

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química**

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO E
MECÂNICO- DINÂMICO DE RESINAS EPÓXI A BASE DE
ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO**

Ana Paula Oliveira Costa

**Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Química**

Porto Alegre, 2001.

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação Química**

***ESTUDO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO E MECÂNICO-
DINÂMICO DE RESINAS EPÓXI A BASE DE ÓLEO DE SOJA
EPOXIDADO***

**Ana Paula Oliveira Costa
Licenciada em Química**

Trabalho realizado no instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, 27 junho de 2001.

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título em Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof^a. Dr.^a. Annelise Engel Gerbase

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dimitrios Samios

Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice

Prof^a. Dr.^a Maria Inez Graf de Miranda

**Prof. Dr. Jairton Dupon
Coordenador do CPG-Química**

*É muito melhor
Arriscar coisas grandiosas
Alcançar triunfos e glórias, mesmo expondo-se à derrota
Do que formar fila com os pobres de espírito
Que nem gozam muito, nem sofrem muito,
Porque vivem em uma penumbra cinzenta
Que não conhecem vitória nem derrota ”.*

Teodore Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Prof^ª. Dr.^a Annelise Engel Gerbase e Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold pela confiança de que eu poderia realizar este trabalho e pela dedicação.

Ao Prof. Paulo Brenner pelo treinamento para operar o DSC e pelas análises por ele realizadas.

Ao Prof. Carlos Ferreira do laboratório LaPol onde foram realizadas as análises de TGA.

Às colegas de Pós-Graduação Marli Luiza de Sordi e Julia Maria D. Consul pelo tempo de convívio que compartilhamos nossas vitórias e derrotas e principalmente pela amizade que se estabeleceu entre nós.

À Márcia C. Brasil por toda ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade.

Aos colegas dos laboratórios K108 e K215 pelas horas de trabalho e também de descontração que tivemos.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela Bolsa de Mestrado.

A todos os funcionários do Instituto de Química.

À Indústria Henkel pelo óleo de soja epoxidado.

Em especial a minha mãe e ao meu pai pelo incentivo em não nunca desistir, sempre procurando fazer o que é melhor, mesmo que muitas vezes, isto custe a separação de aqueles que gostamos.

Ao Ricardo por todo carinho e paciência, mesmo quando muitos livros e também a distância nos separavam.

TRABALHOS APRESENTADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESTA DISSERTAÇÃO

1 - *Estabilidade Térmica e Química de Resinas Epóxi Obtidas a Partir de Fontes Renováveis*, Petzhold, C.L., Costa, A.P.O., Gerbase, A. E., XLI Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, RS, 2001.

2 – *Estudo Cinético da Cura de Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado*, Costa, A.P.O., Gerbase, A. E., Petzhold, C. L., 24^a Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas - MG, 2001.

3 – *Mechanical Dynamic Behavior of Epoxy Resins Based on Epoxidised Soybean Oil*, Costa, A.P.O., Gerbase, A. E., Petzhold, C. L., 92nd American Oil Chemistry Society AOCs Annual Meeting & Expo, Minnesota - USA, 2001.

4 – *Resinas Epóxi a Base de Óleo de Soja Epoxidado: Cinética de Cura e Comportamento Mecânico-Dinâmico*, Costa, A.P.O., Gerbase, A. E., Petzhold, C.L., VIII - Encontro de Química da Região Sul, Santa Cruz do Sul, RS, 2000.

5 - *Utilização de Novos Processos na Epoxidação e Hidroxilação de Óleos Vegetais*, Costa, A.P.O., Gerbase, A. E., Gregório, J. R., Martinelli, M., Mendes, A. N. F. VII Encontro de Química da Região Sul, Tubarão, 1999.

6 – *Mechanical and Thermal Properties of Thermosets Obtained from Epoxidised Soybean oil*. (Trabalho em elaboração).

7 – *A Kinetic Investigation on Cure of Epoxidised Soybean Oil from Influence of the Initiator and Anhydride*. (Trabalho em elaboração).

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS.....	XII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Óleos.....	3
2.1.1 - Reações de Modificação.....	5
2.1.2 - Óleo de Soja Epoxidado.....	7
2.2.3 - Métodos de Epoxidação.....	8
2.2 - Resinas Epóxi.....	9
2.2.1 - Histórico.....	14
2.2.2 - Reticulação ou Cura.....	15
2.2.3 - Mecanismo de Cura.....	16
2.2.4 - Agentes de Modificação de Resinas epóxi.....	21
2.2.5 - Toxidez.....	22
2.2.6 - Características e Aplicabilidade.....	23
2.2.7 - Técnicas de Caracterização das Resinas Epóxi.....	24
2.2.8 - Resinas Epóxi Obtidas a Partir de Óleos Vegetais.....	25
2.3 - Análise Térmica.....	26
2.3.1 - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC).....	27
2.3.2 - Estudo Cinético da Reação de Cura.....	27
2.3.3 - Método de Barrett.....	29
2.3.4 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	30
2.3.5 - Temperatura de Transição Vítrea (Tg)	31
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	34
3.1 - Reagentes Utilizados.....	34
3.2 - Metodologia do Preparo das Misturas.....	35
3.3 - Análise Térmica.....	37

3.3.1 - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC).....	37
3.3.2 - Determinação dos Parâmetros Cinéticos.....	37
3.3.3 - Análise Térmica Dinâmico- Mecânica (DMTA).....	38
3.3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	38
3.4 - Densimetria.....	39
3.5 - Resistência Química.....	40
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1 - Estudo Calorimétrico da Reação de Cura.....	41
4.2 - Determinação dos Parâmetros Cinéticos	47
4.3 - Estudo do Comportamento Dinâmico-Mecânico	52
4.4 - Estudo da Densidade de Reticulação.....	68
4.5 - Análise Termogravimétrica.....	71
4.6 - Resistência Química.....	78
5 - CONCLUSÕES.....	81
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de um triglicerídeo.....	3
Figura 2: Possibilidades de reações de funcionalização a partir do epóxido.....	6
Figura 3: Estrutura do óleo de soja totalmente epoxidado.....	7
Figura 4: Mecanismo de epoxidação de olefinas por perácidos.....	8
Figura 5: Mecanismo de epoxidação através do sistema (MTO)-CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O ₂	9
Figura 6: Posições dos grupos epóxi: a) internos b) terminais e c) estruturas cíclicas.....	9
Figura 7: Estrutura da resina epóxi diglicidiléter do bisfenol-A (DGEBA)	10
Figura 8: Reagentes mais utilizados na síntese de resinas epóxi a) epicloridrina e b) bisfenol-A.....	10
Figura 9: Mecanismo da síntese da DGEBA.....	11
Figura 10: Estrutura da resina epóxi à base de bisfenol-F e/ou Novolac.....	12
Figura 11: Estrutura da resina epóxi flexível.....	12
Figura 12: Estrutura das resinas epóxi bromadas e fosforadas.....	13
Figura 13: Mecanismo da reação de cura proposto por Shechter usando base de Lewis como iniciador.....	17

Figura 14: Mecanismo da reação de cura usando base de Lewis como iniciador.....	17
Figura 15: Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/amina primária.....	18
Figura 16: Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/amina na presença de grupos hidroxila.....	19
Figura 17: Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido.....	20
Figura 18: Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária.....	20
Figura 19: Termograma genérico de uma análise de DSC.....	27
Figura 20: Principais processos de relaxação para resinas epóxi.....	32
Figura 21: Regiões do comportamento mecânico para um polímero amorfo.....	33
Figura 22: Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para a amostra OSE-81/SUC/TEA na razão molar de $R=0,5$ a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	38
Figura 23: Termograma do sistema OSE-81/SUC/TEA na razão molar $R=0,5$ e taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	41
Figura 24: Influência das diferentes aminas nas curvas de conversão dos sistemas OSE-81/DDS/Amina analisados a $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na razão molar $R=0,5$	45
Figura 25: Variação do $\log E'$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h 30 min a 150°C na razão molar de $R=0,5$	54

Figura 26: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h 30 min a 150°C na razão molar de $R= 0,5$	56
Figura 27: Variação do $\log E'$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h 30 min a 150°C na razão molar de $R= 1$	57
Figura 28: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h 30 min a 150°C na razão molar de $R= 1$	57
Figura 29: Variação do $\log E'$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h 30 min a 150°C na razão molar de $R= 1$	58
Figura 30: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h 30 min a 150°C na razão molar de $R= 1$	59
Figura 31: Variação do $\log E'$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h 30 min a 150°C na razão molar de $R= 0,5$	60
Figura 32: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h 30 min a 150°C na razão molar de $R= 0,5$	61
Figura 33 - Evolução da temperatura de transição vítrea em função do grau de epoxidação.....	62

- Figura 34** - Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas
OSE-X/Anidrido/TEA curados por 48h a 150°C na razão molar de R=1.....63
- Figura 35:** Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas
OSE-X/Anidrido/TEA curados por 48h a 150°C na razão molar de R= 1.....64
- Figura 36 :** Variação do log E' em função da temperatura para os sistema
OSE-81/DDS/TEA curados em diferentes períodos na razão molar de R= 0,5....65
- Figura 37:** Variação da tan δ em função da temperatura para os sistemas
OSE-81/DDS/TEA curados em diferentes períodos na razão molar de R= 0,5....66
- Figura 38** - Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas
OSE-81/DDS/TEA curados em diferentes períodos na razão molar de R= 1.....67
- Figura 39** - Variação da tan δ em função da temperatura para os sistemas
OSE-81/Anidrido/TEA curados por 18h a 150°C na razão molar de R= 1.....68
- Figura 40** - Curva de TGA para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por
13h 30 min 150°C na razão molar de R= 0,5 (atmosfera inerte N₂, 10°C.min⁻¹)...72
- Figura 41:** Curva de TGA e DTG para OSE-81 (atmosfera inerte N₂, 10°C.min⁻¹).....73
- Figura 42:** Curva de TGA e DTG para o anidrido DDS (atmosfera inerte N₂, 10°C.min⁻¹)....73
- Figura 43:** Curva de TGA para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h 30 min
a 150°C na razão molar de R= 0,5 (atmosfera inerte N₂, 10°C.min⁻¹).....74
- Figura 44:** Curva de DTG para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h 30 min
a 150°C na razão molar de R= 0,5 (atmosfera inerte N₂, 10°C.min⁻¹).....75

Figura 45: Curva de TGA para o sistemas OSE-81/SUC/TEA curados em diferentes condições (atmosfera inerte N ₂ , 10°C.min ⁻¹).....	76
Figura 46: Curva de TGA para os óleos com diferentes graus de epoxidação (atmosfera inerte N ₂ , 10°C.min ⁻¹).....	77
Figura 47: Curva de TGA para os sistemas OSE-X/DDS/TEA curados por 48h a 150°C na razão molar de R= 1 (atmosfera inerte N ₂ , 10°C.min ⁻¹).....	77
Figura 48: Curva de DTG para os sistemas OSE-X/DDS/TEA curados por 48h a 150°C na razão molar de R= 1 (atmosfera inerte N ₂ , 10°C.min ⁻¹).....	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Ácidos graxos mais comuns nos óleos e gorduras.....	4
Tabela 2: Percentagem dos ácidos graxos mais comuns em óleos e gorduras.....	5
Tabela 3: Características e métodos de purificação dos agentes de cura utilizados.....	34
Tabela 4: Características e método de purificação dos iniciadores.....	34
Tabela 5: Características dos óleos utilizados.....	35
Tabela 6: Reagentes utilizados para os testes de resistência química.....	35
Tabela 7: Razão molar dos reagentes.....	36
Tabela 8: Parâmetros obtidos através das análises de DSC.....	43
Tabela 9: Média dos parâmetros cinéticos para os sistemas estudados.....	49
Tabela 10: Parâmetros cinéticos para os três estágios da reação.....	51
Tabela 11: Temperatura de transição vítrea para diversos sistemas estudados.....	53
Tabela 12: Influência do tempo de cura para os diferentes sistemas nas razões molares de R= 0,5 e R= 1.....	65
Tabela 13: Resultados obtidos para a densidade de reticulação para os sistemas estudados.....	69
Tabela 14: Variação da área superficial para os sistemas OSE-81/DDS/TEA curados por 13h e 30 min a 150°C nas razões molares de R= 0,5 e R= 1.....	80

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

- ARO** - N,N'- dimetilaniolina
- α - Grau de conversão
- α_{gel} - Grau de conversão no ponto de gel
- CH** - Anidrido hexahidroftálico
- DABCO** - 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano
- DASu** - diaminodifenilsulfona
- DDM** - 4,4'-diaminodifenilmetano
- DDS** - Anidrido dodecenilsuccínico
- DGEBA** - Diglicidiléter do bisfenol-A
- DGEB** - 1,4-Butanodiol Diglicidiléter
- DGEB-F** - Diglicidiléter do bisfenol-F
- Δa - Variação da área superficial
- ΔH - Variação do calor da reação (entalpia)
- ΔH_{ea} - Calor da reação por equivalente de anidrido
- ΔH_{ee} - Calor da reação por equivalente de epóxido
- ΔH_T - Calor total da reação
- ΔT - Variação de temperatura
- DMTA** - Análise térmica dinâmica-mecânica
- DSC** - Calorimetria diferencial de varredura
- DTG** - derivada da curva termogravimétrica
- ε - Constante dielétrica
- E' - Módulo dinâmico de armazenamento ou elástico
- E'' - Módulo dinâmico de perda ou de dissipação
- Ea** - Energia de ativação total
- Ea₁** - Energia de ativação do primeiro estágio
- Ea₂** - Energia de ativação do segundo estágio
- Ea₃** - Energia de ativação do terceiro estágio
- EEP** - Peso equivalente em epóxido
- δ - Ângulo de fase
- ϕ - Velocidade de aquecimento ou varredura
- f** - Funcionalidade

f_A - funcionalidade média do reticulante
f_E - funcionalidade média do grupo epóxi
FTA - Anidrido ftálico
GPC - Cromatografia de permeação em gel
HPLC - Cromatografia líquida de alta performance
k - Constante de velocidade
ln A ou ln A_o - Fator pré-exponencial ou fator de frequência
m - Massa
 \bar{M} - Massa molecular média
MAL - Anidrido maleico
M_c - Massa molecular média entre dois retículos adjacentes
n - Ordem de reação
N_A - número de moles de reticulante
N_E - número de moles de epóxi
OCE - Óleo de crambe epoxidado
OS - Óleo de soja
OSE - Óleo de soja epoxidado
OSE-81 - Óleo de soja 81% de epoxidação
OSE-50 - Óleo de soja 50% de epoxidação
OSE-20 - Óleo de soja 20% de epoxidação
OSE-11 - Óleo de soja 11% de epoxidação
P²_{Gel} - Ponto de gelificação
PE - Ponto de ebulição
PF - Ponto de fusão
p/v – percentagem peso / volume
r - Razão molar de grupos funcionais reativos
R - Razão molar R=[(mol de anidrido /mol de grupos epóxi)]
R - Constante universal dos gases (8,32 J.K⁻¹.mol⁻¹)
ρ_{ret} - Densidade de reticulação
ρ_{amos} - Densidade da amostra
ρ_{liq} - Densidade específica do líquido
RMN - Ressonância magnética nuclear
RMN ¹³C - Ressonância magnética nuclear de carbono

SUC - Anidrido succínico

T - Temperatura

T_{amb} - Temperatura ambiente

tan δ - Tangente de perda

t - Tempo

TEA - Trietilamina

TGA - Análise termogravimétrica

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_{min} - Temperatura onde a velocidade da reação tem o máximo valor

T_{onset} - Temperatura de início da reação

T_{ref} - Temperatura de referência

RESUMO

Óleo de soja epoxidado foi curado com os anidridos: dodecenilsuccínico (DDS), maleico (MAL), ftálico (FTA), succínico e hexahidroftálico (CH). As reações foram iniciadas com aminas terciárias tais como trietilamina (TEA), N,N'-dimetilanilina (ARO) e 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano (DABCO).

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi aplicada com êxito no estudo da reação de cura e usada para a determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos. Foram estudados os efeitos eletrônicos, os fatores estéreos e a rigidez do segmento diéster formado devido na conversão de grupos anidridos. Foi observado que os anidridos maleico e ftálico reagem mais rápido do que os outros anidridos. A influência do iniciador e da razão molar (anidrido/grupo epóxido) foi igualmente considerada.

As propriedades mecânicas e térmicas das resinas epóxi curadas usando TEA como iniciador foram investigadas por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e termogravimétrica (TGA). Todas as amostras apresentaram características de materiais termofixos. Os materiais termofixos obtidos a partir de anidridos com estruturas rígidas (FTA, MAL e CH) mostraram alta temperatura de transição vítrea e densidade de reticulação. Quando um excesso de grupos epóxido foi usado ($R = 0,5$), a temperatura de transição vítrea do material diminuiu. As resinas epóxi exibiram estabilidade térmica até 300°C. Um comportamento inesperado foi observado para aquelas resinas obtidas com o anidrido dodecenilsuccínico (DDS).

A influência do grau de epoxidação do óleo de soja nas propriedades mecânicas e na temperatura de transição vítrea foi investigada. Quanto maior o conteúdo de grupos epóxido, maior é a Tg e a dureza do material.

As resinas epóxi preparadas a partir de óleo de soja epoxidado mostram excelente resistência química em NaOH e ácido sulfúrico, mas resistência pobre quando em contato com solventes orgânicos (tolueno, acetona, gasolina e etanol).

ABSTRACT

Epoxidised soybean oil (ESO) was cured with the cyclic anhydrides: dodecenylsuccinic (DDS), maleic (MAL), phthalic (PA), succinic (SUC) and hexahydrophthalic (CH). Reactions were initiated with tertiary amines such as triethylamine (TEA), N,N-dimethylaniline (ARO) and 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO).

Differential scanning calorimetry (DSC) was successfully applied to the study of epoxy resins cure and to the determination of kinetic and thermodynamic parameters. The effects of electronic and steric factors as well as the rigidity of the diester segments formed due to the extent of conversion of anhydride groups were studied. Phthalic and maleic anhydrides were found to react faster. The influence of initiator and molar ratio (anhydride/epoxy groups) was also considered.

Mechanical and thermal properties of epoxy resins cured with TEA as initiator were investigated by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and thermogravimetry (TGA). All samples presented thermosett material characteristics. The thermoset obtained from anhydrides with rigid structure (PA, MAL and CH) showed higher glass transition temperature and crosslinking densities. A decrease in the glass transition temperature was observed when an excess of epoxy groups was used ($R=0,5$). The epoxy resins exhibited thermal stability until 300°C. Unexpected behavior was observed for those resins prepared with dodecenylsuccinic anhydride (DDS).

Influence of the epoxy degree of the soybean oil on the mechanical properties and glass transition was also investigated. The higher the epoxy groups content the higher the Tg and hardness.

Epoxy resins prepared from epoxidised soybean oil showed excellent chemical resistance towards NaOH and sulfuric acid solutions but poor resistance when in contact with organic solvents (toluene, acetone, gasoline and ethanol).

1 - INTRODUÇÃO

Muito se tem discutido em todo o mundo sobre a expansão da atividade industrial e do setor econômico respeitando os aspectos ecológicos e sociais, como a preservação ambiental e a qualidade de vida.

No passado pensava-se somente na expansão da atividade industrial e da economia sem se preocupar com as conseqüências que essas atividades poderiam causar ao meio ambiente e a vida de todos. Atualmente, graças à conscientização de que é preciso preservar o meio ambiente e de que os gastos feitos com a sua recuperação são grandes, têm sido feitos investimentos em novas tecnologias capazes de desenvolver produtos e processos menos agressivos à natureza e ao meio ambiente.

Nos últimos anos a qualidade de vida e, conseqüentemente, a expectativa de vida do homem vem aumentando, isto se deve entre muitos fatores ao avanço científico e tecnológico comprometido com o desenvolvimento social, cultural e econômico da sociedade.

A crescente demanda mundial de produtos ecologicamente corretos e biodegradáveis viabiliza a realização de muitos trabalhos que tem como objetivo a utilização de fontes renováveis¹ na síntese de materiais até então obtidos através de insumos petroquímicos.

Como exemplo de matérias-primas obtidas através de fontes renováveis podemos citar: os açúcares, amido, celulose, as gorduras e os óleos de origem animal^{2,3} e vegetal,^{4,5,6} produtos estes que apresentam algumas das características citadas acima e incentivam os pesquisadores a desenvolver trabalhos visando sua utilização.

Em geral, os óleos vegetais apresentam baixa toxidez, menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de processamento, baixo custo de produção e processamento e os produtos obtidos são geralmente biodegradáveis. Além de que, a sua utilização não contribui para o esgotamento das reservas mundiais de petróleo. Estas características, constituem um forte atrativo para a sua utilização como matéria-prima da indústria química.

A produção de óleos de origem vegetal, como o óleo de soja, vem aumentando nos últimos anos, pois para a indústria química o uso de fontes renováveis possibilita a ampliação de métodos de síntese até então inviáveis por métodos petroquímicos.⁷

O óleo de soja é uma matéria-prima disponível no estado do Rio Grande do Sul, que se destaca por ser o segundo produtor brasileiro. O Brasil é o segundo produtor mundial e o primeiro da América Latina.⁸ Apresenta inúmeras possibilidades de ser modificado quimicamente⁷ resultando em produtos de maior valor agregado, como por exemplo através da epoxidação do óleo de soja⁹ é possível sua utilização como plastificante e estabilizante em formulações de resinas PVC.

As resinas epóxi fazem parte de uma das mais importantes classes de polímeros termofixos e tem se destacado desde a sua descoberta, em 1940^{10,11} até os dias atuais.^{12,13} As inúmeras formas de processamento tornam possível sua aplicação nos mais diversos campos^{11,14,15} como tintas, adesivos e revestimento.

A partir das considerações feitas sobre o atual contexto mundial realizou-se o estudo sobre o sistema de cura de resinas epóxi a partir de óleo de soja epoxidado, utilizando diferentes anidridos e aminas em sua formulação.

Estabeleceu-se para este trabalho os seguintes objetivos:

- Estudo cinético da reação de cura, através de calorimetria diferencial de varredura (DSC);

- Estudo das propriedades dinâmico-mecânicas do material formado através de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA);
- Estudo da influência do grau de epoxidação do óleo nas propriedades da resina;
- Estudo termogravimétrico dos filmes obtidos;
- Estudo da densidade de reticulação dos filmes;
- Estudo de resistência química dos filmes;

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Óleos¹⁶

Os óleos são formados predominantemente por triglicerídeos que são produtos da condensação entre o glicerol e os ácidos graxos, cuja estrutura está representada na figura 1:

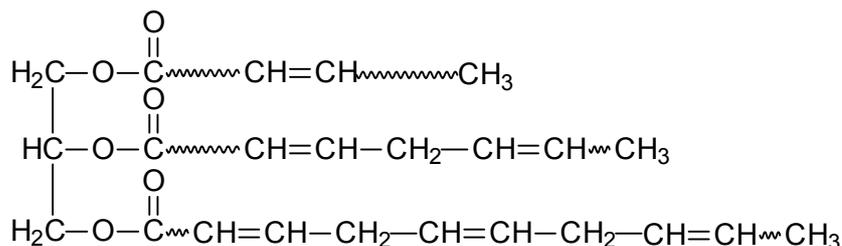


Figura 1 - Estrutura de um triglicerídeo.

Os ácidos graxos de modo geral possuem número par de átomos de carbono e cadeia linear. A tabela 1 apresenta alguns dos ácidos graxos mais comuns, encontrados nos óleos vegetais.

As principais diferenças entre os óleos e as gorduras residem nas propriedades físicas e químicas. As gorduras são substâncias sólidas à temperatura ambiente com predomínio de ácidos graxos saturados em sua composição, já os óleos são substâncias líquidas nas condições ambientes com composição predominante em ácidos graxos insaturados. Em consequência das diferentes propriedades físicas e químicas, os óleos podem ser aplicados nos mais diversos campos, por exemplo: o óleo de soja destina-se às áreas de tintas, vernizes, resinas, farmacêutica, essências, cosmética e comestível; o óleo de palma destina-se às áreas comestível, laminação de metais; o óleo de pinho destina-se às áreas de tintas e desinfetantes; o óleo de babaçu é muito usado para frituras, como componente da margarina e gorduras compostas, destina-se também à indústria têxtil, cosméticos, indústria de rações, resinas, indústria panificadora e farmacêutica.

Observa-se que as gorduras de origem animal como: manteiga, banha e o sebo, são sólidas à temperatura ambiente, contêm quantidade relativamente elevada de ácidos graxos saturados, apenas pequenas quantidades de ácidos com mais de uma insaturação carbono-carbono.

Em contrapartida, os óleos vegetais possuem uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, com exceção do óleo de coco.

Tabela 1 – Ácidos graxos mais comuns nos óleos e gorduras.¹⁶

Nome usual (Nome oficial)	Fórmula Estrutural
Ácido láurico (ácido dodecanóico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
Ácido mirístico (ácido tetradecanóico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$
Ácido palmítico (ácido hexadecanóico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
Ácido esteárico (ácido octadecanóico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
Ácido palmitoleico (ácido cis-9-hexadecenóico)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Ácido oleico (ácido cis-9-octadecenóico)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Ácido linoleico (ácido cis-cis-9,12-octadecadienóico)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Ácido linolênico (ácido cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienóico)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$

A tabela 2 mostra as diferenças entre a composição de óleos e gorduras.

Tabela 2: Percentagem do ácidos graxos mais comuns em óleos e gorduras.^{7,17}

	Ácidos saturados				Ácidos insaturados			
	C _{12:0} Ácido láurico (%)	C _{14:0} Ácido mirístico (%)	C _{16:0} Ácido palmítico (%)	C _{18:0} Ácido esteárico (%)	C _{16:1} Ácido palmitoleico (%)	C _{18:1} Ácido oleico (%)	C _{18:2} Ácido linoleico (%)	C _{18:3} Ácido linolênico (%)
Gorduras								
Manteiga	4	12	29	11	4	25	2	
Banha		3	24	18	3	42	9	
Sebo		3	26	17	6	43	4	
Óleos								
Coco	44	18	11	6		7	2	
Milho			13	4		29	54	
Crambe ^a			1	11		5	4	1
Canola ^b			4	2		13	14	10
Algodão		1	29	4	2	24	40	
Linhaça		6	4			22	16	52
Oliva		14	2	2	64	16		
Palmeira		2	42	5		41	10	
Amendoim			6	5		61	22	
Soja			11	4		22	56	7

a e b) 45 a 60% de ácido erúico formado por 22 carbonos com 1 ligação dupla.

2.1.1 – Reações de Modificação^{1,7}

Os óleos vegetais são matérias-primas com grande potencial, pois podem ser submetidos a diversos processos e, desta forma, gerar uma gama de derivados com inúmeras aplicações.

Basicamente estes processos podem ser feitos através da introdução de grupos funcionais ou da modificação da cadeia carbônica.

A reação mais comum é a epoxidação. Os epóxidos ou oxiranos são estruturas versáteis, devido à polaridade e à tensão existente em sua estrutura. São, portanto, suscetíveis a reações com um grande número de reagentes nucleofílicos e eletrofílicos¹⁸ tornando possível a obtenção de outros produtos conforme mostrado na figura 2:

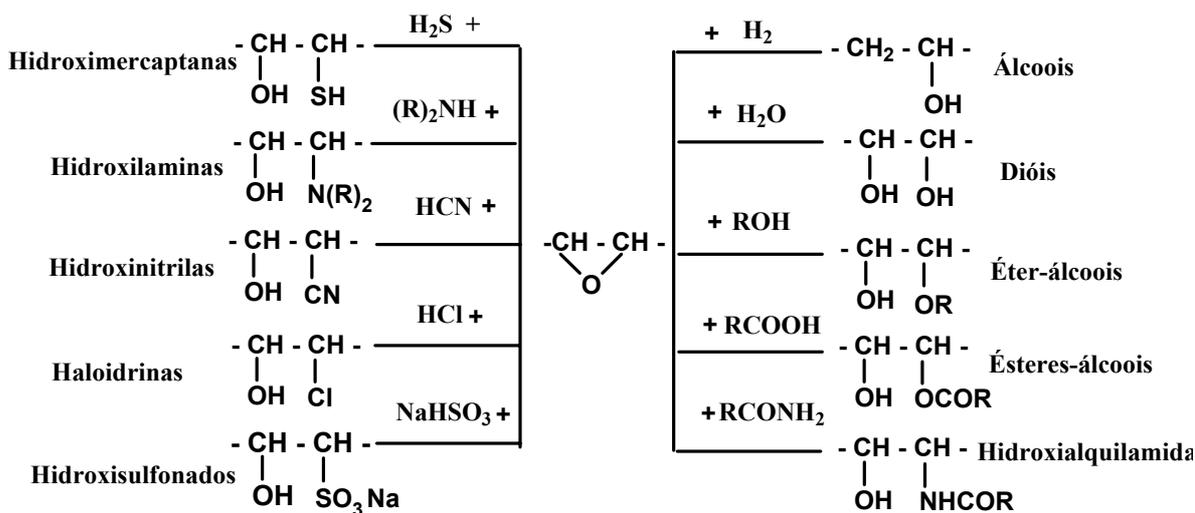


Figura 2 - Possibilidades de reações de funcionalização a partir do epóxido.

