEBA/EDA (1/0) e DGEBA/EDA/MDPS (1/20).	67
Figura 48. Espectros no infravermelho para as composições: (A) 0,5/0, (B) 0,75/0, (C) 1/0, (D) 1,25/0.	68
Figura 49. Espectros de infravermelho para as composições: (A) 0,5/20, (B) 0,75/20, (C) 1/20, (D) 1,25/20	69
Figura 50. Espectros de infravermelho para as composições: (A) 0,5/0, (B) 0,5/5, (C) 0,5/10, (D) 0,5/15, (E) 0,5/20.	70
Figura 51. Espectros de infravermelho para as composições: (A) 1/0, (B) 1/5, (C) 1/10, (D) 1/15, (E) 1/20.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resinas epóxi comerciais.....	4
Tabela 2. Propriedades típicas da resina epóxi DGEBA.....	5
Tabela 3. Aminas utilizadas como agentes de cura comercial.....	7
Tabela 4. Vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epóxi curadas com aminas e agentes catalíticos.....	8
Tabela 5. Valores médios do módulo de Young (E) para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.....	40
Tabela 6. Valores médios do módulo de Young (E) para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).....	41
Tabela 7. Valores médios da resistência à fratura (K_{1C}) para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.....	44
Tabela 8. Valores médios da resistência à fratura (K_{1C}) para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).....	46
Tabela 9. Valores médios de tensão de ruptura (σ) para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.....	48
Tabela 10. Valores médios de tensão de ruptura para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).....	49
Tabela 11. Valores da energia de fratura (G_{1C}) para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.....	51
Tabela 12. Valores da energia de fratura (G_{1C}) para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).....	52
Tabela 13. Valores de T_g para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.....	54
Tabela 14. Valores de T_g para os sistemas 0,5/(0 - 20) e 1/(0 - 25).....	58
Tabela 15. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos através de varreduras de DSC para diferentes taxas de aquecimento durante a cura dos sistemas epóxi DGEBA/EDA e DGEBA/EDA/MDPS.....	64

ABSTRACT

Epoxy resins are one of the most important classes of the thermosetting polymers, widely used for structural and adhesive applications. Linear epoxy resins are converted into a three-dimensional crosslinked thermoset network during cure. Such chemical reactions cause a change in the physical state of the resin, from a viscous liquid to a gel and eventually to a vitrified material. Epoxy resin is easy to process after cure is completed, and it shows various desirable properties before cure such as high tensile strength and modulus, good thermal and chemical resistance and dimensional stability, but it is brittle and has poor resistance to crack propagation. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, are nanosized cage structures that can be incorporated into linear or thermosetting polymers to improve their thermal and oxidation resistance and mechanical properties, and to reduce their flammability. Octahedra ($n=8$) are the most representative members of this family. In this work, a polyhedral oligomeric silsesquioxane containing eight ester groups per molecule (MDPS) was incorporated into an epoxy network of thermosetting polymers to improve their mechanical properties. Through the mechanical tests an increase was observed in the fracture toughness (K_{IC}) with a small decrease in the modulus of Young. The values of T_g verified by DMA showed higher values for the compositions with the modifier. The thermogravimetric analyses showed that the addition of the silsesquioxane ester did not affect the thermal stability of the material. Curing kinetics was analyzed by the Ozawa method. FTIR analyses showed the effect of the ester groups on the reaction between epoxy rings and amine groups. The probable and possible causes of this significant reinforcement can be attributed to the formation of a second inorganic phase, residual miscibility of the ester groups with the epoxy matrix and to intense interfacial interactions between the epoxy matrix and the silsesquioxane cubes due to their nanometric dimensions.

RESUMO

Resinas epóxi é uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos, amplamente usados para aplicações adesivas e estruturais. Resinas epóxi lineares são convertidas durante a cura em um sistema termorrígido. Tais reações químicas causam uma mudança no estado físico da resina, partindo de um líquido viscoso para um gel e chegando a um material vitrificado. As resinas epóxi são de fácil processamento antes da cura completa, e elas apresentam excelentes propriedades após a cura, tais como alta tensão de ruptura e módulo de Young, resistência térmica e química e estabilidade dimensional. Oligômeros poliedros de silsesquioxano (POSS), $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ são nano estruturas que podem ser incorporadas em polímeros lineares ou termorrígidos para aumentar sua resistência a oxidação e térmica, propriedades mecânicas e reduzir sua flamabilidade. Os octaedros ($n=8$) são os mais representativos membros desta família. Neste trabalho, um oligômero poliedro de silsesquioxano contendo oito grupos ésteres por molécula (MDPS) foi incorporado em um sistema epóxi termorrígido para aumentar suas propriedades mecânicas. Através dos testes mecânicos foi observado um aumento na resistência à fratura (K_{IC}) com suave decréscimo no módulo de Young. Os valores de Tg verificados por DMTA mostraram ser maiores para as composições com o modificador. As análises termogravimétricas mostraram que a adição do éster de silsesquioxano não afetou na estabilidade térmica do material. A cinética de cura foi analisada pelo método de Ozawa. As análises de infravermelho mostraram o efeito do MDPS na reação entre os grupos epóxi e amina. As prováveis e possíveis causas do significativo aumento no reforço da matriz epóxi DGEBA/EDA pode ser atribuído a formação de uma segunda fase inorgânica, miscibilidade residual dos grupos ésteres com a matriz epóxi e as intensas interações interfaciais entre a matriz epóxi e os cubos de silsesquioxano devido as suas dimensões nanométricas.

GLOSSÁRIO

AEP	n, amino etil piperazina
ATBN	polibutadieno
cP	centipoise
CDCl ₃	tricloro metano deuterado (clorofórmio)
SBR	copolímero estireno butadieno
CTBN	copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupos terminais carboxilas
DAC	1,2 – diamino ciclohexano
DDM	4,4' – diamino difenil metano
DDS	4,4' – diamino difenil sulfona
DETA	dietileno triamina
DGEBA	diglicidil éter de bisfenol-A
DMF	dimetil formamida
DMTA	análise térmica dinâmico - mecânica
<i>E</i>	módulo de Young
<i>E'</i>	módulo de armazenamento
<i>E''</i>	módulo de perda

EDA	etilenodiamina
G_{1C}	energia de fratura
IPDA	isoforona diamina
IVTF	espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
K_{1C}	resistência à fratura
KBr	brometo de potássio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MDPS silsesquioxano	octa [5-(dimetilsiloxil) – 3,3 – dimetil – pentanoato de metila]
OC	octa(dimetilsiloxietil ciclohexil) silsesquioxano
Pa	unidade Pascal
PEI	poli(éter imida)
PES	poli(éter sulfona)
PHSQ	poli(hidridosilsesquioxano)
PMDS	poli(dimetil siloxano)
POSS	oligômero poliedro de silsesquioxano
PPSQ	poli(fenilsilsesquioxano)

RMN	ressonância magnética nuclear
Tan δ	tangente de perda
TETA	trietilenotetramina
Tg	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
TGDDM	tetraglicidil diamino difenil metano
TGMDA	tetraglicidil metileno dianilina
σ	tensão de ruptura
ν	razão de Poisson

1 INTRODUÇÃO

Devido à elevada utilização das resinas epóxi termorrígidas na engenharia automobilística, aeronáutica, eletrônica, naval, e outras, como revestimentos, isolantes, matrizes, estruturas, etc., surgiu também a necessidade de melhorar algumas de suas propriedades mecânicas, pois sabe-se que os sistemas epóxi possuem alta resistência à tensão, boa estabilidade térmica, alta Tg, boas propriedades de adesão e baixo coeficiente de contração quando curada. Entretanto, essas resinas epóxi quando curadas formam sistemas com ligações cruzadas que dá, ao produto final, rigidez e fragilidade com baixa resistência à fratura, o que limita a sua utilização como, por exemplo, em estruturas. Uma significativa melhora na resistência à fratura é sem dúvida de grande interesse comercial.

A modificação de sistemas epóxi com a introdução de elastômeros, sílica, esferas de vidro, polímeros termoplásticos, dendrímeros, silicatos e recentemente nanopartículas híbridas orgânica/inorgânica tem mostrado eficiência na melhoria das propriedades mecânicas e térmicas dos sistemas epóxi. A utilização de nanopartículas híbridas, especialmente do tipo oligômero poliedro de silsesquioxano (POSS) como modificadores de sistemas epóxi tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido às propriedades finais do sistema formado.

Sistemas híbridos orgânico/inorgânico combinam as propriedades das moléculas orgânicas com as propriedades das inorgânicas, sendo que as vantagens da utilização dos POSS estão nas suas dimensões que são da ordem de poucos nanômetros (entre 1 e 3 nanômetros dependendo do grupo substituinte), na possibilidade de funcionalização de todos os vértices do poliedro e na pequena quantidade necessária para modificar e melhorar as propriedades de uma matriz epóxi.

O objetivo deste trabalho foi preparar, caracterizar e utilizar o éster octa [5-(dimetilsiloxil) – 3,3 – dimetil – pentanoato de metila] silsesquioxano, aqui chamado de MDPS, como modificador do sistema epóxi diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA) curado com etilenodiamina (EDA), com a finalidade de melhorar a resistência à fratura (K_{IC}), sem afetar muito as demais propriedades da matriz epóxi.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resinas epóxi

Resinas epóxi são polímeros caracterizados pela presença de pelo menos dois anéis de três membros (Figura 1) conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi.^[1]

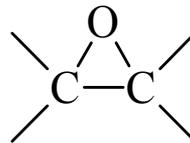


Figura 1: Grupo funcional epóxi.

As resinas epóxi são convertidas em polímeros termorrígidos por um processo chamado reação de cura pela ação de endurecedores (agentes de cura). A reação de cura pode ser realizada tanto à temperatura ambiente como à altas temperaturas, dependendo dos produtos iniciais utilizados no processo ou das propriedades desejadas do produto final.^[2]

As resinas epóxi transformam-se em um sólido termorrígido tendo como ponto de partida o estado líquido, logo a viscosidade é um parâmetro de particular importância em resinas líquidas, pois sendo função da temperatura, determina os parâmetros de processo.^[1]

Cerca de 90% da resina epóxi comercial é preparada a partir da reação do bisfenol - A (2, 2 – di (4' – hidroxifenil)propano) e epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano).^[2] Essa

reação produz a resina diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), tendo sua estrutura química representada na Figura 2.

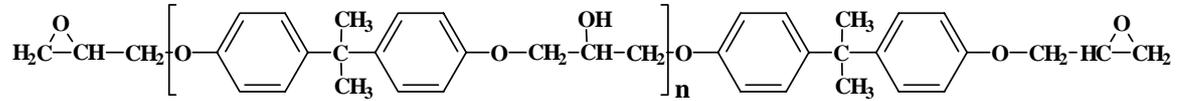


Figura 2: Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol A

O valor do grau de polimerização “n”, é determinado pela razão dos reagentes. Se o valor de “n” situar-se entre 0 e 1 a resina epóxi é líquida, e quando “n” for maior que 2 a resina é sólida.^[3]

A Tabela 1exibe a estrutura de algumas resinas epóxi comerciais classificadas em alifáticas e aromáticas.

Tabela 1. Resinas epóxi comerciais.

Fórmula	Nome
<i>alifáticas</i>	
	Diglicidil éter de propileno glicol
	Diglicidil éter de neopentil glicol
	Diglicidil éter de butadienol
<i>cicloalifáticas</i>	
	3,4 - epóxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epóxiciclohexilmetila
	3,4 – epóxiciclohexiloxirano
	adipato de di - 3,4 – epóxiciclohexilmetila
	2(3,4 – epóxiciclohexil) – 6,3 ciclohexil – 5,1 – dioxano
<i>aromáticas</i>	
	Poliglicidil éter de fenol formaldeído
	Tetraglicidil diamino difenil metano (TGDDM)
	N, N, 0 - Triglicidil p-aminofenol (TGA)
	Diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA)

2.2 Caracterização de resinas epóxi

As resinas epóxi são caracterizadas pela sua viscosidade, ponto de fusão, cor, número de hidroxilas, porcentagem de insaturação, distribuição de peso molecular e outros, por meio de procedimentos padronizados.^[4]

No caso de resinas líquidas, a viscosidade merece atenção especial, pois é dependente da temperatura, e a alteração em poucos graus pode produzir diferenças significativas nas características de processamento.

A quantidade de grupos epóxi é relatada em termos de “equivalente epóxi” ou o “peso equivalente epóxi” e é definida como o peso da resina em gramas que contém um equivalente grama de epóxi. Este parâmetro é utilizado no cálculo da proporção de agente de cura necessário e pode ser determinado por análise de infravermelho ou por titulação com um grupo HX (Figura 3).^[4]

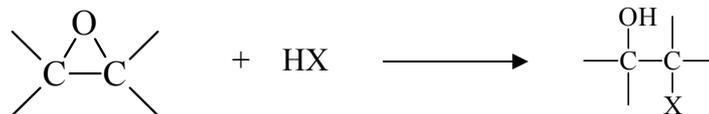


Figura 3. Determinação do equivalente epóxi por meio de titulação.

A Tabela 2 mostra algumas propriedades típicas da resina epóxi DGEBA.

Tabela 2. Propriedades típicas da resina epóxi DGEBA.

Peso Molecular Médio (Mw)	Equivalente Epóxi (EEW)	Faixa de Viscosidade (mPa.s) 25 °C
340	172 – 178	4000 – 6000
350	178 – 186	6500 – 9500
370	186 - 192	11000 - 15000

2.3 Agentes de cura

O excelente desempenho e propriedades dos sistemas epóxi são obtidas pela transformação da resina epóxi em sistemas tridimensionais insolúveis e infusíveis através da formação de ligações cruzadas durante a cura. Para isso a resina epóxi é tratada com agentes de cura ou endurecedores. Esta escolha é influenciada pelos métodos de processamento, condições de cura e propriedades físicas, químicas e térmicas desejadas.

Os agentes de cura podem ser catalíticos ou coreativos. Os agentes de cura catalíticos funcionam como um iniciador para a homopolimerização da resina epóxi (Figura 4) enquanto que os agentes de cura coreativos atuam como um monômero no processo de polimerização (Figura 5). Os agentes de cura podem reagir com os grupos epóxi e os grupos hidroxilas pendentes na cadeia molecular da resina.^[1]



Figura 4. Reação entre os grupos epóxi iniciada por agente de cura catalítico.

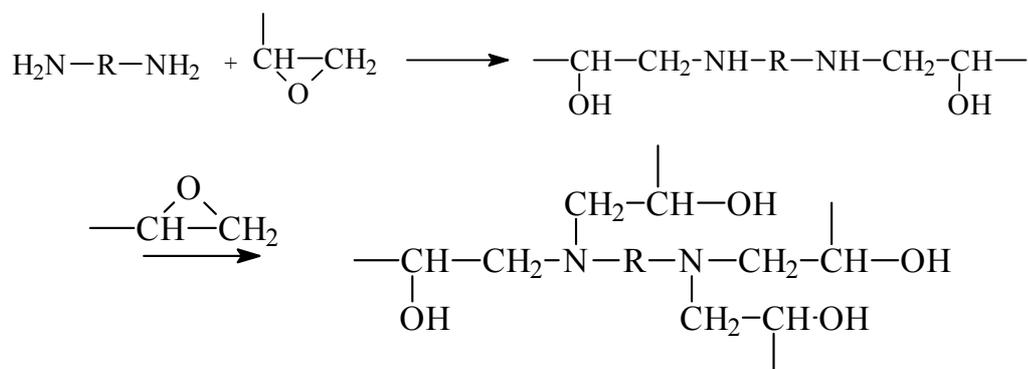
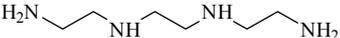
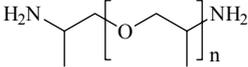
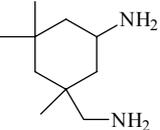
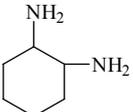
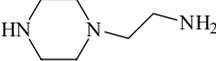
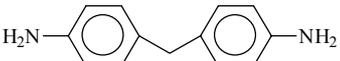
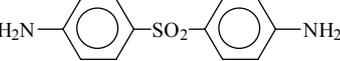
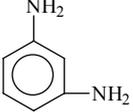


Figura 5. Reação de cura entre os grupos epóxi e grupos amina.

O anel epóxi é susceptível a ataque por reagentes químicos com diferentes estruturas. Entretanto, os grupos mais importantes de agentes de cura coreativos são os que possuem átomos de hidrogênio ativos, exemplo: fenóis, álcoois, amins primárias e secundárias e ácidos carboxílicos. Curas catalíticas são iniciadas por ácidos de Lewis, exemplo: trialeto de boro; bases de Lewis, exemplo: amins terciárias.^[1]

A Tabela 3 exibe as estruturas de amins utilizadas como agentes de cura comerciais para resinas epóxi.

Tabela 3. Aminas utilizadas como agentes de cura comercial.

Fórmula	Nome
<i>Alifáticas</i>	
	dietileno triamina (DETA)
	trietileno tetramina (TETA)
	poli(oxipropileno diamina)
<i>Ciclo alifáticas</i>	
	isoforona diamina (IPDA)
	1,2-diamino ciclohexano (DAC)
	N, aminoetil piperazina (AEP)
<i>Aromáticas</i>	
	4,4' -diamino difenil metano (DDM)
	4,4' diamino difenil sulfona (DDS)
	m-fenileno diamina

A Tabela 4 descreve vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epóxi curadas com aminas e agentes catalíticos.

Tabela 4. Vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epóxi curadas com aminas e agentes catalíticos.

Tipo	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Aminas alifáticas	Baixa viscosidade, cura a temperatura ambiente, incolor	Vida útil pequena, moderadamente tóxica, alta absorção de umidade	Adesivos, pequenos vazamentos, encapsulante elétrico, uso na engenharia civil
Aminas aromáticas	Boa performance a temperaturas elevadas, boa resistência térmica, longa vida útil, baixa absorção de umidade	Incompatibilidade com resinas epóxi, longos ciclos de cura a altas temperaturas, tóxicas	Compósitos de alta performance e revestimentos, adesivos, filamentos espiralados, encapsulante elétrico
Catalítico	Resistência a altas temperaturas, vida útil muito longa	Longos ciclos de cura a altas temperaturas, quebradiços	Revestimentos em pó, adesivos, encapsulante elétrico

2.3.1 Reação de cura com aminas primárias e secundárias

As aminas primárias e secundárias são os agentes de cura mais utilizados para as resinas epóxi.^[1] Reações com aminas primárias e secundárias são ilustradas na Figura 6 A e B.

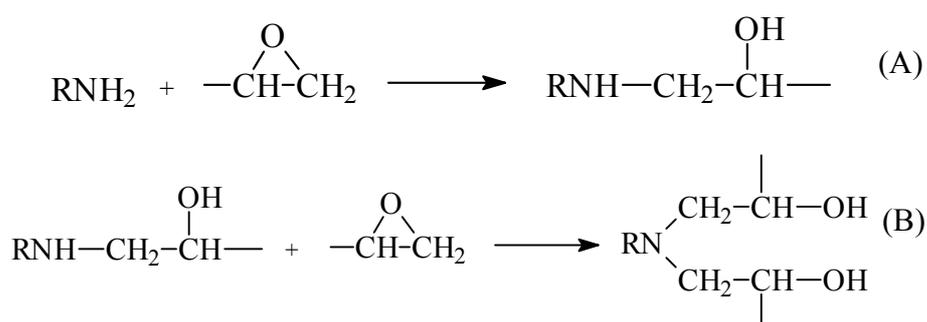


Figura 6. Reação dos grupos epóxi com aminas primárias (A) e secundárias (B).

Reação de um grupo epóxi com uma amina primária inicialmente produz um álcool secundário e uma amina secundária. Esta amina, por sua vez, reage com um grupo epóxi produzindo uma amina terciária e outra hidroxila secundária. Cura inicial com uma amina

secundária produz uma amina terciária e um álcool secundário. Nenhuma reação competitiva é detectada entre um grupo hidroxila secundário da cadeia da resina epóxi e um grupo epóxi gerando um éter, desde que a razão epóxi/amina seja estequiométrica ou com excesso de amina. Entretanto, com excesso de epóxi, os grupos hidroxila secundários, formados gradualmente, reagirão com os grupos epóxi como mostrado na Figura 7.^[5-7]

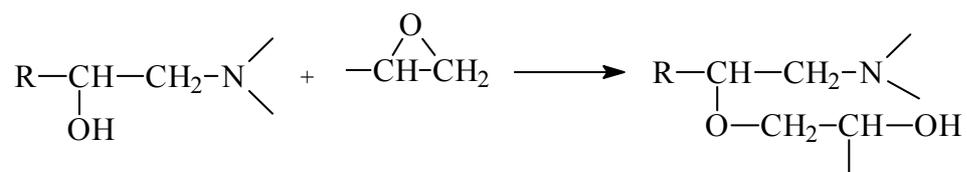


Figura 7. Reação entre os grupos epóxi e os grupos hidroxila.

2.4 Influência da razão epóxi/amina sobre as propriedades da matriz

O efeito das ligações cruzadas sobre as propriedades dos polímeros termorrígidos epóxi/amina tem sido o assunto de vários pesquisadores.^[8-11]

A atuação das ligações cruzadas sobre as propriedades das resinas epóxi tem sido estudada, variando a razão estequiométrica entre a resina epóxi e o agente de cura controlando a densidade de ligações cruzadas. Yamini e Young^[8,9] e Andrés^[12] e colaboradores observaram um aumento na resistência à fratura (K_{1C}) e redução do módulo elástico (E) com o aumento da quantidade de agente de cura, enquanto que Choi^[11] e colaboradores mostraram que as melhores propriedades mecânicas (K_{1C} e E) são encontradas quando é utilizado o dobro de agente de cura em relação a razão estequiométrica.

Em geral, nenhuma conclusão a parte pode ser feita a partir da literatura sobre os efeitos das ligações cruzadas na caracterização e propriedades das resinas epóxi, entretanto, tais mudanças na razão estequiométrica inevitavelmente irá alterar as propriedades dos materiais. A estrutura química (aromático ou linear) e o peso molecular do agente de cura

utilizado também influenciarão na densidade de ligações cruzadas produzidas durante a reação de cura.^[13]

2.5 Oligômero poliedro de silsesquioxano (POSS)

O termo silsesquioxano se refere a todas as estruturas com a fórmula empírica $\text{RSiO}_{1,5}$, onde R pode ser hidrogênio ou radicais orgânicos tipo alquil, alquilenos, aril, arileno ou grupos funcionais derivados destes. Os silsesquioxanos podem formar estruturas aleatórias, na forma de escada e na forma de gaiolas que podem ser abertas ou totalmente fechadas como ilustrado na Figura 8.^[14] O primeiro oligômero organosilsesquioxano $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$, foi isolado junto com outros compostos voláteis por Scott em 1946 através de termólise do produto polimérico obtido a partir do metil triclorosilano e dimetilclorosilano.^[15]

Em 1995, Baney^[14] e colaboradores revisaram a estrutura, preparação, propriedades e aplicações dos silsesquioxanos, especialmente o polisilsesquioxano tipo escada ilustrado na Figura 8 – b. Estes incluem o poli(fenilsilsesquioxano) PPSQ^[16] e poli(hidridosilsesquioxano) PHSQ.^[17,18] Os silsesquioxanos tipo escada possuem uma excelente estabilidade térmica e exibem resistência a oxidação em temperaturas superiores a 500°C. Nos últimos anos, maiores atenções foram dadas aos silsesquioxanos com estruturas na forma de gaiolas (Figura 8 C – F). Estes oligômeros poliedros de silsesquioxanos foram designados pela abreviatura POSS.