Através desses processos os óleos podem ser utilizados como matéria-prima para obtenção de poliésteres, poliaminas, poliamidas, poliéteres e outros polímeros obtidos a partir de monômeros com diferentes funcionalidades, ser utilizados como adesivos, revestimentos, tintas etc.

As modificações da cadeia carbônica são realizadas comercialmente através da reação de metátese.¹⁹ Esse tipo de reação necessita de um catalisador formado geralmente por compostos de molibdênio, tungstênio e/ou rutênio. Pode ser utilizado em olefinas cíclicas como o ciclobuteno, acíclicas como o propeno, e ainda olefinas acíclicas funcionalizadas, como exemplo podemos citar a metátese de ésteres insaturados. Esta reação despertou grande interesse por causa da disponibilidade da matéria-prima e facilidade com que os ésteres sofrem esta reação quando comparado com compostos contendo outros grupos funcionais. Ésteres insaturados podem ser retirados de fontes naturais tais como o óleo de girassol, oliva, linhaça, soja e palma, que, através da reação de metátese, podem ser convertidos em intermediários úteis para a produção de perfumes, polímeros, etc.

2.1.3.- Métodos de Epoxidação

O método de epoxidação de olefinas com perácidos¹⁸ é o mais utilizado pela indústria e o mecanismo da reação é mostrado na figura 4.

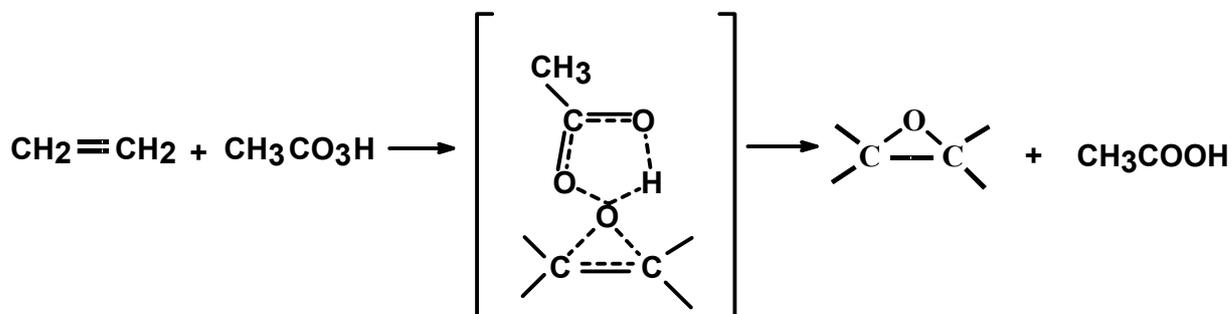


Figura 4 - Mecanismo de epoxidação de olefinas por perácidos.

A reação consiste no ataque nucleofílico da olefina ao perácido formando um composto de transição, o próton transfere-se para o oxigênio carbonílico ao mesmo tempo em que ocorre a ligação dos carbonos da olefina e o oxigênio do perácido formando o anel epóxido e gerando ácido carboxílico como subproduto.

No entanto, neste trabalho utilizou-se um sistema catalítico bifásico metiltrioxorênio (MTO)- $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ para a epoxidação. Este método foi estudado previamente²² e apresentou vantagens como rapidez, ausência de reações secundárias, utilização de peróxido de hidrogênio em baixa concentração e alta versatilidade no controle do grau de epoxidação. O mecanismo proposto para o sistema (figura 5),^{23,24} inicia com a formação das espécies mono e diperoxorênio (considerada a espécie ativa)^{25,26,26} através da reação do MTO com o peróxido de hidrogênio. A espécie diperoxorênio reage com a olefina, resultando no epóxido e no monoperóxido, que retorna à fase aquosa e reage novamente com H_2O_2 , formando o diperoxorênio. Esta espécie ativa volta para a fase orgânica para reagir com a olefina e gerar outro epóxido.^{23,25}

A epoxidação ocorre por um mecanismo concertado onde há a transferência do oxigênio através de um estado de transição com uma estrutura de um anel de três-membros, que não possibilita a rotação da ligação C-C sendo, por consequência, uma reação inteiramente estereoespecífica.

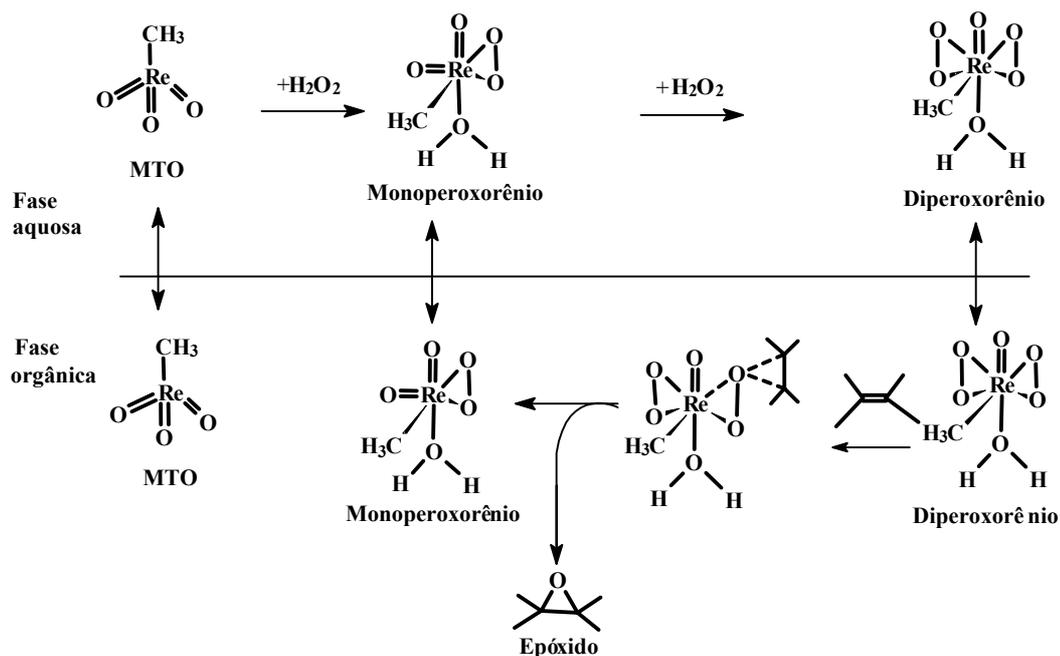


Figura 5 - Mecanismo de epoxidação através do sistema (MTO)-CH₂Cl₂/H₂O₂.^{24,25}

2.2 - Resinas Epóxi²⁷

Resinas epoxídicas ou epóxi são compostos cujas moléculas apresentam pelo menos dois grupos epóxi em sua estrutura.²⁸ Estes grupos epóxi podem ser internos, terminais e em estruturas cíclicas (figura 6):

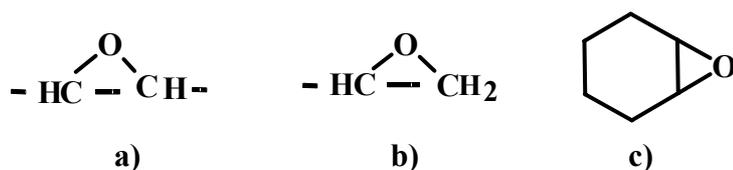


Figura 6 - Posições dos grupos epóxi: a) internos
b) terminais e c) estruturas cíclicas.

Em geral, o termo “resina epóxi” é empregado para denominar substâncias líquidas ou sólidas que possuam elevada massa molecular e que possam ser polimerizadas através de agentes de reticulação a fim de obter-se polímeros termofixos.

Existem atualmente quatro tipos principais de resinas epóxi comercializadas que são descritas a seguir.

O primeiro tipo são as resinas epóxi denominadas de diglicidiléter do bisfenol-A (DGEBA) (figura 7).

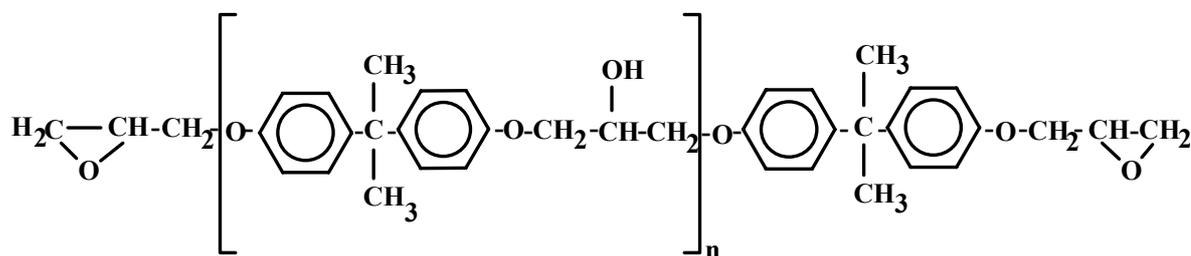


Figura 7 - Estrutura da resina epóxi diglicidiléter do bisfenol-A (DGEBA).

São resinas muito utilizadas devido ao seu menor custo e maior versatilidade.^{11,29,30} São provenientes da reação entre a epicloridrina e o bisfenol-A, cujas estruturas são mostradas na figura 8.

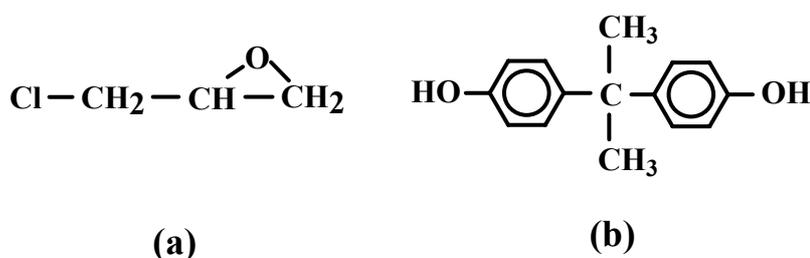


Figura 8 - Reagentes mais utilizados na síntese de resinas epóxi
a) epicloridrina e b) bisfenol-A.

São classificadas através do peso equivalente em epóxi (EEP), que é definido como a razão da massa molecular da resina pelo número de anéis epóxi. Em geral para as resinas líquidas tem-se valores até 229, para as semi-sólidas de 230 a 459 e para as sólidas maiores que 460, podendo chegar até a 5000. O EEP é utilizado para cálculo estequiométrico de proporção entre resina e reticulante.

O mecanismo de síntese da DGEBA³¹ é apresentado na figura 9. Na primeira etapa ocorre a desprotonação do bisfenol-A através da reação com uma base formando um íon fenóxido. Este por sua vez reage na segunda etapa atacando o carbono menos impedido do anel epóxido presente na molécula de epicloridrina, formando um ânion alcóxido. Na terceira etapa ocorre uma substituição nucleofílica interna regenerando o grupo epóxido. Na quarta etapa um novo ataque do íon fenóxido ao carbono menos impedido do grupo epóxido e a

reação de polimerização segue até o final. O excesso de epichloridrina garante a formação de um poliéter com grupos terminais do tipo diglicidil éter.

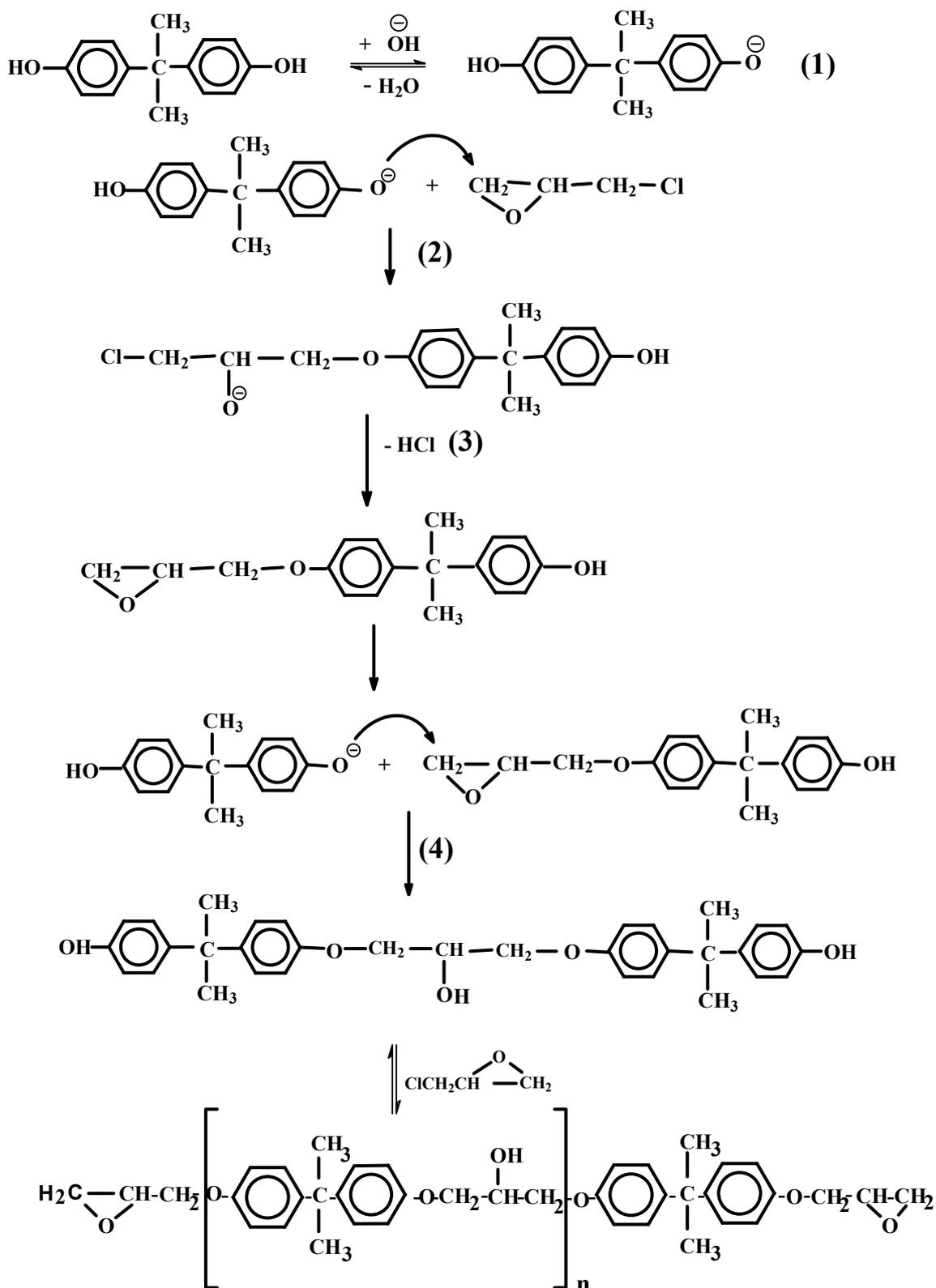


Figura 9 - Mecanismo da síntese da DGEBA.

O segundo tipo refere-se às resinas epóxi à base de diglicidiléter do bisfenol-F (DGEF-F) e/ou novolac. São produtos da substituição do bisfenol-A pelo bisfenol-F proporcionando maior reticulação e melhor desempenho mecânico, químico e térmico, principalmente quando curada com aminas aromáticas e/ou anidridos^{32,33} (Figura 10):

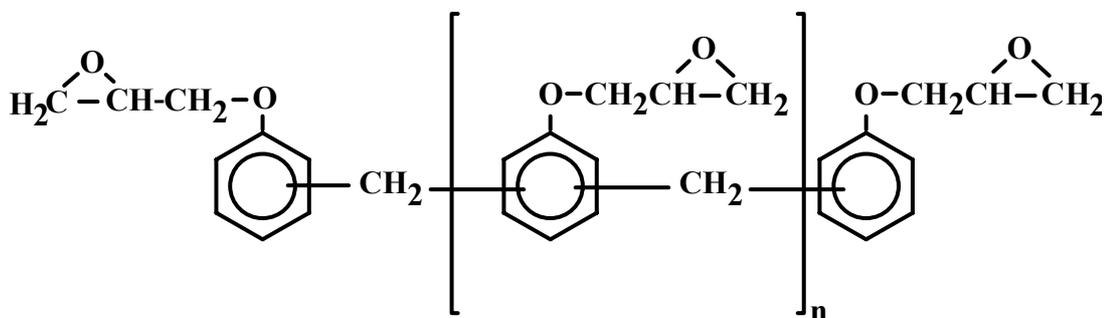


Figura 10 - Estrutura da resina epóxi à base de bisfenol-F e/ou Novolac.

O terceiro tipo são as resinas epóxi flexíveis. Estas possuem longas cadeias lineares obtidas substituindo o bisfenol por poliglicol, como por exemplo o poli(óxido de etileno)diglicidiléter mostrado na figura 11. Apresentam baixa reatividade e normalmente são utilizadas como flexibilizantes reativos em outras resinas melhorando a resistência ao impacto.¹³

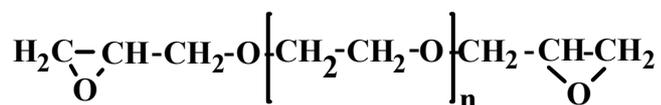
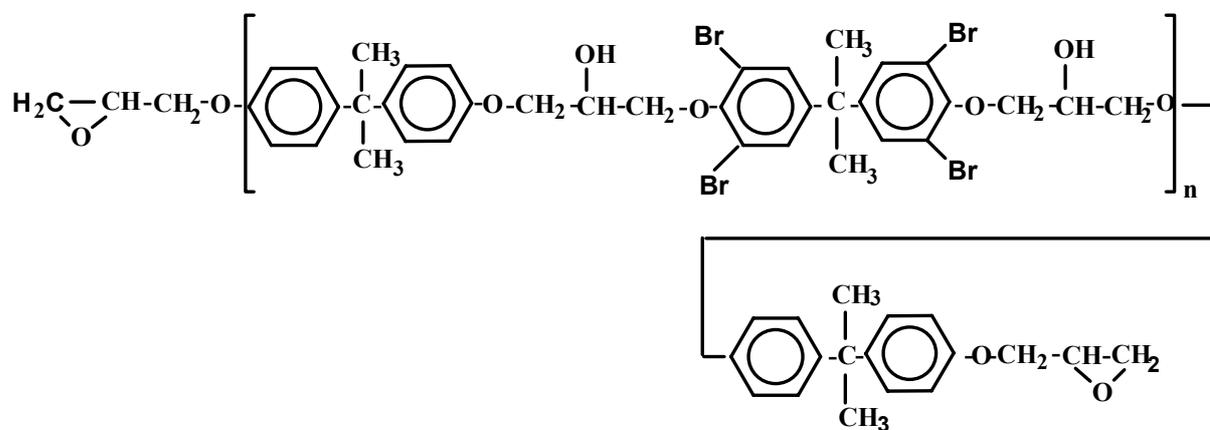


Figura 11 - Estrutura da resina epóxi flexível.

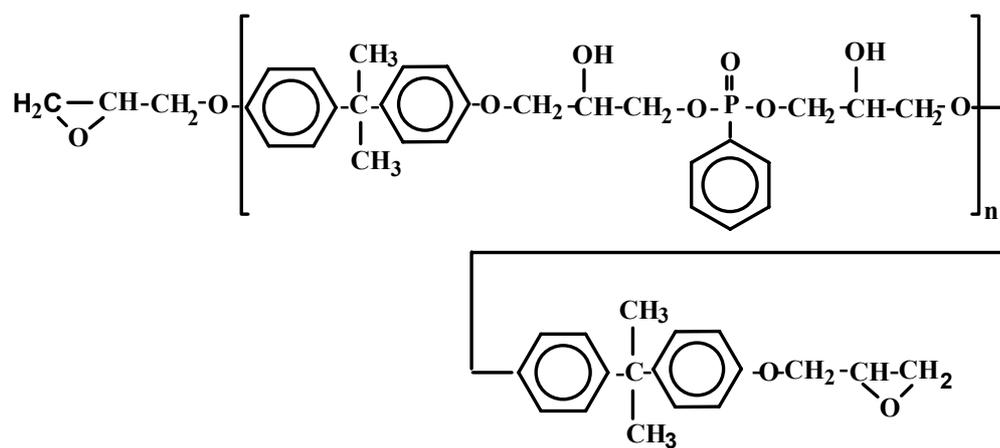
O último tipo são constituídas pelas resinas epóxi bromadas³⁴ obtidas a partir da reação da DGEBA e tetrabromobisfenol-A (figura 12a). Estas foram muito utilizadas em componentes eletrônicos por apresentarem propriedades retardantes de chama, atualmente sua utilização foi proibida devido a comprovação da liberação de compostos como ácido bromídrico, dibenzo-p-dioxina e dibenzo-p-furano, cujo grau de toxidez é alto e causa corrosão do sistema durante a combustão.

Estudos recentes³⁵ têm sido desenvolvidos visando a substituição das resinas epóxi bromadas pelas resinas epóxi fosforadas (figura 12b), as quais também foram caracterizadas por apresentar propriedades retardantes de chama, contudo a baixa temperatura de transição

vítrea e densidade de reticulação, obtidas para as resinas bifuncionais, representam um obstáculo para sua aplicação.



a) Resina epóxi bromada



b) Resina epóxi fosforada

Figura 12 – Estrutura das resinas epóxi bromadas e fosforadas.

2.2.1 - Histórico¹⁰

A primeira tentativa comercial de preparação de resinas epóxi foi feita através do uso da epiclorigidrina (figura 4a) em 1927. Entretanto o mérito dos materiais primeiramente designados como resinas epóxi, aqueles derivados de epiclorigidrina e bisfenol-A (figura 4b), é dividido entre o Dr. Pierre Castan da Companhia *Trey Freres* na Suíça e o Dr. Sylvan Greenlee da Companhia *DeVoe-Raynolds* nos Estados Unidos, que realizaram estudos concomitantes, mas independentes.

Em 1936, Castan produziu uma resina epóxi de baixa massa molecular e de cor âmbar através da reação da epiclorigidrina e do bisfenol-A, que foi subsequentelemente reagida com o anidrido ftálico para produzir um composto termofixo. Esta descoberta de Castan revelou que a resina quando curada com este anidrido passava a apresentar excelentes propriedades adesivas a diversos tipos de materiais.

Em 1939, Greenlee e colaboradores produziram uma resina epóxi de alta massa molecular a partir da epiclorigidrina e do bisfenol-A, a qual foi esterificada com ácido graxo insaturado para produzir materiais de revestimento para secagem ao ar. A primeira patente foi publicada em 1948.

Imediatamente ao final da segunda guerra mundial, Greenlee e colaboradores patentearam para Companhia *DeVoe-Raynolds* (depois *Celanese Chemical Company*,) uma série de composições de resinas epóxi incluindo resinas tipo éster.

Em 1940, a companhia *Shell Chemical*, na época único fornecedor da epiclorigidrina passou a dividir o mercado com a Companhia *Union Carbide* que era líder na produção de resinas fenólicas e de bisfenol-A.

Em 1950, a Empresa *Dow Chemical* lança as resinas novolacs que são produtos originados da condensação de fenol com formaldeído em meio ácido e numa segunda etapa reagem com a epiclorigidrina em meio alcalino.

Nos anos de 1960 surgiram as resinas *o-cresol novolac* lançadas pela Empresa *Ciba Geigy*, as quais foram desenvolvidas por *Koppers Co* e caracterizadas por apresentarem excelente resistência a altas temperaturas. Após a Empresa *Dow Chemical* lançou resinas fenol novolac glicidil, e a Companhia *Union Carbide* desenvolveu resinas triglicil(p-aminofenol).

Em 1970, a Empresa *Ciba Geigy* desenvolveu as resinas glicidiladas baseadas no hindantoína e a Companhia *Shell Chemical* lançou as resinas glicidil do bisfenol-A hidrogenado.

Nos últimos anos surgiram inúmeras variações de resinas epóxi provenientes de modificações em sua estrutura e, conseqüentemente, materiais com as mais diversas propriedades têm sido obtidos.

2.2.2 – Reticulação ou Cura

A cura ou reticulação é o processo de formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível, quando a resina é aquecida ou tratada com agentes reticulantes (ou agentes de cura), a fim de adquirir as características finais.

Uma vez estabelecido o tipo de aplicação desejada, as condições de realização do processo de cura e os agentes de cura utilizados deverão ser adequadamente selecionados.³⁶ Estes devem ser polifuncionais possibilitando deste modo a formação do retículo.

A funcionalidade das resinas epóxi é bastante dependente do tipo de reagente utilizado.^{37,38} Por exemplo, na reação com agentes de cura que apresentem hidrogênios ativos como é o caso das aminas primárias, o grupo epóxido apresenta monofuncionalidade, enquanto que na reação com anidridos cíclicos, o grupo epóxido apresenta bifuncionalidade. Logo, faz-se necessário que sejam usadas quantidades estequiométricas para que após a reação de cura não sobre grupos epóxi reativos, pois neste caso existe maior possibilidade de que ocorram reações secundárias indesejáveis.

A cura de um polímero termofixo envolve duas etapas:

1º) Formação de um gel elástico (gelificação) - nessa etapa coexistem moléculas que ainda não reagiram e moléculas interligadas. Ocorre um aumento excessivo da viscosidade à medida que as ligações vão sendo estabelecidas correspondendo ao aumento da massa molecular e à formação de infinitas redes moleculares interligadas.

2º) Formação de um sólido vítreo (vitrificação) - corresponde à etapa subsequente à gelificação. A vitrificação ocorre em conseqüência das reações intramoleculares da rede, tornando-a mais densa através da reticulação e formando deste modo um sólido vítreo.

Tanto a gelificação como a vitrificação são etapas que exercem papel muito importante nas propriedades viscoelásticas apresentadas pelos materiais. O ponto de gelificação (P^2_{Gel}) expressa o valor da conversão a partir do qual o sistema apresenta as propriedades de gel elástico e pode ser calculado pela equação 1, obtida através da teoria descrita por Flory,³⁹

$$P^2_{Gel} = \frac{1}{r \cdot (f_A - 1)(f_E - 1)} \quad (1)$$

onde, f_A é a funcionalidade média do reticulante, f_E é a funcionalidade média da resina, r é a razão molar de grupos funcionais reativos, definida na equação 2,

$$r' = \frac{m_A}{m_E} = \frac{f_A N_A}{f_E N_E} \quad (2)$$

onde, N_A corresponde ao número de moles de reticulante e N_E corresponde ao número de moles de epóxi.

A literatura relata casos onde o valor teórico calculado do ponto de gelificação é menor do que o valor determinado experimentalmente, em virtude de que a teoria não considera a possibilidade de que possam ocorrer reações intramoleculares³⁹ o que aumenta a conversão do sistema e conseqüentemente a determinação do ponto de gelificação.

2.2.3 – Mecanismo de Cura

O mecanismo da cura de resinas tem sido amplamente estudado^{40,41} pois é importante saber o modo como a reação ocorre quando se deseja estabelecer relações entre as propriedades e a estrutura do sistema reticulado ou, também, quando se estuda a cinética da reação de cura.

As reações de cura são descritas através dos seguintes mecanismos:

a) Mecanismos onde a cura ocorre através da homopolimerização do epóxido. Em geral são usados como iniciadores ácidos de Lewis, como trihaletos de boro¹¹ e pentóxido de fósforo ou bases de Lewis como aminas terciárias.³¹

Na figura 13 é mostrado o mecanismo inicialmente aceito usando como iniciador uma amina terciária. Na primeira etapa da reação ocorreria o ataque da amina terciária ao carbono menos impedido do anel epóxido formando um *zwitterion*. Na segunda etapa o *zwitterion* reagiria com o grupo hidroxila presente na resina formando o ânion alcóxido. A seguir, na terceira etapa o alcóxido atacaria o anel epóxido formando um novo ânion e na quarta etapa a propagação da cadeia seguiria através do ânion.