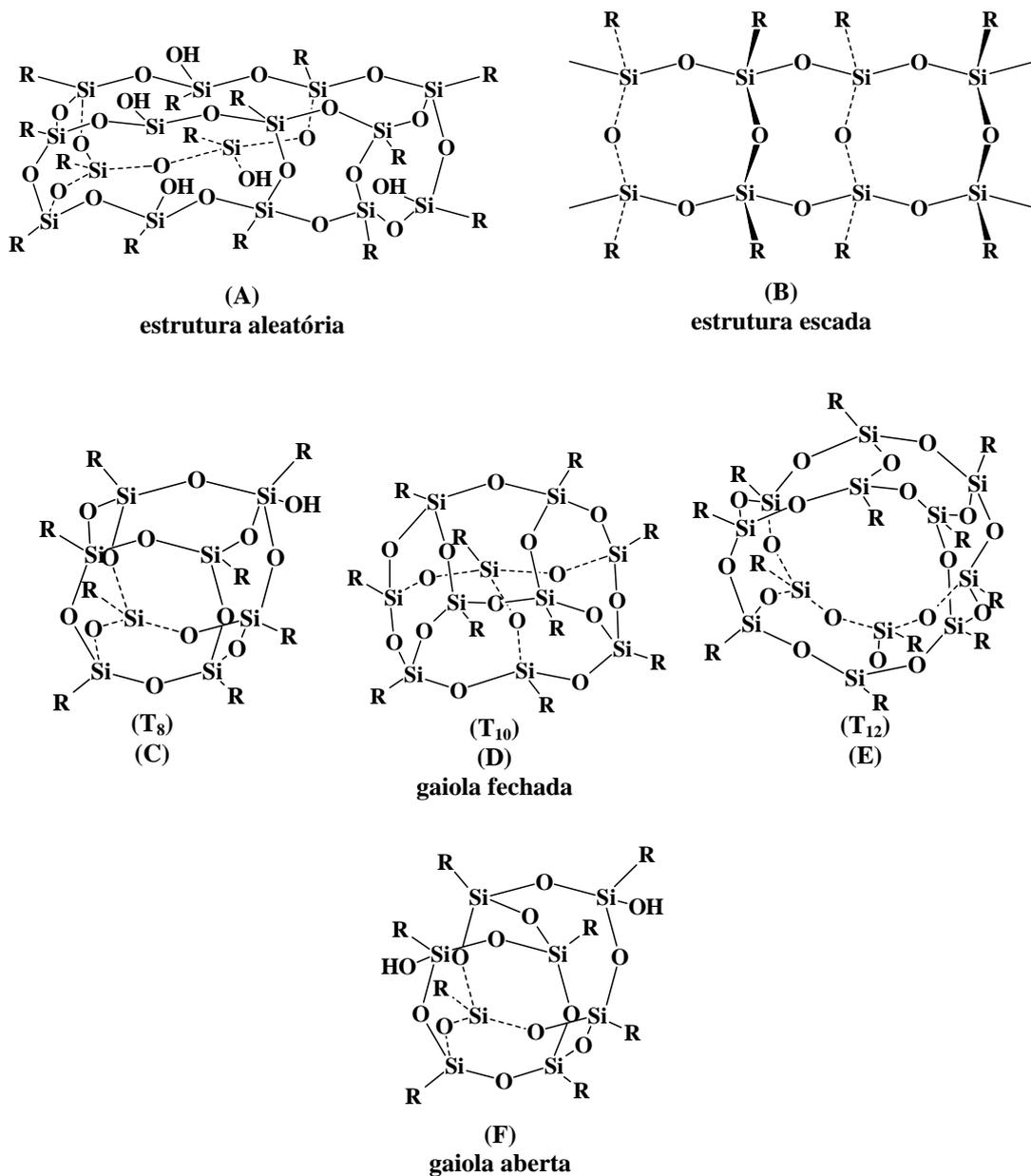


Figura 8. Estruturas de silsesquioxanos.

Compostos POSS possuem arquiteturas híbridas (orgânica/inorgânica), a qual possui um núcleo com esqueleto feito de átomos de silício e oxigênio ($\text{SiO}_{1,5}$)_x, sendo este substituído externamente por estruturas polares ou grupos funcionais. Reagentes POSS nanoestruturados, com dimensões de 1 a 3nm de diâmetro, podem ser considerados as menores partículas de sílica. Entretanto, cada molécula POSS contém substituintes orgânicos funcionalizados nos vértices para fazer com que a nanoestrutura POSS se torne compatível

com polímeros ou sistemas biológicos. Desta maneira, estes grupos podem ser especificamente reativos ou não reativos.^[19]

Uma variedade de reagentes químicos nanoestruturados tem sido preparados os quais contêm um ou mais grupos reativos que podem ser ligados covalentemente por polimerização, por enxerto, ligante de superfície ou outras transformações. A incorporação de derivados POSS em materiais poliméricos podem conduzir a excelentes aumentos nas propriedades térmicas, resistência à oxidação, dureza, propriedades mecânicas, redução da inflamabilidade, condução de calor, e viscosidade durante o processamento. Estes possíveis acréscimos nas propriedades têm sido fonte de interesse nos POSS para aplicação em uma ampla faixa de sistemas termoplásticos e termorrígidos.^[19]

2.6 Modificação de sistemas epóxi

A resistência das resinas epóxi é um fenômeno complexo e muitos fatores afetam o aumento desta resistência, tais como as propriedades dos modificadores, a compatibilidade entre os modificadores e a matriz epóxi e as condições de cura.

Diferentes tipos de modificadores têm sido estudados para aumentar a resistência ou a ductilidade das resinas epóxi curadas. Os modificadores podem ser divididos em: elastômeros, polímeros termoplásticos, dendrímeros, partículas inorgânicas e nanopartículas híbridas orgânica/inorgânica.

2.6.1 Elastômeros

A incorporação de uma fase elastomérica em uma matriz termorrígida é um meio comum de aumentar a resistência à fratura (K_{IC}). Entre os elastômeros mais utilizados para reforçar sistemas epóxi/amina estão o CTBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com

grupo terminal carboxila),^[20,21,22] ATBN^[23] (polibutadieno com grupo terminal hidroxila), PDMS^[24] (polidimetilsiloxano) e SBR^[25] (copolímero estireno-butadieno).

Sistemas epóxi modificados com elastômeros exibem um aumento na resistência à fratura (K_{IC}), mas também apresentaram redução de outras importantes propriedades, comparadas com o sistema epóxi não modificado. Por exemplo, Vallo^[21] e colaboradores estudaram o sistema epóxi DGEBA/EDA (diglicidil éter de bisfenol-A/etilenodiamina) modificado com CTBN e verificaram que a resistência à fratura (K_{IC}) e a energia de fratura (G_{IC}) aumentaram para as composições com até 10% de CTBN, enquanto que os valores do módulo de Young (E) e tensão de ruptura (σ) foram reduzidos para todas as composições. Os resultados foram avaliados em termos de separação de fase, sendo observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual mostrou que para as composições com até 10% de CTBN, as fases correspondentes ao elastômero formadas durante a cura possuíam forma de esfera, e para as composições superiores a 10%, os domínios de fase eram maiores e possuíam formas irregulares.

Morales A. R.^[20] realizou estudos sobre a influência do elastômero CTBN nas propriedades mecânicas do sistema epóxi DGEBA/TETA (trietilenotetramina) e concluiu que a resistência ao impacto aumentou com o acréscimo do elastômero enquanto que o módulo de Young e a T_g foram reduzidas com o conteúdo de CTBN adicionado. Por meio de estudos de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi analisada a miscibilidade do CTBN na matriz epóxi em função da temperatura e da quantidade de CTBN adicionado e verificou-se que a redução do módulo de Young e da T_g foi induzida pela solubilidade de parte do elastômero na matriz epóxi, reduzindo a parte rígida da matriz responsável pelas propriedades de módulo e T_g .

Pardini L. C.^[22] analisou a influência do elastômero CTBN nas propriedades do sistema epóxi TGMDA/DDS (tetraglicidil metileno dianilina/difenil diamino sulfona), e concluiu que a adição do CTBN provocou redução das propriedades (E , σ , T_g) da matriz epóxi, devido ao CTBN ser miscível e parcialmente reativo com a matriz produzindo um efeito plastificante.

Chikhi^[23] e colaboradores verificaram que a adição do elastômero ATBN no sistema epóxi DGEBA/poli amino imidazol resultou em melhorias nas propriedades de fratura (K_{IC}) e impacto com redução do módulo de Young (E), T_g e tensão de ruptura (σ). Por medidas de infravermelho foi verificada reação química entre o elastômero e a matriz epóxi, indicando solubilidade do ATBN na matriz, medidas de DSC apresentaram redução na T_g do sistema epóxi modificado para todas as composições estudadas.

Rey^[24] e colaboradores estudaram a modificação do sistema epóxi DGEBA/DDA (dicianamida) com a adição de partículas do elastômero inorgânico PDMS (poli dimetilsiloxano). Os resultados mostraram acréscimo na resistência à fratura (K_{IC}) e redução do módulo de Young (E) e T_g . O tamanho das partículas utilizadas ($\sim 4\mu\text{m}$) foram consideradas para avaliar o aumento das propriedades da resina epóxi, sendo verificado por MEV a formação da fase elastomérica, a qual aumentou os valores de resistência à fratura (K_{IC}) com redução das demais propriedades (E , σ e T_g).

Choi J.^[25] e colaboradores reforçaram um sistema epóxi de silsesquioxano OC/DDM (octa(dimetilsiloxietilciclohexil) silsesquioxano/diamino difenil metano) com partículas do elastômero SBR (copolímero estireno-butadieno) que possuem diâmetro de $\sim 100\text{nm}$ e observaram um aumento na resistência à fratura (K_{IC}) com redução da T_g e tensão de ruptura, os testes mecânicos de tensão e compressão não mostraram modificações no módulo de Young (E) com a adição do SBR. As conclusões foram tomadas pelas medidas de DMTA,

testes mecânicos e MEV, sendo que o último mostrou fases separadas não dispersas do elastômero, o que pode ter interferido na redução da Tg e tensão de ruptura.

2.6.2 Polímeros termoplásticos

Outro método alternativo que tem sido usado para melhorar as propriedades de fratura das resinas epóxi, é a modificação do sistema termorrígido com polímeros termoplásticos. Alguns termoplásticos que podem ser usados como modificadores de sistemas epóxi incluem poli (éter sulfona) (PES),^[12,26] poli (ftalato de etileno),^[27] polissulfona^[28] e poli(éter-éter-cetona).^[29]

Andrés^[12] e colaboradores utilizaram poli éter sulfona para modificar o sistema epóxi DGEBA/DDM (diamino difenil metano) e obtiveram acréscimo na resistência à fratura (K_{IC}), energia de fratura (G_{IC}) e Tg com redução do módulo de Young (E). A redução do E foi associada com a miscibilidade do polímero na matriz epóxi.

Yu Y.^[26] e colaboradores estudaram as propriedades do sistema epóxi DGEBA/DDS (diamino difenil sulfona) modificado com poli éter sulfona e poli éter imida (PEI), e verificaram aumentos nas propriedades estudadas E , K_{IC} e G_{IC} . O reforço obtido para K_{IC} não reduzindo o valor do módulo foi descrito pela formação de uma fase secundária de PES e PEI a qual foi bem dispersa na matriz epóxi.

Iijma^[27] e colaboradores analisaram o comportamento mecânico e térmico do sistema epóxi DGEBA/DDS em função da adição do modificador poli (ftalato de etileno) e concluíram que a inclusão de até 20% (em massa) do modificador aumentou os valores de K_{IC} mas reduziu a Tg e não provocou mudanças significativas no módulo. Os resultados foram tratados em termos da formação de fase rica em poliéster e também relacionados com a estrutura rígida da cadeia do poliéster modificador.

O sistema epóxi DGEBA/DDM modificado com poli sulfona foi estudado por Martinez^[28] que verificou aumento nas propriedades de E , K_{1C} e T_g para composições com até 15% (em massa) de modificador. Os resultados foram relacionados com a morfologia do sistema curado, separação de fases durante a cura e com o diâmetro dos domínios de fase formados (2 ~ 3 μ m).

Para a modificação do sistema epóxi DGEBA/DDM, Zhong^[29] e colaboradores utilizaram o termoplástico poli(éter-éter-cetona), os resultados obtidos para as propriedades mecânicas E e K_{1C} foram relativamente inferiores quando comparados com os valores do sistema sem o modificador. Pelos resultados, foi concluído que o sistema epóxi DGEBA/DDM/poli(éter-éter-cetona) é completamente dependente das condições de cura, as quais podem formar matrizes totalmente miscíveis.

2.6.3 Partículas inorgânicas

Algumas partículas inorgânicas têm sido consideradas como agentes de reforço para materiais epóxi, nesta classe estão as esferas de vidro,^[21] micro esferas “fly ash”,^[30] e sílica,^[31]. Algumas das vantagens do uso de partículas inorgânicas como agentes de reforço, são que elas podem facilmente formar fases dispersas de diferentes tamanhos, aumentando a resistência sem perdas nas propriedades termo mecânicas.^[32] Por exemplo, Vallo^[21] e colaboradores utilizaram esferas de vidro com diâmetro médio de 42 μ m para modificar o sistema epóxi DGEBA/EDA. Para a adição de 25% em volume de esferas de vidro, os valores de K_{1C} , G_{1C} , E e tensão de ruptura foram superiores aos valores apresentados pelo sistema na ausência das esferas. Os resultados foram relacionados com a formação e dispersão da fase inorgânica na matriz epóxi.

2.6.4 Dendrímeros ou moléculas hiper ramificadas

Durante os últimos anos novos tipos de modificadores baseados em moléculas dendríticas e polímeros hiper ramificados, especialmente poliésteres, têm sido introduzidos em matrizes epóxi para atuarem como modificadores. Poliésteres hiper ramificados com grupos hidroxilas, carboxilas e epóxi dão misturas de baixa viscosidade. Pequenas quantidades de tais poliésteres são suficientes para aumentar significativamente a resistência sem sacrificar o módulo e a T_g da matriz.^[33-36]

A característica chave dos dendrímeros é o alto grau de ramificações resultantes das unidades repetidas e a alta funcionalidade dos grupos terminais localizados na superfície da arquitetura núcleo/ramificações destes polímeros. Polímeros dendríticos usualmente exibem baixa viscosidade em solução bem como alta solubilidade e elevadas massas molares. Os múltiplos grupos terminais, os quais essencialmente governam as propriedades, podem ser convenientemente modificados em ordem para controlar os polímeros com respeito a aplicação desejada.^[37,38] Na aplicação como aumento de resistência de matrizes epóxi, a polaridade do dendrímero pode ser ajustada para promover uma miscibilidade inicial com a matriz epóxi para ocorrer separação de fases apenas durante a cura. Além disso, os grupos terminais reativos podem ser incorporados no material hiper ramificado para se ligar covalentemente com a matriz. Espera-se que a baixa viscosidade das resinas modificadas com dendrímeros preserve a boa processabilidade nas aplicações. Manson e mais tarde Ratna e colaboradores reportaram independentemente sobre o sucesso do reforço de resinas epóxi utilizando moléculas dendríticas. De acordo com estes trabalhos, os valores de K_{1C} das resinas preparadas foram aumentadas em até 150%, dependendo da quantidade do modificador adicionado e do ciclo de cura utilizado.^[35,39-41] Em contraste, Frohlieh^[42] e Heiden.^[43]

reportaram apenas suave aumento na resistência à fratura quando utilizado dendrímero com grupos terminais hidroxilas.

2.6.5 Nanopartículas de silsesquioxano

Os reagentes POSS surgiram como uma nova tecnologia química para preparar híbridos orgânico/inorgânico nanoreforçados, e a incorporação de monômeros POSS em polímeros esta se tornando o objetivo de muitos estudos, devido à simplicidade no processo e as excelentes propriedades desta classe de materiais híbridos.^[10,11,25,44-57]

O recente desenvolvimento de várias famílias de reagentes híbridos funcionais baseados em POSS oferece um grande potencial para modificação de polímeros híbridos orgânico/inorgânico.^[49] Os monômeros típicos POSS possuem uma estrutura poliédrica com oito grupos orgânicos nos vértices, um ou mais são reativos ou polimerizáveis (Figura 9).

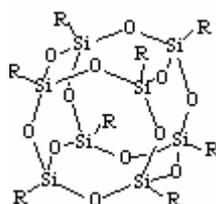


Figura 9: Estrutura do oligômero poliedro de silsesquioxano.

A diversidade dos grupos orgânicos nos cubos de silsesquioxano pode produzir cubos de silsesquioxano com grandes espaços para realizar movimentos a fim de controlar a microestrutura do híbrido que contém o POSS. Geralmente, os cubos POSS podem ser introduzidos nos sistemas poliméricos via copolimerização e mistura física. Copolimerização é um eficiente meio para obter nanocompósitos contendo POSS devido à formação de ligações químicas entre os cubos POSS e a matriz polimérica. Relativamente, os trabalhos com nanocompósitos, preparados via mistura física, foram menos publicados devido possivelmente à miscibilidade desfavorável (ou solubilidade) do silsesquioxano com a matriz polimérica.^[49]

Neste assunto, têm sido várias as publicações sobre o estudo de híbridos orgânico/inorgânico, envolvendo resinas epóxi e oligômero poliedro de silsesquioxano (POSS), durante os últimos anos.^[10,11,25,50-56] Lee e Lichtenhan^[50] investigaram as propriedades térmicas e viscoelásticas do ciclo hexil (POSS) reforçando a resina epóxi de bisfenol-A e os experimentos realizados sob condições idênticas revelaram que o reforço a nível molecular produzido pelos POSS podem retardar significativamente o processo de envelhecimento físico no estado vítreo. Li^[51] e colaboradores adicionaram um POSS multifuncional em uma matriz epóxi, sendo a porcentagem em massa do POSS adicionado de 25%. O nanocompósito epóxi/POSS com razão 75/25 exibiu uma temperatura de transição vítrea (T_g) menor que a apresentada pela resina epóxi pura, o que foi descrito ser devido a possíveis reações de cura incompleta devido à inclusão do POSS. Na preparação do compósito epóxi contendo glicidil isobutil-POSS, Williams^[52] e colaboradores observaram uma separação de fases líquido - líquido ocorrida na adição do epóxi ao precursor POSS-diamina devido à incompatibilidade entre a resina epóxi e o composto POSS. Laine^[10,11,25,53-55] e colaboradores investigaram as modificações de resina epóxi com uma série de octa e polifuncionais silsesquioxanos com vários grupos substituintes R sendo grupos amino fenil e dimetil siloxipropilglicidil éter, respectivamente. As propriedades dinâmico-mecânica, resistência à fratura (K_{1C}), módulo de Young (E) e estabilidade térmica dos epóxi híbridos foram conduzidas avaliando-se os tipos de grupos R, estrutura das cadeias entre a matriz epóxi e os POSS e os possíveis defeitos nos cubos POSS.

A combinação favorável de propriedades entre os POSS e os polímeros requer a ótima dispersão dos cubos POSS na matriz polimérica, o que pode ser ajustado controlando-se o tipo e a reatividade dos grupos R nos cubos de silsesquioxano.^[49]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e reagentes químicos utilizados na síntese do MDPS

Os reagentes utilizados na síntese foram, dimetilclorosilano, hidróxido de tetrametilamônio, tetraetilortosilicato, dimetilformamida (DMF), 3,3-dimetil-4-pentenoato de metila, e catalisador ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. hexano, tolueno, metanol, sulfato de sódio foram adquiridos da Synth e água destilada.

3.2 Preparação do MDPS

3.2.1 Síntese do octaânion de silsesquioxano

A solução de octaânion $Si_8O_{20}^{8-}$ foi preparada seguindo os procedimentos da literatura^[57]. A Figura 10 ilustra o esquema da reação.

Em um balão de fundo redondo de 2,0L com três bocas foram adicionados 100,10mL de hidróxido de tetrametilamônio, 48,86mL de metanol e 36,60mL de água destilada sob agitação mecânica e banho de gelo. Com o auxílio de um funil de adição foi adicionado 53,60mL de tetraetilortosilicato por gotejamento por aproximadamente 2 horas. Após o término da adição a solução tornou-se turva e foi mantida sob agitação mecânica e banho de gelo durante 12 horas. Em seguida o material foi filtrado por meio de filtração simples, sendo obtida uma solução incolor de octaânion de tetrametilamônio com rendimento quantitativo de 80%.

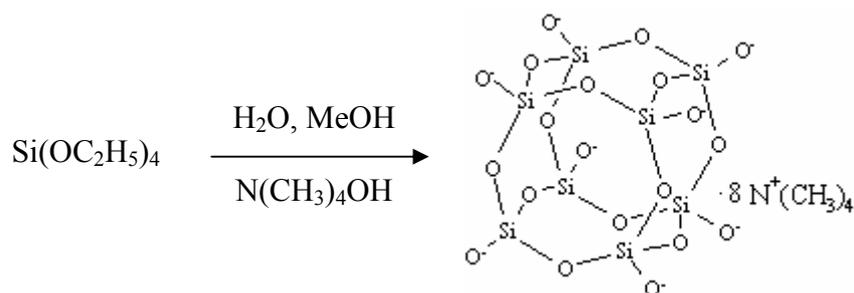


Figura 10. Esquema de preparação da solução de octaânion.

3.2.2 Síntese do Octa[hidridodimetilsiloxi]silesquioxano (octacubo).

Em um balão de 2,0L foram adicionados 125,00mL de hexano, 21,80mL de dimetilclorosilano sob agitação magnética e banho de gelo. Com auxílio de um funil de adição foi adicionado por gotejamento 50,00mL da solução de octaânion de tetrametilamônio por aproximadamente 2 horas. Em seguida o sistema foi mantido por mais 2 horas sob agitação magnética e banho de gelo. Após este período o sistema foi mantido em repouso por mais 2 horas para separação das fases, sendo em seguida separadas por funil de separação. A solução orgânica incolor (fase superior) foi secada com sulfato de sódio anidro e filtrada após 24 horas. Para a remoção do solvente foi utilizado evaporador rotativo, o sólido branco resultante foi lavado com metanol e separado por filtração a vácuo. O produto foi seco a 80°C em estufa a vácuo durante 2 horas. O rendimento do material seco foi de 72%. A Figura 11 ilustra o esquema de formação do octacubo.

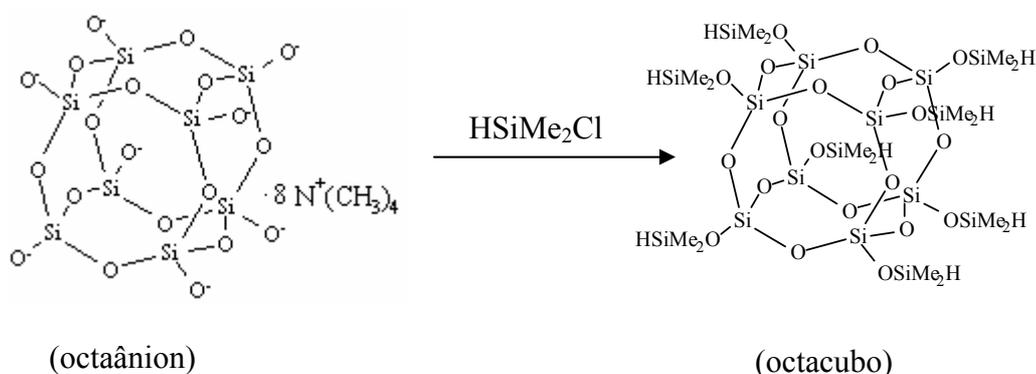


Figura 11. Reação de preparação do octacubo.

3.2.3 Síntese do octa[5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS)

Em um balão de 250,0mL de fundo redondo com duas bocas acoplado com sistema de refluxo e atmosfera de nitrogênio foi adicionado 30,00g de octacubo previamente seco. Sob agitação magnética foram adicionados 81,00mL de hexano anidro, 50,10mL de 3,3-dimetil-4-pentenoato de metila e 3,00mL do catalisador ácido hexacloroplatínico (1,3% H_2PtCl_6 em DMF). O sistema foi mantido sob agitação constante e atmosfera de nitrogênio por 4 horas a $40^\circ C$, em seguida a temperatura foi elevada aos poucos até $120^\circ C$ para que o sistema entrasse em refluxo. Após 96 horas o sistema foi desligado e o solvente presente no produto final foi removido em evaporador rotativo. O rendimento do produto final foi de 80%. A Figura 12 ilustra a reação entre o octacubo e o éster 3,3-dimetil-4-pentenoato de metila produzindo o octa[5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS).

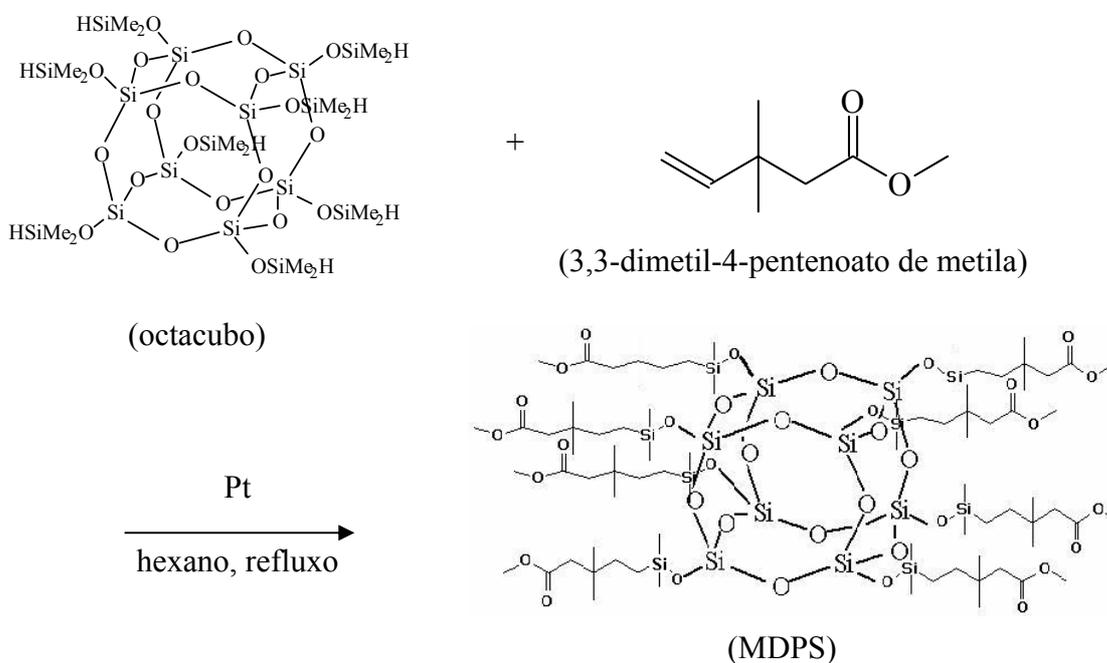


Figura 12. Esquema para a reação de formação do MDPS.

As estruturas do octacubo e MDPS foram confirmadas pelas técnicas de RMN 1H , RMN ^{13}C , RMN ^{29}Si e infravermelho.

3.3 Técnicas utilizadas para a caracterização estrutural

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para caracterizar a estrutura química dos materiais, bem como para fornecer informações sobre a reação entre os grupos amina do agente de cura e os grupos epóxi da resina. Para isto foi utilizado um espectrofotômetro Nicolet 670.

As amostras para medidas no infravermelho foram maceradas em almofariz e misturadas com brometo de potássio (KBr) na proporção 150:1mg, as medidas foram realizadas no intervalo de $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ utilizando 64 varreduras com resolução de 4cm^{-1} .

3.3.2 Ressonância magnética nuclear ^{29}Si , ^{13}C e ^1H (RMN)

A análise de ressonância magnética nuclear foi utilizada na identificação e caracterização dos materiais sintetizados (octacubo e MDPS).

Todas as amostras foram preparadas com o solvente CDCl_3 , as medidas foram realizadas utilizando um aparelho da marca BRUKER, modelo DRX 400.

3.4 Resina epóxi e agente de cura utilizados

A resina epóxi comercial utilizada foi a diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA) adquirida da MAXEPOX São Paulo SP. A estrutura química da resina DGEBA está exibida na Figura 2. A resina possui peso equivalente epóxi na faixa de $183,8 - 190,8\text{g/eq.epóxi}$, densidade $1,1 - 1,12\text{g/cm}^3$ e viscosidade $10000 - 14000\text{ cP}$ a temperatura de 25°C conforme informações do fabricante. A Figura 13 exhibe o espectro no infravermelho para a estrutura do DGEBA com atribuição para as principais bandas.

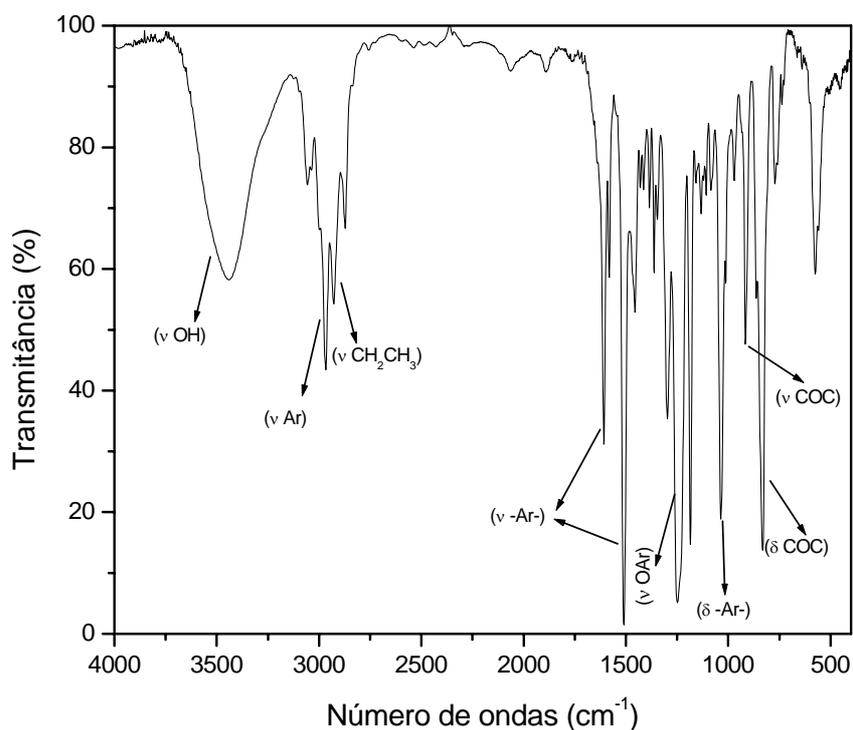


Figura 13. Espectro no infravermelho para a estrutura da resina epóxi DGEBA.

O agente de cura utilizado foi a etilenodiamina (EDA) 99% adquirido da Sigma Aldrich. A representação estrutural do EDA está ilustrada na Figura 14.



Figura 14. Estrutura química da etilenodiamina (EDA).

3.5 Formulações

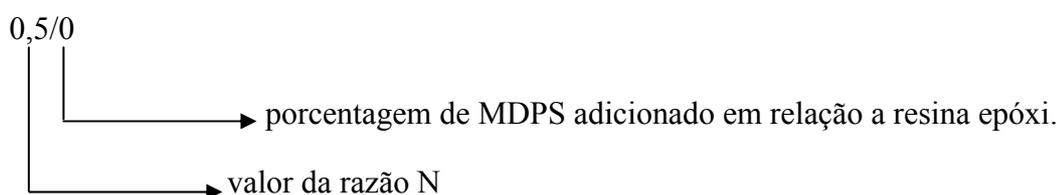
Como mostrado na seção 2.4, a razão epóxi/amina tem importante influência sobre as propriedades finais do sistema, com a finalidade observar estas mudanças foram preparadas formulações com diferentes quantidades de EDA. Para facilitar o entendimento, foi utilizada uma razão amina/epóxi ($N = n^\circ$ de grupos amina/ n° de grupos epóxi). O agente de cura utilizado EDA cuja estrutura esta ilustrada na Figura 14 é uma amina bifuncional, ou seja, possui dois grupos amina por molécula, sendo que em cada grupo amina existem dois

hidrogênios reativos. A resina epóxi utilizada DGEBA cuja estrutura está representada na Figura 2 possui dois grupos epóxi por molécula. Desta forma é necessário quatro grupos epóxi para reagir com dois grupos amina, pois cada hidrogênio reativo reagirá com um grupo epóxi. Logo $N = 0,5$ (2 grupos amina/4 grupos epóxi) é a razão estequiométrica ou o ponto estequiométrico para a mistura DGEBA/EDA. Foram utilizadas formulações com excesso de EDA: $N = 0,75$ representa 50% de EDA em excesso, $N = 1$ representa 100% de excesso de EDA e $N = 1,25$ representa 150% de excesso de EDA.

Para fins comparativos foram preparadas formulações de DGEBA/EDA puro e DGEBA/EDA com 20% de MDPS e a razão N foi variada de 0,5 – 1,25.

Formulações no ponto estequiométrico ($N = 0,5$) foram preparadas para o sistema DGEBA/EDA puro e para os sistemas DGEBA/EDA com 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de MDPS. Formulações com N inferior a 0,5 não foram preparadas devido a não observação de cura a temperatura ambiente.

Para descrever as formulações utilizou-se a nomenclatura descrita no exemplo seguinte:



3.6 Processo de mistura

As misturas dos componentes DGEBA/MDPS/EDA foram realizadas em panelinhas de alumínio. Inicialmente, foram misturadas manualmente quantidades previamente pesadas de DGEBA e MDPS até completa homogeneização. Em seguida foi adicionado o agente de

cura EDA com auxílio de uma seringa de 1mL e misturado manualmente os componentes até a homogeneização.

3.7 Moldagem dos corpos de prova

Para a preparação dos corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos, a mistura dos componentes DGEBA/MDPS/EDA no ponto de gel, foi transferida da panelinha de alumínio para um molde de aço inoxidável. O molde foi previamente umedecido com desmoldante para facilitar a remoção dos corpos de prova. O formato dos corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos esta ilustrado na Figura 15.

Todas as composições foram curadas à temperatura ambiente. Após a cura, os corpos de prova foram retirados do molde e lixados para adquirirem as medidas padrão. As dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos foram 165,0 x 13,0 x 3,0 mm, com margens de erro de $\pm 0,5\text{mm}$ para o comprimento e $\pm 0,2\text{mm}$ para largura e espessura. Um mínimo de cinco corpos de prova de cada composição foram utilizados para cada tipo de ensaio mecânico.

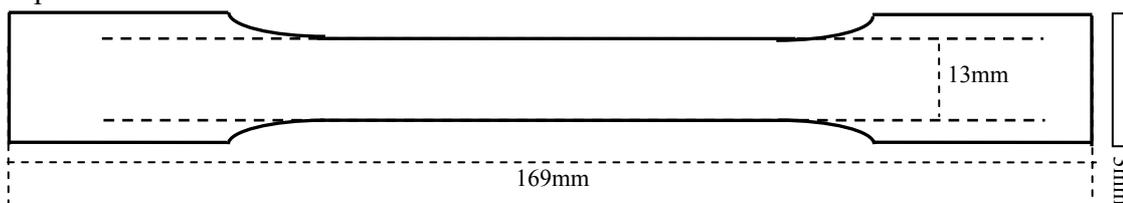


Figura 15. Formato dos corpos de prova usados para os ensaios mecânicos de tensão.

Para a análise térmica dinâmico-mecânica foram utilizados corpos de prova com as dimensões de 50,0 x 10,0 x 3,0 mm com margens de erro de $\pm 0,5\text{mm}$ para o comprimento e $\pm 0,2\text{mm}$ para largura e espessura. Os corpos de prova foram preparados utilizando o mesmo procedimento descrito acima.

3.7.1 Estrutura termorrígida formada na polimerização

Como visto na seção 2.3.1 as reações que ocorrem no sistema epóxi em estudo são apenas as reações entre os grupos epóxi e aminas como ilustrado na Figura 6, no presente trabalho é relatada a adição de um modificador não convencional, MDPS, na reação de cura da resina epóxi comercial DGEBA com o agente de cura etilenodiamina (EDA). Portanto, o sistema epóxi curado apresenta estrutura termorrígida, como a ilustrada na Figura 16. Para a cura com EDA, $R = -CH_2-CH_2-$.

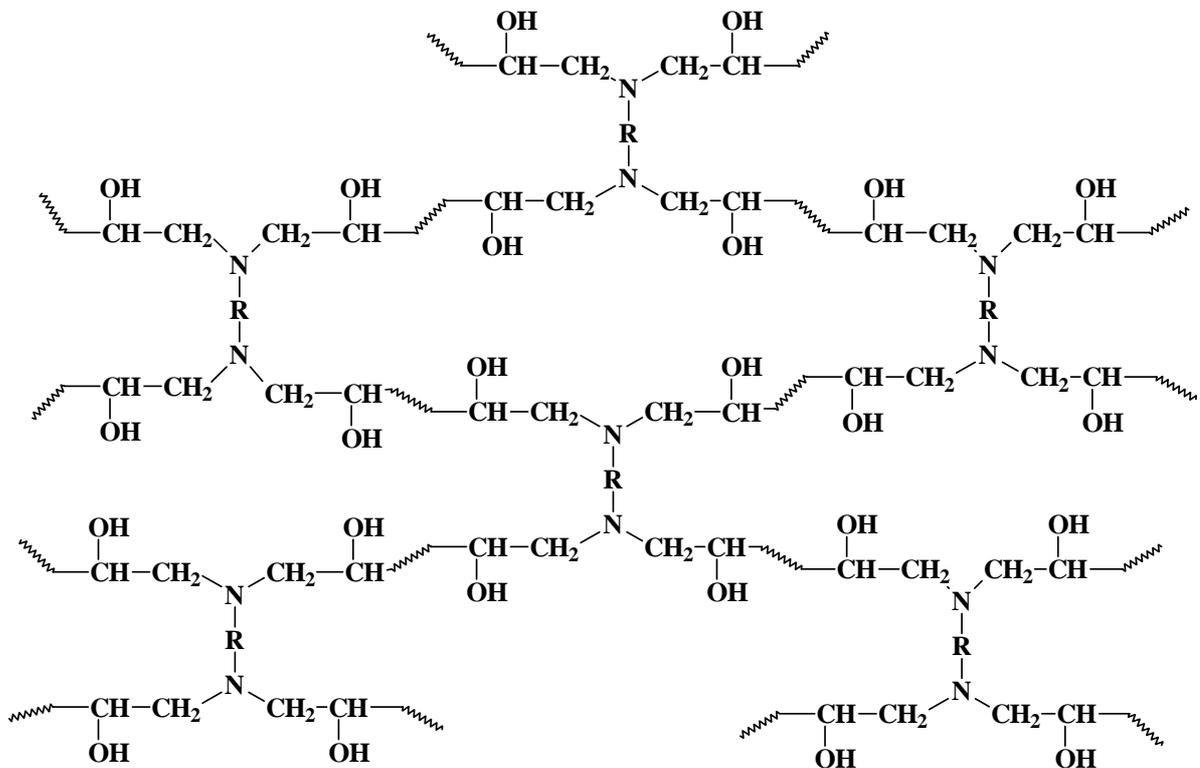


Figura 16: Esquema da estrutura para sistemas epóxi após cura com amina.

3.8 Ensaios mecânicos

3.8.1 Módulo de Young (E), tensão de ruptura (σ) e resistência à fratura (K_{1C})

Todos os ensaios mecânicos foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) com uma velocidade de deformação de 1mm/min em uma máquina de ensaios universal Emic DL

2000, com célula de carga de 50Kgf. Os testes foram executados em forma de tensão e um gráfico força versus deformação foi registrado como o exemplo exibido na Figura 17.

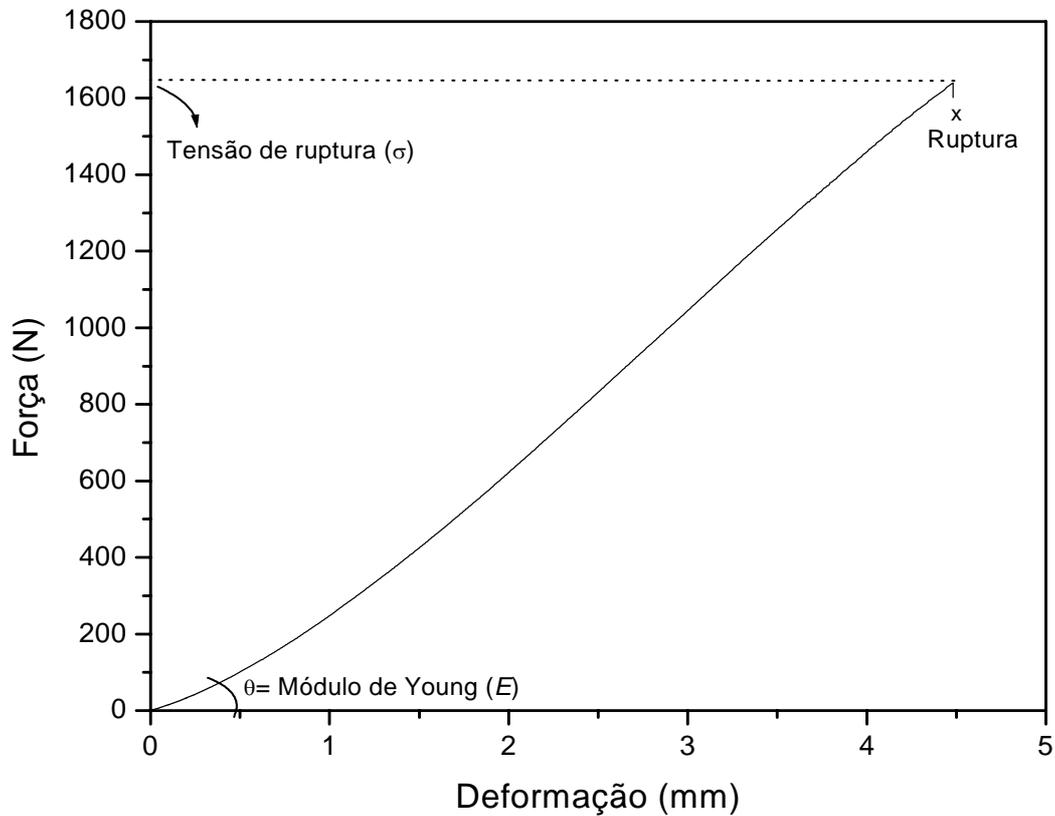


Figura 17: Exemplo de curva força versus deformação obtida durante ensaio mecânico no modo tensão.

O módulo de Young (E) foi obtido a partir da inclinação inicial da reta na região da deformação elástica como exemplificado na Figura 17 de acordo com as normas ASTM E111 (1997). Os corpos de prova foram tensionados até o rompimento.

Os testes para determinação da resistência à fratura (K_{IC}) foram realizados de acordo com as normas ASTM E399 (1990) no modo tensão. Uma trinca foi introduzida no corpo de prova utilizando uma lâmina como ilustrado na Figura 18. A razão entre o comprimento da trinca e a largura do corpo de prova foi de 0,50 – 0,55. Durante os ensaios os corpos de prova foram tensionados até o rompimento. A tensão no momento do rompimento do corpo de prova foi registrada e utilizada na determinação do valor de K_{IC} calculado pela equação 1.^[10]

$$K_{1C} = Y\sigma_0 a^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{onde } Y = \left[1,99 - 0,41\left(\frac{a}{w}\right) + 18,70\left(\frac{a}{w}\right)^2 - 38,48\left(\frac{a}{w}\right)^3 + 53,85\left(\frac{a}{w}\right)^4 \right]$$

$$\text{e } \sigma_0 = \frac{P_b}{Bw}$$

onde P_b é a tensão no momento da fratura, B e w são a espessura e a largura da amostra, respectivamente, e a é o comprimento da trinca induzida no corpo de prova.

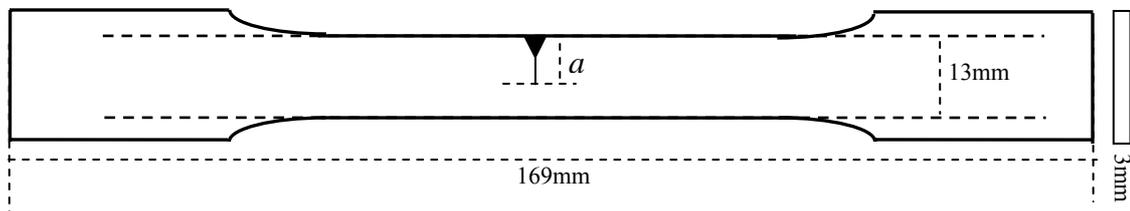


Figura 18. Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de K_{1C} .

Durante a aplicação de tensão em um material rígido e frágil, existe uma tendência de propagação de trincas existentes e aparecimento de novas fraturas seguido de ruptura do material. A energia necessária para realizar a propagação das trincas até a sua ruptura é denominada de energia de fratura (G_{1C}) e está relacionada com a resistência à fratura (K_{1C}) e o módulo de Young (E).

A energia de fratura (G_{1C}) foi calculada a partir da equação 2, onde E é o módulo de Young, K_{1C} é a resistência à fratura e ν é a razão de Poisson, 0,35 para sistemas epóxi/amina e 0,4 para sistemas epóxi/amina modificados com silicatos.^[58]

$$G_{1C} = \left(K_{1C}^2 / E \right) (1 - \nu^2) \quad (2)$$

3.9 Propriedades térmicas

3.9.1 Análise térmica dinâmico – mecânica (DMTA)

A caracterização térmica dos materiais poliméricos é importante tanto do ponto de vista de processabilidade como do comportamento termo-mecânico. A análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, foi utilizada para a determinação de transições, normalmente não significantes o suficiente para serem detectadas por técnicas convencionais como o DSC (calorimetria diferencial de varredura). Como os materiais poliméricos são viscoelásticos, quando solicitados por uma tensão senoidal, respondem também senoidalmente, porém esta deformação é atrasada em relação a solicitação. Esse comportamento pode ser acompanhado por DMTA, por meio da análise de movimentação molecular. O módulo de armazenamento E' é o módulo relativo à componente elástica, o módulo relativo à componente plástica, também chamado de módulo de perda é o E'' . O amortecimento ou tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) pode ser obtido pela relação entre os módulos de perda e armazenamento, ou seja, a razão adimensional entre as componentes viscosa e elástica.^[59]

A faixa de temperatura usada nas medidas é devido ao interesse do estudo ser apenas voltado para os movimentos das cadeias principais, a qual é definida como a temperatura de transição vítrea (T_g) do material. A T_g foi obtida a partir da curva da $\text{Tan } \delta$ versus temperatura, correspondendo a temperatura máxima do pico.^[11]

As análises térmicas dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento de DMTA marca NETZSCH DMA 242. O equipamento foi operado no modo flexão em três pontos, a uma frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de 5°C/min, intervalo de temperatura de - 50 a 200°C e deformação de 240µm. Foram registrados gráficos de módulo de armazenamento (E') e de tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) em função da temperatura.

3.9.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises por termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca Netzsch, modelo 209, no intervalo da temperatura ambiente ($26^{\circ}\text{C} \pm 2$) até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e massa da amostra de 5,0mg. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio puro com fluxo de 15mL/min.

3.9.3 Medidas de DSC

As medidas de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da marca NETZSCH DSC modelo 204, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20mL/min. As massas utilizadas para as medidas foram de 5,0-11,0mg e as taxas de aquecimento utilizadas foram 5,0; 10,0; 15,0 e $20,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Foram registradas curvas do fluxo de calor em função da temperatura/tempo.

A Figura 19 mostra um gráfico típico de cura do sistema epóxi DGEBA/EDA. Os parâmetros exotérmicos associados com a cura foram determinados como segue:

T_i é a temperatura na qual é iniciada a reação de cura;

T_o é a temperatura de início da exoterma obtida pela extrapolação da região linear da exoterma até a linha base;

T_p é a temperatura do pico da exoterma;

T_f é a temperatura final da exoterma e

ΔH é o calor da reação de cura, obtido a partir da área sob a curva exotérmica.

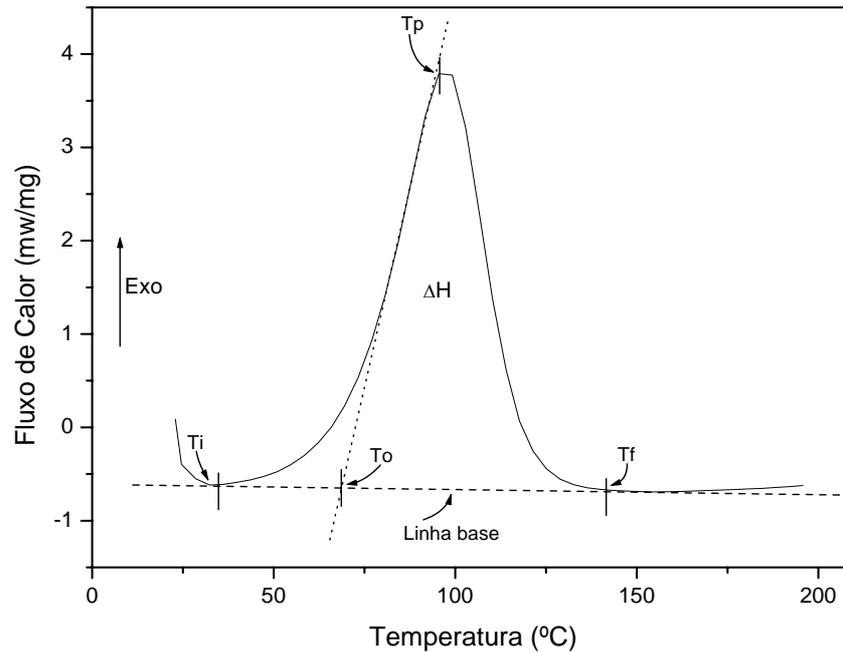


Figura 19: Exemplo de curva de DSC para o sistema DGEBA/EDA com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

A cinética de cura foi estudada para o sistema epóxi DGEBA/EDA com e sem modificador.

Medidas de DSC têm sido extensamente usadas para estudar as reações de cura dos polímeros termorrígidos ^[60-67]. A hipótese básica para a aplicação do DSC é que o fluxo de calor medido, dH/dt , é proporcional a taxa de reação, $d\alpha/dt$. Sem conhecimento exato do mecanismo de reação, é razoável assumir que a taxa de reação a um dado tempo t é apenas uma função da fração de conversão α , ou

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad (3)$$

onde k é a constante da taxa de reação, e pode ser expressa pela forma de Arrhenius

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right), \quad (4)$$

onde k_0 é uma constante, R é a constante universal dos gases, E_a é a energia de ativação, T é a temperatura absoluta e $f(\alpha)$ é uma forma funcional de α dependente do mecanismo da reação^[60]. Baseado na equação 3, experimentos de DSC podem ser realizados com diferentes taxas de aquecimento, $\phi = dT/dt$. A energia de ativação E_a pode ser obtida através do gráfico gerado pela equação de Ozawa (equação 5)^[67], na qual $\ln\phi$ é graficado versus $1/T_p$, onde T_p é a temperatura do pico exotérmico. Então, a energia de ativação pode ser determinada a partir da inclinação do gráfico de Ozawa ($-E_a/R$).

$$\ln \phi = \ln K - E_a / RT_p \quad (5)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural do octacubo por meio das técnicas de RMN ²⁹Si e ¹³C e espectroscopia no infravermelho (IVTF).