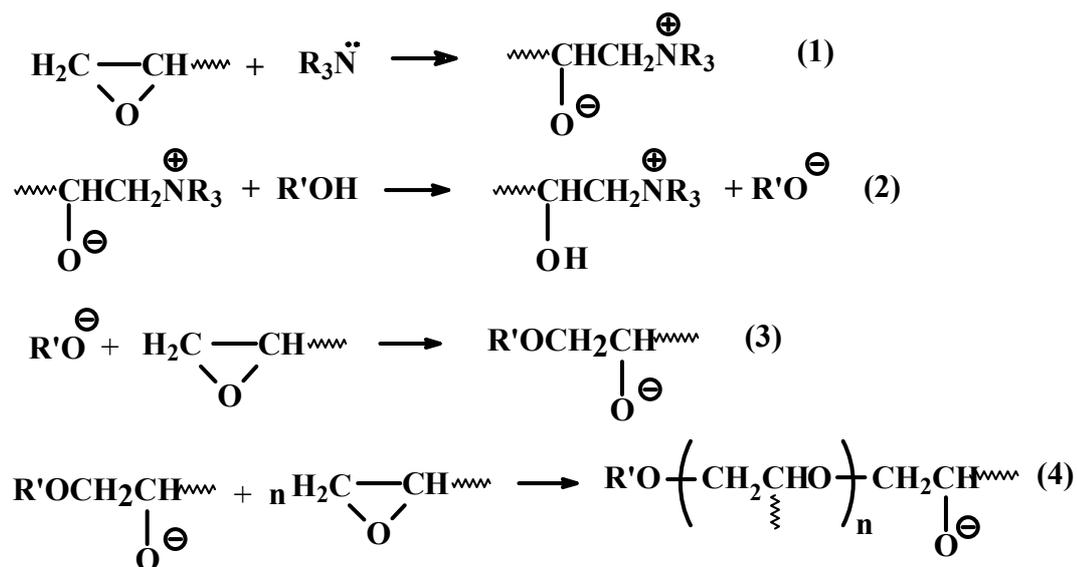


Figura 13 - Mecanismo da reação de cura proposto por Shechter usando base de Lewis como iniciador.⁴²

No entanto, estudos posteriores²⁷ demonstraram que o *zwitterion* formado na primeira etapa reage efetivamente com o epóxido na segunda etapa, a partir daí a polimerização segue através do ataque do íon alcóxido do grupo epóxido, conforme é mostrado na figura 14.

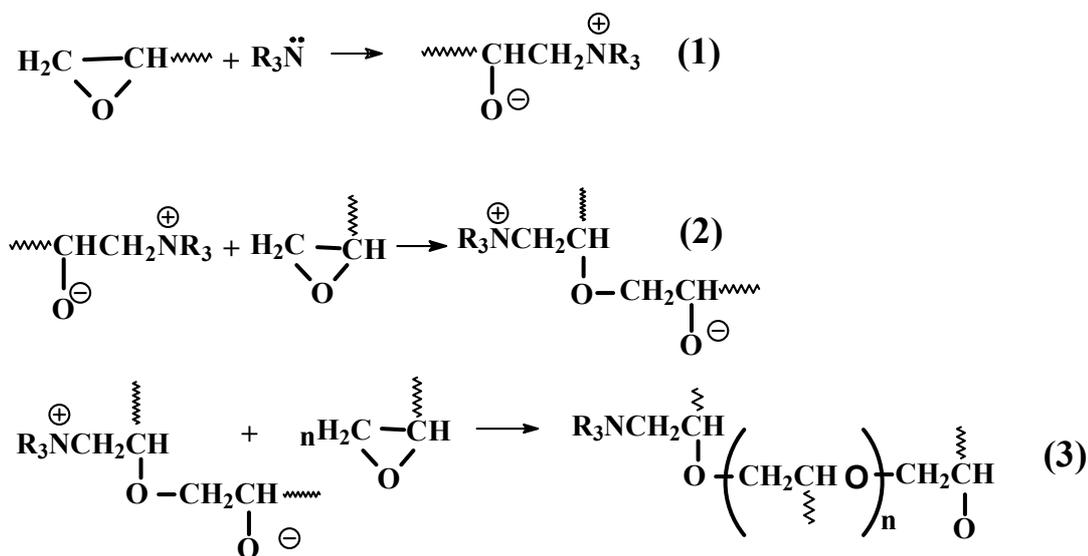
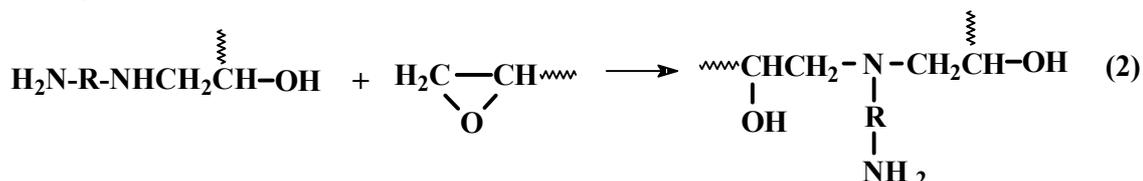


Figura 14 - Mecanismo de cura usando base de Lewis como iniciador.²⁷

b) Mecanismo onde os agentes de cura são co-reativos - os reagentes atuam como comônômeros, em geral são usadas as imidazolas,^{27,43,44} aminas primárias ou secundárias bifuncionais com cadeias alifáticas, como por exemplo a etilenodiamina, e com cadeias condensadas, como a dietilenotriamina.^{27,45,46}

O mecanismo da reação de cura do sistema epóxi-amina é apresentado na figura 15. Na primeira etapa ocorre a abertura do anel epóxido através do ataque da amina primária com formação de um grupo hidróxido e uma amina secundária. Na segunda etapa, a amina secundária reage com outro grupo epóxido resultando em uma amina terciária e dois grupos hidróxidos. A terceira etapa corresponderia a reação competitiva entre os grupos hidróxido e os epóxidos. Shechter⁴⁵ ao estudar este sistema em condições estequiométricas e com excesso de amina, não detectou reação competitiva entre o hidróxido e o epóxido. No entanto, Shim e colaboradores¹⁴ estabeleceram que o excesso de grupos epóxi em relação à amina favoreceria a reação competitiva.



Reação competitiva entre os grupos hidroxila e o epóxido

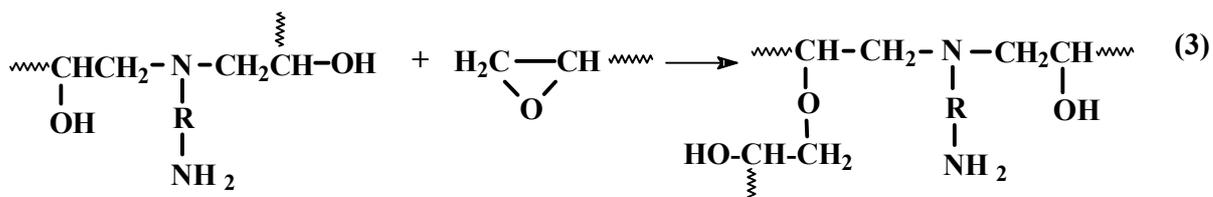
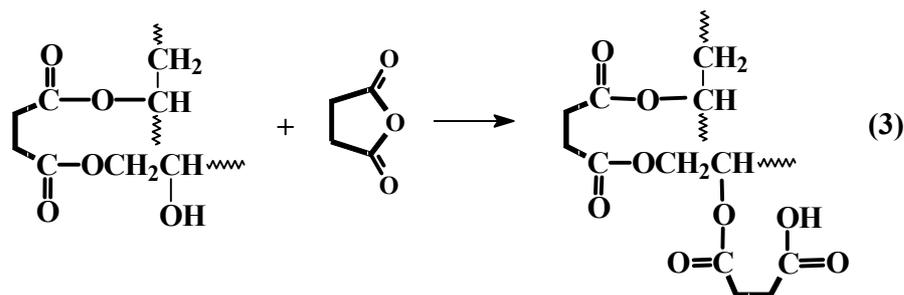
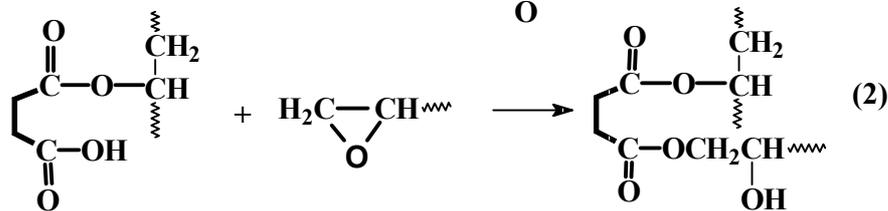
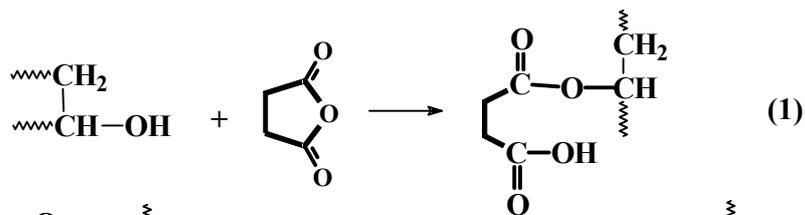


Figura 15 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/amina primária.^{11,45}

Na continuação de seus trabalhos, Shechter⁴² estudou o efeito de grupos hidroxila na aceleração do sistema epóxi-amina. O mecanismo do sistema sugere que grupos hidroxila presentes na reação facilitariam a abertura do anel epóxido através da maior estabilidade causada pela solvatação dos íons, levando à formação de um estado de transição intermediário (figura 16).



Reação competitiva de eterificação

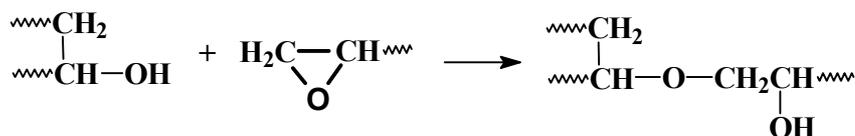


Figura 17 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi /anidrido.^{31,47}

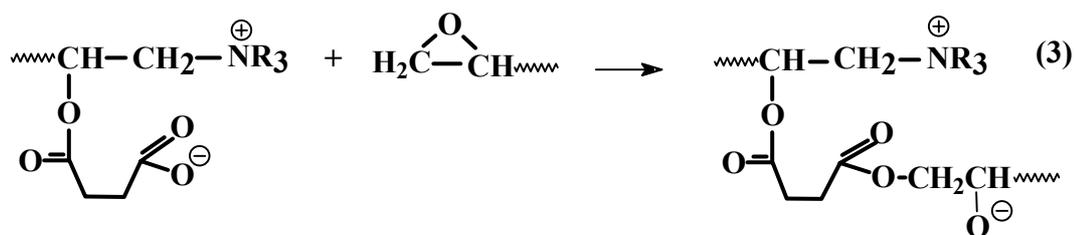
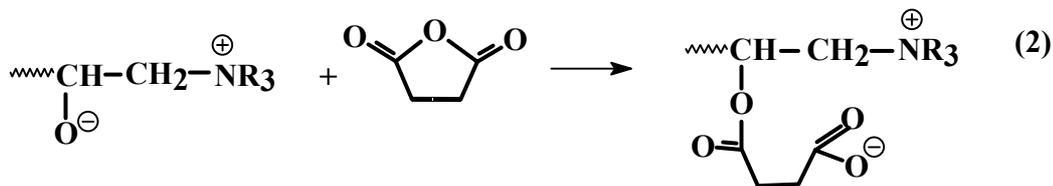


Figura 18 - Mecanismo da reação de cura do sistema epóxi/anidrido/amina terciária.⁴¹

2.2.4 – Agentes de Modificação de Resinas Epóxi^{10,32,48,49}

Através da adição de diluentes, cargas, agentes flexibilizantes e outros aditivos, as propriedades das resinas podem ser modificadas a fim de simplificar, reforçar e/ou melhorar seu desempenho.

a) Diluentes^{31,50}

Os diluentes são utilizados para controlar a viscosidade do sistema, melhorar a resistência à chama, ao impacto, e à resistência química. No entanto, quando a cura requer temperaturas elevadas o controle da viscosidade deve ser feito pelo ajuste da temperatura.

Eles são classificados em reativos e não reativos.³¹ Os primeiros são assim chamados pelo fato de diminuírem os sítios ativos das moléculas que estão em fase de propagação, por exemplo, moléculas monoepóxi como o n-butilglicidiléter. Os segundos são constituídos, por solventes do tipo hidrocarbonetos aromáticos e podem ser posteriormente eliminados.

b) Cargas³¹

As cargas são incorporadas em formulações de resinas epóxi para diminuir a flexibilidade e diminuir o coeficiente de expansão térmico, que pode ser modificado através da utilização de cargas com diferentes granulometrias. As cargas também podem ser utilizadas para reduzir o custo das formulações de resinas epóxi, permitindo que estas fiquem competitivas em aplicações em que o custo, de outra forma torná-las-ia proibitivas. Uma vez que uma determinada carga tenha sido escolhida para diminuir o custo ou para alterar as propriedades específicas como condutividade térmica, contração, densidade, propriedades adesivas, outros fatores devem também ser considerados. Dentro de cada família de cargas, existem produtos que proporcionam diferentes propriedades em função de variadas granulometrias, níveis de impurezas e métodos de preparação. As cargas mais comumente usadas são: carbonato de cálcio, alumina, silicato de lítio-alumínio, argila e sílica.

c) Agentes Flexibilizantes³¹

O efeito dos flexibilizantes é reduzir a fragilidade das resinas epóxi e aumentar a resistência ao impacto pela diminuição das tensões existentes na estrutura. Com isso, ocorre redução da temperatura de transição vítrea, e outras propriedades como a absorção de água e

resistência a temperaturas mais elevadas. Como exemplo de agentes flexibilizantes podemos citar dibutilftalato, poliamidas graxas e copolímeros líquidos do tipo acrilonitrila-butadieno.

2.2.5 - Toxidez

Em vista da variedade de materiais usados nos sistemas de resina epóxi, são apresentados abaixo informações sobre segurança a respeito de solventes, diluentes, agentes modificantes, agentes de cura e outros aditivos para formulações de resinas epóxi.

a) Resinas Epóxi

As resinas epóxi líquidas e sólidas não são fortemente irritantes à pele, mas são capazes de causar sensibilização da mesma. A suscetibilidade à irritação da pele e a sensibilização varia de pessoa para pessoa. Essas resinas epóxi, porém, são consideradas sensibilizadores mais suaves que os agentes de cura tipo amina ou diluentes reativos. Em vista dos riscos dos solventes usados, as soluções de resinas líquidas são mais perigosas no manuseio que as resinas sólidas. Tais soluções podem ser mais irritantes à pele e aos olhos e têm mais possibilidade de causar efeitos de sensibilização. O risco quando ingeridas é pequeno e diretamente relacionado com o solvente usado. Depois dos sistemas serem completamente polimerizados (curados) são considerados toxicologicamente inertes e, portanto, não apresentam nenhum risco à saúde durante seu manuseio.

b) Agentes de Cura

Há uma considerável variação no grau de risco à saúde apresentado pelos vários tipos de agentes de cura recomendados para o uso em sistemas epóxi. Os materiais do tipo amina alifática podem causar séria irritação e até queimaduras, dependendo do grau de contato. Eles podem também provocar erupções ou efeitos do tipo asmático em pessoas sensíveis ao produto. Esse efeito pode aparecer depois de várias semanas ou meses de contato com o líquido ou os vapores, ou pode resultar de uma simples exposição aguda. Os agentes de cura do tipo amina aromática são menos perigosos em contato com a pele que os agentes de cura do tipo amina alifática. As poliaminas aromáticas são geralmente sólidas e não apresentam riscos significativos de vaporização, a não ser que sejam manuseadas a temperaturas elevadas. Quando na forma de pó apresentam riscos quando inaladas e também em contato com a pele. Os agentes de cura do tipo anidrido são capazes de causar severa irritação nos olhos e na pele, até mesmo queimaduras, dependendo do grau de contato. Além disso, alguns deles podem

causar efeitos de sensibilização. Os agentes de cura tipo poliamida são distintamente menos perigosos ao manuseio que outros agentes de cura. Considera-se que eles apresentam baixo grau de risco à saúde.

c) Diluentes Reativos

Alguns diluentes reativos como o tetrahidrofurano, dióxido de divinilbenzeno e óxido de estireno são perigosos em seu manuseio por serem levemente tóxicos, e o risco de exposição de quem manuseia pode ser alto. Os diluentes reativos podem causar irritação à pele e aos olhos e efeitos de sensibilização em um número significativo de pessoas que tenham contato com eles. Assim, eles são considerados um pouco mais perigosos que os agentes de cura do tipo amina alifática e consideravelmente mais perigosos que as resinas epóxi líquidas. Estes diluentes também podem apresentar perigo quando inalados.

d) Cargas

As cargas variam o grau de risco conforme seu manuseio. Algumas, como as argilas, podem ser consideradas essencialmente inócuas; porém, pó de vidro, pó com conteúdo de sílica e metais pulverizados podem apresentar sérios riscos de explosão e/ou incêndio ou problemas à saúde quando inalados.

2.2.6 - Características e Aplicabilidade

Depois de serem submetidas ao processo de cura as resinas adquirem características como: baixa viscosidade, baixa contração, baixa permeabilidade, alto poder adesivo, inércia química e biológica, alta resistência a agentes químicos e à corrosão, mas talvez, a característica mais conhecida das resinas é a sua excepcional adesão às mais variadas superfícies. Devido às características citadas acima estas são consideradas materiais poliméricos de grande importância, possuindo um vasto campo de aplicação, como por exemplo: confecções de ferramentas, setor automotivos no revestimento de tanques que passam a ser mais resistentes à corrosão, no setor elétrico como, isoladores elétricos e engrenagens de chaves elétricas, e no setor de revestimentos como tintas, adesivos para trabalhos "in loco", tais como proteção e consertos de barcos. A confecção de chaveiros promocionais, etiquetas resinadas, rígidas ou flexíveis, medalhas, "bottons" e broches são largamente empregados pela simplicidade do processo de cura realizado à temperatura ambiente.

2.2.7 – Técnicas de Caracterização das Resinas Epóxi

Muitas são as informações buscadas por aqueles que trabalham com resinas epóxi. As mais freqüentes⁵¹ são: determinação da estrutura e propriedades físicas das resinas curadas e não curadas, análises de agentes de cura, cargas e flexibilizantes, controle do processo, determinação da extensão da reação de cura e a identificação de amostras de resinas epóxi desconhecidas. Através do domínio destas informações pode-se determinar a melhor forma de processamento e aplicação dada ao material produzido. Para isto existem inúmeras técnicas e métodos analíticos que possibilitam a caracterização das resinas epóxi .

As resinas epóxi não-curadas³¹ freqüentemente são caracterizadas pelo número de grupos epóxi, viscosidade, cor, densidade, conteúdo total de cloretos, sódio e ponto de fusão. Técnicas como cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC) são utilizadas para determinação e distribuição da massa molecular. No entanto a maior dificuldade encontra-se em realizar estudos sobre as resinas curadas, pois sendo polímeros termofixos, faz-se necessário utilizar outras técnicas mais sensíveis às mudanças químicas e físicas ocorridas durante o processo de cura a fim de obter-se informações sobre o desempenho da resina.

O desempenho da resina é fortemente influenciado por fatores provenientes da estrutura molecular do agente de cura, da natureza da ligação covalente entre o agente de cura e a resina, do grau de cura e da densidade de reticulação.

O processo de reticulação pode ser monitorado por métodos de análises físicas e químicas como técnica de inchamento por solventes ou titulação de grupos funcionais.⁴² O acompanhamento do consumo de grupos epóxi durante a reação pode ser realizado através de técnicas espectroscópicas^{35,49,52,53} e por cromatografia líquida de alta performance (HPLC).^{35,54}

As análises das propriedades térmicas^{35,40,49,55} e das propriedades mecânicas⁵⁶ estão entre as mais utilizadas no estudo do grau de reticulação.

2.2.8 - Resinas Epóxi Obtidas a Partir de Óleos Vegetais

Atualmente, o crescente interesse pela obtenção de polímeros a partir de fontes renováveis e a busca por resinas epóxi mais flexíveis e com maior resistência ao impacto, incentivam a utilização de óleos vegetais epoxidados como resinas epóxi.

As diversas possibilidades de combinações entre o agente de cura e a resina epóxi tornam possíveis a obtenção de vários tipos de materiais termofixos. No entanto, quando estes materiais possuem altas temperaturas de transição vítrea e alto módulo elástico, estes apresentam baixa resistência ao impacto e tornam-se suscetíveis à fratura na estrutura.

Quatro métodos são utilizados quando se visa a atenuação da baixa resistência ao impacto: o primeiro é através da modificação química por meio de uma matriz mais flexível, o segundo através do aumento da massa molecular da matriz epóxi, o terceiro por meio da diminuição da densidade de reticulação e o quarto seria através da incorporação de um dispersante na fase na matriz.

A incorporação de 5% a 10% de óleos vegetais epoxidados em formulações de resinas epóxi, proporciona uma melhora substancial da resistência ao impacto e desta forma diminui a ocorrência de fraturas, pois, ocorre a formação de duas fases: uma fase rígida, formada pela resina e o agente de cura, e a outra formada pela cadeia carbônica do óleo epoxidado, que contribui para aumentar a flexibilidade da resina.

Massingill e colaboradores⁵⁷ realizaram um estudo com óleo de "crambe" e óleo de canola epoxidado. Estes óleos apresentam uma composição única quando comparados a maioria dos óleos vegetais, pois, possuem elevado conteúdo (45-60%) de ácido erúico (22 carbonos com 1 ligação dupla). A partir de misturas de DGEBA, óleo de crambe epoxidado (OCE) e 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) obtiveram matrizes formadas por duas fases, contendo uma matriz rígida de DGEBA/DDM e partículas de OCE distribuídas aleatoriamente. Os valores de resistência à fratura dos materiais aumentaram aproximadamente 100%, mas os valores da temperatura de transição vítrea e as propriedades mecânicas quase não foram afetadas.

Rösch e Mülhaupt²¹ obtiveram uma série de poliésteres pela cura de óleo de soja parcialmente epoxidado com anidridos dicarboxílicos na presença de iniciadores como aminas terciárias, imidazolas e acetilacetato de alumínio. O estudo visava a determinação e o controle das propriedades mecânicas e térmicas da resina curada, em função das diferentes formulações. Durante a cura da reação, realizada em 1 hora à 200°C, observaram que

utilizando-se norboneno e anidridos como, succínico e hexahidroftálico obtinha-se materiais com alta flexibilidade e com uma temperatura de transição vítrea (Tg) abaixo da temperatura ambiente. Quando foram utilizados os anidridos maleico e ftálico, foram obtidos materiais com maior rigidez, cujo módulo de flexão foi da ordem de 500 a 1000 MPa. A temperatura de transição vítrea ficou na faixa de 43 a 75°C. O aumento da concentração de iniciador de 0,5 para 2% em massa proporcionou a formação de materiais com o dobro de resistência térmica e dureza. Quando a cura foi feita na presença de polipropileno fundido, formou-se um material multifásico contendo a fase poliéster dispersa numa matriz contínua de poliolefina.

Em outro estudo Mülhaupt e colaboradores⁵⁸ obtiveram um novo tipo de resinas a base de poliésteres insaturados através de misturas de anidrido maleico, óleos vegetais epoxidados e estireno. O emprego do óleo de soja epoxidado gerou um material com maior temperatura de transição vítrea, maior resistência e rigidez, atribuído ao elevado conteúdo de ácido linoleico, que resultou num elevado grau de reticulação. Os autores estudaram também o uso de fibras naturais como cânhamo e linho para reforçar os poliésteres obtidos. Observaram de modo geral um aumento na Tg dos materiais, apesar das propriedades mecânicas terem sido pouco afetadas. Estas mostraram-se bastante dependentes da adesão interfacial da fibra.

Boquillon e Fringant⁵⁹ investigaram a reação de cura e a estrutura dos polímeros obtidos em formulações compostas por óleo de linhaça epoxidado, diferentes anidridos dicarboxílicos, como o anidrido ftálico, e diferentes iniciadores, como as imidazolas e aminas terciárias. Os estudos mostraram que as propriedades dos materiais obtidos foram muito dependentes da natureza e da concentração tanto do anidrido como do iniciador utilizado. O uso de imidazolas como iniciadores resultaram em materiais com maior grau de conversão de cura e com maior rigidez. Também foi observado que o grau de reticulação está associado com a acessibilidade do anel epóxido e com a estrutura do anidrido.

2.3 - Análise Térmica

É um método analítico formado por um conjunto de técnicas que possibilitam medir as mudanças nas propriedades físicas e químicas de um composto em função da temperatura quando este é submetido a um programa controlado de temperatura.⁶⁰ Existem três técnicas que são mais freqüentemente usadas e que foram utilizadas neste trabalho, são elas: calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e análise termogravimétrica (TGA).

2.3.1- Análise Calorimétrica Diferencial da Varredura (DSC)

A técnica de DSC mede a quantidade de energia recebida (endotérmica) ou liberada (exotérmica) pelo material em função da temperatura ou tempo.

Através de um programa de controle de temperatura, a amostra e a referência são mantidas nas mesmas condições ($\Delta T = T_{\text{amb}} - T_{\text{ref}} = 0$). No momento em que a temperatura de algum evento térmico, que pode ocorrer na direção exotérmica ou endotérmica, é atingida, este é detectado no termograma. Os principais eventos térmicos são ilustrados na figura 19:

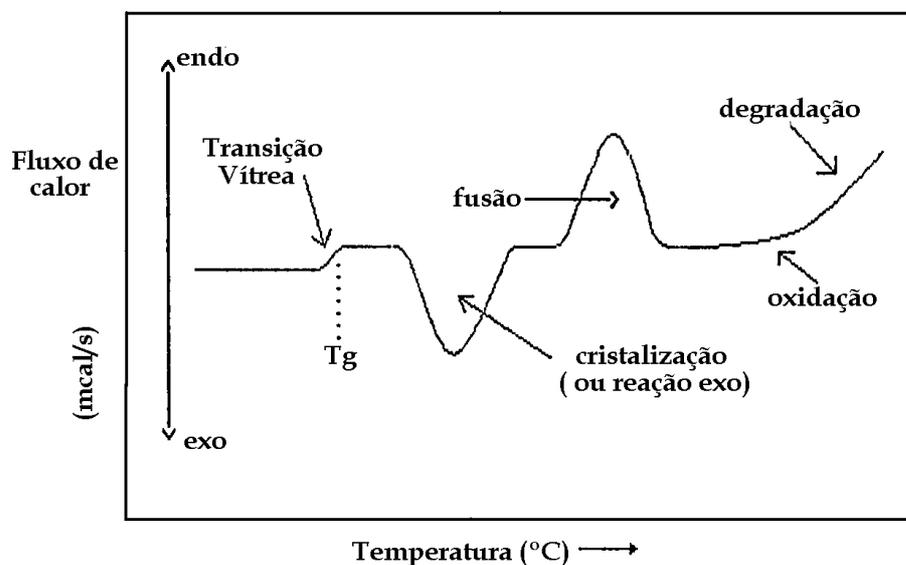


Figura 19 - Termograma genérico de uma análise por DSC.

Esta técnica fornece informações sobre temperatura de transição de fase, fusão, sublimação, reação de desidratação, etc. No estudo de resinas epóxi, a cura ocorre com liberação de calor que é observada, portanto, como um pico exotérmico na análise.

2.3.2 - Estudo Cinético da Reação de Cura

A velocidade de uma reação homogênea pode ser acompanhada pela diminuição da concentração de reagentes ou aumento da concentração de produtos.⁶¹ A constante de velocidade (k), definida por Arrhenius em função da temperatura, é mostrada na equação 3,

$$k = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3)$$

onde R é constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em graus Kelvin, A_0 é o fator pré- exponencial ou fator de frequência e Ea é a energia de ativação.

O estudo cinético através de DSC pode ser realizado medindo o grau de conversão (α) como função do tempo (t) à temperatura constante (isotérmico) ou como função da temperatura (T) (dinâmico) a uma velocidade de aquecimento constante. Neste trabalho serão abordados somente experimentos dinâmicos.

Os experimentos dinâmicos, são realizados em uma única varredura, onde ocorre um aumento da temperatura estabelecido de acordo com um programa de aquecimento linear sendo possível deste modo relacionar o tempo (t) e a temperatura (T).

Quando se faz estudo cinético de uma reação através de DSC, é necessário supor que a energia envolvida no processo está relacionada com a extensão do consumo de grupos funcionais⁶² (α), definido pela equação 4,

$$\alpha = \frac{Z_t - Z_0}{Z_f - Z_0} \quad (4)$$

onde, Z é uma propriedade física indicada para representar um processo no instante (t) e nos estados iniciais (0) e final (f).

No caso em que a propriedade física é, o calor envolvido na reação, a equação 4 terá a seguinte forma (equação 5),

$$\alpha = \frac{(H - H_0)}{(H_T - H_0)} \quad (5)$$

onde, H_T é o calor de reação total, H_0 é o calor inicial e H é o calor a uma temperatura determinada.

A equação 5 demonstra que o calor parcial liberado na reação é proporcional à extensão da reação. Neste caso a expressão da velocidade pode ser escrita na forma da equação 6,⁶³

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (6)$$

onde $f(\alpha)$ é função da extensão da reação e k é a constante de velocidade.

Substituindo-se a equação 3 na equação 6, obtém-se a equação 7.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (7)$$

Em experimentos dinâmicos o grau de conversão pode ser relacionado com a velocidade de aquecimento através da equação 8.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \frac{dt}{dT} \quad (8)$$

Através da substituição da equação 7 na equação 8 obtém-se a equação 9.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_0}{\phi} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (9)$$

onde $\phi = dT/dt$ é a taxa de aquecimento.

Se $f(\alpha)$ for considerada como $(1-\alpha)^n$, onde n é a ordem da reação, obtém-se a equação 10,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A_0}{\phi} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n \quad (10)$$

a qual, apresenta três variáveis A_0 , Ea e n podendo ser resolvida quando uma das variáveis é mantida constante.

Os equipamentos de DSC utilizam em seus programas para análise de cinética de reações modelos matemáticos baseados nas equações descritas acima.

2.3.3 - Método de Barrett⁶⁴

A cinética de cura de resinas epóxi tem sido estudada por diferentes métodos, tais como o de Freeman-Carroll,⁶⁵ Barrett⁶⁴ e em múltiplas varreduras como Osawa,⁶⁶ Kissinger⁶⁷ e Samios.³⁸ No entanto, este trabalho utilizou somente o método de Barrett para determinação dos parâmetros cinéticos.

Nas reações de resinas epóxi a literatura apresenta valores para a ordem de reação de cura entre zero e dois, sendo que, na maioria dos casos considera a ordem de reação como unitária. O método de Barret é feito através de uma única varredura e pressupõe que a ordem da reação seja unitária. Por este método a constante de velocidade da reação de cura é dada pela equação 11,

$$k = \frac{dH / dT}{H_T - H} \quad (11)$$

onde, dH/dT corresponde à variação do calor envolvido e pode ser medido no eixo da ordenada no termograma de DSC, H_T e H são o calor total e o calor parcial a uma determinada temperatura.

Dividindo e multiplicando o denominador pelo calor total, na equação 11, obtém-se equação 12.

$$k = \frac{dH / dT}{H_T \cdot (1 - \alpha)} \quad (12)$$

Neste método considera-se que a velocidade da reação é dependente da temperatura pela equação de Arrhenius e a seguinte equação da reta é obtida (equação 13):

$$\ln k = \ln A_0 - \frac{Ea}{RT} \quad (13)$$

Logo, um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ fornece uma reta onde o coeficiente angular corresponde à razão $-Ea/R$ e o coeficiente linear ao $\ln A_0$.

2.3.4 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As propriedades fundamentais que fazem com que os polímeros sejam muito utilizados estão estreitamente relacionadas com as propriedades mecânicas apresentadas por eles.⁶⁸ Nelas estão incluídas as propriedades dinâmico-mecânicas que caracterizam os materiais quando submetidos à ação de forças periódicas, através dos módulos dinâmicos de armazenamento ou elástico (E'), de perda (E'') e a tangente de perda ($\tan \delta$).

O módulo de elástico corresponde à resposta elástica e está relacionado com a resistência à deformação oferecida pelo material quando uma força é aplicada. É muito importante quando se deseja definir tipos de aplicações estruturais. O módulo de perda corresponde à energia dissipada na forma de calor (movimentos moleculares) durante a deformação. É importante em aplicações industriais, pois está relacionado com a capacidade de amortecimento dos materiais.

A resposta dinâmica do material pode ser expressa através do módulo dinâmico ou complexo (E^* para flexão ou tensão e G^* para cisalhamento) definido através da equação 14,⁵⁶

$$E^* = E' + iE'' \quad (14)$$

onde E' é o módulo de elástico e E'' o módulo de perda correspondente.

A razão entre a energia perdida e a energia armazenada em um ciclo dinâmico é chamada de tangente de perda ($\tan \delta$), representada pela equação 15.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (15)$$

Freqüentemente em ensaios dinâmicos aplicam-se tensões ou deformações periódicas e a determinação dos módulos E' e E'' é feita com o objetivo de caracterizar o comportamento viscoelástico do material em função da temperatura, tempo ou frequência quando estes são submetidos a uma deformação oscilatória constante. Como exemplo citam-se a temperatura de transição vítrea, mudanças na cristalinidade, o grau de reticulação, mecanismos de relaxação e fenômenos de natureza mecânica .

2.3.5 - Temperatura de Transição Vítrea (Tg)

O fenômeno da transição vítrea é caracterizado pela temperatura na qual o material passa do estado de um sólido vítreo para o estado sólido elástico.⁶⁹

A temperatura de transição vítrea é uma das características mais importantes dos materiais poliméricos⁷⁰ ou não poliméricos⁷¹ pois influencia diretamente nas propriedades finais e formas de processamento.

Vários estudos do comportamento dinâmico-mecânico de polímeros demonstraram que muitos apresentam mais do que uma relaxação estrutural, quando investigados em uma ampla escala de temperatura ou tempo. Contudo, a principal relaxação estudada corresponde à temperatura de transição vítrea (Tg) e é denominada de relaxação α . Outras transições ou movimentos moleculares também podem ser observados e ocorrem geralmente em temperaturas menores. Para polímeros amorfos, o pico à temperatura mais alta na curva da $\tan \delta$, é definido como relaxação α , os demais picos são considerados como transições secundárias e recebem a denominação β e γ de uma resina epóxi. Na figura 20 são mostradas a transição primária α correspondente ao movimento da cadeia principal (Tg) e as transições secundárias β e γ , correspondentes aos movimentos de segmentos de grupos laterais, movimentos rotacionais de grupos terminais e grupos metila.

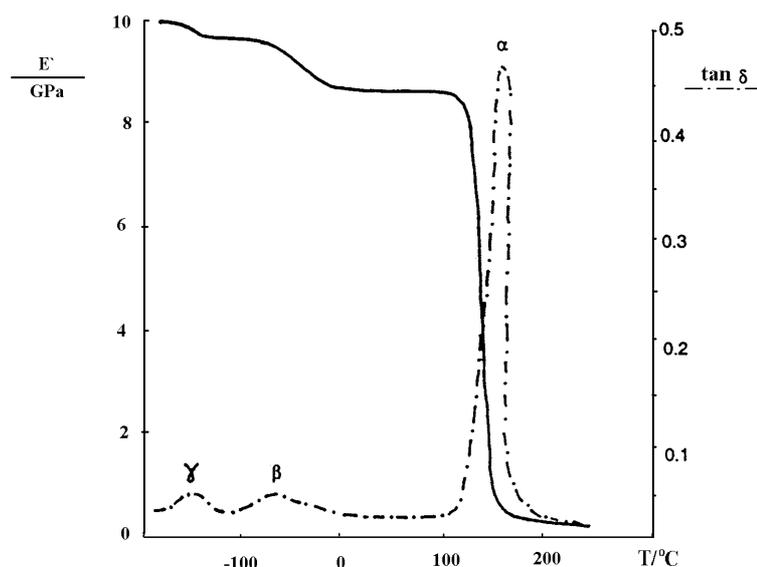


Figura 20 - Principais processos de relaxação para resinas epóxi.

A teoria da viscoelasticidade⁷² descreve o comportamento mecânico de polímeros amorfos e através de sua análise é possível distinguir as diferentes regiões nas quais um polímero pode existir, que são mostradas na figura 21.

* Região vítrea - nesta região o módulo elástico é alto, cerca de $10^9 - 10^{10}$ MPa, uma vez que os movimentos da cadeia estão congelados em função da baixa temperatura, podendo ocorrer somente movimentos de curto alcance como por exemplo rotações e vibrações de grupos terminais e grupos metila;

* Região de transição vítrea - nesta região ocorre um aumento da temperatura e começam a ocorrer os movimentos da cadeia principal e o módulo elástico diminui bruscamente para 10^6 MPa;

* Região elástica - neste ponto o módulo elástico se mantém aproximadamente constante em $10^5 - 10^6$ MPa, os movimentos moleculares tornam-se complexos envolvendo um grande número de segmentos caracterizados principalmente pelos entrelaçamentos das cadeias. No entanto ao cessar a força aplicada o polímero recupera a forma original;

* Região do escoamento viscoso - somente polímeros não reticulados apresentam esta região, que corresponde a um deslizamento lento e irrecuperável de sua posição, visto que as cadeias são deslocadas em relação as cadeias vizinhas.

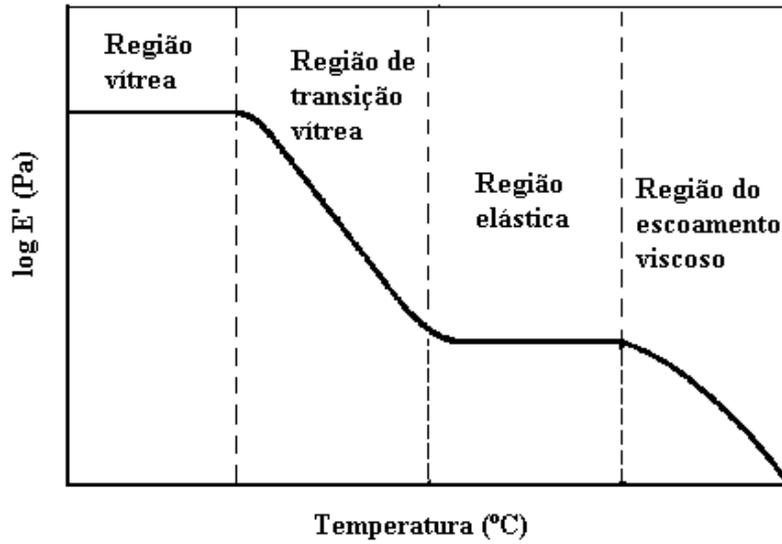


Figura 21 - Regiões do comportamento mecânico para um polímero amorfo.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes Utilizados

As tabelas 3, 4, 5 e 6 apresentam as características dos reagentes utilizados neste trabalho, assim como, o método empregado na sua purificação.

Tabela 3 - Características e método de purificação dos agentes de cura utilizados.^{a)}

Reagentes	Fórmula Estrutural	Abreviação	PE (°C)	PF (°C)	\bar{M} (g .mol ⁻¹)	Purificação
Anidrido Dodecenilsuccínico		DDS	150 (3mmHg)	-	266,38	-
Anidrido Ftálico		FTA	195	131,6	148,12	Recristalização em clorofórmio
Anidrido Hexahidroftálico		CH	158	32-34	154,17	Destilação à pressão reduzida
Anidrido Maleico		MAL	197-199	56-60	98,05	Recristalização em clorofórmio
Anidrido Succínico		SUC	261	119-120	100,07	Recristalização em clorofórmio

Tabela 4 - Características e métodos de purificação dos iniciadores.

Reagentes	Fórmula Estrutural	Abreviação	PE (°C)	PF (°C)	\bar{M} (g .mol ⁻¹)	Purificação
1,4-Diazobisciclo-[2,2,2]octano		DABCO	-	158-160	112,18	-
N,N'-Dimetil-anilina		ARO	193		121,18	Destilação com KOH em atmosfera inerte
Trietilamina		TEA	89,3	-114,7	101,19	Destilação com KOH em atmosfera inerte

Utilizou-se óleo de soja epoxidado (OSE) comercial, EDENOL D81, fornecido pela Henkel S.A Indústrias Químicas e também óleo de soja com diferentes graus de epoxidação obtidos pelo sistema (MTO)-CH₂Cl/H₂O₂.²² Algumas das principais características dos óleos são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 - Características dos óleos utilizados.

Óleos (%)	\bar{M} (g .mol ⁻¹)	nº de mol de epóxido/mol de óleo	Funcionalidade do óleo	EEP ^{a)} (g.mol ⁻¹)
OSE-81	929	3,8	7,6	245
OSE-50	905	2,4	4,8	385
OSE-20	883	0,9	1,9	981
OSE-11	876	0,5	1	1718

a) EEP peso equivalente em epóxido definido pela razão entre a massa molecular da resina e o número de mol de grupos epóxi.

Tabela 6 – Reagentes utilizados para os testes de resistência química.

Reagentes	Solução
Acetona	p.a
Álcool etílico	p.a
Ácido sulfúrico	3% (p/v)
Hidróxido de sódio	1% (p/v)
Tolueno	p.a
Gasolina	-
Óleo de soja	-

3.2 - Metodologia do Preparo das Misturas

O OSE e o anidrido foram pesados separadamente e aquecidos até a fusão, exceto no caso do anidrido DDS que é um líquido viscoso à temperatura ambiente. A seguir foram misturados e homogeneizados por 5 min com agitação magnética a 40°C. Após o resfriamento em banho de gelo, adicionou-se a amina e a mistura foi então, novamente, homogeneizada por mais 5 a 10 min.

Inicialmente foram estabelecidas quatro proporções molares entre OSE-81 e anidrido DDS, a fim de que fosse determinado qual seria o melhor sistema a ser estudado (tabela 6). A quantidade de amina utilizada foi de 3,3% mol em relação ao número de grupos epóxi.

Foram escolhidas as misturas 2 e 3 com as proporções de 0,5:1 e 0,5:2 (mol de óleo: mol de anidrido), devido ao fato que, as misturas 1 e 4 apresentaram relação molar desfavorável ao processo de reticulação. A primeira mistura não reticulou enquanto que a quarta mistura carbonizou.

Na tabela 7 são apresentadas as proporções molares das misturas, bem como o índice R que corresponde a razão molar entre o número de mols de anidridos e o número de mols de grupos epóxi.

Tabela 7 - Razão molar dos reagentes. ^{a)}

Mistura	OSE-81 nº de mol de grupos epóxi	Anidrido DDS (mol)	R
1	4	0,5	0,1
2	2	1	0,5
3	2	2	1,0
4	2	3	1,5

a) OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação, DDS anidrido dodecenilsuccínico, R=[(número de mol de anidrido/ número de mol de grupos epóxi)]

Utilizou-se a condição estequiométrica (mistura 3) para as reações com os óleos parcialmente epoxidados (OSE-50, OSE-20 e OSE-11).

Após a retirada das quantidades necessárias para as análises de DSC, pesou-se cerca de 4 g de cada mistura em formas de aço inoxidável fechadas com tampas, as quais foram levadas à estufa previamente aquecida (150°C) para serem curadas por períodos que variaram de 13 horas e 30 min a 48 horas, à 150°C. O tempo de cura variou em função do sistema estudado e da proporção molar.

3.3 - Análise Térmica

3.3.1 - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC)

Para a realização do estudo cinético no DSC, pesou-se cerca de 5 mg das misturas não-curadas em porta-amostras de alumínio (*Perkin-Elmer* 200 pk), que foram submetidos a diferentes velocidades de aquecimento (1° , 2° , 5° , 10° e 20° C.min⁻¹) na faixa de temperatura de 30°C a 300°C. Em todas as análises fez-se uma segunda corrida a fim de detectar algum material que por ventura não houvesse reagido.

As análises foram realizadas no equipamento *Perkin-Elmer*, formado por um calorímetro diferencial de varredura (DSC-4) acoplado a um microprocessador para programação dos modos de velocidade de aquecimento e resfriamento (System 4), um módulo de processamento de dados (Data Station 3700), uma interface, um plotter e um Kit de software com programas utilizados para cálculos de áreas parciais e parâmetros cinéticos a partir de uma varredura não-isotérmica realizada sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.2 - Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Com o objetivo de determinar a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial ($\ln A_0$), o método de Barrett foi aplicado para todos os pontos do pico exotérmico que compreende a reação de cura no termograma de DSC e também para cada um dos três estágios que puderam ser identificados através do método (figura 22) que representam as três etapas do mecanismo: iniciação, reticulação e a desaceleração controlada pela difusão que está associada com a vitrificação. Através da equação 11 obteve-se os valores da constante de velocidade (k) da reação de cura, onde os valores de dH/dT foram obtidos medindo-se a distância da linha de base até a curva e convertendo-os em mcal/s. Obteve-se, então, um gráfico do $\ln k$ versus $1/T$, exemplificado na figura 22, cuja inclinação da reta corresponde à $-E_a/R$ e a intersecção com o eixo Y corresponde à $\ln A_0$.

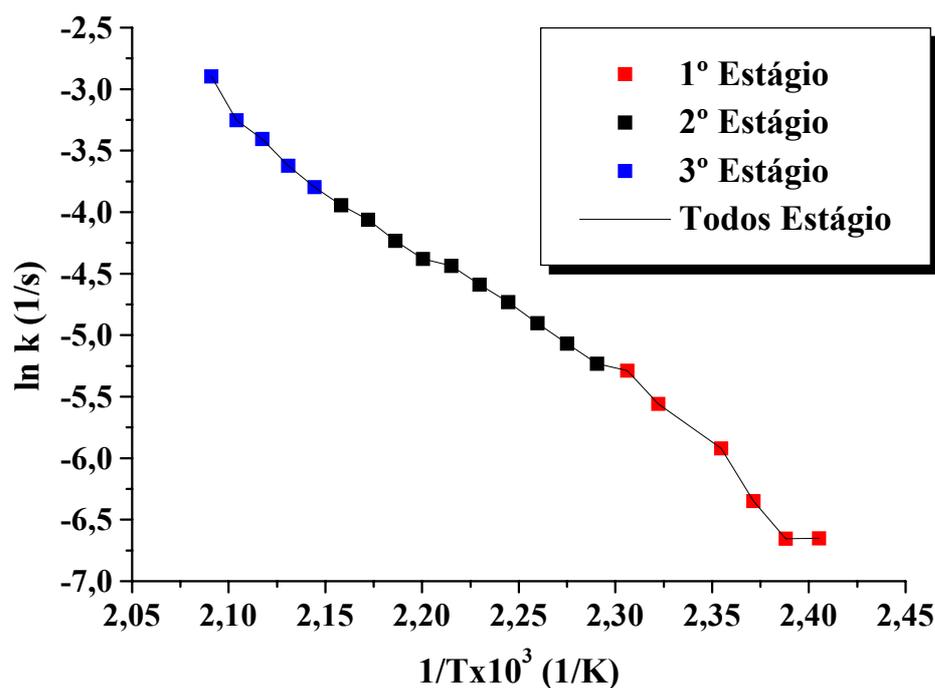


Figura 22 – Gráfico ln k versus 1/T para a amostra OSE-81/SUC/TEA na razão molar de R= 0,5 a 5°C.min⁻¹.

3.3.3 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As amostras curadas em estufa foram analisadas no DMTA, para isto, os filmes obtidos foram cortados nas seguintes dimensões 5 mm de largura, 1mm de espessura e 20 mm de comprimento. Utilizou-se o modo de flexão, “*single cantilever*”, com frequência de 1Hz, a 2°C. min⁻¹, na faixa de temperatura de -60°C a 100°C.

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em um analisador térmico, *PL-DMTA*, fabricado pela *Polymer Laboratories* acoplado a uma interface, um microprocessador e uma unidade de refrigeração criogênica.

3.3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras curadas em diferentes condições foram submetidas a um programa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera inerte de N₂, na faixa de temperatura compreendida entre 30° até 800°C.

O equipamento usado na análise termogravimétrica foi *TA Instruments* modelo 2050 constituído por uma termobalança, uma unidade de controle da balança, controle de aquecimento e um registrador.

3.4 - Densimetria⁷³

As medidas de densidade podem ser feitas de acordo com os métodos descritos nas normas da ASTM. Neste trabalho utilizou-se o método D 792-91 usado para determinar a densidade das resinas curadas.

Para as medidas de densidade utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,1 mg que possui um pequeno gancho, próprio para suspender um fio metálico, um braço que foi adaptado a balança, um copo de 150 mL, um suporte para o copo, um termômetro com braço lateral, uma pinça, um recipiente perfurado para colocar as amostras, um peso mestre com 30,000 g e 10,00 mL.

É necessário que os corpos de prova e o líquido (não-solvente) permaneçam pelo menos 40 horas em ambiente climatizado a $18^{\circ}\text{C} \pm 2$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa. As amostras devem ser desgorduradas com álcool etílico e manipuladas apenas com pinças. Inicialmente determinou-se a densidade específica do líquido (ρ_{liq}), que neste caso foi o acetato de butila, calculada através da equação 16:

$$\rho_{\text{liq}} 18/18^{\circ}\text{C} = \frac{(A - B)}{M10} \quad (16)$$

onde, A é o peso mestre no ar, B é o peso mestre no líquido e M10 corresponde a massa do volume de 10,00 mL de água destilada e isenta de gases a 23°C ($10,00 \text{ mL} \times 0,99754 = 9,9754$).

Para a determinação da densidade da resina curada é necessário primeiramente calcular o volume do líquido deslocado (V) obtido através da equação 17:

$$V = \frac{(PS - PI)}{\rho_{\text{Liq.}}} \quad (17)$$

onde ρ_{liq} é a densidade específica do líquido, PS é o peso da resina no ar e PI é o peso da resina submersa no líquido.

Conhecendo o valor do volume de líquido deslocado é possível então determinar-se a massa de líquido deslocada (equação 18):

$$m = V \times 0,99754 \quad (18)$$

onde m corresponde a massa de líquido deslocado, V é o volume do líquido deslocado e 0,99754 em g/mL é a densidade da água livre de ar.

Conhecendo o valor da massa de líquido deslocado é possível então obter-se a densidade específica (ρ_{amostra}) da resina (equação 19):

$$\rho_{\text{amostra}} 18/18^{\circ}\text{C} = \frac{(PS - PA)}{m} \quad (19)$$

onde m é a massa de líquido, PS é o peso da resina no ar, PA é o peso recipiente perfurado submerso no líquido (sem conter amostra).

3.5 - Resistência Química^{74,75}

Nos testes de resistência química seguiu-se as normas da ASTM D 543-95. Para a realização dos testes é necessário que as amostras permaneçam antes do início dos testes pelo menos 40 horas em ambiente climatizado a $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e com $50\% \pm 5\%$ de umidade. Após este período, foram cortados corpos de prova retangulares e feitas as medidas de comprimento, largura e espessura com paquímetro e micrômetro para no mínimo três amostras de cada material. A seguir os corpos de prova foram colocados em um vidro de amostras com tampa contendo o reagente cuja quantidade deve ser de 10mL para $6,45 \text{ cm}^2$ de área superficial. Deve-se tomar cuidado para que as amostras permaneçam totalmente submersas no reagente e este não evapore. Durante 24h as amostras permaneceram sob agitação. E ao final de 168h os corpos de prova foram removidos do reagente, lavados com água e secos para então serem medidos. Os corpos de prova foram novamente imersos nos respectivos reagentes e medidos após 4 semanas.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Estudo Calorimétrico da Reação de Cura

O acompanhamento da reação de cura para todos os sistemas estudados foi realizado através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A figura 23 representa um termograma de DSC.

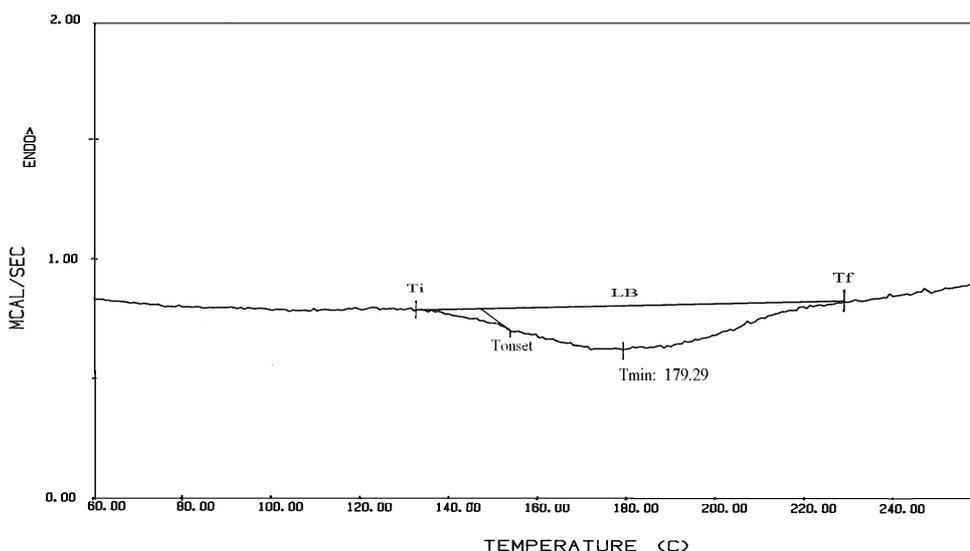


Figura 23 -Termograma do sistema OSE-81/SUC/TEA na razão molar R= 0,5 e taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

A determinação dos parâmetros da curva de DSC: T_{\min} , T_{onset} , ΔH e α foi realizada através de um programa que acompanha o equipamento. Inicialmente foi traçada uma linha de base (LB), a partir da qual determinou-se a temperatura inicial (T_i) e a temperatura final (T_f) do processo de cura exotérmico. A integração da área do pico exotérmico representa o calor total (ΔH_T) envolvido na reação podendo ser expresso em J.g⁻¹, kJ por equivalente de epóxido (kJ/ee) ou kJ por equivalente de anidrido (kJ/ea). Devido à dificuldade na determinação exata do início e do final da reação, desconsiderou-se 5% da área inicial e final da curva no termograma de DSC. Através de medidas das áreas parciais determinou-se o grau de conversão parcial (α) calculado como: $\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_T}$, onde ΔH é o calor parcial da reação (kJ/ee) e ΔH_T o calor total da reação (kJ/ee). A T_{onset} é definida como a temperatura de início da reação e T_{\min} como a temperatura onde a velocidade da reação apresenta o valor máximo.

Nos termogramas obtidos através de DSC não foi detectada a ocorrência da homopolimerização do epóxido à temperaturas mais altas (230°C) conforme observado para o óleo de linhaça epoxidado,⁵⁹ nem o pico endotérmico relativo a fusão do anidrido. Somente observou-se o pico exotérmico referente à reação de cura do sistema. Esse fato está de acordo com o mecanismo proposto por Matejka,⁵⁴ o qual relata a formação de um sal de amônio quaternário que impede a fusão do anidrido (figura 18), através da reação irreversível da amina com o epóxido e o anidrido. Recentemente, Soprana⁶¹ demonstrou que o mecanismo proposto por Matejka pode ser alterado dependendo da variação da quantidade de iniciador utilizada. Para concentrações inferiores a 1% em massa, a reação de cura inicia-se após a fusão do anidrido. Ao utilizar-se concentrações superiores a 1%, a reação de cura inicia antes da completa fusão do anidrido. Neste trabalho foi utilizado uma quantidade de amina de 3,3 mol% em relação ao número de mols de grupos epóxi, que dependendo do anidrido utilizado e da R, situa-se no intervalo de 0,6 a 1,2% (m/m) em relação à mistura reativa.

Na tabela 8 são apresentados os valores de T_{onset} , T_{min} , ΔH_T , ΔH_{ee} e ΔH_{ea} determinados a diferentes velocidades (1, 2, 5, 10, 20°C.min⁻¹), para os sistemas OSE-81/Anidrido/Amina na razão molar de R= 0,5 e R= 1.

Para os sistemas em estudo foi observado que os valores obtidos de ΔH são semelhantes aos encontrados na literatura para resinas a base de óleo de linhaça epoxidado⁵⁹ que variam na faixa de 180 a 318 J.g⁻¹, mas são inferiores quando comparados aos de resinas epóxi comerciais derivadas da DGEBA^{50,66,76,77} cujos valores estão na faixa de 209 a 418 J.g⁻¹. Em estudos recentes foi investigada a influência do comprimento da cadeia carbônica de resinas epóxi do tipo poli(óxido de etileno)diglicidiléter na reação de cura¹³. Estes indicaram que a estrutura da matriz epóxi afeta a quantidade de energia liberada na abertura do anel epóxido. Resinas epóxi formadas por cadeias com 8 a 14 carbonos liberaram mais energia e curaram mais rapidamente do que resinas epóxi compostas por cadeias com 24 a 34 carbonos. Deste modo pode-se supor que os menores valores obtidos para o ΔH sejam devido a fatores estéreos provenientes da estrutura molecular do óleo epoxidado e também relativos à quantidade de amostra utilizada.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos através das análises por DSC^{a)}.