A estrutura do octacubo foi caracterizada por meio das técnicas de RMN ²⁹Si e ¹³C e espectroscopia no infravermelho. RMN ²⁹Si (79,48MHz, CDCl₃) (δ , ppm): -2,897 (HSiCH₃) e -108,697 (SiO). RMN ¹³C (400,13 MHz, CDCl₃) (δ , ppm): 0,059 (HSiCH₃). IVTF (KBr, cm⁻¹): 2146 (ν SiH), 950-800 (δ , SiH), 2150 (ν , SiC), 1110 (ν , SiOSi).

A Figura 20 ilustra o espectro de RMN ²⁹Si para a estrutura do octacubo.

O aparecimento de apenas dois picos no espectro de RMN ²⁹Si confirma a estrutura gaiola fechada do octacubo^[57].

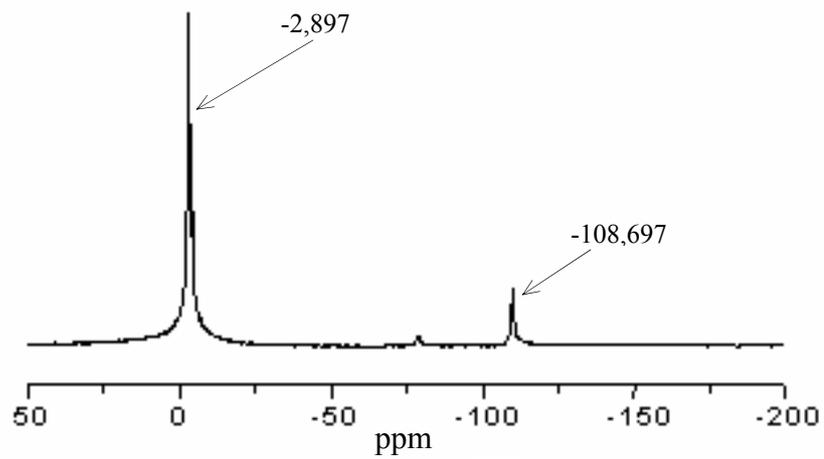


Figura 20. Espectro de RMN de ^{29}Si para a estrutura do octacubo.

O espectro de RMN ^{13}C para a estrutura do octacubo está ilustrado na Figura 21.

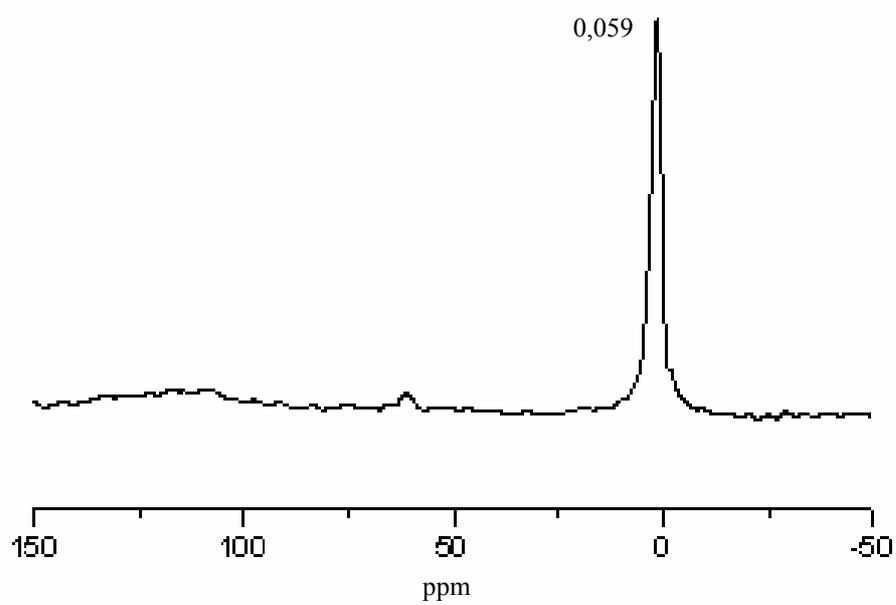


Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C para a estrutura do octacubo.

A Figura 22 exhibe o espectro no infravermelho para a estrutura do octacubo.

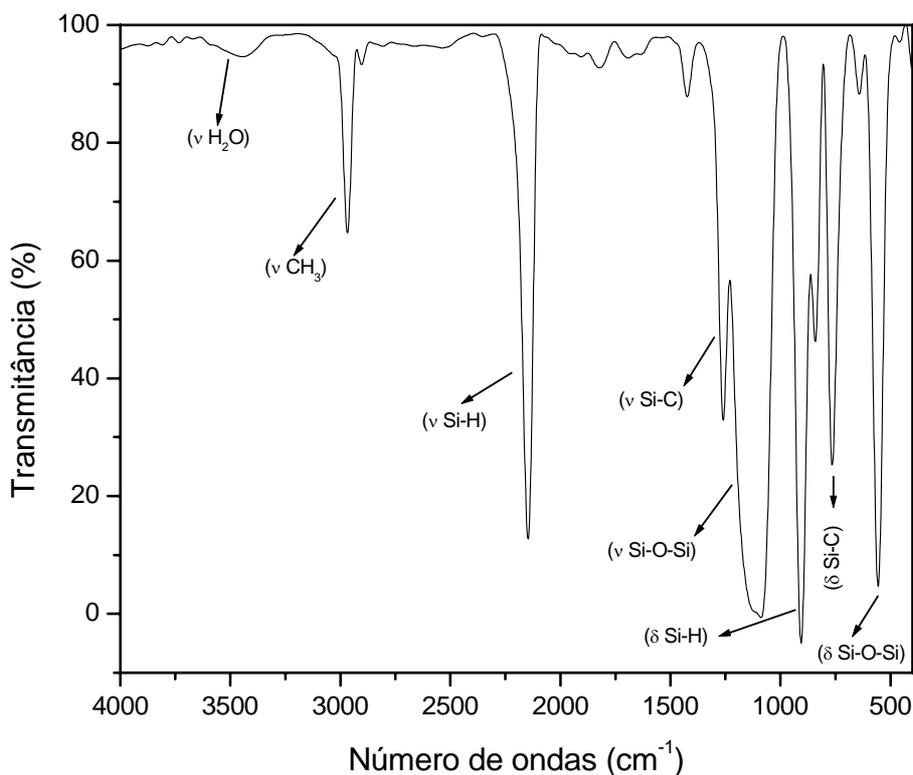


Figura 22. Espectro no infravermelho para a estrutura do octacubo.

No espectro no infravermelho ilustrado na Figura 22 a banda em 1100cm^{-1} é relacionada ao estiramento simétrico Si-O-Si [vs (Si-O)], sendo esta, típica de um silsesquioxano em forma de gaiola. A banda na região de 870cm^{-1} é atribuída à deformação angular do Si-H e a banda em 565cm^{-1} está relacionada à deformação do esqueleto dos silsesquioxanos.^[68]

4.2 Caracterização estrutural do MDPS por meio das técnicas de RMN ^{29}Si , ^{13}C , ^1H e espectroscopia no infravermelho (IVTF).

A estrutura do MDPS exibida na Figura 12 foi caracterizada por meio das técnicas de RMN ^{29}Si , ^{13}C , ^1H e espectroscopia no infravermelho. RMN ^{29}Si (79,48MHz, CDCl_3) (δ , ppm): -6,6 ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$) e -129,15 ($\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). RMN ^{13}C (77,817MHz, CDCl_3): 173,12 (CH_2CO), 51,45 (CH_2CO), 45,74 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 35,76 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 34,39 (SiCH_2CH_2), 27,29 (OOCH_3), 11,93 (SiCH_2CH_2), 0,479 (SiCH_3). RMN ^1H (400,13MHz,

CDCl_3) (δ , ppm): 3,578 (s, OCH_3 , 24H), 2,129 (s, CH_2CO , 16H), 1,296 (m, SiCH_2CH_2), 16H), 0,918 (s, CH_3 , 48H), 0,527 (m, SiCH_2 , 16H), 0,100 (s, SiCH_3 , 48H). IVTF (KBr , cm^{-1}): 2965 (v, C-H), 1741 (v, C=O), 1259 (v, SiCC=OO), 1085 (v, Si-O), 906 (δ , C-O-O).

A Figura 23 ilustra o espectro de RMN ^{29}Si para a estrutura química do MDPS

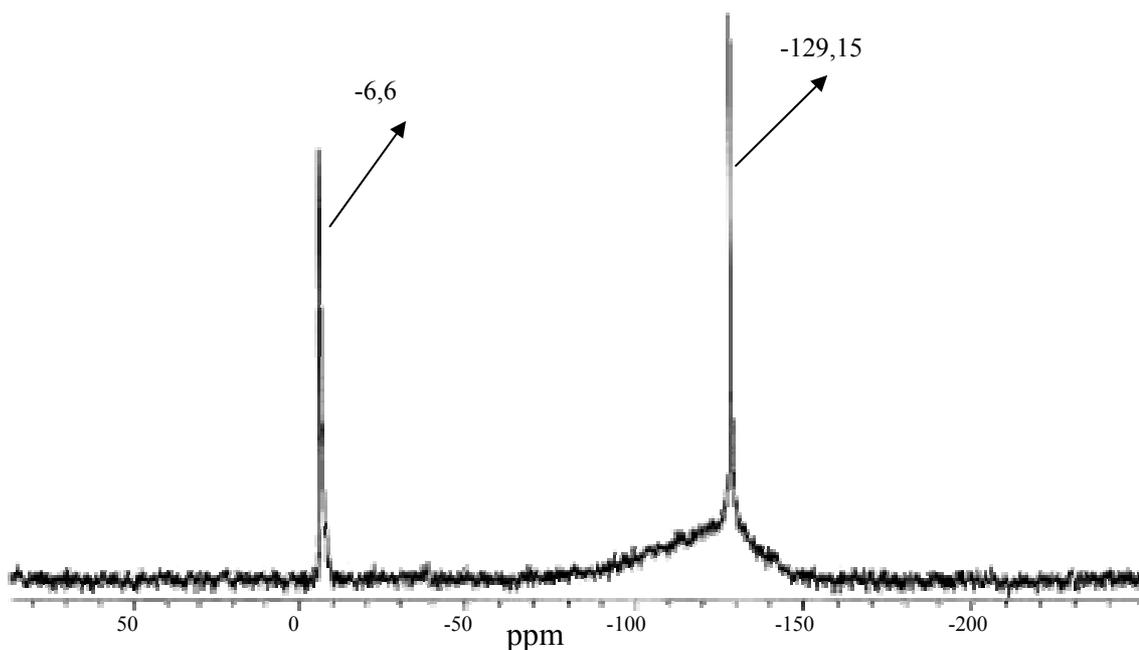


Figura 23. Espectro de RMN ^{29}Si para a estrutura do MDPS.

O surgimento de apenas dois picos no espectro de RMN ^{29}Si exibido na Figura 23 confirma a estrutura octaédrica (gaiola fechada) do MDPS, mostrando a não abertura do cubo central durante a funcionalização com os grupos ésteres, também, a ausência de um pico em -2,897 ppm (HSiCH_3) indica que todos os vértices foram funcionalizados com sucesso.

A Figura 24 ilustra o espectro de RMN ^{13}C para estrutura do MDPS.

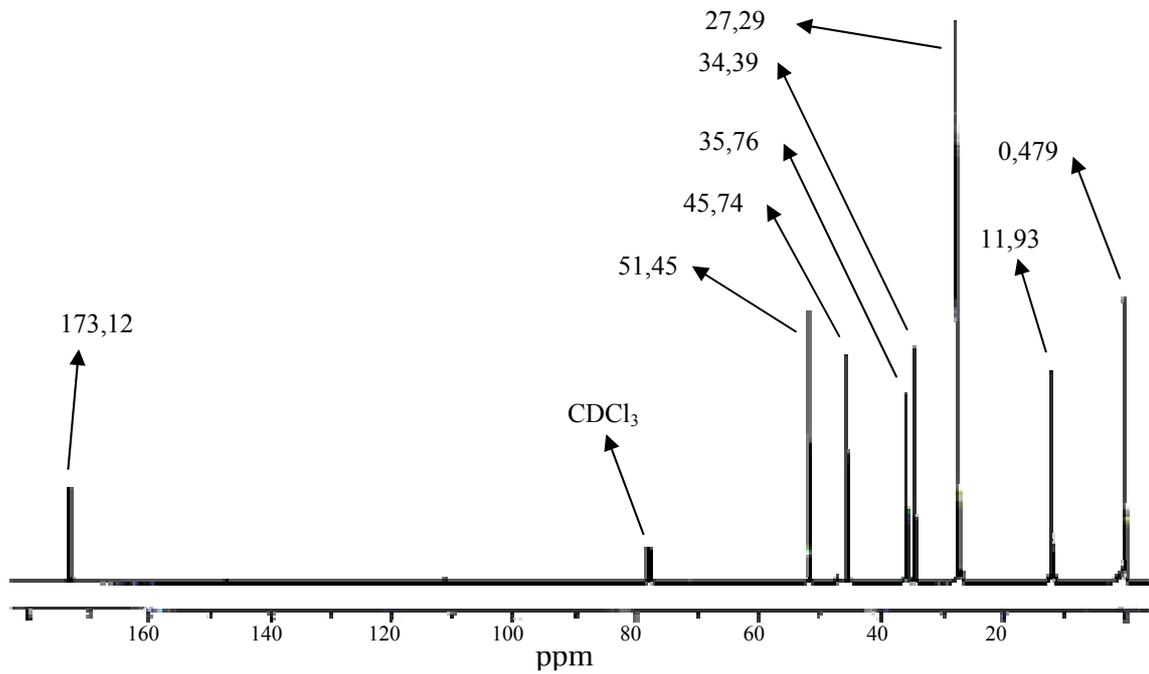


Figura 24. Espectro de RMN ^{13}C para a estrutura do MDPS.

A Figura 25 exibe o espectro de RMN ^1H para a estrutura química do MDPS.

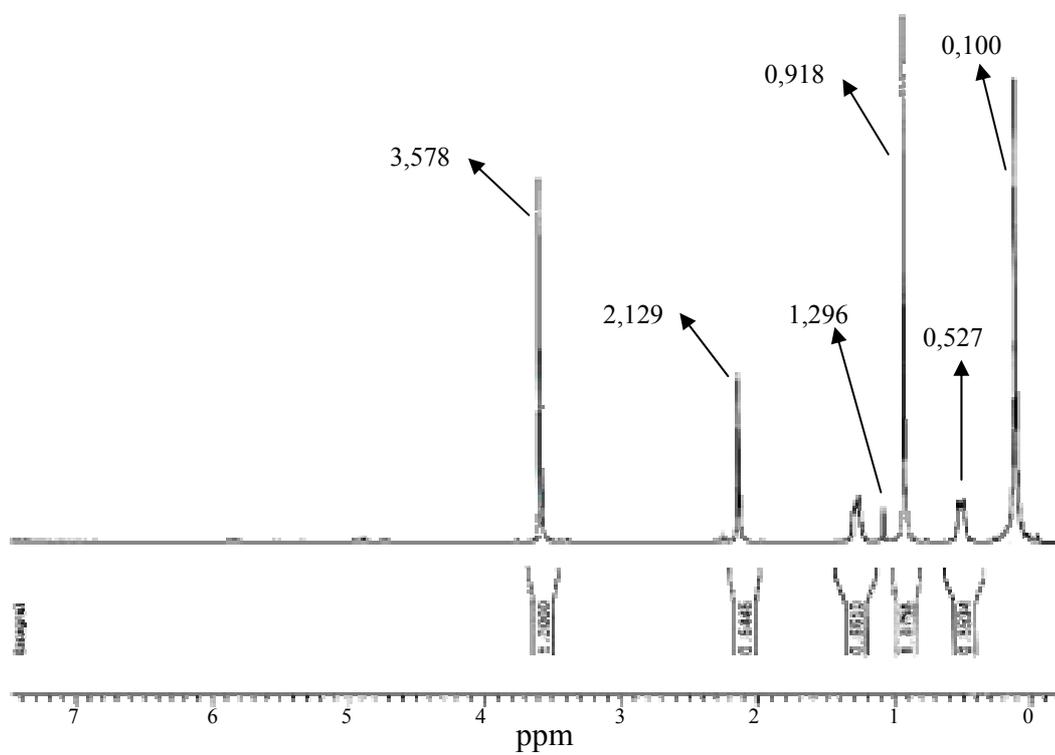


Figura 25. Espectro de RMN ^1H para a estrutura do MDPS.

A Figura 25 ilustra o espectro no infravermelho para a estrutura do MDPS.

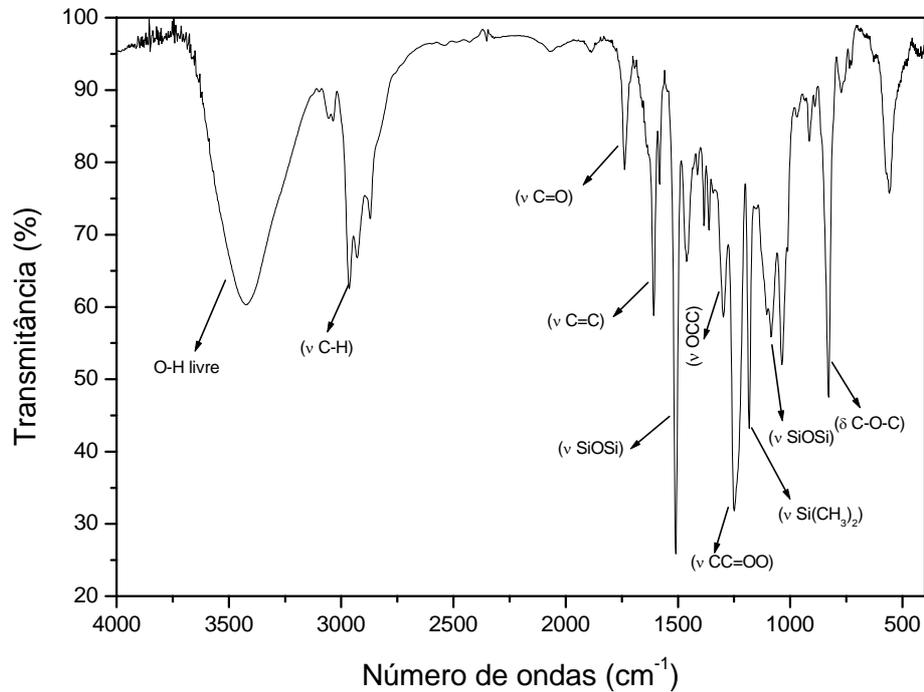


Figura 26. Espectro no infravermelho para a estrutura do MDPS.

Observa-se na Figura 26 que não aparece o pico em 2146 cm^{-1} presente na Figura 22 relacionado com o grupo Si-H, confirmando a completa funcionalização dos vértices pelos grupos ésteres.

4.3 Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos realizados forneceram informações sobre o comportamento dos sistemas epóxi estudados, quando submetidos à tração. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos nesta seção.

4.3.1 Módulo de Young (E)

Os valores médios do módulo de Young para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20 encontram-se relatados na Tabela 5 e os respectivos gráficos estão ilustrados na Figura 27.

Tabela 5. Valores médios do módulo de Young (E) para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.

N	MDPS = 0%		MDPS = 20%	
	(A)	E (MPa)	(B)	
0,5	1701,27 ± 49,80		1622,17 ± 62,20	
0,75	1583,12 ± 54,62		1513,08 ± 68,79	
1,0	1526,92 ± 84,84		1385,47 ± 85,30	
1,25	1284,96 ± 48,15		982,31 ± 48,10	

Para o gráfico A ilustrado na Figura 27 observa-se a redução do módulo de Young com a adição de excessos do agente de cura. Por exemplo, para a formulação 1/0 (100% de EDA em excesso) a redução foi de 10% (de 1701,27MPa ± 49,80 para 1622,17MPa ± 62,20) em relação a composição estequiométrica (0,5/0). O módulo de Young está relacionado com a densidade de ligações cruzadas, comprimento das cadeias e embaraços entre as cadeias poliméricas, deste modo, pode-se afirmar que a adição de EDA em excesso atua como um agente plastificante reduzindo o módulo de Young. Também com excesso de EDA a competição entre os grupos amina para reagirem com os grupos epóxi produzirá cadeias poliméricas menores, pois, o encontro de duas cadeias com grupos amina na extremidade não haverá reação e o comprimento da cadeia não será aumentado o que reduz os embaraços entre as cadeias.

No gráfico B exibido na Figura 27, observa-se uma redução pouco significativa no valor do E com a adição do MDPS. Por exemplo, para a formulação 0,5/20 a adição do MDPS

provocou uma redução no valor do E de apenas 4,65% (de $1701,27\text{MPa} \pm 49,8$ para $1622,17\text{MPa} \pm 62,20$) em relação ao sistema 0,5/0.

Ambas as curvas ilustradas na Figura 27 apresentam o maior valor do E na composição estequiométrica ($N=0,5$), ocorrendo uma redução mais acentuada do E para a curva B, a partir das composições que combinam excesso de EDA e 20% de MDPS.

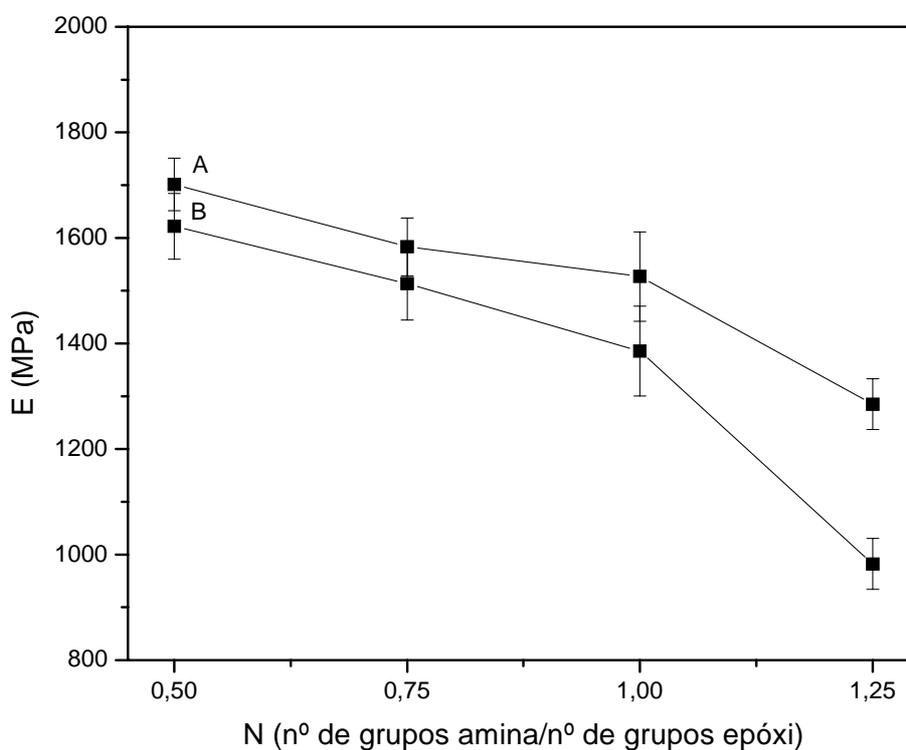


Figura 27: Módulo de Young (E) em função de N : (A) (0,5 – 1,25)/0; (B) (0,5 – 1,25)/20.

Os valores médios do módulo de Young para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25) encontram-se descritos na Tabela 6 e as respectivas curvas estão ilustradas na Figura 28.

Tabela 6. Valores médios do módulo de Young (E) para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).

MDPS (%)	N=0,5		N=1,0	
	(A)	E (MPa)	(B)	E (MPa)
0	$1701,27 \pm 49,8$		$1526,92 \pm 84,84$	
5	$1689,35 \pm 97,8$		$1501,45 \pm 63,80$	
10	$1668,43 \pm 49,6$		$1466,82 \pm 72,60$	
15	$1641,12 \pm 84,1$		$1407,38 \pm 46,36$	
20	$1622,17 \pm 62,2$		$1385,47 \pm 85,30$	
25	$1125,18 \pm 47,4$		$1003,18 \pm 54,90$	

Na Figura 28, são exibidos os gráficos dos sistemas epóxi curados na proporção estequiométrica (gráfico A) e com excesso de 100% de EDA (gráfico B) variando a quantidade de MDPS adicionado. Para o gráfico A da Figura 28, observa-se decréscimos insignificantes nos valores do E para a adição de até 20% de MDPS, sendo que os valores estão dentro do erro experimental apresentado pela composição estequiométrica (0,5/0). A redução no valor do E alcança o valor máximo de 33,8% (de $1701,27\text{MPa} \pm 49,8$ para $1125,18\text{MPa} \pm 47,4$) somente para o sistema com 25% de MDPS.

Para ambas as curvas da Figura 28 observa-se que a adição de 25% de MDPS provoca uma redução acentuada no módulo de Young em relação às formulações com até 20% de MDPS, este fato pode estar relacionado com o maior afastamento das cadeias poliméricas reduzindo as ligações cruzadas e as interações físicas entre as cadeias.

Quando adicionado excesso de 100% de EDA e MDPS (curva B, Figura 28), obtém-se valores do módulo de Young inferiores aos apresentados pela curva A. O efeito plastificante provocado pelo excesso de EDA, ocasionou uma redução mais acentuada nos valores de E comparado com os valores apresentados pelas formulações com MDPS curadas na razão estequiométrica ($N=0,5$).

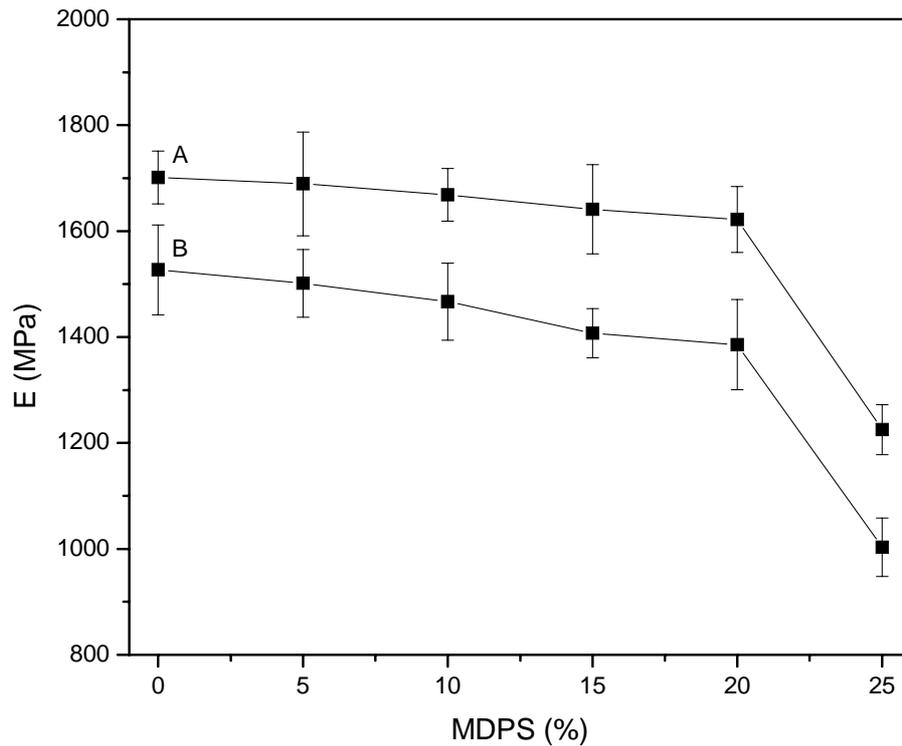


Figura 28: Módulo de Young (E) em função da porcentagem em massa de MDPS: (A) 0,5/(0 – 25), (B) 1/(0 – 25).

A pequena redução do módulo de Young com a adição do MDPS pode estar associada à separação de fases inorgânicas durante a cura, miscibilidade dos grupos orgânicos éster com a matriz epóxi, interação entre as fases orgânica e inorgânica e a não existência de ligação química entre o modificador MDPS e o sistema epóxi/amina.

Outro fator que pode estar relacionado com a suave redução do módulo de Young são as dimensões do poliedro existente no modificador MDPS. Como o MDPS possui dimensões nanométricas, as interações interfaciais entre a matriz e o modificador podem ser elevadas, o que contribui para a baixa redução do módulo de Young^[10].

4.3.2 Resistência à fratura (K_{IC})

Os valores médios de resistência à fratura obtidos por meio dos ensaios mecânicos de tensão para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20 estão apresentados na Tabela 7 e as respectivas curvas estão exibidas na Figura 29.

Tabela 7. Valores médios da resistência à fratura (K_{IC}) para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.

N	MDPS = 0%		MDPS = 20%	
	(A)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	(B)	
0,5	0,93 ± 0,131		1,83 ± 0,180	
0,75	1,67 ± 0,060		2,45 ± 0,335	
1,0	1,91 ± 0,065		3,08 ± 0,181	
1,25	1,31 ± 0,111		2,04 ± 0,060	

A Figura 29 ilustra as curvas de K_{IC} para as composições (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20. Para estas curvas, observa-se um acréscimo nos valores de K_{IC} com a adição de excesso de EDA até atingir um máximo (N=1), e então os valores de K_{IC} decrescem. A adição de até 100% de excesso de EDA resulta em aumentos significativos nos valores de K_{IC} para ambas as curvas.

O maior acréscimo no valor de K_{IC} foi alcançado para a composição 0,5/20 Figura 29 -B, onde houve um aumento no valor de K_{IC} de 96% (de 0,93MPa.m^{1/2} ± 0,131 para 1,83MPa.m^{1/2} ± 0,180) em relação ao sistema 0,5/0 Figura 29-A. O valor de K_{IC} de 0,93MPa.m^{1/2} para o sistema 0,5/0 observado neste trabalho, coincide com o valor de K_{IC} encontrado por Vallo^[21], e é próximo ao valor (0,73 MPa m^{1/2}) obtido por Emmett^[69] para o mesmo sistema epóxi (DGEBA/EDA).

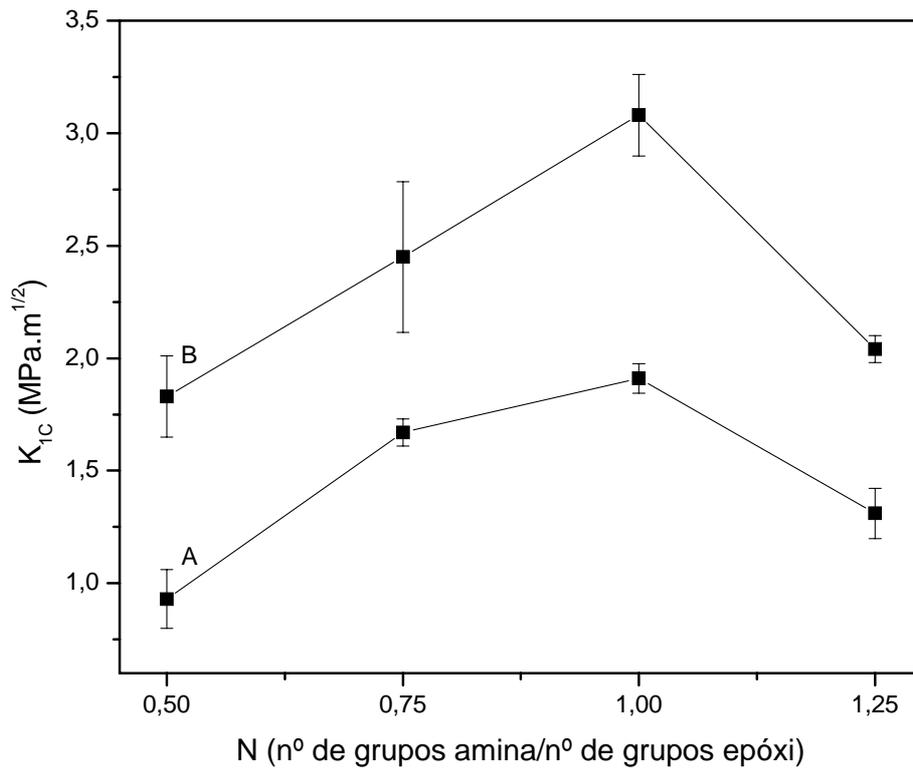


Figura 29: Resistência à fratura (K_{1C}) em função da razão N: (A) (0,5 – 1,25)/0, (B) (0,5 – 1,25)/20.

O maior valor de K_{1C} alcançado foi para a formulação 1/20 ($3,08\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2} \pm 0,181$) que é 40% maior que o valor encontrado para a composição 0,5/20 e 33% maior que o valor encontrado para a formulação 1/0. A combinação entre a adição de até 20% de MDPS e o excesso de 100% de EDA resultou em acréscimos significativos nos valores de K_{1C} , com perda de apenas 18,5% no módulo de Young.

Com a adição de até 100% de EDA, o efeito de plastificação contribuiu para o aumento da resistência à fratura, enquanto que para a adição de quantidades superiores a 100% de EDA, o efeito de plastificação é destrutivo para as propriedades do sistema, proporcionando um maior escoamento das cadeias poliméricas durante os ensaios de tração.

Na Tabela 8 estão relacionados às médias dos valores de K_{1C} para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).

Tabela 8. Valores médios da resistência à fratura (K_{IC}) para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).

MDPS (%)	N=0,5		N=1,0	
	(A)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	(B)	
0	0,93 ± 0,131		1,91 ± 0,065	
5	1,12 ± 0,210		2,37 ± 0,250	
10	1,45 ± 0,150		2,68 ± 0,080	
15	1,67 ± 0,080		2,81 ± 0,195	
20	1,83 ± 0,180		3,08 ± 0,181	
25	0,81 ± 0,220		1,65 ± 0,291	

Para as curvas exibidas na Figura 30, os valores de K_{IC} aumentam com o acréscimo da porcentagem de MDPS até o limite de 20%, e, então, para quantidades superiores a 20% de MDPS os valores de K_{IC} decrescem abruptamente.

Comparando as curvas A e B da Figura 30 observa-se que a combinação entre o excesso de 100% de EDA e a adição do MDPS contribuem para aumentos significativos dos valores de K_{IC} , entretanto, o efeito plastificante apresentado pelas moléculas de EDA em excesso, provoca reduções significantes no módulo de Young quando utilizado junto com o MDPS.

A redução acentuada de K_{IC} quando utilizado 25% de MDPS pode estar associado com a aglomeração de moléculas de MDPS entre as cadeias poliméricas induzindo um maior afastamento entre as cadeias, provocando grande redução nas ligações cruzadas e nas interações intermoleculares reduzindo a resistência da matriz.

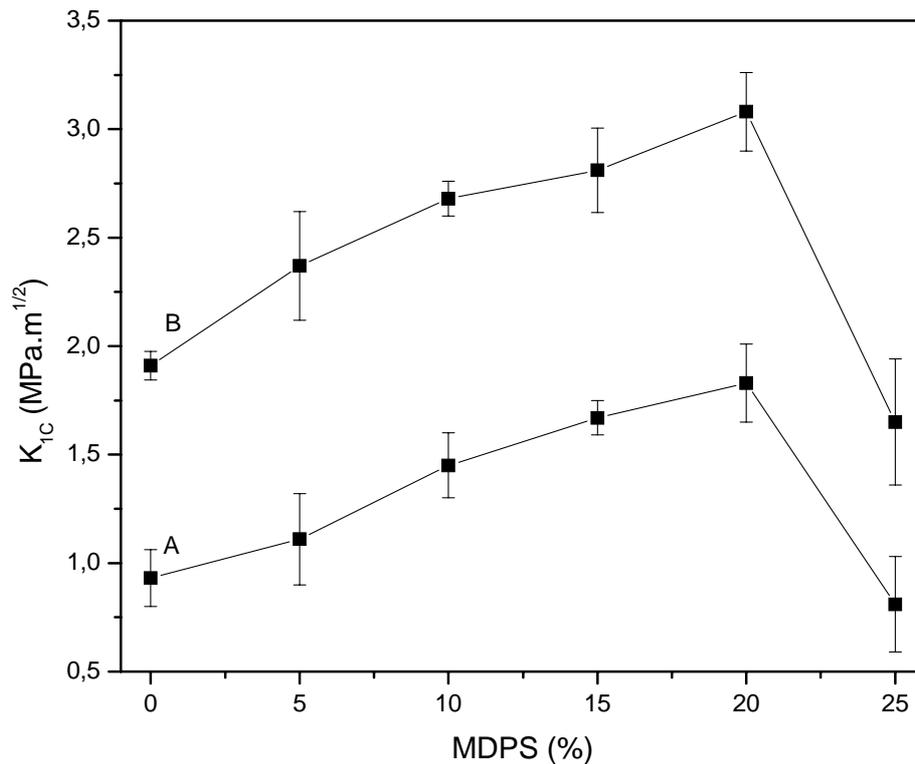


Figura 30: Resistência à fratura (K_{1C}) em função da porcentagem em massa de MDPS. (A) 0,5/(0 – 25), (B) 1/(0 – 25).

Os excelentes resultados de K_{1C} apresentados nesta sessão podem estar ligados diretamente com os fatores descritos na seção 4.3.1 pois, como os cubos funcionalizados com os grupos ésteres se assemelham a esferas, logo, a ocorrência de separação de fases durante a cura é muito importante para o aumento da dureza e resistência da matriz epóxi. A miscibilidade parcial dos grupos ésteres com a matriz epóxi e as intensas interações interfaciais entre as fases orgânica e inorgânica também contribuem com o aumento da resistência à fratura com baixa redução no valor do módulo de Young inerente a matriz epóxi DGEBA/EDA.

4.3.3 Tensão de ruptura (σ)

Para os polímeros termorrígidos, durante os ensaios mecânicos tração/deformação, não é observado o escoamento das cadeias poliméricas, pois as mesmas se encontram presas umas

às outras por meio de ligações cruzadas. Logo, para sistemas termorrígidos, o gráfico tensão/deformação apresenta apenas a região correspondente a parte elástica do material, seguido pela ruptura do mesmo.

Os valores médios de tensão de ruptura para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20 estão apresentados na Tabela 9 e os respectivos gráficos estão ilustrados na Figura 31.

Tabela 9. Valores médios de tensão de ruptura (σ) para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.

N	MDPS = 0%		MDPS = 20%	
	(A)	σ (MPa)	(B)	
0,5	38,34 \pm 2,60		31,27 \pm 3,74	
0,75	48,22 \pm 3,80		35,46 \pm 3,72	
1,0	46,97 \pm 4,10		32,80 \pm 2,35	
1,25	34,36 \pm 5,10		30,01 \pm 2,54	

Nas curvas A e B da Figura 31 observa-se que os valores de tensão de ruptura para as formulações com até 100% de excesso de EDA são superiores aos valores das composições estequiométricas (N=0,5), sendo os maiores valores apresentados pelas formulações com N=0,75.

Com a adição de até 100% de excesso de EDA, observa-se que é necessário uma maior tensão para promover a ruptura das cadeias, isto devido ao efeito de plastificação produzido pelas moléculas de EDA em excesso. Para as composições com 150% de excesso de EDA, o efeito de plastificação se intensifica de maneira que as cadeias poliméricas podem escoar uma sobre as outras com maior facilidade, permitindo que as cadeias sejam rompidas em uma menor tensão.

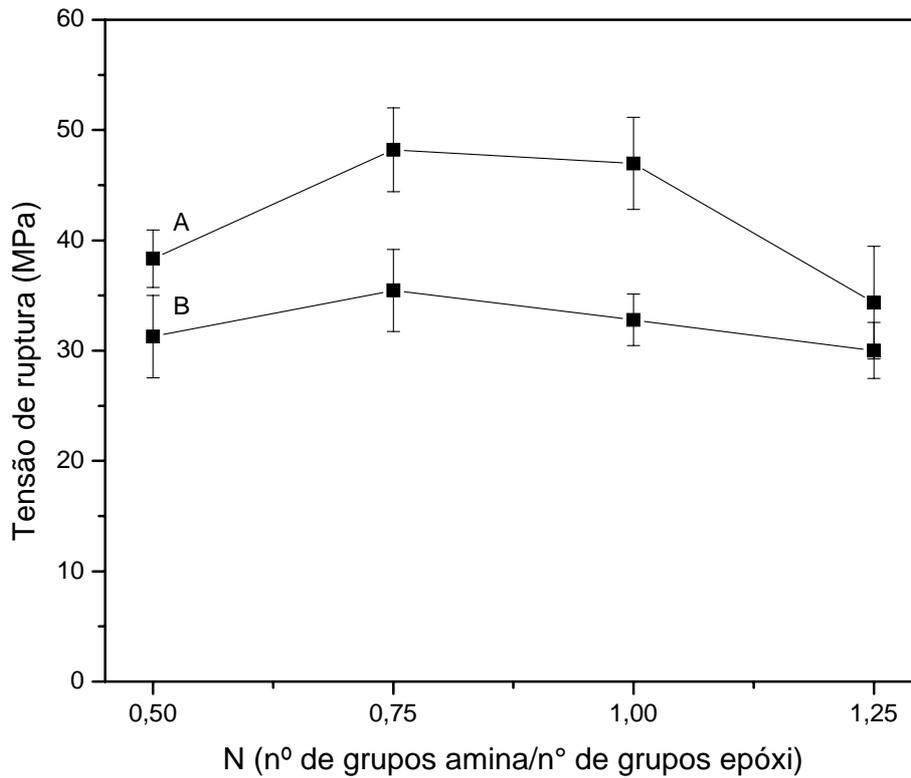


Figura 31: Tensão de ruptura (σ) em função de N: (A) (0,5 – 1,25)/0, (B) (0,5 – 1,25)/20.

Os valores médios da tensão de ruptura para os sistemas 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 0,25) estão relatados na Tabela 10 e as curvas correspondentes estão ilustradas na Figura 32.

Tabela 10. Valores médios de tensão de ruptura para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).

MDPS (%)	N=0,5		N=1,0	
	(A)	σ (MPa)	(B)	σ (MPa)
0	38,34 ± 2,60		46,97 ± 4,10	
5	36,29 ± 3,54		44,25 ± 5,22	
10	35,52 ± 2,10		41,11 ± 1,81	
15	34,60 ± 2,85		36,82 ± 1,14	
20	31,27 ± 3,74		32,80 ± 2,35	
25	22,43 ± 3,85		25,39 ± 2,50	

Para as curvas A e B observadas na Figura 32 nota-se que os valores de tensão de ruptura são reduzidos à medida que a porcentagem de MDPS aumenta.

Como observado na curva A apresentada na Figura 32, a adição de até 20% de MDPS não provoca reduções significativas nos valores de tensão de ruptura para as composições curadas com quantidades estequiométricas de EDA. Este fato indica que a presença do MDPS promove uma redução das ligações cruzadas, entretanto, o MDPS contribui para um “aprisionamento” das cadeias poliméricas evitando uma redução abrupta da tensão de ruptura. Para a adição de 25% de MDPS, observa-se que o fator dominante é o afastamento das cadeias poliméricas, causando uma forte redução na densidade de ligações cruzadas e conseqüentemente facilitando o rompimento das cadeias.

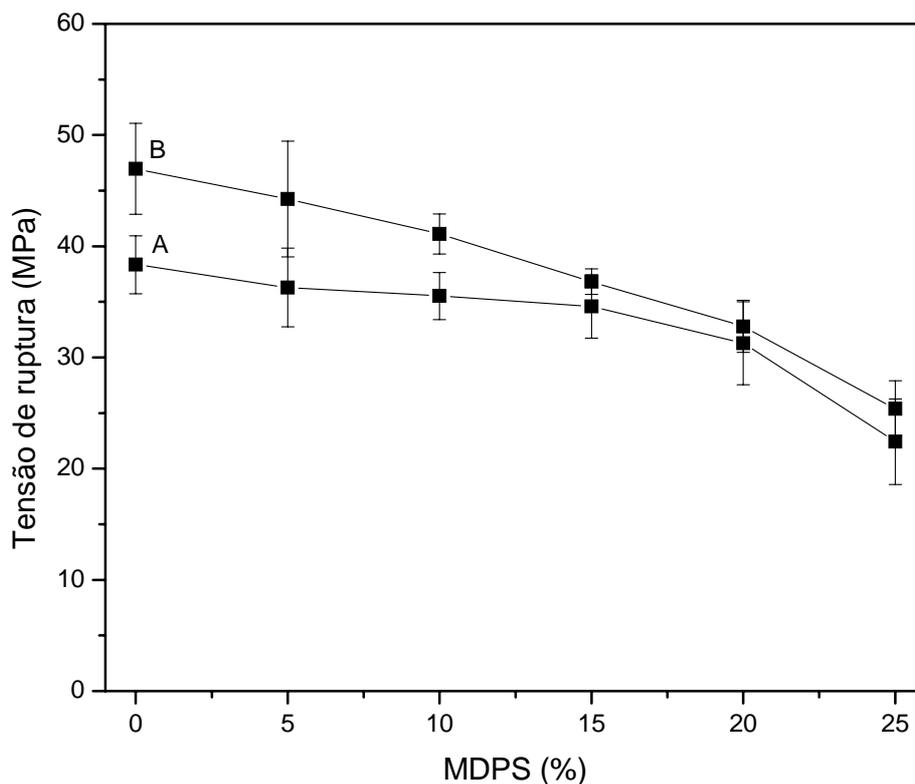


Figura 32: Tensão de ruptura em função da porcentagem em massa de MDPS: (A) 0,5/(0 – 25), (B) 1/(0 – 25).

4.3.4 Energia de fratura (G_{1C})

A Tabela 11 apresenta os valores da energia de fratura para os sistemas (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20 e as curvas relacionadas estão ilustradas na Figura 33.

Os valores de G_{1C} apresentados na Tabela 11 e lançados em gráficos na Figura 33, foram calculados utilizando os valores médios de E e K_{1C} apresentados nas Tabelas 5 e 7, respectivamente.

Tabela 11. Valores da energia de fratura (G_{1C}) para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.

N	G_{1C} (J/m ²)	
	MDPS = 0% (A)	MDPS = 20% (B)
0,5	446,10	1734,14
0,75	1545,84	3332,34
1,0	2096,51	5751,53
1,25	1171,92	3558,69

Os perfis das curvas de G_{1C} versus N, Figura 33, são semelhantes para todas as composições estudadas. Ocorre um aumento dos valores de G_{1C} até a composição com N=1.

Comparando as curvas A e B da Figura 33, observa-se que a adição do MDPS promove acréscimos significativos na energia de fratura para todas as composições estudadas.

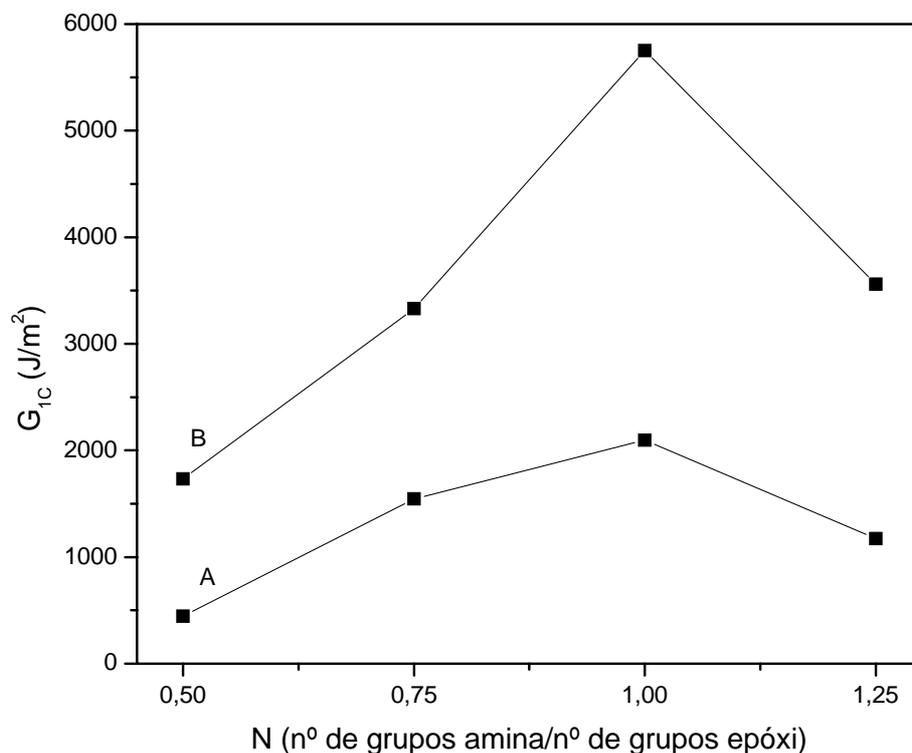


Figura 33: Energia de fratura (G_{1C}) em função de N: (A) (0,5 – 1,25)/0, (B) (0,5 – 1,25)/20.

A Tabela 12 apresenta os valores de G_{IC} para os sistemas 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25) sendo os gráficos ilustrados na Figura 34. Os valores de G_{IC} foram calculados usando os valores médios de E e K_{IC} apresentados nas Tabelas 6 e 8 respectivamente.

Tabela 12. Valores da energia de fratura (G_{IC}) para os sistemas epóxi 0,5/(0 – 25) e 1/(0 – 25).

MDPS (%)	G_{IC} (J/m ²)	
	N=0,5 (A)	N=1,0 (B)
0	446,10	2096,51
5	623,72	3142,42
10	1058,54	4113,12
15	1427,48	4712,81
20	1734,14	5751,53
25	489,80	2713,86

Pelos gráficos ilustrados na Figura 34 observa-se um aumento nos valores de G_{IC} com o aumento da quantidade de MDPS adicionado no sistema epóxi, o que representa um aumento considerável da energia crítica necessária para a propagação de fraturas matriz epóxi, por exemplo, para a formulação 0,5/20 a energia de fratura é 3,9 vezes maior que para a formulação 0,5/0.