Exp.	Sistema	ϕ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	T_{\min} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset} ($^{\circ}\text{C}$)	$-\Delta H_T$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	$-\Delta H_{\text{ea}}$ kJ/ea	$-\Delta H_{\text{ee}}$ kJ/ee	R
1	OSE-81/SUC/TEA	1	149	138	196	56,0	58,9	0,5
2	OSE-81/CH/TEA	1	151	112	188	58,7	61,8	0,5
3	OSE-81/FTA/TEA	1	142	103	226	69,7	73,4	0,5
4	OSE-81/MAL/TEA	1	116	75	138	39,2	41,3	0,5
5	OSE-81/DDS/TEA	1	136	115	151	47,1	58,4	0,5
6	OSE-81/SUC/TEA	2	159	139	164	46,5	48,9	0,5
7	OSE-81/CH/TEA	2	146	118	46	14,3	15,1	0,5
8	OSE-81/FTA/TEA	2	143	148	76	23,2	24,5	0,5
9	OSE-81/MAL/TEA	2	122	76	147	41,6	43,8	0,5
10	OSE-81/DDS/TEA	2	160	143	118	36,7	45,4	0,5
11	OSE-81/DDS/ARO	2	158	136	88	27,5	34,1	0,5
12	OSE-81/DDS/DABCO	2	142	114	184	57,4	71	0,5
13	OSE-81/SUC/TEA	5	179±6	150±2	118±6	33,4	35,1	0,5
14	OSE-81/CH/TEA	5	151±3	131±2	80±3	24,8	26,1	0,5
15	OSE-81/FTA/TEA	5	147±8	124±8	67±2	20,7	21,7	0,5
16	OSE-81/MAL/TEA	5	141±2	112±8	84±5	23,8	25,0	0,5
17	OSE-81/DDS/TEA	5	147±3	121±6	46±4	14,4	17,8	0,5
18	OSE-81/SUC/TEA	5	173	147	92	15,4	32,4	1
19	OSE-81/CH/TEA	5	168	138	67	13,0	27,4	1
20	OSE-81/FTA/TEA	5	171	162	76	14,4	30,4	1
21	OSE-81/MAL/TEA	5	142	104	59	9,8	20,5	1
22	OSE-81/DDS/TEA	5	167±1	118±3	80±9	16,9	41,9	1
23	OSE-81/SUC/TEA	10	181±3	154±1	109±6	31,0	32,6	0,5
24	OSE-81/CH/TEA	10	189±17	152±17	72±1	22,2	23,3	0,5
25	OSE-81/FTA/TEA	10	164±19	121±1	76±8	23,2	24,5	0,5
26	OSE-81/MAL/TEA	10	160±6	137±4	13±1	3,6	3,8	0,5
27	OSE-81/DDS/TEA	10	195±19	140±7	42±1	13,1	16,2	0,5
28	OSE-81/SUC/TEA	20	201±3	176±7	88±6	25,0	26,3	0,5
29	OSE-81/CH/TEA	20	171±1	139±1	34±1	10,4	11,0	0,5
30	OSE-81/FTA/TEA	20	180±2	155±4	13±1	3,9	4,1	0,5
31	OSE-81/MAL/TEA	20	178±6	127±18	63±1	17,8	18,8	0,5
32	OSE-81/DDS/TEA	20	203±2	124±51	26±1	7,9	9,7	0,5

a) T_{\min} temperatura onde a velocidade da reação tem valor máximo, T_{onset} , temperatura de início da reação, ΔH_T calor total da reação, ΔH_{ea} calor da reação por equivalente de anidrido, ΔH_{ee} calor da reação por equivalente de epóxido, ϕ velocidade de aquecimento, R razão molar R=[(número de mol de anidrido/número de mol de grupos epóxido)], OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação, DDS Anidrido Dodecenilsuccinico, FTA Anidrido Ftálico, MAL Anidrido Maleico, CH Anidrido Hexahidroftálico, SUC Anidrido succínico, ARO N,N'-Dimetilaniлина, DABCO 1,4-Diazobicyclo[2,2,2]octano, TEA Trietilamina.

a) Influência da taxa de aquecimento:

Observou-se que os valores de T_{\min} e T_{onset} obtidos neste trabalho estão na mesma ordem de grandeza dos sistemas epóxi a base de óleo de linhaça epoxidado⁵⁹ e dos sistemas com DGEBA.^{61,77,78} Estes mostraram-se dependentes da taxa de aquecimento, apresentando uma tendência de aumento proporcional ao aumento da velocidade de aquecimento. Este fato pode ser explicado, uma vez que, quando se utiliza velocidades maiores, como $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, existe uma diferença maior entre a temperatura do forno do equipamento e a temperatura da amostra, conseqüentemente um deslocamento para valores maiores de temperatura.

Em relação ao ΔH observa-se uma tendência de diminuição à medida que a velocidade aumenta. Comportamento semelhante foi observado em outros trabalhos^{66,79} e foi relacionado à baixa condutividade térmica da amostra em função de um aquecimento muito rápido.

b) Influência do tipo de iniciador:

A influência do tipo de amina, usada como iniciador, foi estudada nos sistemas OSE-81/DDS/Amina (experimentos 10 a 12, da tabela 8). Escolheu-se o anidrido DDS pois esse é um líquido viscoso à temperatura ambiente e desta forma há maior facilidade de preparo da mistura. Foram observados que os valores de T_{\min} e T_{onset} , obtidos a partir do programa variaram na seguinte ordem para DABCO<TEA<ARO mostrando que a reatividade das aminas segue a ordem: DABCO>TEA>ARO

A mesma ordem é observada quando foram analisados os valores de ΔH_{ca} . Sabe-se que as aminas aromáticas apresentam maior dificuldade de reagir, uma vez que são menos básicas do que as alifáticas.⁴⁰ A maior reatividade da DABCO é evidenciada pelo maior valor de ΔH podendo ser explicada pela maior disponibilidade do par de elétrons do átomo de nitrogênio (nucleofilia) facilitando a reação de iniciação, de acordo com o mecanismo mostrado na figura 18. A figura 24 mostra a influência das aminas na conversão do sistema onde observa-se claramente o efeito descrito anteriormente.

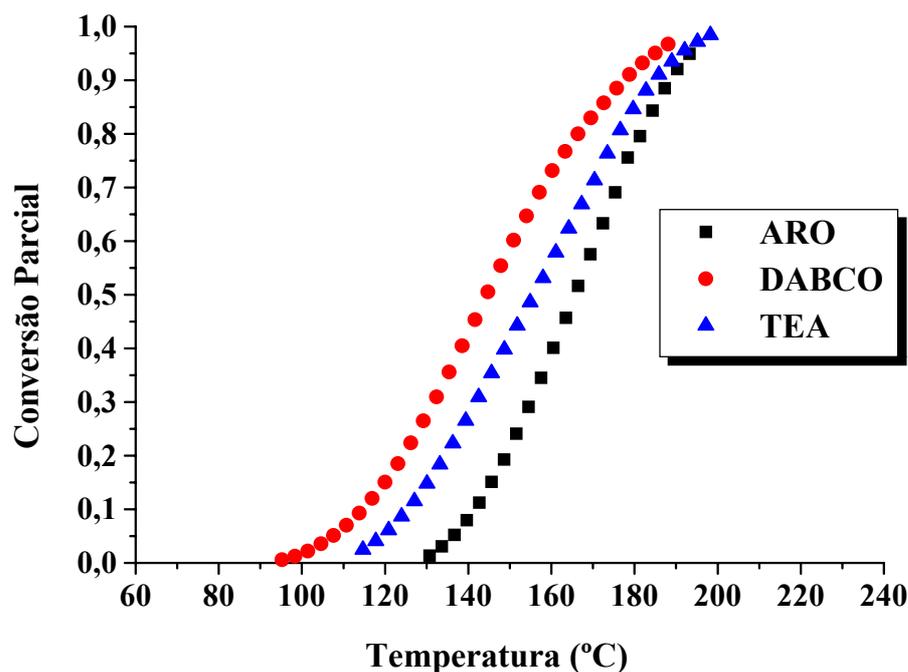


Figura 24 - Influência das diferentes aminas nas curvas de conversão dos sistemas OSE-81/DDS/Amina analisados a $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na razão molar $R=0,5$.

c) Influência do tipo de agente de reticulação:

A fim de verificar a influência do tipo de anidrido na reação de cura foram estudados os sistema OSE-81/Anidrido/TEA na razão molar de $R=0,5$ com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (experimentos 13 a 17, da tabela 8). Escolheu-se essa taxa de aquecimento devido ao fato de que a velocidades menores, os termogramas apresentaram uma relação sinal/ruído menor e em velocidades mais altas existe a possibilidade da amostra apresentar gradiente de temperatura.

Freqüentemente na literatura discute-se a reatividade de resinas epóxi em função dos seguintes parâmetros: T_{min} , T_{onset} , ΔH e energia de ativação.^{78,80} Dentre os fatores que influenciam a reatividade do agente de cura estão: a funcionalidade, que nesse caso, é a mesma para todos os anidridos (funcionalidade dois), o efeito eletrônico e os fatores estéreo. Observou-se que os valores de T_{min} e T_{onset} variaram conforme o tipo de anidrido na seguinte ordem: $\text{MAL} < \text{FTA} \approx \text{DDS} < \text{CH} < \text{SUC}$. Enquanto a T_{min} do anidrido SUC é 179°C (menos reativo), os demais anidridos apresentaram uma velocidade máxima de cura em torno de 147°C indicando uma maior reatividade.

Na discussão sobre a influência do tipo de anidrido na conversão serão utilizados os valores de ΔH_{ea} (calor da reação por equivalente de anidrido), pois estes valores estão relacionados ao componente do sistema que está em menor proporção na mistura e que deve, portanto, ser totalmente consumido.

Sendo assim, uma conversão total do anidrido nas mesmas condições de cura, deve apresentar maior valor de ΔH_{ea} . Dessa forma pode-se supor que uma conversão total ocorreu para o anidrido SUC (33,4 kJ/ea). Para os anidridos MAL (23,8 kJ/ea), FTA (20,7 kJ/ea) e CH (24,8 kJ/ea) a conversão foi menor, cerca de 70%, sendo que o calor de reação liberado pelo anidrido DDS (14,4) representou somente 45% do ΔH_{ea} do anidrido SUC. Estes resultados podem ser explicados em função do mecanismo proposto para a cura da resina epóxi (figura 18) e através da rigidez da estrutura química dos anidridos.

O calor liberado na reação de cura está principalmente relacionado à formação e ruptura de ligações químicas que ocorrem nas etapas 2 e 3 do mecanismo (figura 18). Pode-se considerar que na etapa 2, o fator eletrônico é o mais importante, já que ocorre o ataque do ânion alcoolato ao carbono carbonílico do anidrido. Portanto, quanto mais eletrofílico for o caráter deste carbono, mais facilitada será esta etapa.

Entretanto, por tratar-se de uma copolimerização em substância (em massa), a viscosidade do sistema aumenta à medida que a reação ocorre, dificultando a reação completa de cura da resina, principalmente em relação a etapa 3 (formação da ligação entre cadeias). Neste ponto é importante levar em consideração os fatores estéreos, isto é a diferença de rigidez das estruturas dos anidridos.

Os anidridos SUC e DDS apresentam carbonos carbonílicos com caráter eletrofílico semelhantes, já que a presença do substituinte alquila não modifica a acidez do carbono carbonílico do DDS. No entanto a menor conversão obtida para o DDS pode ser explicada por fatores estéreos. O substituinte alquila de cadeia longa causa um maior impedimento espacial dificultando a reação com o grupo epóxido. Deste modo, o ΔH da reação com o anidrido DDS é inferior ao ΔH da reação com o anidrido SUC. O anidrido CH apesar de possuir um caráter eletrofílico menor que o MAL, pois o carbono que está ligado à carbonila é sp^3 , apresentou uma conversão semelhante.

Os anidridos MAL e FTA apresentam carbonos carbonílicos com maior caráter eletrofílico, já que estão ligados a um carbono sp^2 , e deveriam apresentar as maiores conversões. Os baixos valores de ΔH encontrados mostram que o efeito eletrônico não é o predominante. A explicação para os resultados obtidos pode estar associada à rigidez da

estrutura dos anidridos. Assim tanto para o CH, quanto para o MAL e FTA, a formação de um segmentos diéster mais rígido, dificultando a reação com o segundo epóxido (etapa 3), obtendo-se desta forma, menores valores de ΔH_{ea} e conversão.

d) Influência da razão molar:

Com objetivo de verificar a influência da razão molar entre óleo e anidrido na reação de cura foram estudados os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA em $R= 0,5$ (experimentos 13 a 17, tabela 8) e $R= 1$ (experimentos 18 a 22, tabela 8) a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Verificou-se que, em geral na condição $R= 1$, houve um aumento nos valores de T_{\min} , o que era esperado, já que, com o aumento da quantidade de anidrido haverá maior reticulação do sistema.

Com relação ao ΔH_{ea} é possível observar que os valores obtidos para a condição estequiométrica ($R= 1$) são inferiores aos valores determinados para a condição em que há excesso de grupos epóxi ($R= 0,5$). Esse mesmo comportamento também foi observado para o óleo de linhaça epoxidado⁵⁹ sistemas epóxi/anidrido/amina. Os resultados obtidos indicam que na condição estequiométrica existe maior dificuldade da reação de cura ser completa, provavelmente devido a fatores difusivos e estéreos que impedem a total reação do anidrido não gerando pontos efetivos da reticulação. Restam, desta forma anidrido não reagido, assim como, terminais de cadeia livres que não geram pontos de reticulação.

4.2- Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Conforme previsto através do mecanismo (figura 18), a reação de cura envolve três etapas com energias de ativação (E_a) distintas. Estas são classificadas como iniciação, reticulação e a desaceleração controlada pela difusão. A presença de cada uma das três etapas durante a cura da resina pôde ser observada no DSC para todos os sistemas estudados. Através do gráfico $\ln k$ versus $1/T$ foi possível determinar a energia de ativação total (E_a) e $\ln A_0$ (fator pré-exponencial) usando o método de Barrett, o qual foi aplicado para a área que compreende a reação exotérmica. Estes parâmetros foram determinados considerando a reação em uma etapa única e para cada um dos três estágios.

Para medir a cinética de cura de uma resina epóxi, a reação é monitorada à medida que o material passa de um estado líquido para um estado elástico e/ou vítreo. Neste trabalho o estudo cinético foi realizado através de medidas dinâmicas. Segundo alguns autores¹³ este

método pode analisar somente o processo de cura total sem poder diferenciar a ocorrência de reações competitivas como de homopolimerização, degradação, etc. Isto torna a interpretação da energia de ativação e cinética de cura difícil.

A tabela 9 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos através do método de Barrett para todos os sistemas considerando a reação total (em uma única etapa). Os valores obtidos estão na mesma ordem de grandeza dos sistemas com DGEBA^{61,78,80,81} cujos valores de E_a estão na faixa de 70 a 130 kJ/mol e $\ln A_0$ 26 a 38 s⁻¹, também com resinas a base de óleo de linhaça epoxidado⁵⁹ com E_a na faixa de 66 a 97 kJ/mol.

a) Influência do tipo de iniciador:

O tipo de amina utilizada apresentou variação dos parâmetros para o sistema OSE-81/DDS/Amina (experimentos 10 a 12, tabela 9), de acordo com o previsto, as aminas com maior caráter nucleofílico apresentaram menor energia de ativação sendo portanto mais reativas.

b) Influência da razão molar:

Ao analisar a influência da razão molar dos reagentes (experimentos 13 a 22, tabela 9) sobre os valores de E_a e $\ln A_0$ foi constatado um aumento dos parâmetros cinéticos para a maioria dos anidridos na condição estequiométrica ($R=1$), mostrando que a reação é mais difícil. Este fato está relacionado com o aumento da viscosidade do sistema alcançada no ponto de gel. De acordo com o cálculo feito através das equações 1 e 2 (seção 2.2.2), determinou-se que o sistema na condição de $R=0,5$ atinge o ponto de gelificação quando 54% de conversão é atingida e o sistema na condição estequiométrica ($R=1$) atinge o ponto de gelificação quando 38% da conversão é alcançada. Fato que nos levar a concluir que na condição estequiométrica existe menor possibilidade de formação de pontos de reticulação efetivos, havendo maior chance de que sobrem grupos não reagidos, impossibilitando, neste caso, a ocorrência de uma reticulação infinita. A medida que a reação prossegue o número de terminais de cadeia livres aumentam cada vez mais, porém há uma maior dificuldade do sistema em passar do comportamento elástico para vítreo (reticular), devido a drástica diminuição no movimento das cadeias e, conseqüentemente, a velocidade da reação tende a tornar-se cada vez mais lenta, isto é, a energia de ativação aumenta ao mesmo tempo que o $\ln A_0$ diminui.

c) Influência do tipo de agente de reticulação:

A influência do tipo de anidrido foi analisada nos experimentos 13 a 17, tabela 9. A ordem crescente de E_a , foi obtida: CH>SUC>FTA≈MAL>DDS.

Tabela 9 - Média dos parâmetros cinéticos para os sistemas estudados.^{a)}

Experimento	Sistema	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\ln A_0$ (s ⁻¹)	FC	ϕ (°C.min ⁻¹)	R
1	OSE-81/SUC/TEA	105	24	0,91	1	0,5
2	OSE-81/CH/TEA	67	13	0,98	1	0,5
3	OSE-81/FTA/TEA	59	12	0,97	1	0,5
4	OSE-81/MAL/TEA	46	8	0,94	1	0,5
5	OSE-81/DDS/TEA	55	10	0,97	1	0,5
6	OSE-81/SUC/TEA	67	13	0,81	2	0,5
7	OSE-81/CH/TEA	72	15	0,90	2	0,5
8	OSE-81/FTA/TEA	67	14	0,96	2	0,5
9	OSE-81/MAL/TEA	59	11	0,98	2	0,5
10	OSE-81/DDS/TEA	59	12	0,98	2	0,5
11	OSE-81/DDS/ARO	80	17	0,98	2	0,5
12	OSE-81/DDS/DABCO	51	9	0,96	2	0,5
13	OSE-81/SUC/TEA	92±3	21±4	0,98	5	0,5
14	OSE-81/CH/TEA	109±4	26±5	0,94	5	0,5
15	OSE-81/FTA/TEA	76±1	17±1	0,93	5	0,5
16	OSE-81/MAL/TEA	76±1	17±1	0,98	5	0,5
17	OSE-81/DDS/TEA	67±1	14±2	0,94	5	0,5
18	OSE-81/SUC/TEA	101	22	0,97	5	1
19	OSE-81/CH/TEA	97	23	0,96	5	1
20	OSE-81/FTA/TEA	80	16	0,99	5	1
21	OSE-81/MAL/TEA	84	20	0,99	5	1
22	OSE-81/DDS/TEA	67±1	14±1	0,98	5	1
23	OSE-81/SUC/TEA	118±1	28±1	0,94±1	10	0,5
24	OSE-81/CH/TEA	72±2	14±1	0,92±1	10	0,5
25	OSE-81/FTA/TEA	55±2	10±2	0,96±1	10	0,5
26	OSE-81/MAL/TEA	80±7	18±6	0,91±1	10	0,5
27	OSE-81/DDS/TEA	63±2	10±1	0,96±1	10	0,5
28	OSE-81/SUC/TEA	126±1	30±1	0,97±1	20	0,5
29	OSE-81/CH/TEA	63±1	14±2	0,96±1	20	0,5
30	OSE-81/FTA/TEA	109±5	26±6	0,97±1	20	0,5
31	OSE-81/MAL/TEA	59±1	13±1	0,95±1	20	0,5
32	OSE-81/DDS/TEA	105±7	23±7	0,97±1	20	0,5

^{a)} E_a energia de ativação, $\ln A_0$ fator pré-exponencial, FC fator de correlação, R razão molar $R=[(\text{número de mol de anidrido/número de mol de grupos epóxido})]$, ϕ velocidade de aquecimento, OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação, DDS Anidrido Dodecenilsuccinico, FTA Anidrido Ftálico, MAL Anidrido Maleico, CH Anidrido Hexahidroftálico, SUC Anidrido succínico, ARO N,N'-Dimetilnilina, DABCO 1,4-Diazobiciclo[2,2,2]octano, TEA Trietilamina.

Estes resultados indicam que os anidridos CH e SUC com maior energia de ativação apresentam uma menor constante de velocidade (k), isto é, são menos reativos, que os demais anidridos. A menor reatividade destes pode ser atribuída a um efeito eletrônico, já que apresentam carbonos carbonílicos com os menores caracteres eletrofílicos.

De maneira geral o DDS foi o anidrido mais reativo, isto é, o que apresentou menores valores de E_a , o que não era esperado. Patel e colaboradores⁷⁸ ao estudarem os sistemas triglicidil-p-aminofenol/anidridos carboxílicos/amina terciária, verificaram que o anidrido nonilsuccínico, com estrutura semelhante ao DDS, mostrou menor reatividade, possuindo os maiores valores de E_a e $\ln A_0$. O comportamento anômalo observado neste trabalho para o DDS pode estar relacionado ao fato deste anidrido ser constituído por uma mistura de isômeros e da possibilidade de conter alguma impureza que interfira no mecanismo de cura ou até mesmo favoreça a ocorrência de reações paralelas.

A tabela 10 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos para cada um dos três estágios da reação de cura. Para todos os sistemas estudados observou-se a presença de três estágios, fato igualmente observado no sistema 1,4-Butanodiol Diglicidiléter (DGEB)/CH/TEA.⁵⁰ Pode-se observar através dos valores obtidos que, de uma forma geral, a maior barreira energética (E_{a1}) se encontra no primeiro estágio (iniciação), seguida de uma diminuição na energia de ativação (E_{a2}) no segundo estágio (reticulação), voltando a aumentar (E_{a3}) no último estágio controlado por difusão, isto é, a ordem de energia de ativação é: $E_{a1} > E_{a3} > E_{a2}$ podendo-se concluir que as menores velocidades encontram-se nos estágios de iniciação e desaceleração.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para os três estágios da reação.^{a)}

Exp.	Sistema	Ea ₁ (kJ.mol ⁻¹)	Ea ₂ (kJ.mol ⁻¹)	Ea ₃ (kJ.mol ⁻¹)	φ (kJ.mol ⁻¹)	R
1	OSE-81/SUC/TEA	184	72	72	1	0,5
2	OSE-81/CH/TEA	130	51	67	1	0,5
3	OSE-81/FTA/TEA	105	46	97	1	0,5
4	OSE-81/MAL/TEA	159	38	118	1	0,5
5	OSE-81/DDS/TEA	92	51	118	1	0,5
6	OSE-81/SUC/TEA	151	59	88	2	0,5
7	OSE-81/CH/TEA	260	59	46	2	0,5
8	OSE-81/FTA/TEA	109	55	92	2	0,5
9	OSE-81/MAL/TEA	80	51	59	2	0,5
10	OSE-81/DDS/TEA	122	51	76	2	0,5
11	OSE-81/DDS/ARO	126	72	97	2	0,5
12	OSE-81/DDS/DABCO	80	42	76	2	0,5
13	OSE-81/SUC/TEA	92	113	46	5	0,5
14	OSE-81/CH/TEA	180±13	105±11	147±12	5	0,5
15	OSE-81/FTA/TEA	164±8	55±2	105±3	5	0,5
16	OSE-81/MAL/TEA	109±5	72±2	80±5	5	0,5
17	OSE-81/DDS/TEA	76±6	63±3	113±6	5	0,5
18	OSE-81/SUC/TEA	92	113	46	5	1
19	OSE-81/CH/TEA	193	72	151	5	1
20	OSE-81/FTA/TEA	147	72	92	5	1
21	OSE-81/MAL/TEA	122	76	118	5	1
22	OSE-81/DDS/TEA	126	55	118	5	1
23	OSE-81/SUC/TEA	301±7	101±1	134±3	10	0,5
24	OSE-81/CH/TEA	176±2	46±2	92±4	10	0,5
25	OSE-81/FTA/TEA	76±2	17±3	88±2	10	0,5
26	OSE-81/MAL/TEA	214±13	63±5	101±13	10	0,5
27	OSE-81/DDS/TEA	113±3	34±1	80±1	10	0,5
28	OSE-81/SUC/TEA	218±8	113±2	97±2	20	0,5
29	OSE-81/CH/TEA	276±37	97±9	109±5	20	0,5
30	OSE-81/FTA/TEA	235±20	97±5	126±10	20	0,5
31	OSE-81/MAL/TEA	109±1	46±1	92±15	20	0,5
32	OSE-81/DDS/TEA	155±9	92±7	105±5	20	0,5

^{a)} Ea₁ energia de ativação do primeiro estágio, Ea₂ energia de ativação do segundo estágio, Ea₃ energia de ativação do terceiro estágio, φ velocidade de aquecimento, R razão molar R=[(número de mol de anidrido/número de mol de grupos epóxido)], OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação, DDS Anidrido Dodecenilsuccinico, FTA Anidrido Ftálico, MAL Anidrido Maleico, CH Anidrido Hexahidroftálico, SUC Anidrido succínico, ARO N,N'-Dimetilnilina, DABCO 1,4-Diazobicyclo[2,2,2]octano, TEA Trietilamina.

4.3 - Estudo do Comportamento Dinâmico-Mecânico

As propriedades dinâmico-mecânicas das resinas epóxi obtidas com diferentes anidridos nas razões molares de $R= 1$ e $R= 0,5$ foram analisadas através de DMTA.

As melhores condições de cura e a temperatura de transição vítrea obtidos para cada sistema, são mostradas na tabela 11. Esses dados foram determinados com base nos resultados experimentais e de literatura^{28,47,82} visando à obtenção de um filme homogêneo e a cura completa da resina. Foi verificado através de DSC que as misturas preparadas utilizando a condição de $R= 0,5$, após serem submetidas a um segundo aquecimento, não apresentavam mais o pico exotérmico, concluindo que a cura foi completa. O mesmo não foi observado para a condição estequiométrica, onde constatou-se a presença de material não reagido.

Conforme relatado, na seção 3.2, os filmes analisados por DMTA foram curados em estufa utilizando as mesmas condições de tempo e temperatura, com exceção do filme feito com o anidrido MAL, o qual não resistiu a temperatura de 150°C, não apresentando condições para a análise. Optou-se então, pela diminuição da temperatura de cura para 120°C, mantendo-se o mesmo período de tempo empregado para os demais anidridos. Um outro problema encontrado na preparação dos filmes foi em relação ao anidrido FTA, que sublimava antes de fundir, provocando perdas durante a mistura com o óleo epoxidado. A perda por sublimação foi minimizada através da realização da fusão em recipiente fechado e também pelo controle da temperatura.

A temperatura de transição vítrea (T_g) comumente denominada de relaxação α foi determinada a partir do máximo valor da $\tan \delta$, para materiais termofixos.^{2,59,83,84} Os valores de T_g 's obtidos são inferiores aos encontrados na literatura para as resinas epóxi obtidas a partir da DGEBA^{30,85,86,87} que variam em uma ampla faixa de temperatura de 40 a 230°C e também de resinas epóxi obtidas a partir de óleo de linhaça epoxidado⁵⁹ os quais situam-se na faixa de 109 a 157°C. Estes resultados eram esperados, pois o óleo de linhaça apresenta maior teor de ligações duplas possibilitando maior grau de epoxidação. Com relação às resinas poliésteres obtidas com óleo de soja^{21,58} os valores de T_g 's encontrados foram de 16 a 60°C estão na mesma ordem de grandeza.

a) Influência da razão molar:

As propriedades dinâmico-mecânicas dos sistemas OSE-81/Anidrido/TEA na razão molar de $R= 1$ (condição estequiométrica) referentes aos experimentos de 1 a 5 foram

comparadas com experimentos de 8 a 12 na razão molar de $R= 0,5$, isto é, com excesso de grupos epóxi. Observou-se uma significativa diminuição do valor da T_g para todos os sistemas estudados. Esse resultado era esperado uma vez que o agente reticulante está presente em menor quantidade na mistura quando $R= 0,5$. É importante ressaltar que na razão molar de $R= 0,5$ a conversão de anidrido é completa.