Para a curva B da Figura 34 observa-se que o uso de excesso de EDA junto com MDPS aumentou abruptamente os valores de G_{IC} até a composição 1/20.

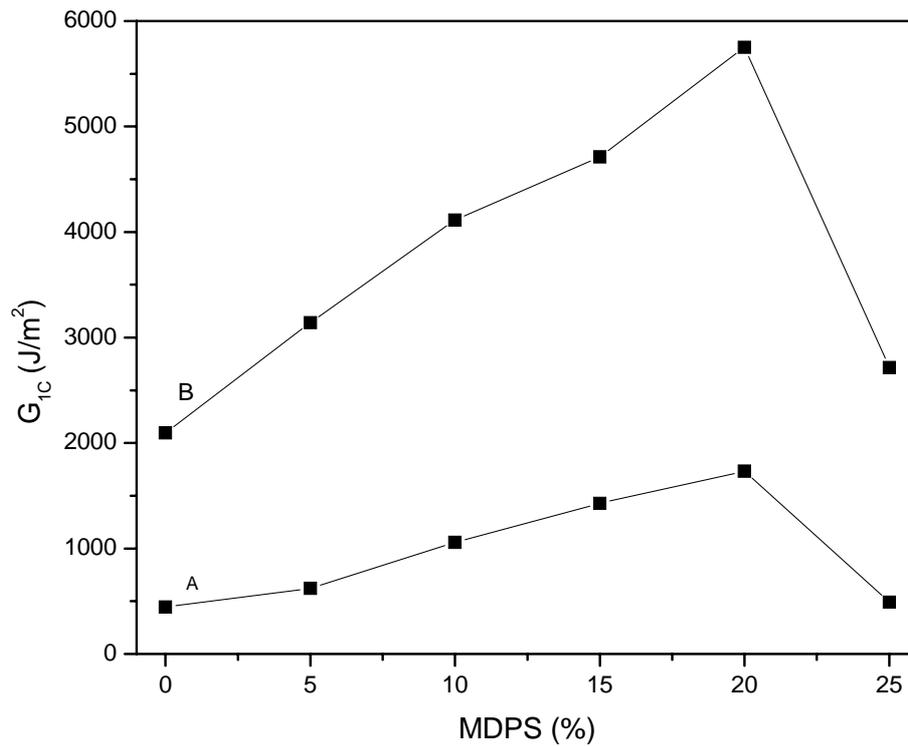


Figura 34: Energia de fratura (G_{1C}) em função da porcentagem em massa de MDPS: (A) 0,5/(0-25), (B) 1/(0-25).

Para as formulações ricas em epóxi a fragilidade da matriz controla as propriedades de fratura, diminuindo os valores de G_{1C} . Ao contrário, para misturas ricas em amina, o aumento da resistência obtida como consequência da adição do modificador, junto com a maior ductilidade da matriz devido ao efeito de plastificação produzido pelas moléculas de amina em excesso, elevam a tensão crítica necessária para propagar as trincas, consequentemente aumentam os valores de G_{1C} .^[12,21,58]

4.4 Análise térmica dinâmico-mecânicas

A Tabela 13 apresenta os valores de T_g para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.

Tabela 13. Valores de Tg para os sistemas epóxi (0,5 – 1,25)/0 e (0,5 – 1,25)/20.

N	MDPS = 0%	MDPS = 20%
	Tg (°C)	
0,5	69,3	79,9
0,75	NR	77,3
1,0	63,3	82,8
1,25	58,4	47,1

NR= Não realizado

As Figuras 35 e 36 ilustram respectivamente, o módulo de armazenamento (E') e a tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para as seguintes formulações (0,5 – 1,25)/0.

Nas curvas expostas na Figura 35 observa-se que o E' na região elástica (antes da Tg) é maior para as formulações com excesso de EDA, sendo que na região viscosa (após a Tg) todas as composições apresentam E' semelhantes.

A redução do E' com o aumento da temperatura apresentada para as composições com excesso de EDA são mais acentuadas em relação à composição 0,5/0, o que pode ser devido ao efeito plastificante causado pelo excesso das moléculas de EDA entre as cadeias poliméricas da matriz. O maior valor inicial de E' é apresentado pela composição 1/0 Figura 35– B, onde também foi encontrado o maior valor de K_{IC} em relação às composições na ausência de MDPS (Figura 29- A).

Como observado na Figura 36 para os gráficos de $\tan \delta$ versus temperatura, os picos indicam as temperaturas de transição (Tg) sofrida pelo material durante o aquecimento.

A adição de excesso de EDA deslocou a Tg para temperaturas inferiores, Figura 36, isto devido ao efeito plastificante produzido pelas moléculas de EDA em excesso. A redução dos valores de Tg para maiores valores de N está de acordo com o módulo de Young ilustrado

na Figura 27– B, lembrando que ambos (T_g e E) são fortemente influenciados pela densidade de ligações cruzadas.

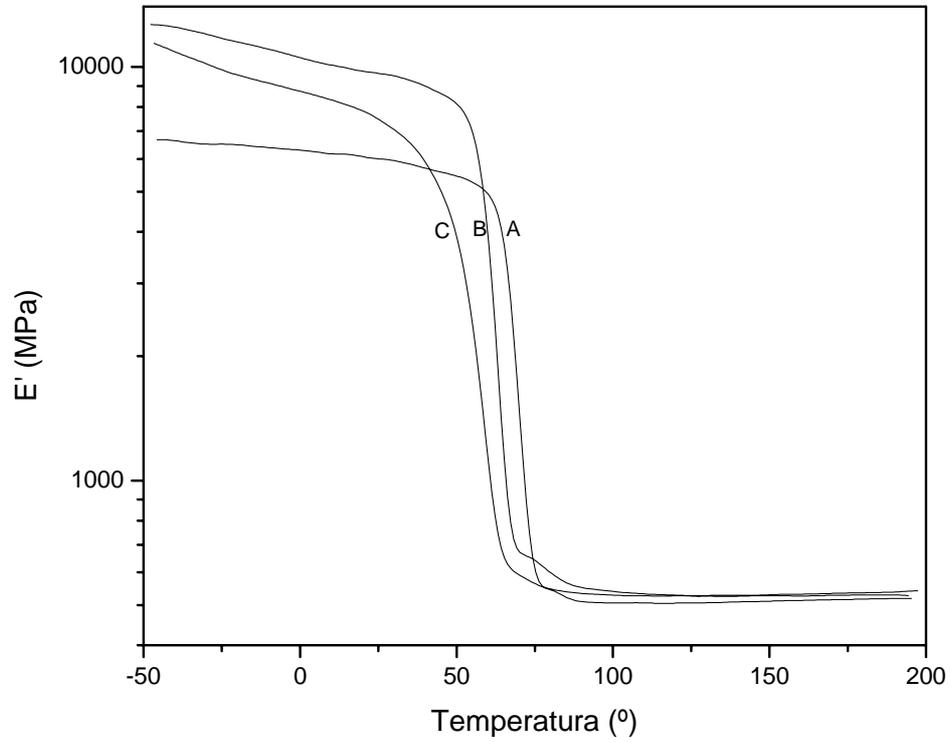


Figura 35: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/0, (B) 1/0, (C) 1,25/0.

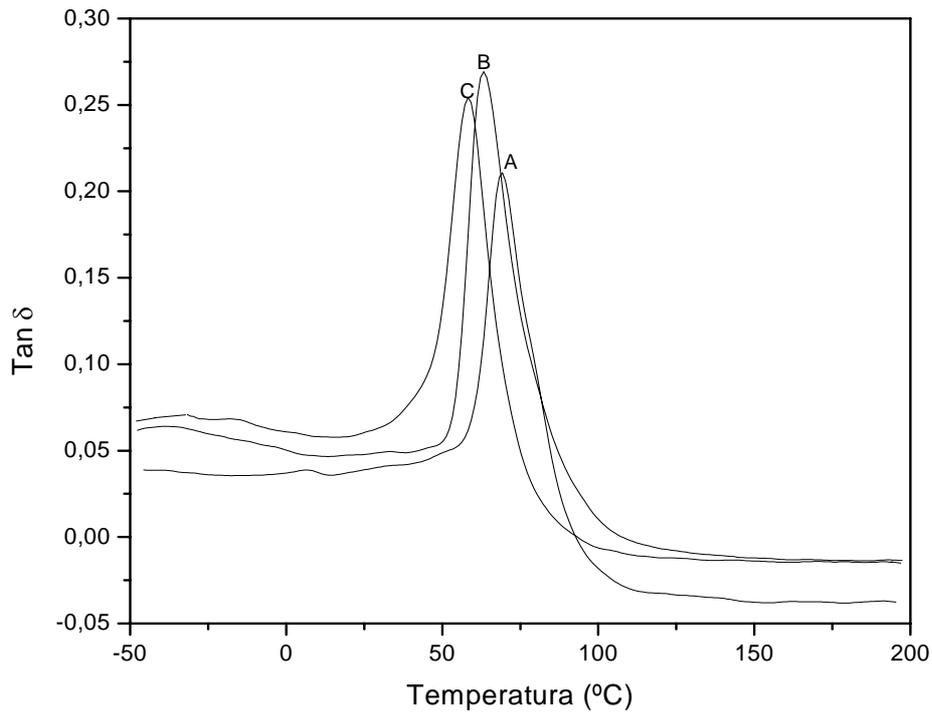


Figura 36: $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/0, (B) 1/0, (C) 1,25/0.

As Figuras 37 e 38, respectivamente, exibem o E' e a $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas com formulações (0,5 – 1,25)/20.

Para os gráficos ilustrados na Figura 37 observa-se o mesmo perfil dos gráficos apresentados na Figura 35 para o E' da região elástica. Na Figura 37 todas as composições com excesso de EDA apresentam E' inicial superiores em relação ao sistema 0,5/20, sendo o maior E' inicial apresentado pela composição 0,75/20. Para a região viscosa, a adição de 20% de MDPS ocasionou um acréscimo significativo nos E' para as composições com valores de $N= 0,75$ e 1 (Figura 37– B e C), enquanto que para o valor de N superior a 1 (Figura 37– D), o E' foi inferior ao apresentado pela composição 0,5/20 (Figura 37– A).

A Figura 38 apresenta os gráficos correspondentes à T_g do sistema epóxi em questão e nota-se que a adição de até 20% de MDPS aumentou significativamente os valores da T_g quando comparados com os sistemas na ausência de MDPS (Figura 36), com exceção da composição 1,25/20.

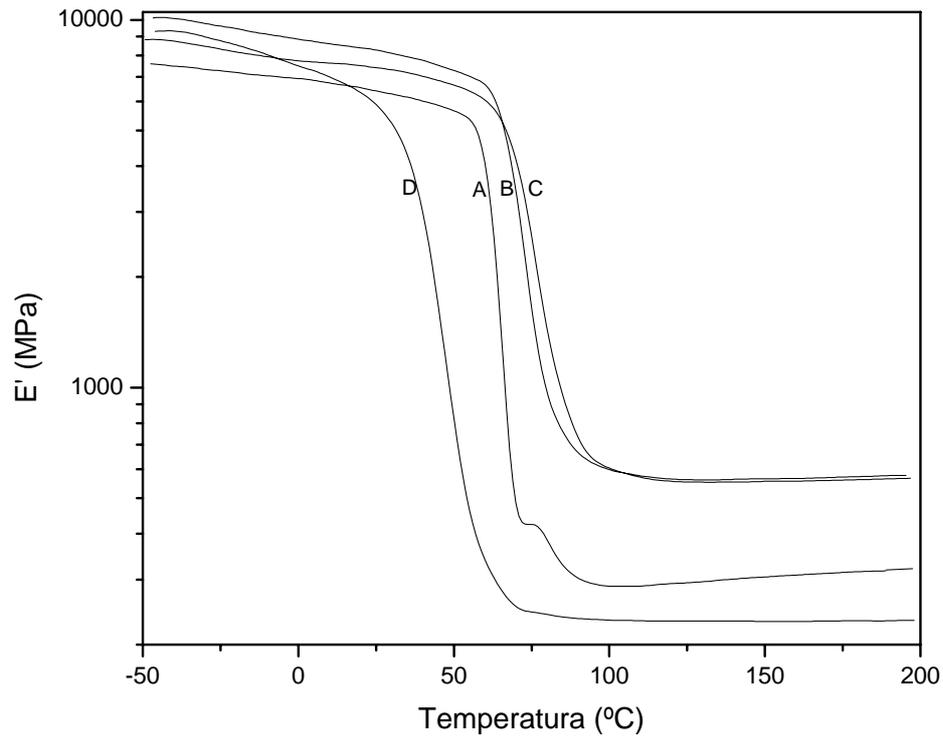


Figura 37: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/20, (B) 0,75/20, (C) 1/20, (D) 1,25/20.

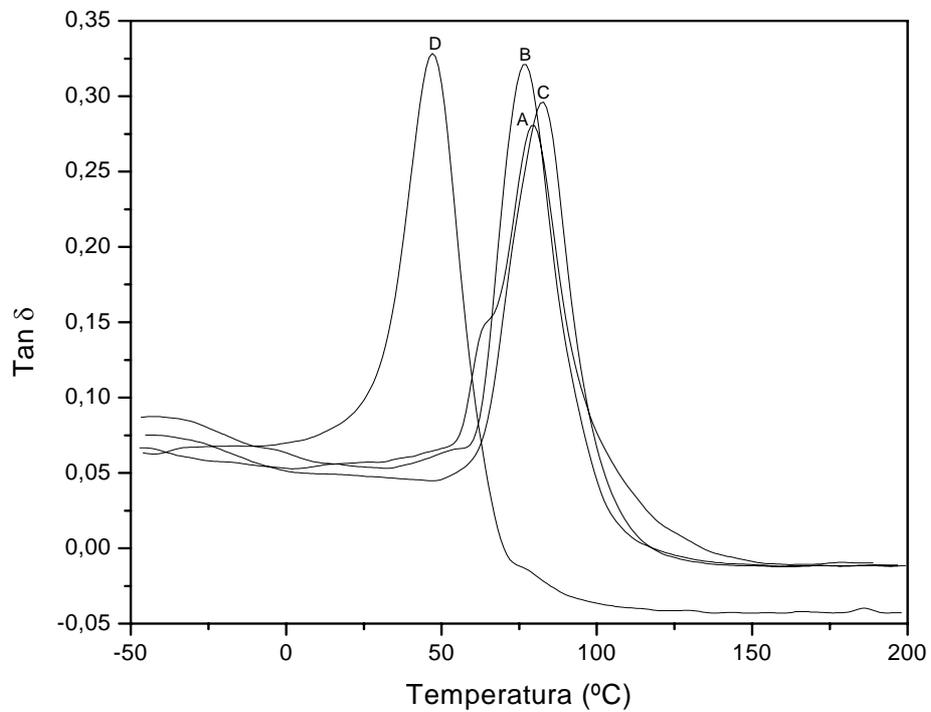


Figura 38: $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/20, (B) 0,75/20, (C) 1/20, (D) 1,25/20.

A Tabela 14 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea para os sistemas 0,5/(0 - 20) e 1/(0 - 25).

Tabela 14. Valores de Tg para os sistemas 0,5/(0 - 20) e 1/(0 - 25).

MDPS (%)	Tg (°C)	
	N = 0,5	N = 1
0	69,3	63,3
5	71,1	NR
10	80,3	66,5
15	NR	66,1
20	79,8	82,8
25	NR	54,8

NR = Não realizado

As Figuras 39 e 40 ilustram, respectivamente, as curvas do E' e $\tan \delta$ para as composições 0,5/(0 – 20) em função da temperatura.

Na Figura 39 observa-se o efeito do MDPS sobre o E' , sendo que para todas as composições com o modificador 0,5/(5 – 20), o E' tanto para a região elástica e viscosa foram superiores aos da composição 0,5/0 (mesmo sistema sem MDPS). Sendo que o E' aumenta com a adição de 5 e 10% de MDPS (Figura 39 B e C), seguido de decréscimo para a formulação 0,5/20.

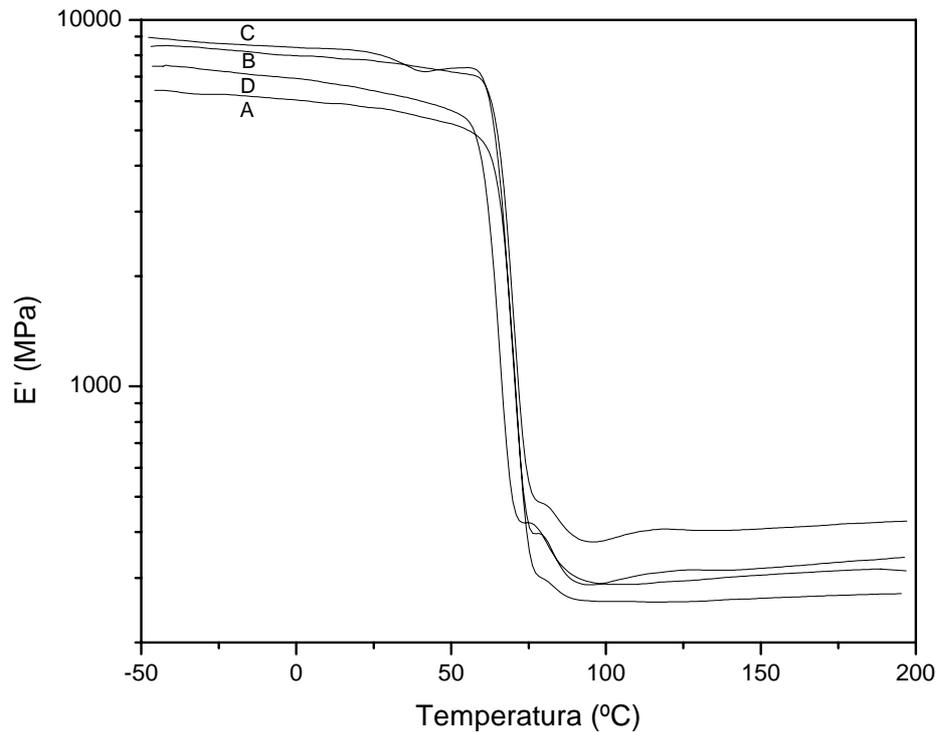


Figura 39: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/0, (B) 0,5/5, (C) 0,5/10, (D) 0,5/20.

Como observado na Figura 40, todas as formulações com MDPS apresentaram T_g superior em relação ao sistema sem MDPS. Este fato pode estar relacionado com a boa dispersão do modificador na matriz epóxi e a rigidez do cubo inorgânico do MDPS promovendo uma maior dificuldade de movimentação das cadeias poliméricas, resultando em uma maior temperatura necessária para a relaxação das moléculas.

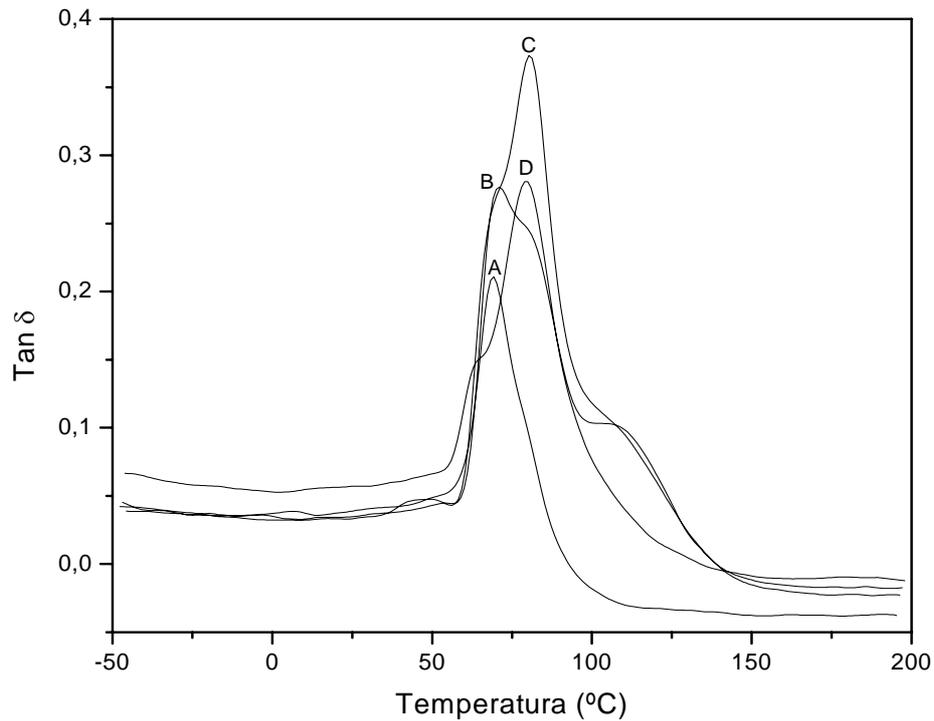


Figura 40: Tan δ em função da temperatura para os sistemas: (A) 0,5/0, (B) 0,5/5, (C) 0,5/10, (D) 0,5/20.

As Figuras 41 e 42 ilustram respectivamente as curvas de E' e Tan δ para os sistemas epóxi com formulações 1/(0 – 25). Para os sistemas com excesso de 100% de EDA, a adição de MDPS resultou em decréscimo no E' na região elástica sem mudanças na região viscosa.

Para a Figura 42, observa-se que a adição do MDPS aumentou significativamente o valor da Tg apenas para a composição com 20% de MDPS 1/20 (Figura 42 – D) em relação ao sistema sem o modificador 1/0 (Figura 42 – A). Em relação ao sistema 1/20, a Tg foi drasticamente reduzida quando utilizado 25% de MDPS (de 82,8 °C para 54,8 °C), e que pode estar relacionado com a aglomeração de MDPS entre as cadeias promovendo um maior afastamento das cadeias poliméricas, o que facilita a movimentação e relaxação das mesmas.

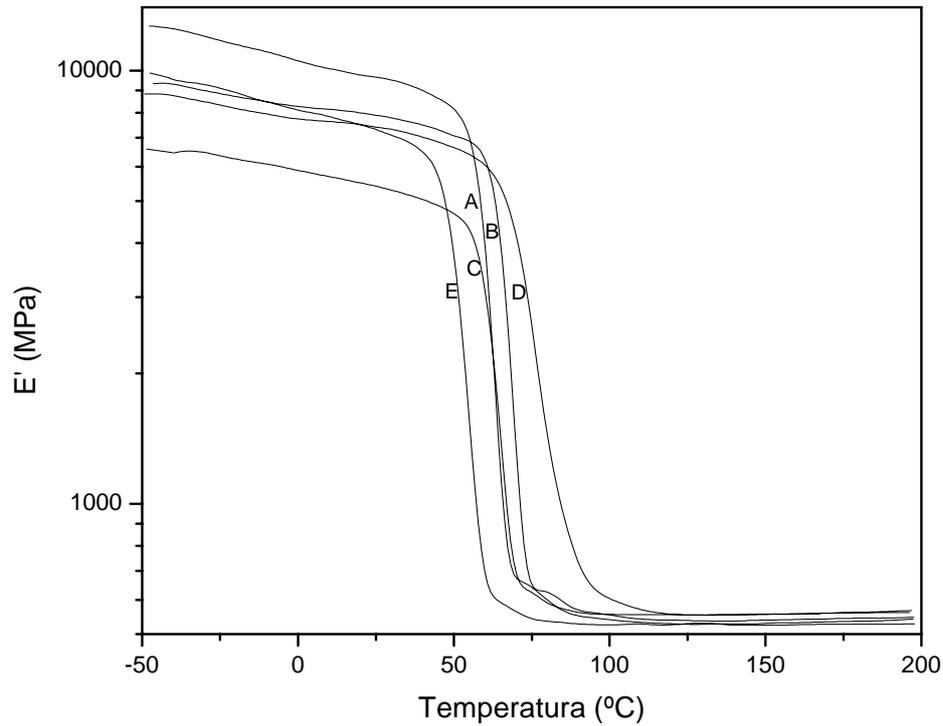


Figura 41: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os sistemas: (A) 1/0, (B) 1/10, (C) 1/15, (D) 1/20, (E) 1/25.