Tabela 11 - Temperatura de transição vítrea para diversos sistemas estudados^{a)}.

Exp.	Sistema	Tempo de cura (h)	Temperatura de cura (°C)	R	T_g (°C)	Integração da $\tan \delta$
1	OSE-81/SUC/TEA	13,5	150	1	27	32
2	OSE-81/CH/TEA	13,5	150	1	49	34
3	OSE-81/FTA/TEA	13,5	150	1	65	26
4	OSE-81/MAL/TEA	13,5	120	1	35	28
5	OSE-81/DDS/TEA	13,5	150	1	25	21
6	OSE-81/DDS/ARO	13,5	150	1	28	-
7	OSE-81/DDS/DABCO	13,5	150	1	31	-
8	OSE-81/SUC/TEA	13,5	150	0,5	16	29
9	OSE-81/CH/TEA	13,5	150	0,5	40	33
10	OSE-81/FTA/TEA	13,5	150	0,5	33	19
11	OSE-81/MAL/TEA	13,5	120	0,5	34	24
12	OSE-81/DDS/TEA	13,5	150	0,5	17	31
13	OSE-81/DDS/ARO	13,5	150	0,5	16	-
14	OSE-81/DDS/DABCO	13,5	150	0,5	19	-
15	OSE-81/DDS/TEA	48	150	1	31	-
16	OSE-50/DDS/TEA	48	150	1	20	-
17	OSE-20/DDS/TEA	48	150	1	-8	-
18	OSE-11/DDS/TEA	48	150	1	-5	-
19	OS	48	150	-	-16	-

a) T_g temperatura de transição vítrea, R razão molar $R=[(\text{número de mol de anidrido/número de mol de grupos epóxido})]$, OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação, OSE-50 óleo de soja 50% de epoxidação, OSE-20 óleo de soja 20% de epoxidação, OSE-11 óleo de soja 11% de epoxidação, OS óleo de soja, DDS Anidrido Dodecenilsuccinico, FTA Anidrido Ftálico, MAL Anidrido Maleico, CH Anidrido Hexahidroftálico, SUC Anidrido succínico, ARO N,N'-Dimetilanilina, DABCO 1,4-Diazobicyclo[2,2,2]octano, TEA Trietilamina, b) integração da área sob o pico da $\tan \delta$.

b) Influência do tipo de agente de reticulação:

Para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA, na condição de $R=0,5$ (experimentos de 8 a 12, tabela 11) curados por 13h e 30 min a 150°C , exceto para o MAL cuja temperatura de cura foi de 120°C . A seguinte ordem de T_g foi obtida: $\text{DDS}\approx\text{SUC}<\text{FTA}\approx\text{MAL}<\text{CH}$. As resinas obtidas com os anidridos FTA, CH, MAL apresentaram uma T_g em torno de $35\text{-}40^{\circ}\text{C}$, visto que, estes possuem uma estrutura mais rígida, seja pela presença de um anel ou de uma ligação dupla, a qual impede a livre rotação dos segmentos diésteres. Para os anidridos SUC e DDS valores bastante semelhantes foram obtidos, apesar de que no caso do DDS o substituinte alquila de cadeia longa dificulta a livre rotação em torno da ligação σ (C-C). Entretanto isso pode ser um indicativo de que a reação de cura para o DDS não teria sido completa, levando a supor que o material apresentou um grau de reticulação diferente dos demais anidridos.

As figuras 25 e 26 são apresentadas, respectivamente, as curvas de $\log E'$ e $\tan \delta$ em função da temperatura para os experimentos de 8 a 12. A figura 25 mostra o comportamento do módulo elástico em função da temperatura para os diferentes sistemas estudados.

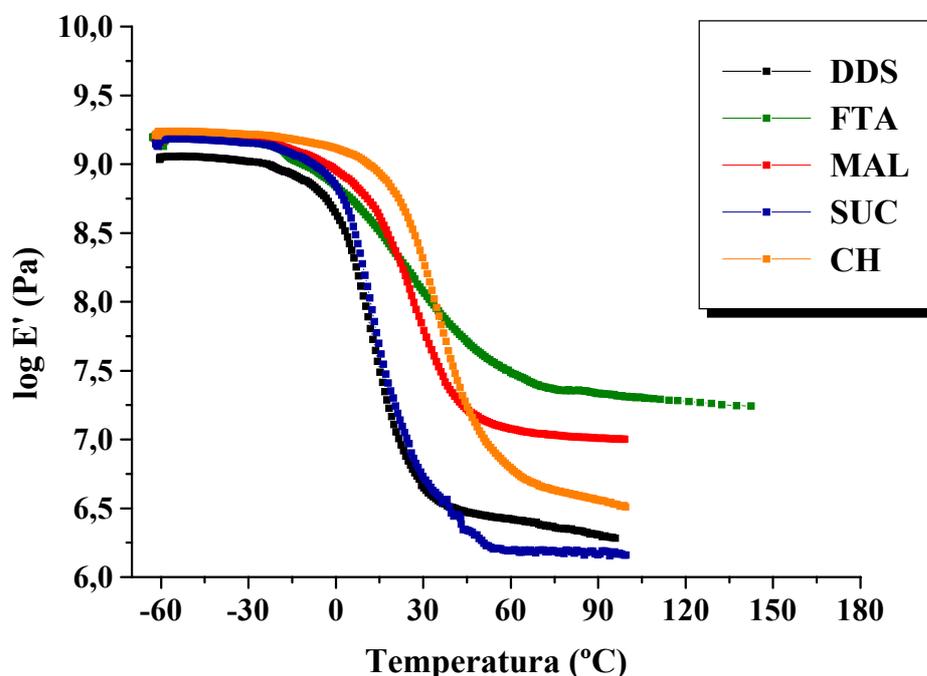


Figura 25 - Variação do $\log E'$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de $R=0,5$.

Conforme esperado, o módulo diminui gradualmente com o aumento da temperatura e a partir de aproximadamente 60°C observa-se então a região do *plateau* elástico. A existência de um *plateau* elástico constante nas curvas de DMTA, indica que o material em estudo apresenta comportamento estável, semelhante àquele obtido para um sistema reticulado. Este fato foi detectado para todos os sistemas. Observou-se uma variação do valor do módulo E' em função do tipo de anidrido utilizado, seguindo a ordem: SUC<DDS<CH<MAL<FTA, isto é, quanto maior a rigidez das estruturas do agente reticulante (anidrido), maior a resistência à deformação.

A figura 26 mostra o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura. Somente observou-se a existência de uma transição bem definida correspondente a transição primária α , que é atribuída a temperatura de transição vítrea. A altura e a área sob a curva da $\tan \delta$ indicam a quantidade total de energia que pode ser absorvida pelo material. Quanto maior a área sob a curva de $\tan \delta$ maior o grau de mobilidade molecular, o qual se traduz em melhores propriedades de amortecimento do material. A reticulação restringe os movimentos dos segmentos das cadeias que constituem o polímero e por isso reduzem a quantidade de energia dissipada durante a transição vítrea. A seguinte ordem crescente da capacidade de amortecimento foi determinada através da integração das áreas: FTA (19), MAL (24), SUC (29), DDS (31), CH (33) (tabela 11). As menores capacidades de amortecimento foram apresentadas pelos anidridos FTA e MAL, conforme era esperado visto que suas estruturas conferem à resina epóxi maior rigidez do retículo. As maiores capacidades de amortecimento para os anidridos SUC, DDS e CH comportamento previsto devido à flexibilidade da cadeia. Transições secundárias, como relaxações β e γ , referentes a segmentos não reagidos ou heterogeneidades da amostra não foram detectadas,^{12,88,89} nesta faixa de temperatura de -100 a 150°C.

Para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA, na condição de R= 1 (experimentos de 1 a 5, da tabela 11) curados por 13h e 30 min a 150°C é possível observar que a Tg também variou conforme o tipo de anidrido empregado, numa ordem semelhante na condição de R= 0,5, DDS \approx SUC<MAL<CH<FTA, exceto em relação ao resultado obtido para o anidrido FTA que, foi inferior ao esperado. Isto pode ter ocorrido devido à dificuldade de preparo da mistura e do processo de cura conforme discutido no início desta seção.

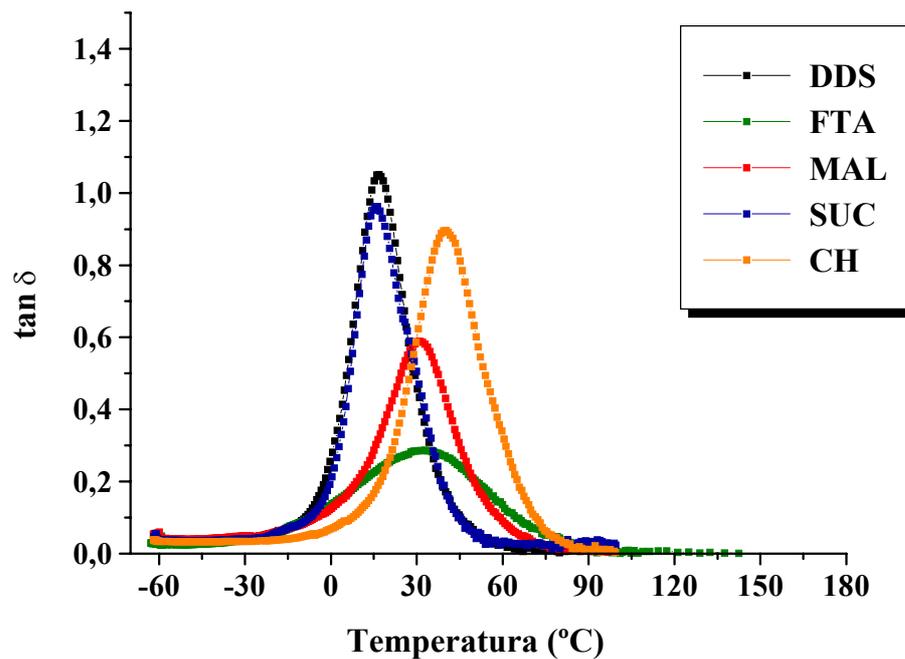


Figura 26 - Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de $R= 0,5$.

Nas figuras 27 e 28 são apresentadas, respectivamente, as curvas de $\log E'$ e $\tan \delta$ em função da temperatura para os experimentos de 1 a 5. A figura 27 mostra o comportamento do módulo elástico em função da temperatura para os diferentes sistemas estudados na razão molar de $R= 1$

O valor do módulo E' na região do *plateau* elástico aumentou em relação ao sistema na razão molar $R= 0,5$ variando na seguinte ordem SUC ($2,6 \times 10^6$ Pa), CH ($8,5 \times 10^7$ Pa), MAL e FTA ($1,5 \times 10^7$ Pa) e DDS ($1,6 \times 10^7$ Pa), indicando que os anidridos com estrutura mais rígida apresentam nesta condição um comportamento semelhante.

A figura 28 mostra o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura. Novamente observou-se para todos os sistemas a existência de somente uma transição. Determinou-se a seguinte ordem crescente de capacidade de amortecimento: DDS (21), FTA (26), MAL (28), SUC (32), CH (34) (tabela 11). O comportamento diferenciado observado para o anidrido DDS nessa razão molar indica uma menor capacidade de relaxação da cadeia, a qual não é possível explicar satisfatoriamente.

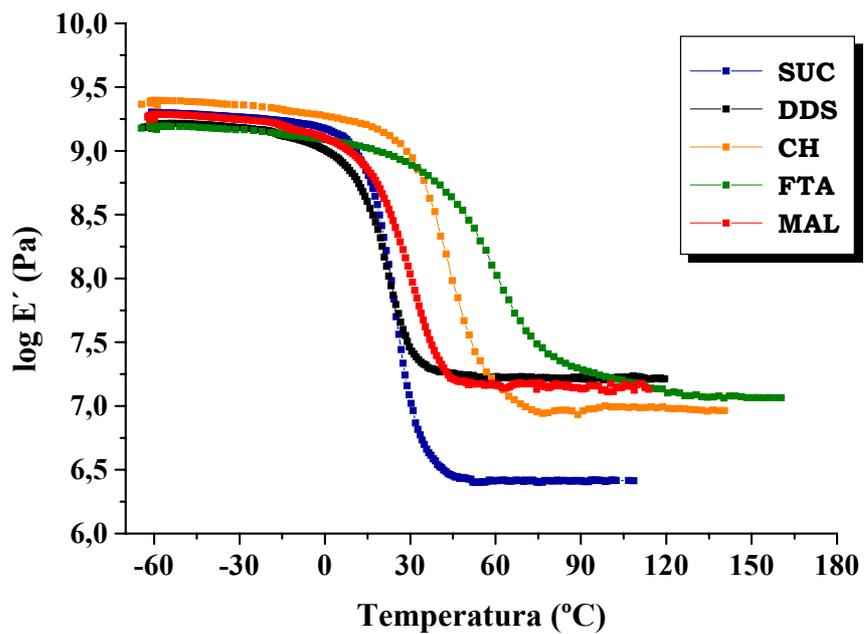


Figura 27 - Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de R= 1.

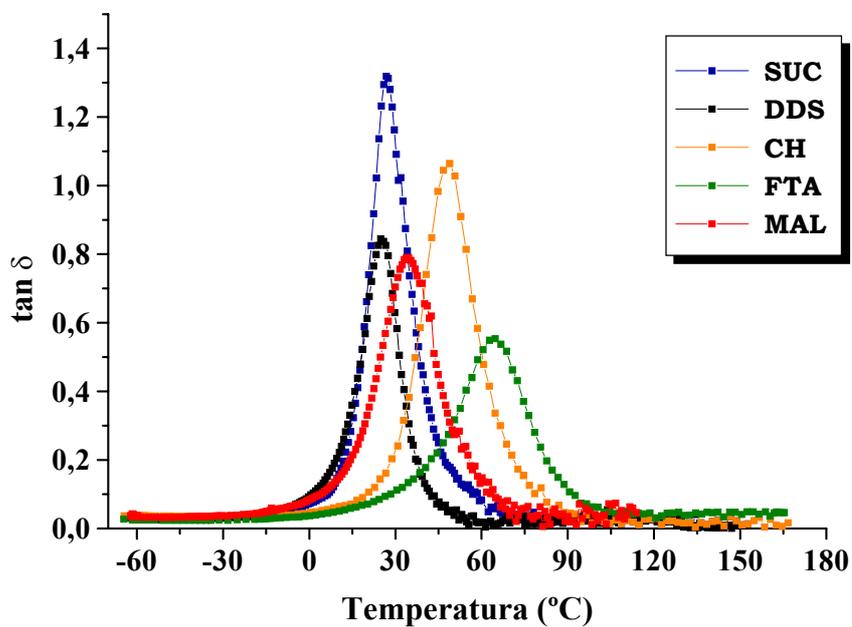


Figura 28 - Variação da tan delta em função da temperatura para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de R= 1.

c) Influência do tipo de iniciador:

A fim de verificar a influência do tipo de amina terciária utilizada foram estudados os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na condição de R= 1 (experimentos de 5 a 7, tabela 11). Pode-se observar que os valores das Tg's não sofreram variação significativa conforme o tipo de iniciador utilizado, visto que os valores se mantiveram praticamente constantes. Logo, pode-se concluir que as propriedades dinâmico-mecânicas da resina curada não são influenciadas pelo tipo de iniciador. Este mesmo comportamento também foi observado por Bouillon e colaboradores⁴³ ao estudarem a influência de diferentes imidazolas na reação de copolimerização epóxi-anidrido. Foi evidenciado que possíveis diferenças apresentadas nos valores de Tg seriam exclusivamente relacionadas ao tipo de anidrido utilizado. Nas figuras 29 e 30 são apresentadas, respectivamente, as curvas de log E' e tan δ em função da temperatura relativos aos experimentos de 5 a 7.

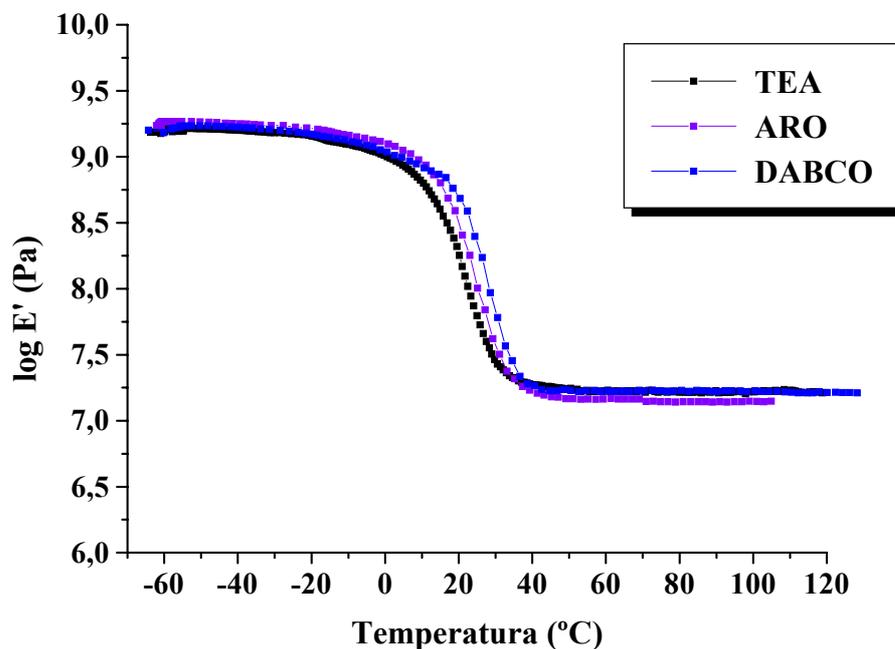


Figura 29 - Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de R=1.

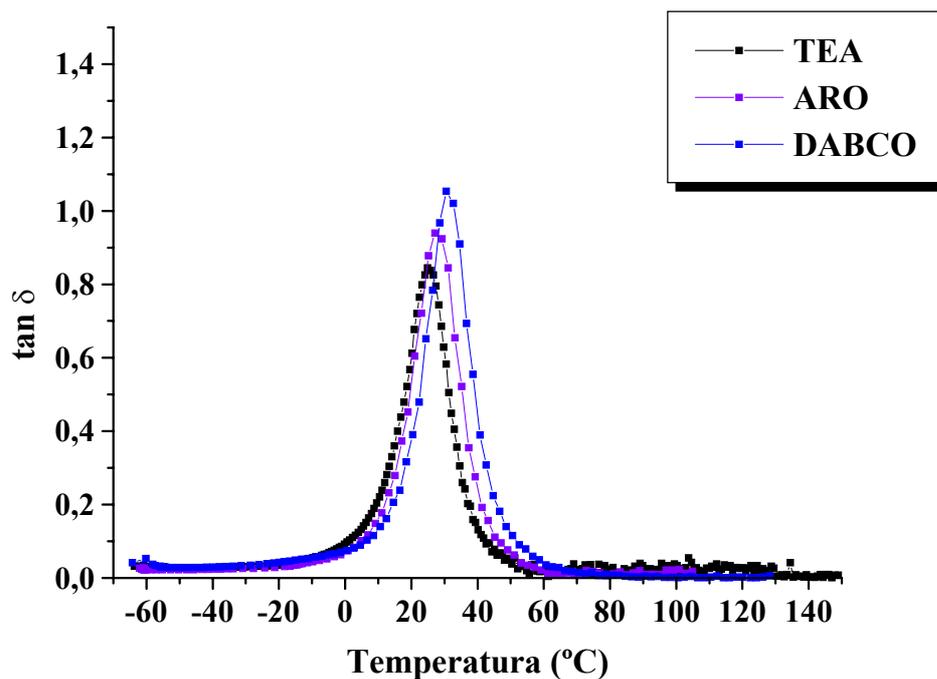


Figura 30 - Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de $R=1$.

Para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de $R=0,5$ (experimentos de 12 a 14, tabela 11), observou-se uma diminuição da temperatura de transição vítrea em relação a $R=1$. Nas figuras 31 e 32 são apresentadas, respectivamente, as curvas de $\log E'$ e $\tan \delta$ em função da temperatura relativos aos experimentos de 12 a 14. A figura 31 mostra que os sistemas apresentaram uma pequena variação no valor do módulo E' . Contudo esta variação pode estar relacionada com o fato dos sistemas não possuírem o mesmo grau de reticulação em função da menor reatividade da amina ARO.

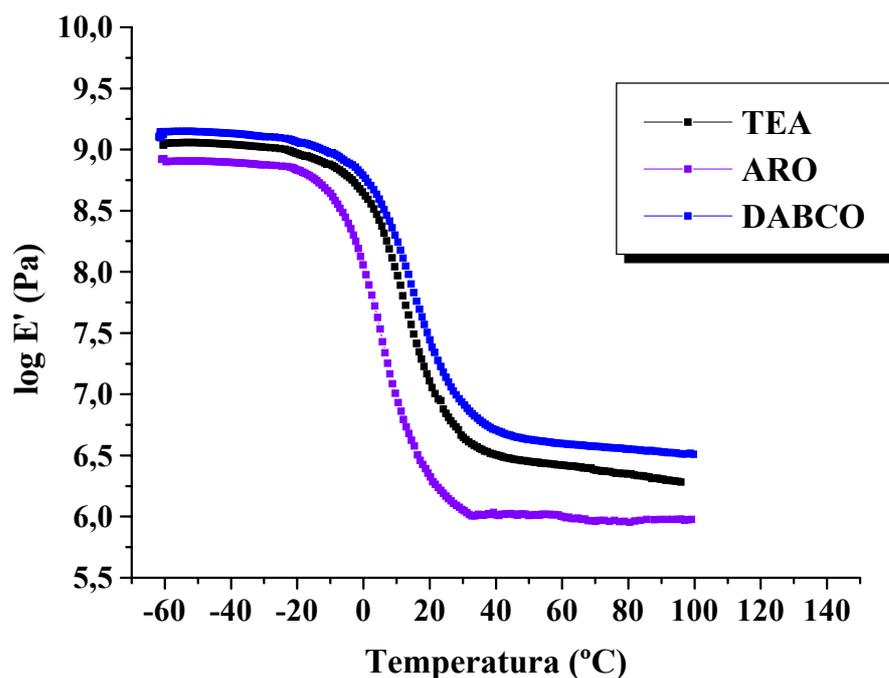


Figura 31 - Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de R= 0,5.

Na figura 32 é mostrado o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura. De acordo com a tabela 11 o valor da temperatura de transição vítrea praticamente não sofreu influência do tipo de amina, entretanto pode-se observar uma diferença em relação às áreas das aminas. Este fato refletiu-se com maior intensidade em relação a amina ARO, que apresentou a $\tan \delta$ com menor área. Como a área da curva da $\tan \delta$ está diretamente relacionada com a capacidade do polímero em absorver energia, sistemas mais reticulados apresentam uma diminuição desta capacidade em função de uma menor mobilidade apresentada pelas cadeias do polímero, por um aumento do valor da Tg. No entanto, observou-se neste caso que a amina ARO apresentou menor área, acompanhado de uma diminuição do valor do módulo E' (figura 31) e do valor da Tg (16°C). Este fato nos leva a pensar que após a transição do estado vítreo para o estado elástico, tenha ocorrido problemas de medida do equipamento, visto que as conclusões obtidas a partir dos gráficos da $\tan \delta$ e do módulo E' não apresentam coerência.

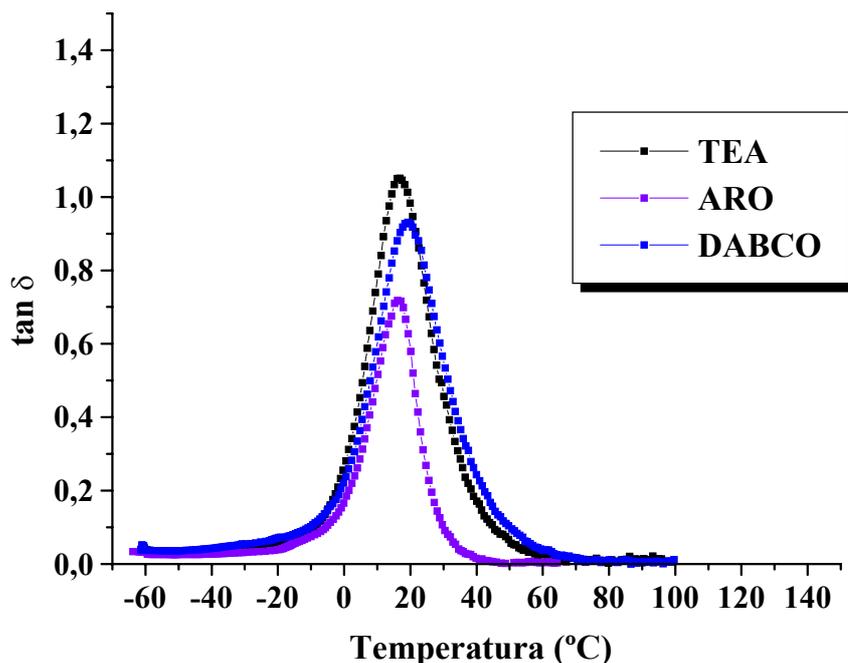


Figura 32 - Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de $R= 0,5$.

d) Influência do grau de epoxidação:

A influência do grau de epoxidação foi investigada para o sistema OSE-X/DDS/TEA, (onde X é o grau de epoxidação correspondente ao óleo) para a condição $R= 1$ curado por 48h a 150°C (experimentos de 15 a 19, tabela 11). O maior tempo de cura foi necessário, pois as misturas preparadas com óleos com menor teor de epoxidação não formavam filme em período de tempo inferior.

Inicialmente é importante ressaltar que para o experimento 19 foi realizada a reticulação do óleo de soja nas mesmas condições de cura da resina epóxi. Apesar deste óleo não conter grupos epóxi ocorreu reticulação devido à presença de hidrogênios alílicos e ligações duplas e um material com uma T_g de -16°C foi obtido. Este valor é bastante inferior ao obtido com óleo totalmente epoxidado OSE-81 ($T_g= 31^\circ\text{C}$) mostrando a influência significativa da estrutura do anidrido sobre a T_g da resina. Logo para os óleos com grau de epoxidação parcial (50, 20 e 11%) pode-se prever que haverá dois processos de reticulação ocorrendo simultaneamente: um via abertura do grupo epóxido e outro devido às ligações duplas.

Conforme é mostrado na figura 33, o valor da Tg aumentou proporcionalmente com o grau de epoxidação. Entretanto um desvio deste comportamento foi observado para a mistura OSE-20/DDS/TEA (experimento 17), o qual pode estar relacionado à ocorrência de reações paralelas provenientes da presença de grupos hidroxila no OSE-20 detectados por RMN ^{13}C (na região de 74 a 84 ppm). A ocorrência destas reações poderia contribuir de forma diferenciada para a formação do retículo e conseqüentemente o valor da Tg seria do mesmo modo afetado.

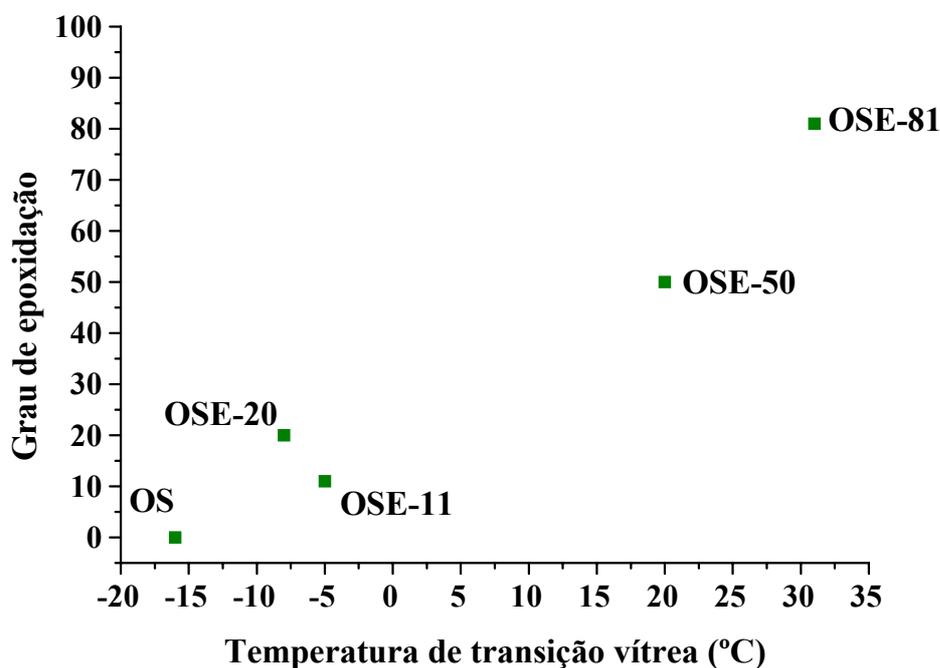


Figura 33 - Evolução da temperatura de transição vítrea em função do grau de epoxidação.