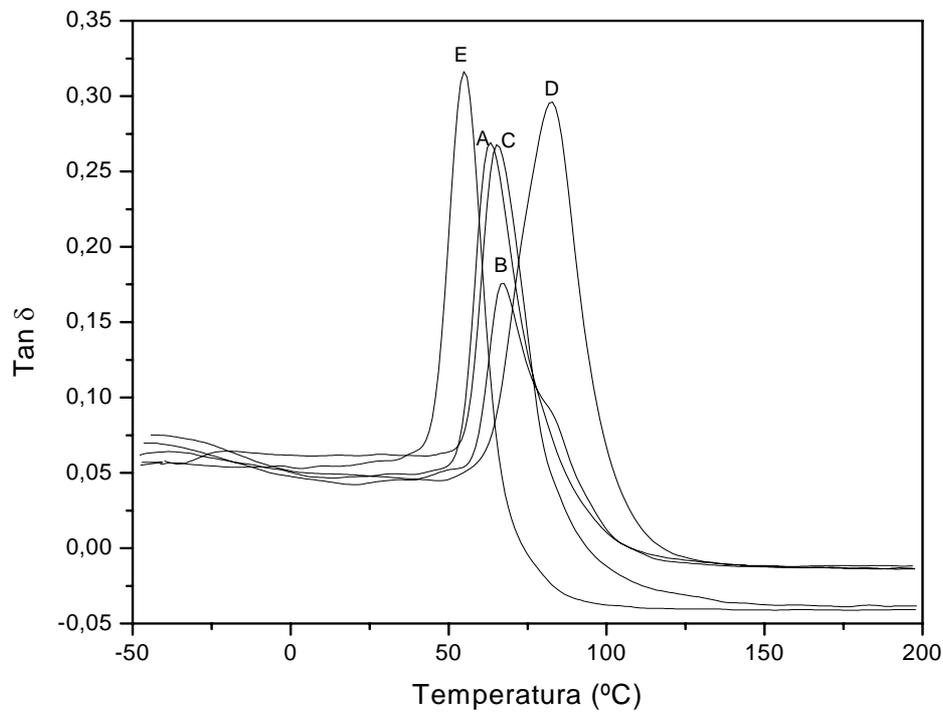


Figura 42: $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas: (A) 1/0, (B) 1/10, (C) 1/15, (D) 1/20, (E) 1/25.

4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 43 ilustra as curvas de TGA para os seguintes sistemas epóxi: 1/0, 1/10 e 1/25.

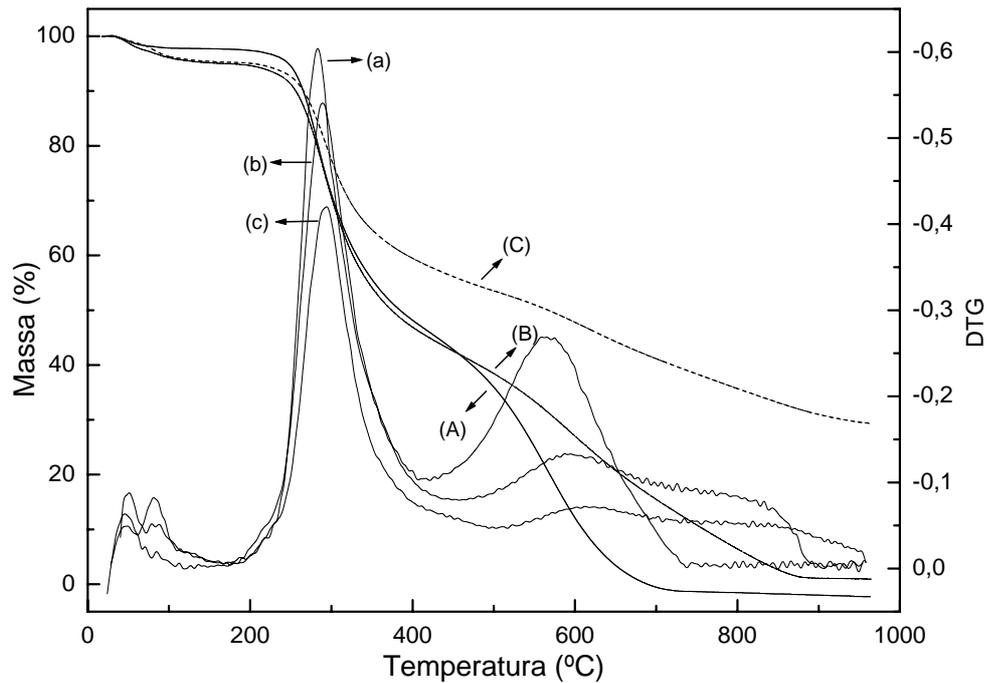


Figura 43: Análise termogravimétrica para os sistemas: (A) 1/0, (B) 1/10, (C) 1/25.

Na Figura 43 observa-se que todas as composições apresentam uma leve perda de massa por volta de 50°C que pode estar relacionado com resíduos de solvente e excesso de agente de cura, lembrando que todas as composições foram curadas com excesso de 100% de EDA, sendo a cura realizada a temperatura ambiente.

Todas as curvas ilustradas na Figura 43 apresentam temperaturas próximas para a perda de 10% de massa. As curvas de DTG apresentam os picos relativos à temperatura de máxima degradação do material, e verifica-se que todas as formulações apresentaram temperaturas de pico aproximadas (285,2°C para 1/0, 288,9°C para 1/10, 293,0°C para 1/25).

O rendimento cerâmico é o restante do material que permanece no recipiente após a temperatura final alcançada. A curva C (composição 1/25) apresentou maior rendimento cerâmico (29,3%) comparado com as demais composições. O MDPS possui em sua estrutura um poliedro formado por ligações Si-O-Si, sendo, esta parte inorgânica a principal responsável pela geração de resíduos durante a degradação térmica do material. O alto rendimento cerâmico para a curva C pode ser devido a maior quantidade de cubos presente na amostra, os quais também impedem a volatilização de material orgânico.

A literatura reporta aumentos no resíduo cerâmico, mas com freqüente redução da temperatura inicial de perda de massa para sistemas epóxi reforçados com derivados de sílica.^[30,31] Por exemplo, resíduo cerâmico para DGEBA/DDM (TGA, N₂)^[70] aumenta de 13% para 37% com carga de 10% de sílica (tamanho das partículas ~30nm), mas a temperatura para perda de 10% de massa decresce de 370°C para 300°C.

De forma geral, estes resultados mostram que a adição do MDPS no sistema epóxi DGEBA/EDA não reduziu a estabilidade térmica do material.

4.6 Cinética de cura

Termogramas de DSC são apresentados na Figura 44 para os sistemas DGEBA/EDA (0,5/0) e DGEBA/EDA/MDPS (0,5/10), e na Figura 45 para as composições 1/0 e 1/20 com taxas de aquecimento de 5; 10; 15 e 20°C/min.

Alguns dos parâmetros cinéticos determinados para estes sistemas são apresentados na Tabela 15. Para todas as composições estudadas, as temperaturas dos picos deslocam-se no sentido de temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento. Comparando o comportamento de cura das diferentes composições, pode-se observar que na presença do modificador ocorre um aumento na temperatura de pico e redução nas energias de cura (ΔH).

A temperatura final de reação (T_f) apresentada na Tabela 15 sofre um pequeno acréscimo com a adição de MDPS quando comparado os sistemas 0,5/0 e 0,5/10, enquanto que para os sistemas com excesso de 100% de EDA, a adição de MDPS reduziu a T_f , que pode ser devido ao excesso de EDA, que proporciona uma maior competição entre os grupos epóxi e amina durante a reação, promovendo assim uma reação mais rápida.

Tabela 15. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos através de varreduras de DSC para diferentes taxas de aquecimento durante a cura dos sistemas epóxi DGEBA/EDA e DGEBA/EDA/MDPS.

Composição	Taxa de aquecimento (°C/min)	T_p (°C)	T_0 (°C)	T_i (°C)	T_f (°C)	ΔH (J/g)	E_a (KJ.mol ⁻¹)
0,5/0	5	85,10	56,20	37,05	142,10	300,46	64,40
	10	98,52	67,50	40,52	164,48	247,75	
	15	101,45	71,30	47,45	175,40	217,12	
	20	110,50	76,80	52,55	187,45	202,28	
0,5/10	5	88,90	57,60	40,50	151,55	171,00	63,50
	10	98,10	67,20	42,85	173,80	199,82	
	15	99,70	72,70	49,70	177,70	219,03	
	20	113,30	77,90	51,30	188,25	196,26	
1/0	5	79,70	55,26	33,00	139,10	323,27	66,16
	10	92,70	66,42	33,60	149,70	254,94	
	15	95,47	68,80	36,07	151,10	250,94	
	20	103,41	75,46	43,80	162,80	200,39	
1/20	5	82,64	55,91	31,20	132,10	258,72	62,50
	10	96,89	67,82	32,70	139,00	193,13	
	15	100,88	73,41	33,90	167,70	171,02	
	20	108,07	80,46	38,46	152,50	163,15	

A energia de ativação calculada a partir dos gráficos de Ozawa, Figura 46, para os sistemas 0,5/0 e 0,5/10 apresentou uma pequena redução com a adição do MDPS (64,4 para 63,5KJ.mol⁻¹).

Para o sistema com 100% de excesso de amina, 1/0, (Figura 47) a energia de ativação foi ligeiramente superior ao sistema 0,5/0 (de 66,16 para 64,40KJ.mol⁻¹) e com a adição de 20% de MDPS a energia de ativação foi reduzida para 62,5KJ.mol⁻¹.

Tendo em vista que a liberação de calor durante o processo de cura é devido à reação entre os grupos epóxi e os grupos amina, formando as ligações cruzadas, é esperado que para um menor valor de energia de ativação haverá uma menor densidade de ligações cruzadas e consequentemente maiores valores de K_{1C} .

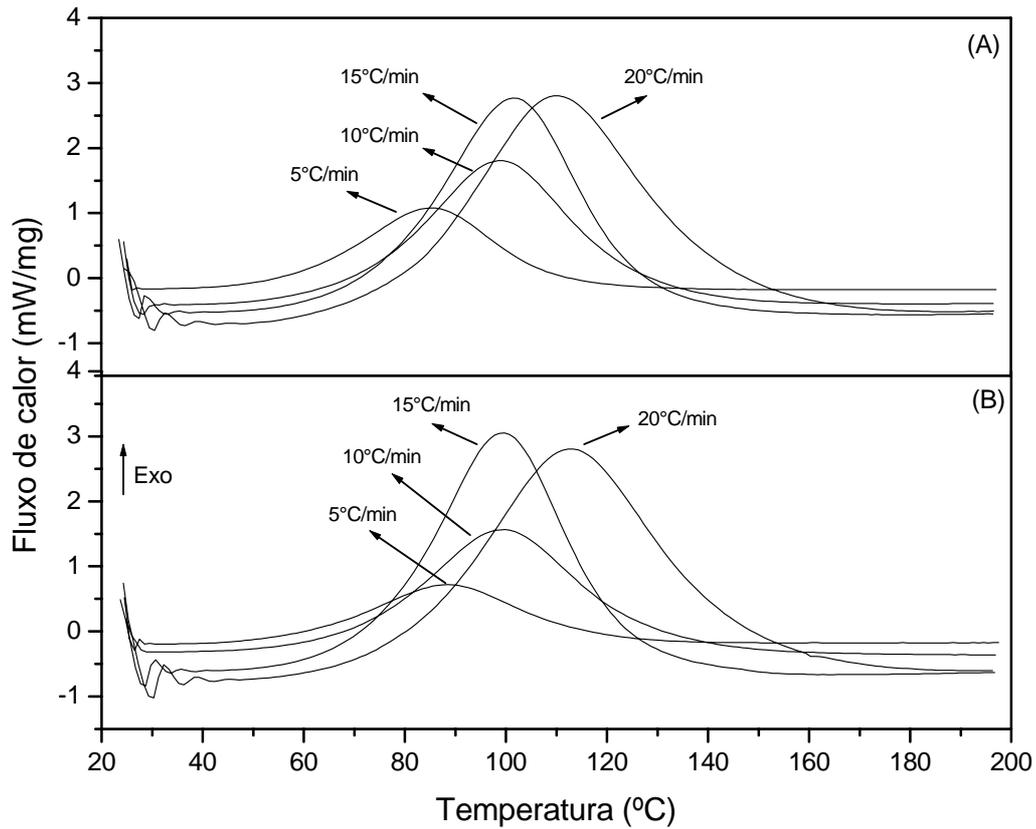


Figura 44: Efeito da taxa de aquecimento sobre as exotermas de cura dos sistemas DGEBA/EDA/MDPS: (A) 0,5/0; (B) 0,5/10.

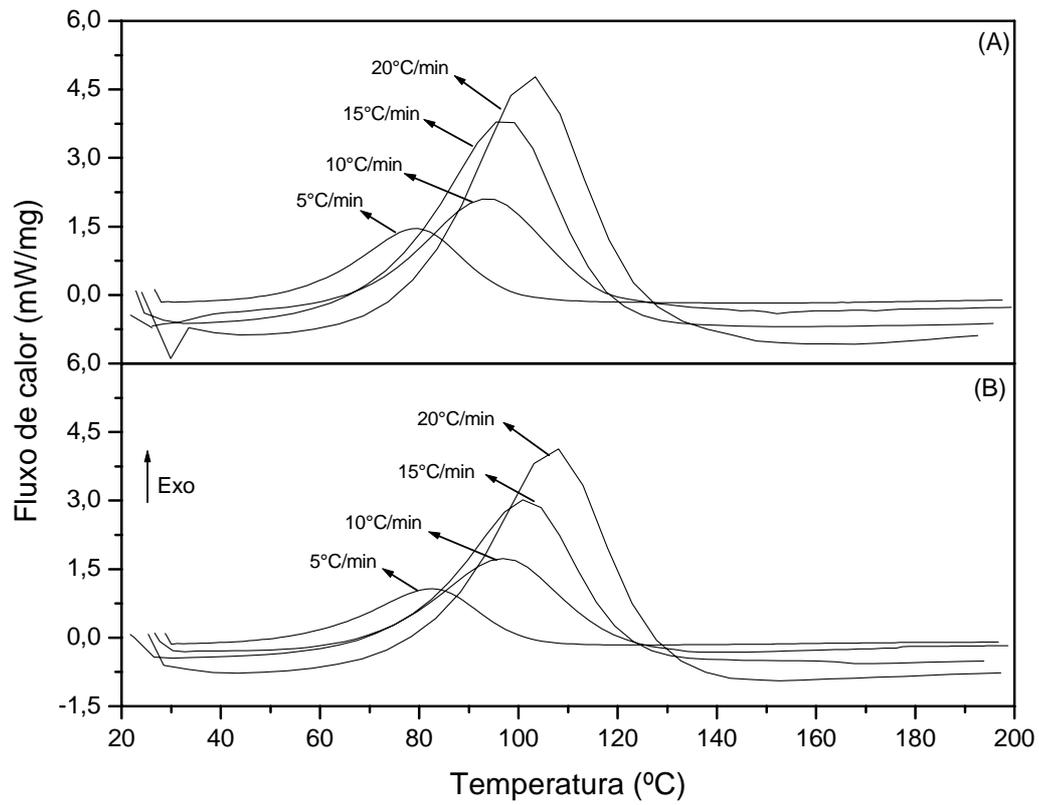


Figura 45. Efeito da taxa de aquecimento sobre as exotermas de cura dos sistemas DGEBA/EDA/MDPS: (A) 1/0; (B) 1/20.

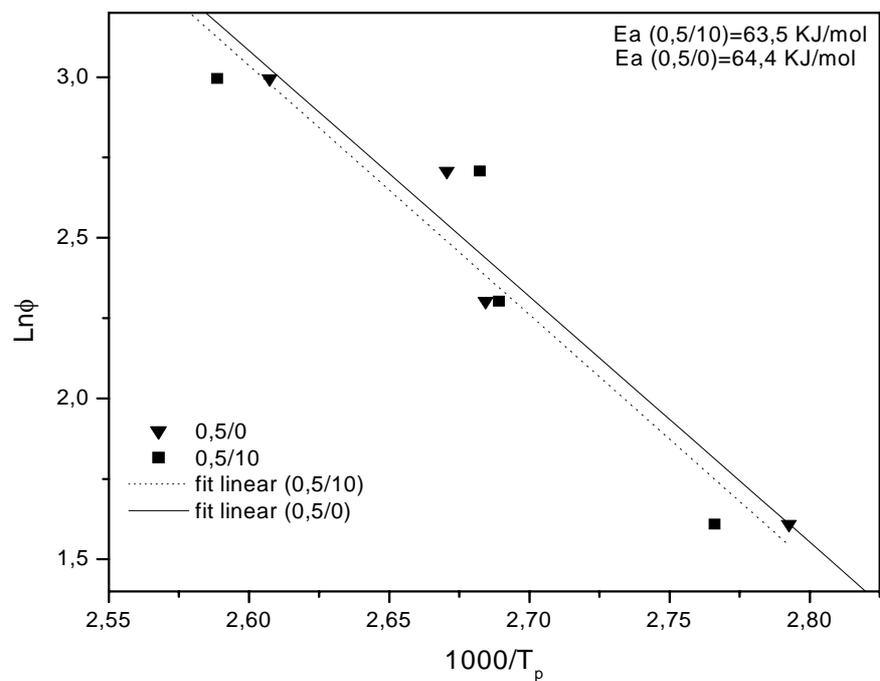


Figura 46. Gráfico de Ozawa baseado na temperatura máxima da exoterma de cura a diferentes taxas de aquecimento do sistema epóxi DGEBA/EDA (0,5/0) e DGEBA/EDA/MDPS (0,5/10).

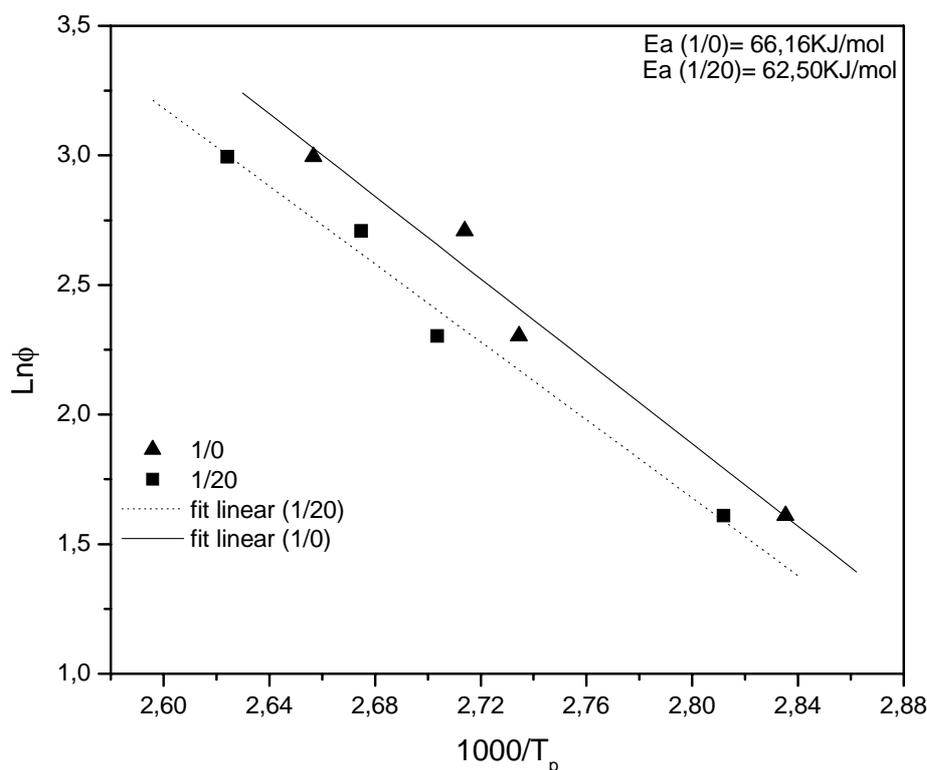


Figura 47. Gráfico de Ozawa baseado na temperatura máxima da exoterma de cura a diferentes taxas de aquecimento do sistema epóxi DGEBA/EDA (1/0) e DGEBA/EDA/MDPS (1/20).

4.7 Espectroscopia no infravermelho

Para verificar se a cura dos sistemas epóxi estudados foram completas, ou seja, se todos os grupos epóxi reagiram com os grupos amina, formando ligações cruzadas, foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho das amostras utilizadas nas propriedades mecânicas.

O grupo epóxi possui três bandas de absorção no infravermelho, sendo uma em 1250 cm^{-1} , relacionada à deformação axial simétrica do anel, na qual todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase. Outra banda que aparece em 916 cm^{-1} é atribuída a deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração da ligação C-O. Uma terceira banda, aparece na região de $840\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ e esta associada à deformação simétrica no plano da ligação C-O-C^[68].

Na literatura, vários autores utilizaram espectroscopia no infravermelho para avaliar a cura de resinas epóxi^[23,71,72], verificaram a cura pelo desaparecimento da banda em 916cm^{-1} .

A Figura 48 exibe os espectros de IV para as composições (0,5-1,25)/0, observa-se que o banda em 916cm^{-1} aparece bem acentuada para a composição 0,5/0 (espectro A) e com a adição de EDA em excesso nota-se que a banda decresce de intensidade, indicando que os grupos epóxi reagiram, o que representa cura completa a temperatura ambiente apenas para as composições com excesso de amina.

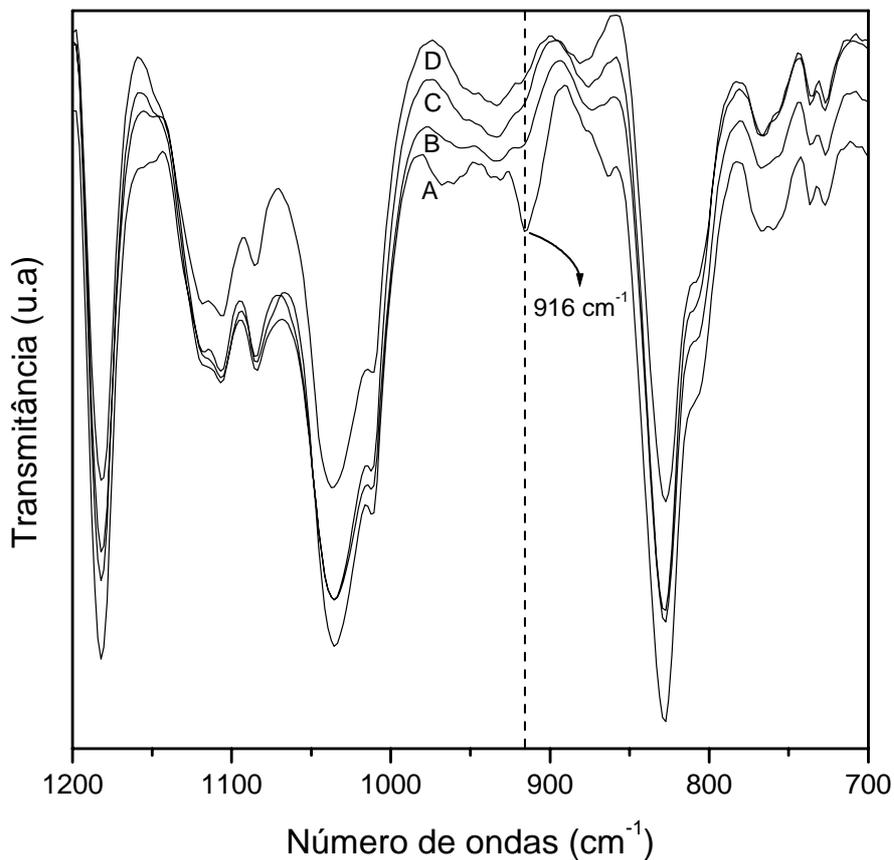


Figura 48. Espectros no infravermelho para as composições: (A) 0,5/0, (B) 0,75/0, (C) 1/0, (D) 1,25/0.

Para a Figura 49, observa-se que adição de 20% de MDPS inibe a reação entre os grupos epóxi e os grupos amina, e apenas para as composições com 100% (1/20) e 150% (1,25/20) de amina é observado a cura completa.

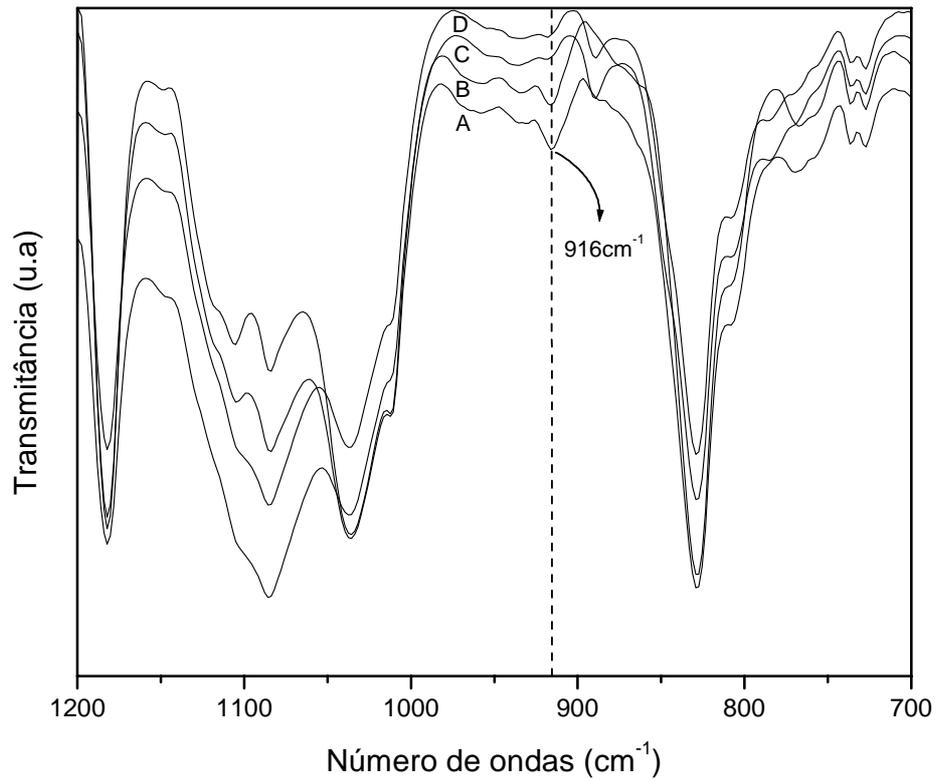


Figura 49. Espectros de infravermelho para as composições: (A) 0,5/20, (B) 0,75/20, (C) 1/20, (D) 1,25/20

Quando observada a cura do sistema epóxi em estudo variando a quantidade de MDPS, nota-se que a adição do modificador não interfere significativamente na cura do sistema como verificado nas Figuras 50 e 51.

Para a Figura 50, onde todas as composições são curadas com quantidades estequiométricas de agente de cura, a adição de MDPS praticamente não interfere na reação epóxi/amina. Para a Figura 51, onde todas as composições são curadas com 100% de excesso de EDA, observa-se um suave aumento na intensidade da banda em 916cm^{-1} com a adição de MDPS.

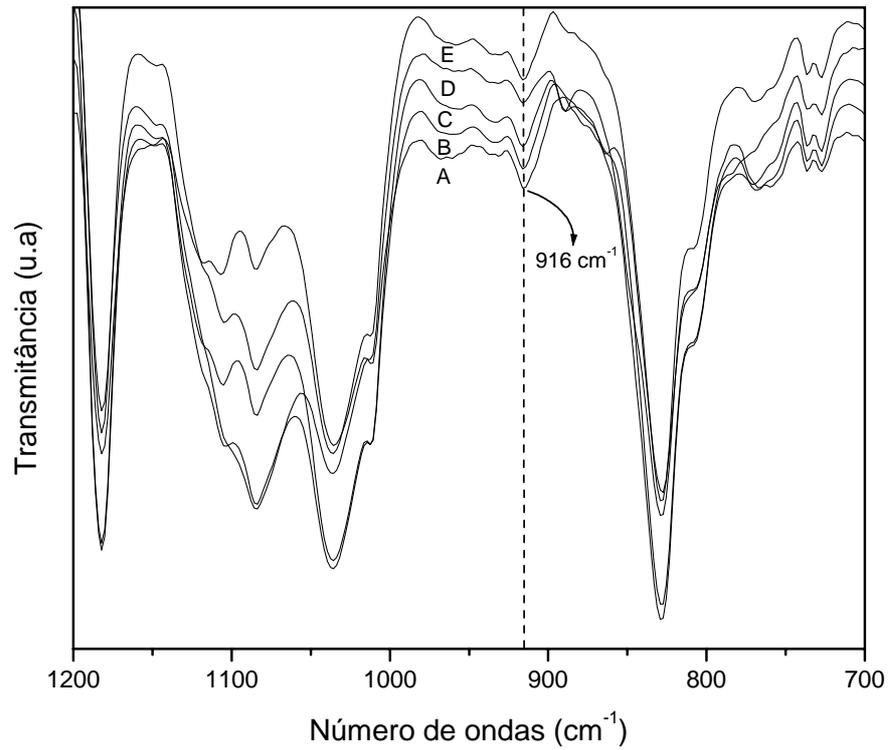


Figura 50. Espectros de infravermelho para as composições: (A) 0,5/0, (B) 0,5/5, (C) 0,5/10, (D) 0,5/15, (E) 0,5/20.

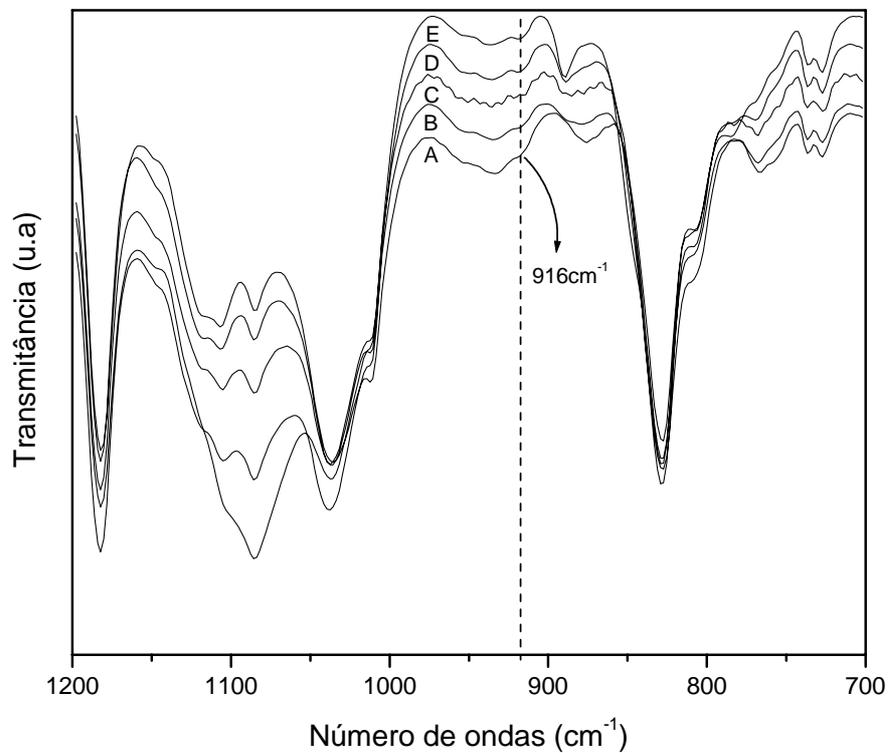


Figura 51. Espectros de infravermelho para as composições: (A) 1/0, (B) 1/5, (C) 1/10, (D) 1/15, (E) 1/20.

5 CONCLUSÕES

A preparação do éster de silsesquioxano foi realizada com sucesso conforme análises de RMN ^1H , ^{29}Si , ^{13}C e espectroscopia no infravermelho. A estrutura poliédrica (gaiola fechada) foi confirmada por RMN ^{29}Si e a completa funcionalização dos vértices do poliedro foi verificada por espectroscopia no infravermelho.

O estudo realizado neste trabalho mostrou que a adição do MDPS (octa [5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano), no sistema epóxi DGEBA/EDA foi eficiente na melhoria da resistência à fratura (K_{1C}), com apenas suave redução no módulo de Young (E). Para a formulação no ponto estequiométrico 0,5/20 foi obtido um aumento de 96% no valor de K_{1C} e redução de apenas 4,65% no valor do E , em relação ao mesmo sistema sem o modificador MDPS (0,5/0). A composição 1/20, constituída de 100% em excesso de EDA, apresentou o maior valor absoluto de K_{1C} ($3,08\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Este valor de K_{1C} representa um aumento de 33% de K_{1C} e uma redução de 10% no valor de E , em relação ao mesmo sistema sem o modificador (1/0).

Com a adição do MDPS foi observada uma redução dos valores da tensão de ruptura, que esta relacionado com o afastamento das cadeias poliméricas.

Os resultados de G_{1C} comprovaram a eficiência do MDPS como modificador do sistema epóxi DGEBA/EDA, pois, a adição do MDPS promoveu um aumento significativo na energia crítica necessária para propagar as trincas até o rompimento do material.

Os testes de DMTA (análise térmica dinâmico-mecânica) apresentaram os efeitos da modificação do sistema epóxi DGEBA/EDA com a adição do octa [5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano - (MDPS), quando o material de resina curada é submetido a uma variação de temperatura e flexão mecânica. Os resultados mostraram que os

valores de Tg aumentaram para as composições com até 20% de MDPS, sendo que para a composição 1/20 a Tg foi aumentada em 19,5°C. Este efeito observado para a Tg, é devido a redução dos movimentos das cadeias poliméricas com a inclusão do MDPS, pois a estrutura inorgânica rígida presente na molécula do MDPS dificulta a movimentação das cadeias poliméricas durante o aquecimento. Porém, com a adição de quantidades superiores a 20% de MDPS, os valores de Tg deslocam-se para regiões de menor temperatura com relação ao sistema sem o MDPS, o que pode estar relacionado ao maior afastamento entre as cadeias poliméricas causando uma redução brusca da densidade de ligações cruzadas.

A utilização de até 20% de MDPS nos sistemas curados com quantidades estequiométricas de agente de cura proporcionou o aumento do módulo de armazenamento, aumentando a resposta elástica do material.

As medidas de análise termogravimétrica realizadas em atmosfera de N₂, não mostraram mudanças significativas na estabilidade térmica das composições estudadas. Para as composições com MDPS foi observado rendimento cerâmico, relacionado com a estrutura inorgânica do MDPS.

A cinética de cura realizada por DSC mostrou que a adição do MDPS teve pouca influência sobre a cura dos sistemas epóxi estudados, os quais apresentaram energias de ativação próximas.

As medidas no infravermelho confirmaram os resultados obtidos por DSC, pois, a banda relacionada com o grupo epóxi em 916cm⁻¹ apresentou apenas pequenas mudanças com a adição do MDPS, e também mostraram que apenas as composições com excesso de amina obtiveram cura completa, ou seja, desaparecimento da banda do grupo epóxi.

Os resultados obtidos e apresentados neste trabalho mostram a importante utilização do MDPS como modificador do sistema epóxi, pois ao ser adicionado no sistema epóxi DGEBA/EDA aumentou a resistência à fratura (K_{1C}) sem gerar reduções significativas nas outras propriedades do sistema (E , Tg e degradação térmica).

6 REFERÊNCIAS

1. MARK, H. F.; BIKALES, M. N.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G., **Encyclopedia of polymer science and engineering, Emulsion polymerization to fibers, manufacture**, v. 6, John wiley & sons, New York, 1986
2. McDERMOTT, J., **The structure of the advanced composites industry**. Advance composites Bluebook, 1990
3. BAUER, R. S., Application of epoxy resins in advanced composites, **34th international sample symposium**, v. 2, p. 1900, 1989
4. LEE, H.; NEVILLE, K., **Handbook of Epoxy Resins**, McGraw Hill. Inc. USA, 1967
5. SHECHTER, L.; WYNSTRA, J.; KURKIY, R. P., Glycidyl Ether Reactions with Amines. **Industrial and Engineering Chemistry**. v. 48, p. 94, 1956
6. BROWN, J. M.; CURLISS, D.; VAIA, R. A., Thermoset - Layered silicate nanocomposites. Quaternary Ammonium Montmorillonite with primary diamine cured epoxies. **Chemical of Materials**. v. 12, p. 3376 – 3384, 2000
7. SMITH, I. T., The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. **Polymer**. v. 2, p. 95 – 108, 1961
8. YAMINI, S.; YOUNG, R. J., The mechanical properties of epoxy resins. Part 1: Mechanisms of plastic deformation. **Journal of Materials Science**. v. 15, p. 1814 – 1822, 1980

9. YAMINI, S.; YOUNG, R. J., The mechanical properties of epoxy resins. Part 2: Effect of plastic deformation upon crack propagation. **Journal of Materials Science**. v. 15, p. 1823-1831, 1980
10. CHOI, J.; YEE, A. F.; LAINE, R. M., Organic/Inorganic hybrid composites from silsesquioxanes. Epoxy resins of octa (dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxy) silsesquioxano. **Macromolecules**. v. 36, p. 5666 – 5682, 2003
11. CHOI, J.; HARCUP, J.; YEE, A. F.; ZHU, Q.; LAINE, R. M., Organic/Inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanos. **Journal of the American Chemical Society**. v. 123, p. 11420 – 11430, 2001
12. ANDRÉS, M. A.; GARMENDIA, J.; VALEA, A.; ECEIZA, A.; MONDRAGON, I., Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: influence of stoichiometry on the mixtures. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 69, p. 183 – 191, 1998
13. CHANG, T. D.; CARR, S. H.; BRITTAIN, J. O., Studies of epoxy resin systems: Part B: Effect of crosslinking on the physical properties of an epoxy resin. **Polymer Engineering and Science**. v. 22, p. 1213 – 1220, 1982
14. BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A. SUZUKI, T., Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**. v. 95, p. 1409 – 1430, 1995
15. SCOTT, D. W., Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes. **Journal of American chemical society**. v. 68, p. 356 – 358, 1946
16. BROWN, J. F.; VOGT, J. H Jr.; KATCHMAN, J. W. Jr; EUSTANCE, J. W.; KISER, K. W.; KRANTZ, K. W., Double chain polymers of phenylsilsesquioxane. **Journal of American chemical society**. v. 82, p. 6194 – 6195, 1960
17. FRYE, L. C.; COLLINS, T. W., Oligomeric silsesquioxanes, $(\text{HSiO}_{3/2})_n$. **Journal of American Society**. v. 92, p. 5586 – 5588, 1970

18. BELOT, V.; CORRIU, R. LECLERQ, D. MUTIN, P. H.; VIOUX, A., Thermal reactivity of hydrogenosilsesquioxane gels. **Chemistry of Materials**. v. 3, p. 127 – 131, 1991
19. LI, G.; WANG, L.; NI, H. PITTMAN, C. U. Jr, Polyhedral oligomeric silsesquioxano (POSS) Polymers and copolymer: A Review. **Journal of inorganic and organometallic polymers**. v. 11, p. 123 – 154, 2001
20. MORALES, A. R., **Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epóxi/elastômero reativo**. Dissertação de Mestrado. UFSCAR, 1989
21. VALLO, C. I.; HU, L.; FRONTINI, P. M.; WILLIAMS, R. J. J., Toughened-hybrid epoxies: influence of the rubber-phase morphology on mechanical properties. **Journal of Materials Science**. v. 29, p. 2481 – 2486, 1994
22. PARDINI, L. C.; **Comportamento dinâmico mecânico e a fratura de materiais compostos epóxi/elastômeros/fibra de carbono**. Dissertação de mestrado. UFSCAR., 1990
23. CHIKHI, N.; FELLAHI, S.; BAKAR, M., Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. **European Polymer Journal**. v. 38, p. 251 – 264, 2002
24. REY, L.; POISSON, N.; MAAZOUZ, A.; SAUTEREAU, H., Enhancement of crack propagation resistance in epoxy resins by introducing poly(dimethylsiloxane)particles. **Journal of Materials Science**. v. 34, p. 1775 – 1781, 1999
25. CHOI, J.; YEE, A. F.; LAINE, R. M., Toughening of cubic silsesquioxane epoxy nanocomposites using core-shell rubber particles: A three-component hybrid system. **Macromolecules**. v. 37, p. 3267 – 3276, 2004
26. YU, Y.; ZHANG, Z.; GAN, W.; WANG, M.; LI, S., Effect of polyethersulfone on the mechanical and rheological properties of polyetherimide-modified epoxy systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 42, p. 3250 – 3256, 2003

27. IJIMA, T.; ARAI, N.; FUKUDA, W.; TOMOI, M., Toughening of aromatic diamine-cured epoxy resins by poly(ethylene phthalates) and the related copolyesters. **European Polymer Journal**. v. 31, p. 275 – 284, 1995
28. MARTINEZ, I.; MARTIN, M.D.; ECEIZA, A.; OYANGUREN, P.; MONDRAGON, I., Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. Relationships between curing conditions, morphology and ultimate behavior. **Polymer**. v. 41, p. 1027 – 1035, 2000
29. ZHONGL, Z.; ZHENG, S.; HUANG, J.; CHENG, X.; GUO, O.; WEI, J., Phase behaviour and mechanical properties of epoxy resin containing phenolphthaleinPoly (ether ether ketone), **Polymer**. v. 39, p. 1075 – 1080, 1998
30. RAMOS, D. V.; COSTA, H. M.; SOARES, V. L. P.; NASCIMENTO, R. S. V., Hybrid composites of epoxy resin modified with carboxyl terminated butadiene acrylonitrile copolymer and fly ash microspheres. **Polymer Testing**. v. 24, p. 219 – 226, 2005
31. OCHI, M.; TAKAHASHI, R., Phase Structure and Thermomechanical Properties of Primary and Tertiary amine-Cured Epoxy/Silica Hybrids. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. v. 39, p. 1071 – 1084, 2001
32. RIEW, C. K.; SIEBERT, A. R.; SMITH, R. W.; FERNANDO, M.; KINLOCH, A. J., **Toughened Plastics II-Novel approaches in Science and Engineering**. American Chemical Society. v. 252, Washington, 1996
33. SÖRENSEN, K.; PETTERSSON, B.; BOOGH, L.; MANSON, J. A., **A thermosetting material**. PCT/SE95/01491; WO 96/19537, 1996
34. HULT, A.; MALMSTRÖM, E.; JOHANSSON, M.; SÖRENSEN, K., **Dendritic macromolecule, process for preparation thereof and use thereof**. PCT/SE93/00148; WO 93/17060, 1993
35. BOOGH, L.; PETTERSSON, B.; MANSON, J. A. E., Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins. **Polymer**. v. 40, p. 2249 – 2261, 1999

36. BOOGH, L.; PETTERSSON, B.; JAPON, S.; MANSON, J. A., **A novel toughening system for thermoset resins and its composites**. Proceedings of ICCM – 10, Cap. VI, p. 389 – 396, 1995
37. SUNDER, A.; HEINEMANN, J.; FREY, H., Controlling the growth of polymer trees: Concepts and perspectives for hyperbranched polymers. **Chemistry-A European Journal**. v. 6, p. 2499 – 2506, 2000
38. HULT, A.; JOHANSSON, M.; MALMSTROM, E., Hyperbranched polymers. **Branched Polymers II Advances in Polymer Science**. v. 143, p. 1 – 34, 1999
39. RATNA, D. R.; VARLEY, R. K.; RAMAN, S.; SIMON, G. P., Studies on blends of epoxy-functionalized hyperbranched polymer and epoxy resin. **Journal of Materials Science**. v. 38 p. 147 – 154, 2003
40. MEZZENGA, R. PLUMMER, C.J.G.; BOOGH, L.; MÅNSON, J. A. E.; Morphology build-up in dendritic hyperbranched polymer modified epoxy resins: modelling and characterization. **Polymer**. v. 42, p. 305 – 317, 2001
41. MEZZENGA, R.; MÅNSON, J. A. E.; Thermo-mechanical properties of hyperbranched polymer modified epoxies. **Journal of materials science**. v. 36, p. 4883 – 4891, 2001
42. FRÖHLICH, J.; HOLGER, K.; THOMANN, R.; FREY, H.; MÜLHAUPT, R., Reactive core/shell type hyperbranched blockcopolyethers as new liquid rubbers for epoxy toughening. **Polymer**. v. 45, p. 2155 – 2164, 2004
43. WU, H.; XU, J.; LIU, Y.; HEIDEN, P., Investigation of readily processable thermoplastic-toughened thermosets. V. Epoxy resin toughened with hyperbranched polyester. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 72, p. 151 – 163, 1999
44. HADDAD, T. S.; LICHTENHAN, J. D., Hybrid Organic-Inorganic Thermoplastics: Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers. **Macromolecules**. v. 29, p. 7302 – 7304, 1996

45. LICHTENHAN, J. D.; VU, N. Q.; CARTER, J. A.; GILMAN, J. W.; FEHER, F. J., Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanos. **Macromolecules**. v. 26, p. 2141 – 2142, 1993
46. LICHTENHAN, J. D.; OTONARI, Y. A.; CARR, M. J., Linear Hybrid Polymer Building Blocks: Methacrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers and Polymers. **Macromolecules**. v. 28, p. 8435 – 8437, 1995
47. MANTZ, R. A.; JONES, P. F.; CHAFFEE, K. P.; LICHTENHAN, J. D.; GILMAN, J. W.; ISMAIL, I. M. K.; BURMEISTER, M. J., Thermolysis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Macromers and POSS-Siloxane Copolymers. **Chemistry of Materials**. v. 8, p. 1250 – 1259, 1996
48. ZHANG, C.; LAINE, R. M., Silsesquioxane as synthetic platforms. II. Epoxy-functionalized inorganic-organic hybrid species. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 521, p. 199 – 201, 1996
49. NI, Y.; ZHENG, S.; NIE, K., Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanos. **Polymer**. v. 45, p. 5557 – 5568, 2004
50. LEE, A.; LICHTENHAN, J. D., Viscoelastic responses of polyhedral oligo silsesquioxane reinforced epoxy systems. **Macromolecules**. v. 31, p. 4970 – 4974, 1998
51. LI, Z. G.; WANG, L.; TOGHIANI, H.; DAULTON, T. L.; KOYAMA, K.; PITTMAN JR, C. U., Viscoelastic and mechanical properties of epoxy/multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites and epoxy/ladderlike polyphenylsilsesquioxane blends. **Macromolecules**. v. 34, p. 8686 – 8693, 2001
52. ABAD, M. J.; BARRAL, L.; FASCE, D. P.; WILLIAMS, R. J. J., Epoxy networks containing large mass fractions of a monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). **Macromolecules**. v. 36, p. 3128 – 3135, 2003

53. LAINE, R. M.; CHOI, J.; LEE, I., Organic-inorganic nanocomposites with completely defined interfacial interactions. **Advanced Materials**. v. 13, p. 800 – 803, 2001
54. CHOI, J.; TAMAKI, R.; KIM, S. G.; LAINE, R. M., Organic/Inorganic imide nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. **Chemistry of Materials**. v. 15, p. 3365 – 3375, 2003
55. CHOI, J.; KIM, S. G.; LAINE, R. M., Organic/Inorganic hybrid epoxy nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. **Macromolecules**. v. 37, p. 99 – 109, 2004
56. FU, B. X.; NAMANI, M.; LEE, A., Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxy network glasses. **Polymer**. v. 44, p. 7739 – 7747, 2003
57. VECCHIA, G. D. **Nanocompósitos de sistema epóxi: Cura da resina epóxi DGEBA com o octa(metil-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano e a etilenodiamina**. Dissertação de mestrado Unesp Ilha Solteira SP, 2003
58. KORNMANN, X.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R.; FINTER, J.; BERGLUND, L., Synthesis of amine-cured, epoxy-layered silicate nanocomposites: The influence of the silicate surface modification on the properties. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 89, p. 2643 – 2652, 2002
59. CANEVAROLO, S. V.; Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos. Parte 1 – amortecimento ($\tan \delta$). **Boletim ABPol**. v. 6, p. 37, 1991
60. YI, H., DSC and DEA studies of underfill curing kinetics, **Thermochimica acta**, v. 367-368 p 101 – 106, 2001
61. MUSTATA, F., BICU, J., Rheological and thermal behaviour of DGEBA/ED and DGEHQ/EA epoxy systems crosslinked with TETA, **Polymer testing**, v. 20, p. 533-538, 2001

62. XU, W.; BAO, S.; SHEN, S.; WANG, W.; HANG, G.; HE, P., Differential scanning calorimetric study on the curing behaviour of epoxy resin/diethylenetriamine/organic montmorillonite nanocomposito, **Journal of polymer science: part B: Polymer physics**, v. 41, p. 378-386, 2003
63. VAYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N., Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry, **Macromolecules**, v. 29, p. 1867-1873, 1996
64. XU, G.; SHI, W.; SHEN, S., Curing kinetics of epoxy resins with hyperbranched polyesters as toughening agents, **Journal of polymer science: Part B: Polymer physics**, v. 42, p. 2549-2656, 2004
65. GUPTA, N.; VARMA, K. I., Curing of diglycidyl ether of bisphenol A by aromatic diamines and thermal behaviour of cured resins, **Die angewandte makomolekulare chemie**, v. 263, p. 41-45, 1998
66. KHURANA, P.; NARULA, K. A.; CHOUDHARY, V., Curing and thermal behaviour of diglycidyl ether of bisphenol A in the presense of a mixture of amines, **Journal of applied polymer science**, v. 90, p. 1739-1747, 2003
67. HAK, J. O.; JANG, J.; LEE, H. S., Curing behaviour of tetrafunctional epoxy/hyperbranched polymer system, **Polymer**, v. 42, p. 8339-8347, 2001
68. SILVERSTEIN, R. M., WELBSTER, F. X.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**; "Jonh Wiley and Sons": New York, 1996
69. CRAWFORD, D. E.; LESSER, J. A., Brittle to custile: Fracture toughness mapping on controlled epoxy networks, **Polymer engineering and science**, v. 39, p. 385 – 392, 1999
70. HSIUE, G. H.; LIU, Y. L.; LIAO H. H., Flame-retardant epoxy resins: An approach from organic-inorganic hybrid nanocompositos. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. v. 39, p. 986 – 996, 2001

71. HOG, S. G.; WU, C. S., DSC and FTIR analyses of the curing behaviour of epoxy/dicy/solvent systems on hermetic specimens, **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 59, p. 711-719, 2000
72. MYA, Y. K.; HE, C.; HUANG, J.; XIAO, Y.; DAI, J.; SIOW, P. Y., Preparation and thermomechanical properties of epoxy resins modified by octafunctional cubic silsesquioxano epoxides, **Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry**, v. 40, p. 3490-3503, 2004

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)