Nas figura 34 e 35 são mostrados os gráficos de $\log E'$ e $\tan \delta$ em função da temperatura relativos aos experimentos de 15 a 19. Na figura 34 é possível observar que as resinas obtidas apresentaram comportamento semelhante a um sistema reticulado. Entretanto os valores dos módulos de armazenamento são diferentes e apresentaram a mesma tendência de variação da Tg com o grau de epoxidação. Observou-se que o sistema OSE-81/DDS/TEA, onde existe maior quantidade de grupos epóxi, apresenta maior valor de módulo elástico, indicando que nesta condição o sistema apresentou menor mobilidade das cadeias. Um comportamento diferenciado foi observado para o sistema OSE-20/DDS/TEA, que apresentou alto valor de módulo elástico, conforme já discutido a mistura apresenta ligações duplas e

grupos hidroxilas. Para os sistemas OSE-11/DDS/TEA e OS observou-se que o valor do módulo elástico diminuiu gradualmente mostrando que quando a reação de reticulação ocorre somente via ligação dupla obtém-se menor valor de módulo elástico. Não foi possível realizar análises por DMTA para o sistema OSE-50/DDS/TEA, devido a problemas de medidas.

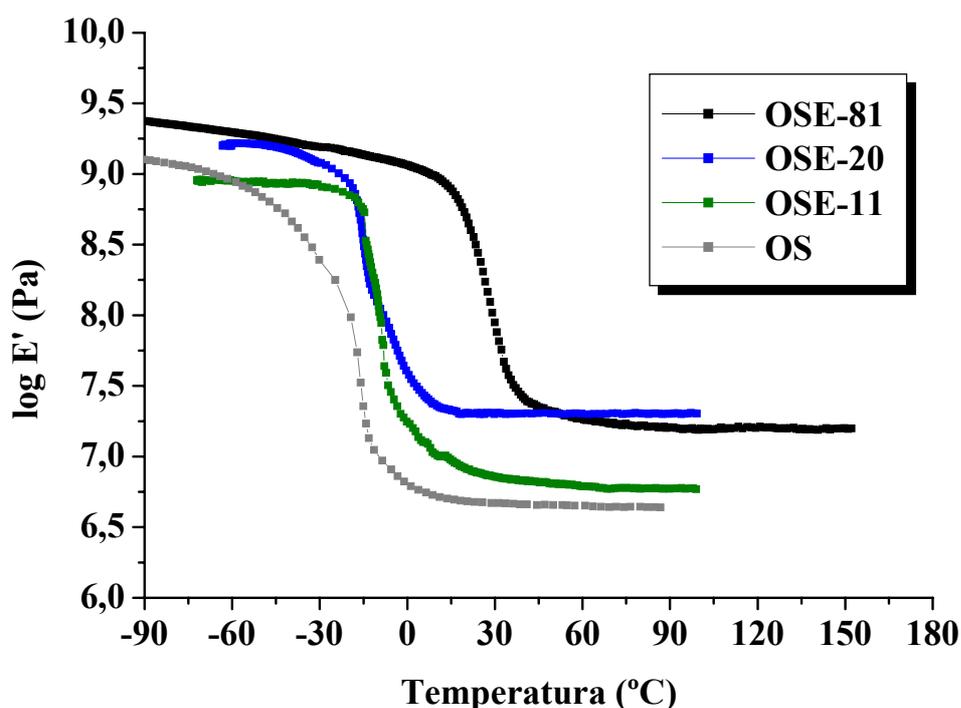


Figura 34 - Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas OSE-X/Anidrido/TEA curados por 48h a 150°C na razão molar de R= 1.

Na figura 35 é possível observar somente a presença da relaxação α para os sistemas estudados. Em relação a área e a altura da $\tan \delta$ observou-se um comportamento bastante diferenciado. Para as amostras OS, OSE-11 e OSE-20, onde o teor de ligações duplas é maior do que o de grupos epóxi uma área menor da $\tan \delta$ foi observada. Se somente ocorresse a reação através dos grupos epóxi, esperava-se que à medida que aumentasse o grau de epoxidação, a área e a altura da $\tan \delta$ diminuíssem, visto que o sistema apresentaria maior reticulação, diminuindo deste modo o grau de mobilidade das cadeias. Logo, a menor altura e a área deveriam ser observadas para a resina obtida com o OSE-81, pois o sistema apresentaria maior reticulação. No entanto, este comportamento não foi observado indicando

que a reticulação via epóxi resulta em uma melhora nas propriedades de amortecimento do material do que a reticulação via ligações duplas.

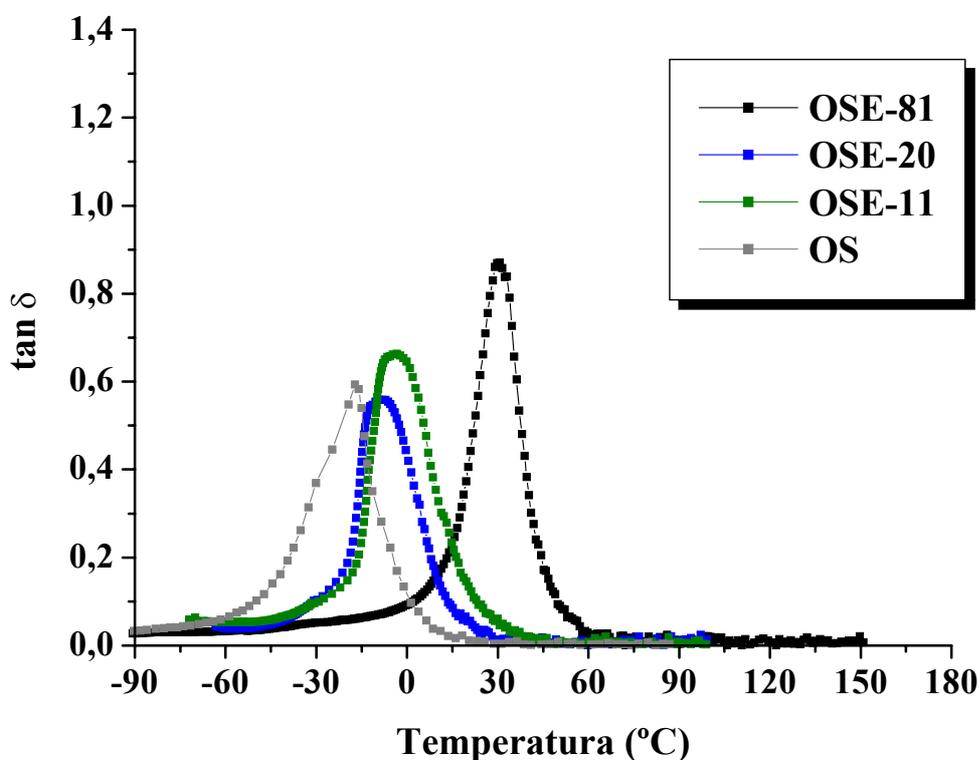


Figura 35 - Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-X/Anidrido/TEA curados por 48h a 150°C na razão molar de R= 1.

e) Influência do tempo de cura:

A influência do tempo de cura foi investigada para o sistema OSE-81/DDS/TEA na razão molar de R= 0,5 (experimentos de 1 a 3, da tabela 12) e R= 1 (experimentos 4 a 6, tabela 12). Conforme era esperado observou-se o aumento da Tg com o aumento do tempo de cura.

Nas figuras 36 e 37 são mostrados os gráficos de $\log E'$ e $\tan \delta$ em função da temperatura relativos aos experimentos de 1 a 3. Na figura 36 é possível observar, através do aumento do módulo elástico com o tempo de reação, a evolução da conversão química e, conseqüentemente, o aumento do grau de reticulação. A mobilidade das cadeias é diminuída, devido ao aumento do número de entrelaçamentos, os quais formariam um material mais rígido.

Tabela 12 – Influência do tempo de cura para os diferentes sistema nas razões molares de R= 0,5 e R= 1.^{a)}

Experimento	Sistema	Tempo de cura (h)	Temperatura de cura (°C)	R	T _g (°C)	Integração da tan δ ^{b)}
1	OSE-81/DDS/TEA	1	150	0,5	0	25
2	OSE-81/DDS/TEA	3	150	0,5	7	36
3	OSE-81/DDS/TEA	13,5	150	0,5	17	31
4	OSE-81/DDS/TEA	13,5	150	1	25	
5	OSE-81/DDS/TEA	18	150	1	28	
6	OSE-81/DDS/TEA	48	150	1	31	

a) T_g temperatura de transição vítrea, OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação, DDS Anidrido Dodecenilsuccinico, TEA Trietilamina, R razão molar R=[(número de mol de anidrido/número de mol de grupos epóxido)], OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação, b) integração da área sob o pico da tan δ.

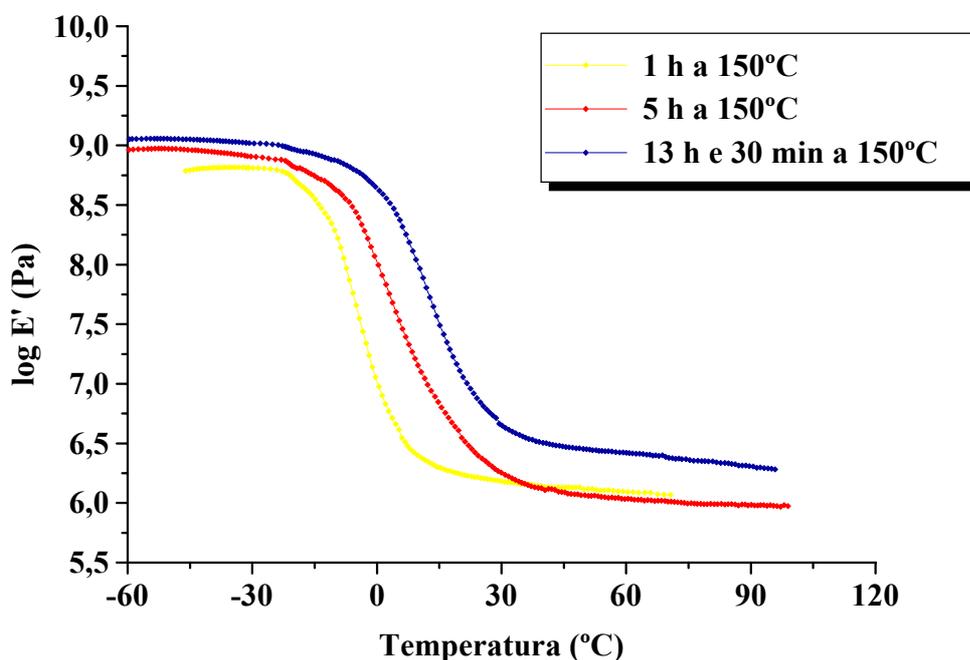


Figura 36 -Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/TEA curados em diferentes períodos, na razão molar de R= 0,5.

Na figura 37 é mostrado o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura. Observou-se que todos os sistemas apresentaram um aumento da T_g , contudo um comportamento inesperado foi observado em relação a capacidade de amortecimento. Conforme discutido no início desta seção, esperava-se que a medida que o sistema apresentasse maior grau de reticulação, ocorresse a diminuição da capacidade de amortecimento, no entanto a seguinte ordem foi determinada: 1h de cura (25), 3h (36) e 13h e 30 min a 150°C (31) (tabela 12). Este resultado pode estar associado à formação de regiões com diferentes graus de reticulação, evidenciada pelo formato alargado da transição vítrea.

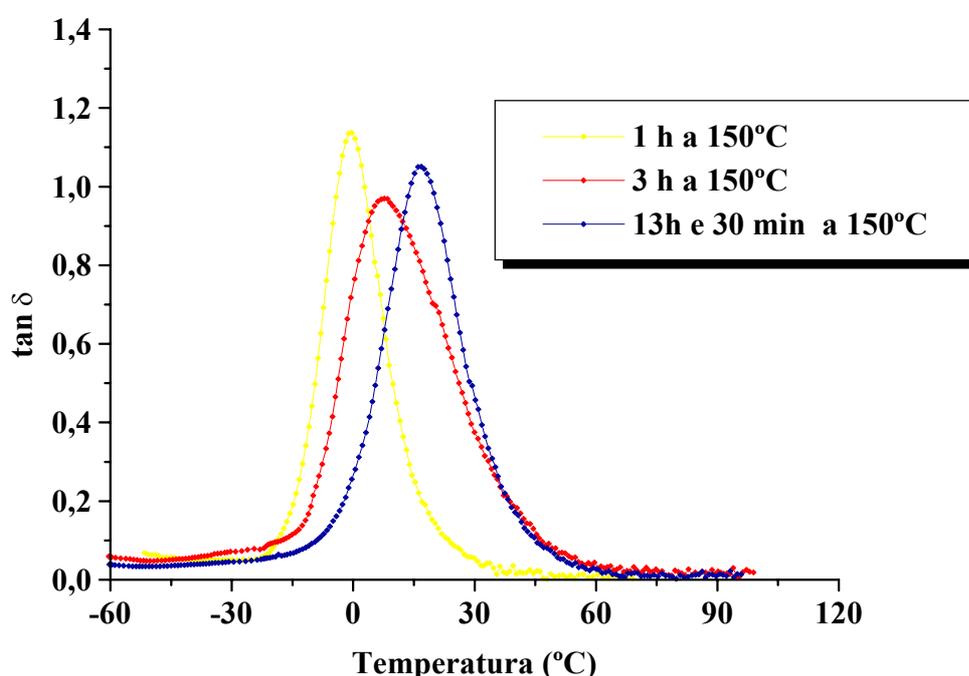


Figura 37 - Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/TEA curados em diferentes períodos, na razão molar de R= 0,5.

Na figura 38 através do gráfico do módulo elástico em função da temperatura, é possível observar-se que o sistema curado por 13h e 30 min possui módulo elástico menor, seguido pelo sistema curado a 48h e por último o sistema curado por 18h. Ao variar o tempo de cura de 13h e 30 min para 18h, observou-se que o módulo aumentou indicando, que o sistema não havia atingido o máximo grau de reticulação. Para nos certificarmos de que não haveria mais material não reagido a mistura foi então curada por 48h. Apesar de novamente observarmos um pequeno aumento do valor da T_g , o módulo elástico sofreu uma diminuição

acentuada. Durante o período de cura de 48h pode ter-se iniciado um processo de degradação química, que tem como característica afetar todas as propriedades que dependem da temperatura, como as propriedades dinâmico-mecânicas. Sabe-se que à medida que vão ocorrendo degradações das cadeias, o material apresenta maior capacidade de mobilidade segmental, levando a uma diminuição da Tg. No entanto conforme mencionado anteriormente não houve diminuição da Tg, provavelmente pelo início das reações de degradação de algumas cadeias via radical livre, que apesar de ainda não serem suficientemente grandes para alterarem o valor da Tg, já apresentam influência no módulo elástico.

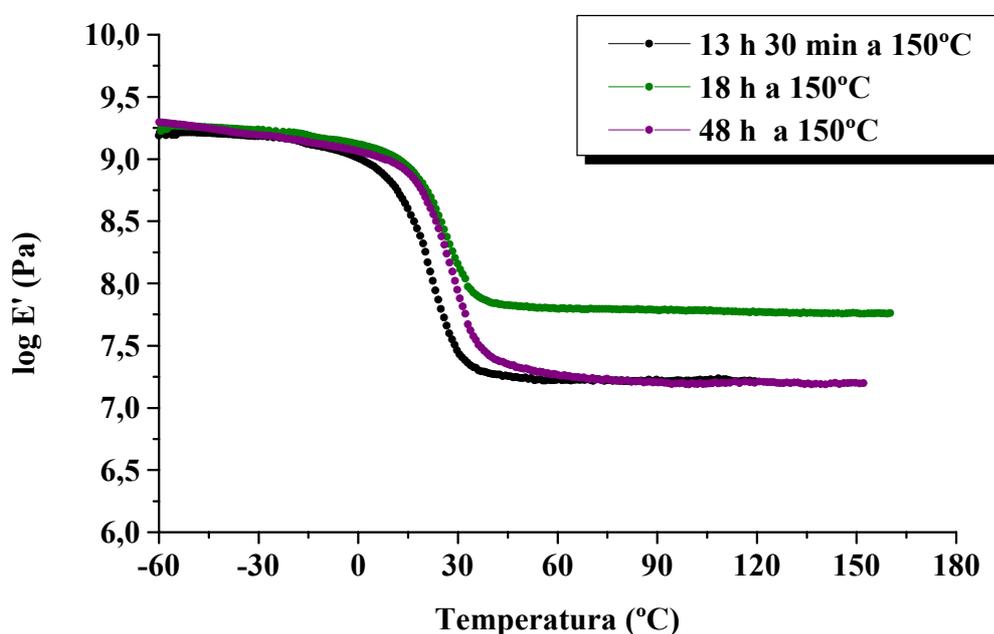


Figura 38 - Variação do log E' em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/TEA curados em diferentes períodos, na razão molar de R= 1.

A figura 39 apresenta o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura para o sistema. Conforme esperado, a capacidade de amortecimento sofreu uma diminuição em função do maior grau de reticulação, quando o tempo de cura de 13h e 30 min foi aumentado para 18h. No entanto, para o período de 48h foi observado um aumento da área da curva, fato que deve estar relacionado com as reações de degradação.

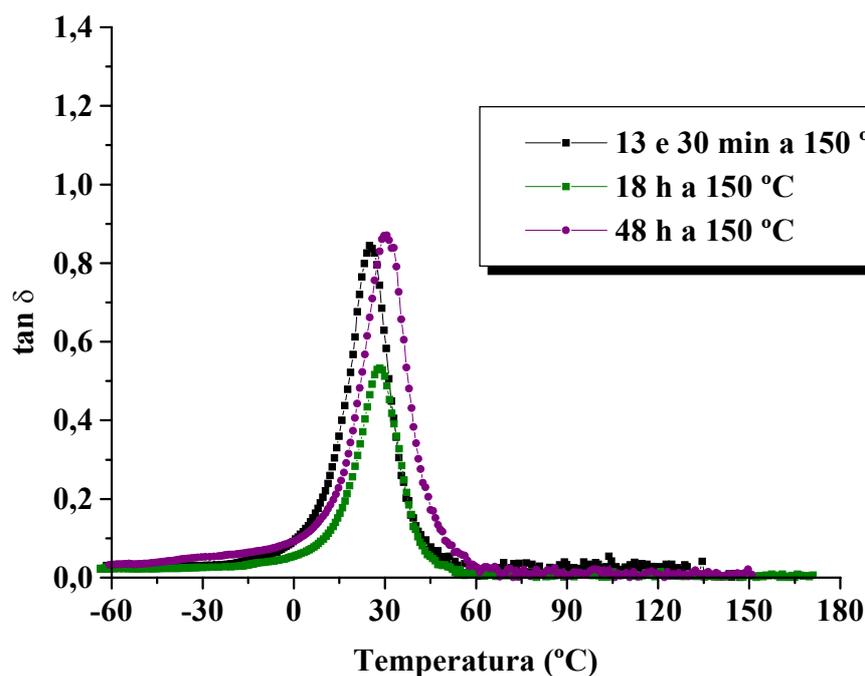


Figura 39 - Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os sistemas OSE-81/DDS/TEA curados em diferentes períodos, na razão molar de $R=1$.

4.4 - Estudo da Densidade de Reticulação

De acordo com a teoria da elasticidade pode-se determinar a densidade de reticulação (ρ_{ret}) para polímeros altamente reticulados, como as resinas epóxi, a partir das propriedades dinâmico-mecânicas, como o módulo elástico,⁹⁰ conforme é mostrado na equação 20:^{72,91}

$$E' = 3\rho_{ret}RT \quad (20)$$

onde E' é o módulo elástico, (obtido na região do *plateau* elástico, 40°C acima da T_g), R é a constante universal dos gases ($8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e ρ_{ret} é a densidade de reticulação em (mol.m^{-3}).

A partir da equação 21 é possível estabelecer uma relação entre a densidade da amostra (ρ) e a densidade de reticulação (ρ_{ret}), e estimar o valor da massa molecular média entre dois retículos adjacentes (M_c):^{30,59,90}

$$M_c = \frac{\rho}{\rho_{ret}} \quad (21)$$

Na tabela 13 são apresentados os valores da temperatura de transição vítrea (Tg), da massa molecular média entre dois retículos adjacentes (Mc), da densidade de reticulação (ρ_{ret}), da densidade das amostras (ρ) e as condições da cura para os sistemas estudados. Estes valores foram determinados através da técnica de densimetria e das análises de DMTA baseados nas equações 20 e 21.

Tabela 13 – Resultados obtidos para a densidade de reticulação para os sistemas estudados.

Exp.	Sistema	Tempo de cura (h)	Temperatura de cura (°C)	R	Tg (°C)	ρ (g.cm ⁻³)	Mc (g.mol ⁻¹)	ρ_{ret} (x10 ³ .mol.m ⁻³)
1	OSE-81/SUC/TEA	13,5	150	1	27	1,02	3277	0,31
2	OSE-81/CH/TEA	13,5	150	1	49	1,05	1094	0,95
3	OSE-81/FTA/TEA	13,5	150	1	65	0,99	585	1,68
4	OSE-81/MAL/TEA	13,5	120	1	35	1,04	590	1,75
5	OSE-81/DDS/TEA	13,5	150	1	25	0,98	493	1,98
6	OSE-81/DDS/ARO	13,5	150	1	28	1,01	586	1,71
7	OSE-81/DDS/DABCO	13,5	150	1	31	1,02	519	1,95
8	OSE-81/SUC/TEA	13,5	150	0,5	16	1,02	5199	0,20
9	OSE-81/CH/TEA	13,5	150	0,5	40	1,03	2234	0,46
10	OSE-81/FTA/TEA	13,5	150	0,5	33	0,96	352	2,72
11	OSE-81/MAL/TEA	13,5	120	0,5	34	1,16	919	1,25
12	OSE-81/DDS/TEA	13,5	150	0,5	17	0,96	2942	0,32
13	OSE-81/DDS/ARO	13,5	150	0,5	16	0,92	7214	0,12
14	OSE-81/DDS/DABCO	13,5	150	0,5	19	1,08	2236	0,47
15	OSE-81/DDS/TEA	48	150	1	31	1,00	508	1,97
16	OSE-20/DDS/TEA	48	150	1	-8	1,18	442	2,65
17	OSE-11/DDS/TEA	48	150	1	-5	1,02	1121	0,90
18	OS	48	150	-	-16	1,10	1717	0,64

a) Tg temperatura de transição vítrea, R razão molar R=[(número de mol de anidrido)/(número de mol de grupos epóxi)], OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação, OSE-50 óleo de soja 50% de epoxidação, OSE-20 óleo de soja 20% de epoxidação, OSE-11 óleo de soja 11% de epoxidação, OS óleo de soja, DDS Anidrido Dodecenilsuccinico, FTA Anidrido Ftálico, MAL Anidrido Maleico, CH Anidrido Hexahidroftálico, SUC Anidrido succínico, ARO N,N'-Dimetilaniлина, DABCO 1,4-Diazobicyclo[2,2,2]octano, TEA Trietilamina, Mc massa molecular média entre dois retículos adjacentes, ρ_{ret} densidade de reticulação, ρ densidade da amostra.

Os valores de M_c e ρ_{ret} para os sistemas estudados estão na mesma ordem de grandeza aos citados na literatura relativos às resinas epóxi obtidas a partir do óleo de linhaça epoxidado⁵⁹ que compreendem a faixa de 574 a 883 g.mol⁻¹, mas são maiores do que os valores determinados para resinas epóxi comerciais DGEBA/DASu (diaminodifenilsulfona) e DGEBA/FTA e THPA (anidrido tetrahidroftálico) que situam-se entre 300 a 450 g.mol⁻¹ com uma densidade de 1,24 a 1,22 g.cm⁻³.^{30,34}

Durante a cura da resina (reticulação química), deve-se levar em consideração que é possível a formação de entrelaçamentos entre as cadeias de moléculas resultando em uma geometria complexa. Estes entrelaçamentos são reticulações físicas, diferentes das reticulações químicas. Numa resina epóxi muito destes entrelaçamentos se tornam elasticamente efetivos pois ficam bloqueados entre os pontos reticulados e contribuem desta forma para um aumento do módulo elástico do material.

a) Influência da razão molar:

A influência da razão molar entre epóxi e anidrido foi verificada para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA (experimentos de 1 a 5, tabela 13) na condição $R= 1$ e (experimentos de 8 a 12, tabela 13) na condição $R= 0,5$, ambos curados por 13h e 30 min a 150°C. Observou-se que a diminuição da razão molar causou uma diminuição da densidade de reticulação, provocando o aumento do valor de M_c para os sistemas estudados. Em consequência deste fato ocorreu uma significativa diminuição do valor da T_g , uma vez que, a cadeia apresentou maior mobilidade. Este resultado era esperado pois a estrutura da resina epóxi reticulada é dependente da quantidade de agente reticulante (anidrido) presente na mistura. O anidrido FTA foi o único que não apresentou a mesma variação para M_c e ρ_{ret} , no entanto, já foram relatadas anteriormente (seção 4.3) as dificuldades do preparo da mistura.

b) Influência do tipo de iniciador:

A fim de verificar a influência do tipo de amina terciária utilizada foram estudados os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na condição de $R= 1$ (experimentos de 5 a 7, tabela 13) e $R= 0,5$ (experimentos de 12 a 14, tabela 13). Pode-se observar que os valores das T_g 's não apresentaram uma variação significativa quanto ao tipo de iniciador utilizado. Entretanto os valores de M_c mostraram-se mais influenciados principalmente em relação a amina ARO, que por ser a menos reativa apresentou sempre um valor de M_c maior e, conseqüentemente menor ρ_{ret} .

c) Influência do tipo de agente de reticulação:

A influência do tipo de anidrido foi estudada através dos sistemas OSE-81/Anidrido/TEA, curados por 13h e 30 min a 150°C, com exceção do anidrido MAL (120°C), na condição de R= 0,5 (experimentos 8 a 12, tabela 13). Nesse caso os valores de Mc variaram conforme o tipo de anidrido empregado, na seguinte ordem: FTA<MAL<CH<DDS<SUC, evidenciando que os anidridos utilizados em resinas com maior Tg, apresentaram maior densidade de reticulação e menor Mc, conforme esperado.

d) Influência do grau de epoxidação:

A influência do grau de epoxidação foi investigada para o sistema OSE-X/DDS/TEA na condição de R= 1 curado por 48h a 150°C (experimentos de 15 a 18, tabela 13). Comparando a resina obtida com o óleo de soja puro (experimento 18) e o óleo totalmente epoxidado (experimento 15), pode-se observar a maior eficiência no sistema reticulado via epóxido do que via ligação dupla. Esperava-se que a medida que aumentasse o grau de epoxidação ocorresse o aumento dos valores da ρ_{ret} e da Tg, o que foi observado na tabela 13.

4.5 - Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesta técnica determina-se a perda ou ganho de massa de uma amostra em função do tempo e/ou temperatura a fim de obter informações sobre a decomposição térmica, determinação quantitativa da composição de polímeros, compósitos e elastômeros, estabilidade dos compostos orgânicos, inorgânicos e materiais poliméricos sob atmosfera inerte, reativa ou no vácuo.^{35,92}

As amostras curadas em diferentes condições foram analisadas por TGA em atmosfera inerte a fim de investigar a estabilidade térmica dos filmes em função das condições de realização da cura, do tipo de anidrido, de amina, da proporção molar e do grau de epoxidação.

a) Influência do tipo de agente de reticulação:

Na figura 40 são mostrados os termogramas referentes às curva de perda de massa dos sistemas OSE-81/Anidrido/TEA, curados por 13h e 30 min a 150°C, com exceção do anidrido MAL que foi curado por 120°C, na razão molar R= 0,5. Observa-se que a temperatura inicial da reação de degradação da resina e o perfil do termograma é semelhante ao do óleo original

(figura 41) para todos os anidridos, com exceção do anidrido DDS. É importante ressaltar que não se observa perda de massa próximo à temperatura de ebulição do anidrido indicando que não existe anidrido não reagido na resina para $R=0,5$, isto é, a reação foi completa, conforme observado por DSC. A perda de massa inicial observada para o DDS em aproximadamente 200°C pode ser associada a duas possibilidades: a primeira seria devido às impurezas presentes no DDS, pois somente este composto não foi purificado e a segunda devido à degradação da cadeia lateral do anidrido, já que seu ponto de ebulição à pressão atmosférica seria em torno de 300°C .

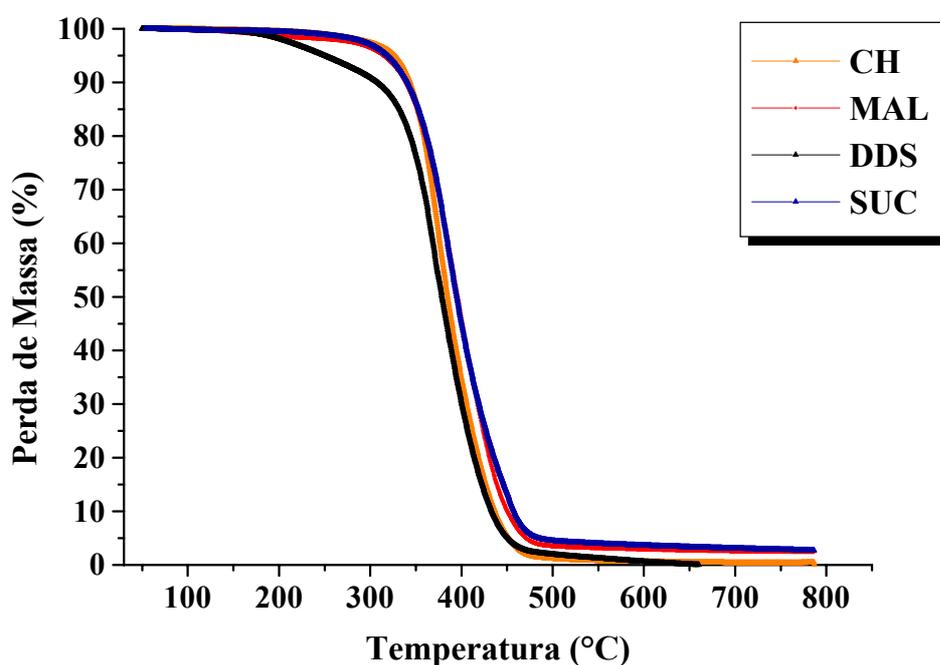


Figura 40 - Curva de TGA para os sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h e 30 min 150°C na razão molar de $R=0,5$ (atmosfera inerte N_2 , $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Para verificar estas hipóteses foi realizada uma análise termogravimétrica do DDS, cujo termograma é apresentado na figura 42 concluindo-se que a segunda possibilidade é a mais provável.

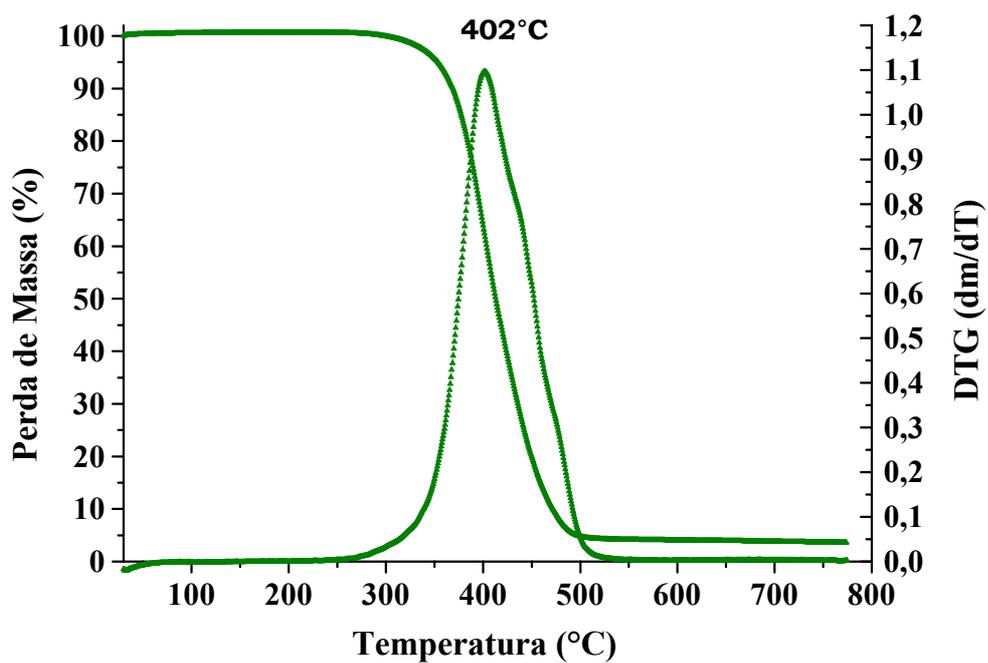


Figura 41 - Curva de TGA e DTG para OSE-81 (atmosfera inerte N₂, 10°C.min⁻¹).

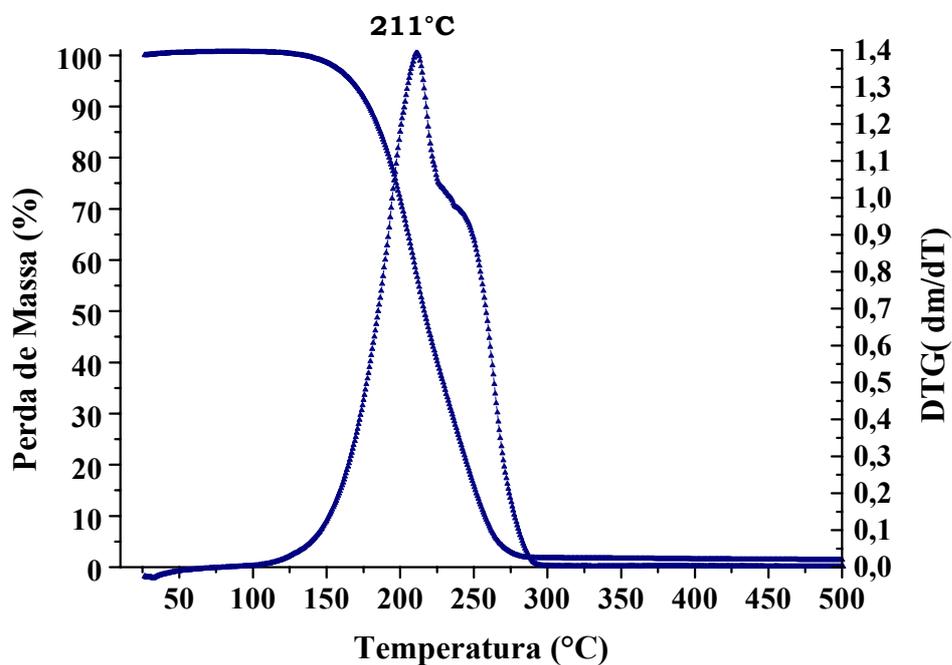


Figura 42 - Curva de TGA e DTG para anidrido DDS (atmosfera inerte N₂, 10°C.min⁻¹).

Os máximos valores obtidos nas curvas de DTG seguem a seguinte ordem: CH (373°C), DDS (378°C), SUC (382°C), MAL (398°C) encontrando-se na mesma ordem de grandeza dos valores determinados pela literatura para resinas epóxi comerciais do tipo DGEBA-OSE,⁹³ N,N,N',N'-tetraglicidil-1,1-bis[(4-amino-3-metil)fenilciclohexano] (TGBATC),⁸⁰ DGEBA³⁴ que situam-se na faixa de 300-450°C, mas são relativamente inferiores aos materiais termofixos a partir de óleos obtidos por outros autores^{2,83,84} cuja faixa de temperatura compreende o intervalo de 400-600°C.

b) Influência do tipo de iniciador:

A influência do tipo de amina no processo de degradação do material, nos sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C R= 0,5, é mostrado nas figuras 43 e 44.

Observou-se nas figuras 43 e 44 que na temperatura de 200°C ocorre uma perda de massa parcial, mais acentuada no caso da amina ARO, que pode estar relacionada a menor eficiência desta amina no processo de iniciação da reticulação.

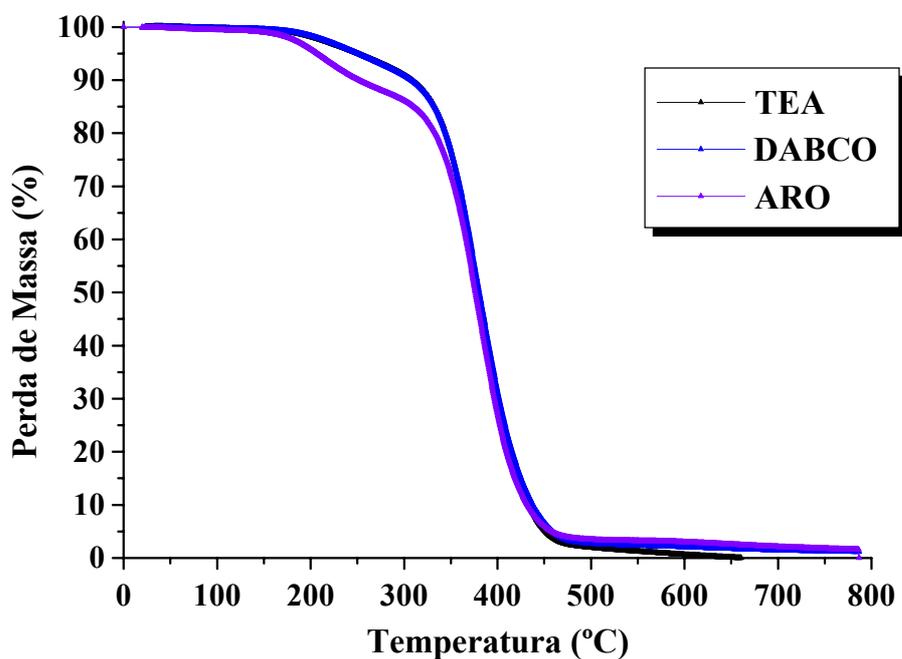


Figura 43 - Curva de TGA para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de R= 0,5 (atmosfera inerte N₂, 10°C.min⁻¹).

Através da figura 44 foi observado que os máximos valores obtidos nas curvas de DTG seguem a seguinte ordem: TEA (369°C), ARO (374°C) E DABCO (374°C). Este fato era esperado, pois as aminas aromáticas tem maior dificuldade de reagir, visto que são menos básicas do que as aminas alifáticas, logo apresentam menor eficiência no processo de iniciação da reticulação, confirmado por DSC (experimentos 10 a 12, da tabela 13, seção 4.1) e através da densidade de reticulação (experimentos 10 a 12, da tabela 8, seção 4.4).

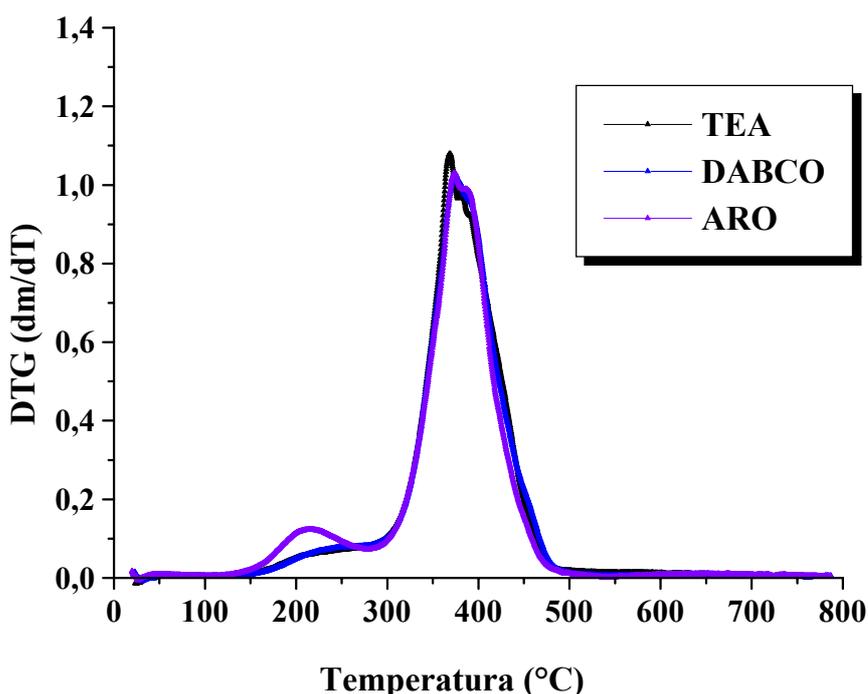


Figura 44 - Curva de DTG para os sistemas OSE-81/DDS/Amina curados por 13h e 30 min a 150°C na razão molar de $R=0,5$ (atmosfera inerte N_2 , $10^\circ C \cdot min^{-1}$):

c) Influência da razão molar e do tempo de cura:

Nos termogramas dos sistemas OSE-81/Anidrido/TEA curados por 13h e 30 min a 150°C e $R=1$, observou-se uma perda de massa anterior à degradação da resina que se deve provavelmente, a presença de anidrido não reagido. No entanto ocorre um aumento da estabilidade térmica da resina. Preparou-se então um filme com um tempo mais longo de cura (18 horas) para o sistema OSE-81/SUC/TEA na razão molar de $R=1$ observando-se o desaparecimento da perda de massa inicial, comprovando que, nessa condição, a reação de cura foi completa (figura 45). A necessidade de um maior tempo de cura deve-se ao fato do

mecanismo da reação na etapa final ser fortemente influenciado pela difusão dos reagentes e para a proporção molar $R=1$ o sistema apresenta maior rigidez devido à maior reticulação.

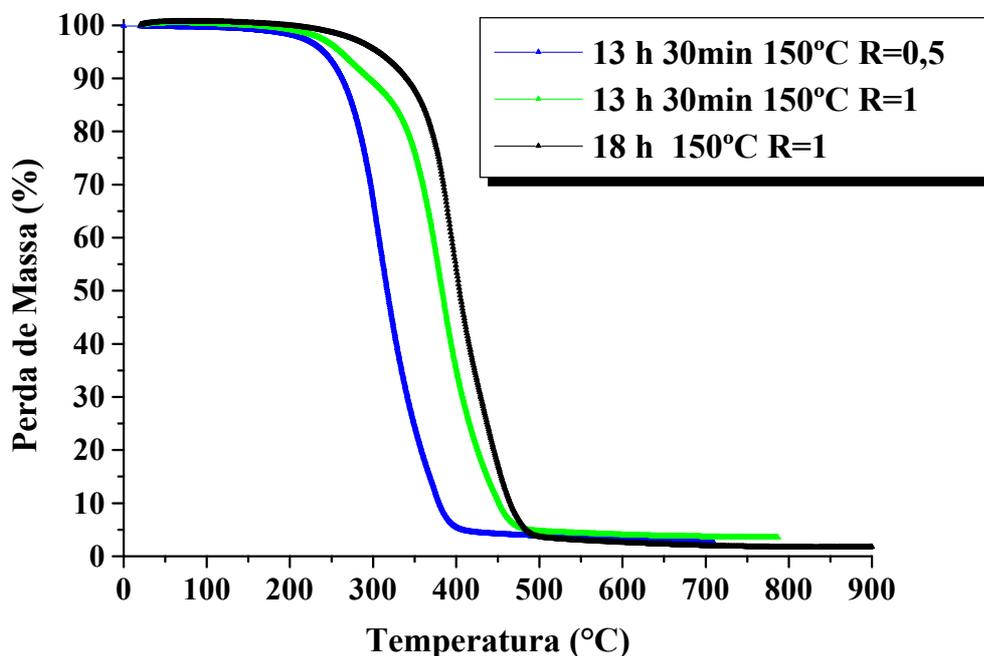


Figura 45 - Curva de TGA para o sistemas OSE-81/SUC/TEA curados em diferentes condições (atmosfera inerte N_2 , $10^\circ C \cdot min^{-1}$).

d) Influência do grau de epoxidação:

Para estudar a influência do grau de epoxidação na estabilidade térmica das resinas curadas com óleos com diferentes graus de epoxidação, foram inicialmente obtidos os termogramas dos diferentes óleos epoxidados puros sem nenhum tratamento térmico anterior, mostrados na figura 46. É possível observar que a medida que aumenta o grau de epoxidação o óleo epoxidado puro apresenta maior estabilidade térmica, com exceção, do OSE-20. E que pode ser atribuído a parcial abertura do anel epoxidado, já que no RMN de ^{13}C foi detectada a presença de grupos OH.

A figura 47 apresenta o comportamento térmico dos sistemas OSE-50, OSE-20 e OSE-11/DDS/TEA curados por 48h a $150^\circ C$ na condição de $R=1$. Observa-se que as resinas mantém o mesmo comportamento apresentado pelo óleo epoxidado.

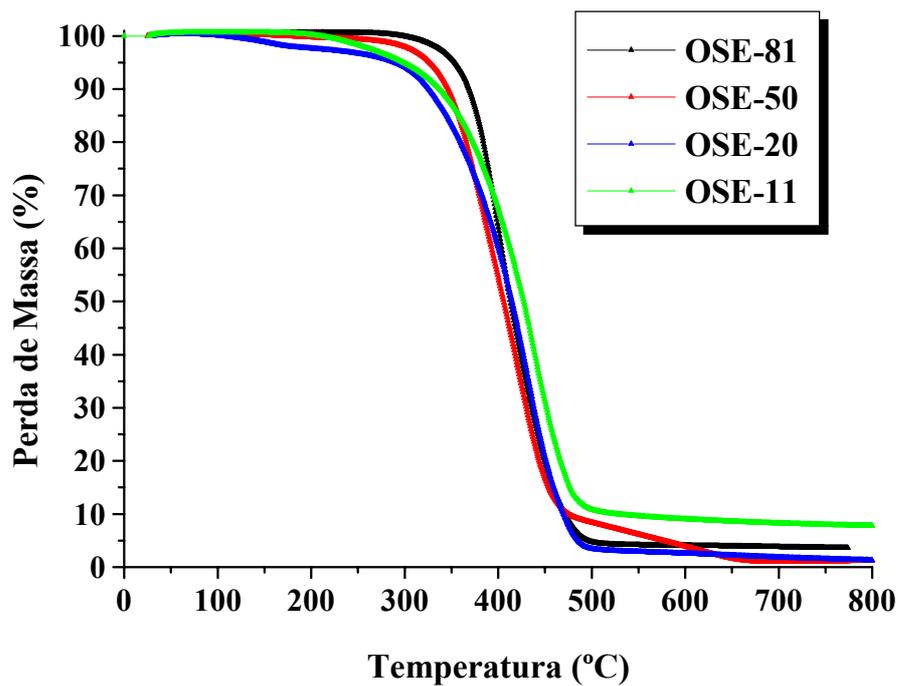


Figura 46 - Curva de TGA para os óleos com diferentes graus de epoxidação (atmosfera inerte N_2 , $10^\circ C \cdot min^{-1}$).

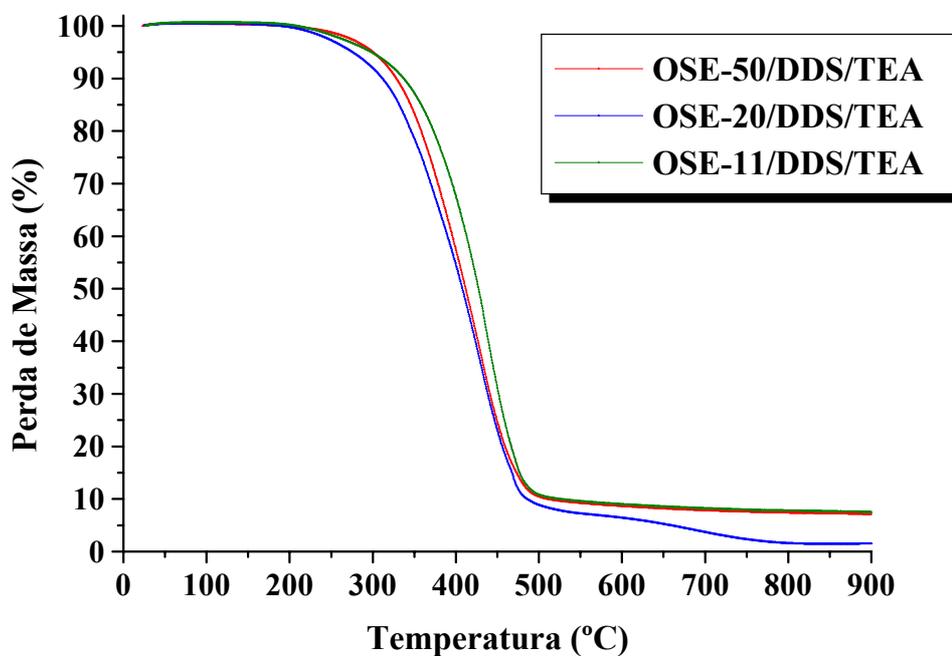


Figura 47 – Curva de TGA para os sistemas OSE-X/DDS/TEA curados por 48h a $150^\circ C$ na razão molar de $R=1$ (atmosfera inerte N_2 , $10^\circ C \cdot min^{-1}$).

Na figura 48 observa-se que o valor máximo da DTG não variou com o grau de epoxidação seguindo a ordem: OSE-11 (437°C), OSE-20 (429°C), OSE-50 (429°C). Entretanto um desvio deste comportamento foi observado para a mistura OSE-20/DDS/TEA que apresentou uma segunda etapa de perda de massa na região de 600 a 800°C. Este comportamento diferenciado pode ser devido a presença das ligações duplas e dos grupos hidroxila. Esses promoveriam a formação de uma resina com domínios altamente reticulados (com maior estabilidade térmica) e outras regiões menos reticuladas, provocando a ocorrência de heterogeneidade do material, conforme observado no termograma e no baixo valor determinado para Mc.

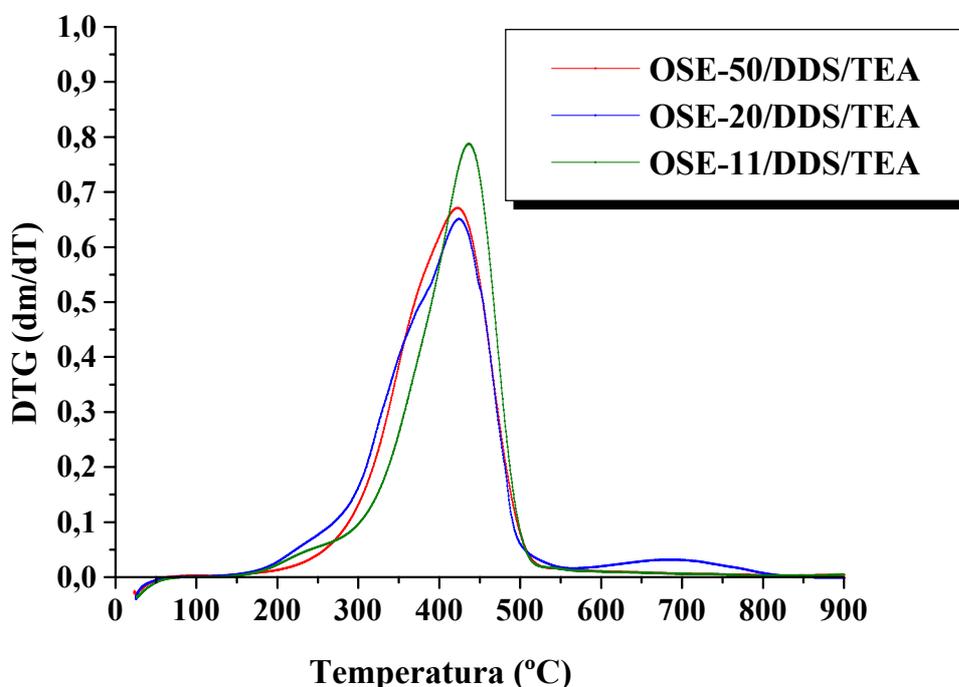


Figura 48 - Curva de DTG para os sistemas OSE-X/DDS/TEA curados por 48h a 150°C na razão molar de R= 1 (atmosfera inerte N_2 , $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

4.6 - Resistência Química

A resistência química de um material polimérico está relacionada com a capacidade deste material de resistir ao ataque químico com mínimas mudanças na massa, na aparência, nas dimensões e nas propriedades mecânicas, durante um determinado período de tempo.

Vários polímeros são afetados pelo ambiente e pelo material com que estão em contato. Quando se deseja apenas fazer algumas comparações sobre a resistência química entre materiais, é possível generalizar-se sobre o assunto, entretanto somente os dados analíticos obtidos através de métodos padronizados são aceitáveis. A utilização de um determinado polímero deve ser baseada nos dados obtidos em laboratório e confirmado por testes que simulem as condições de sua utilização.

As mudanças químicas são estimuladas pelo aquecimento e concentração dos reagentes. Se a exposição química é limitada ou tem baixa frequência, a vida útil do material pode ser prolongada, mas geralmente ocorrem algumas mudanças nas suas propriedades.

Polímeros, como por exemplo as poliolefinas, quando em contato com solventes, como por exemplo hidrocarbonetos, podem inchar, com isto, as propriedades mecânicas são reduzidas e as dimensões alteradas, mas a estrutura molecular permanece inalterada. A dissolução pode resultar em perda de massa e de resistência mecânica, enquanto a plastificação pode enfraquecer as forças de coesão reduzindo deste modo as propriedades mecânicas.

A fabricação e composição dos materiais afeta a sua resistência química, por exemplo: a solubilidade é reduzida e a resistência melhorada através do aumento da massa molecular, a suscetibilidade de oxidação aumenta com a diminuição das ligações duplas, a solubilidade é favorecida pela similaridade química entre soluto e solvente, a solubilidade do polímero é reduzida pela reticulação.

Os testes de resistência química segundo as normas ASTM D 543-95 foram aplicados para os sistemas OSE-81/DDS/TEA nas condições de $R= 1$ e $R= 0,5$ curados por 13h e 30 min a 150°C, objetivando a investigação do comportamento das resinas epóxi obtidas quanto à resistência química. Filmes foram colocados na presença de acetona, álcool etílico (95 GL), ácido sulfúrico (3% p/v); hidróxido de sódio (1% p/v), tolueno, gasolina e óleo de soja.

Decorrida uma semana de imersão das amostras nos solventes, estas foram novamente medidas, e constatou-se uma variação significativa para as amostras imersas em etanol, gasolina, tolueno e acetona. Este fato indica que o solvente interagiu com a resina, conseguindo difundir-se na estrutura do retículo, levando à formação de fissuras vistas a olho nu e perda de brilho, provavelmente em função da similaridade entre suas estruturas químicas. Sabe-se que a absorção do solvente, depende da estrutura química da resina e do solvente, assim como, da morfologia e da densidade de reticulação do material. A baixa resistência química observada para a resina epóxi em estudo, em solventes como tolueno, gasolina, etanol e acetona não era esperada. Uma vez que, a literatura relata um comportamento

bastante diferenciado para resinas poliésteres obtidas a partir de óleo de linhaça e anidrido FTA⁹⁴ que apresentaram excelente resistência química em solventes orgânicos. O mesmo comportamento não foi observado para as amostras imersas em óleo de soja. Entretanto pelo fato de existir uma similaridade química entre o óleo e a resina epóxi esperava-se que pudesse ocorrer algum tipo de interação capaz de alterar suas características físicas e químicas, no entanto nada foi observado, provavelmente devido a dificuldade de difusão do óleo na resina curada. As amostras apresentaram excelente resistência química frente as soluções de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico.

A tabela 14 apresenta as variações causadas pelos diferentes solventes, nos sistemas OSE-81/DDS/TEA curados por 13h e 30 min a 150°C nas razões molares de R= 1 e R= 0,5 (experimentos 5 a 12, da tabela 12, seção 4.4).

O sistema com maior densidade de reticulação (R= 1) sofreu menor variação nas dimensões das amostras, quando os solventes empregados foram gasolina e tolueno.

Tabela 14 – Variação da área superficial para os sistemas OSE-81/DDS/TEA curados por 13h e 30 min a 150°C nas razões molares de R= 0,5 e R= 1.^{a)}

Reagentes	R= 0,5	R= 1
	Δa (mm ²)	Δa (mm ²)
Acetona	2,96	2,93
Etanol	1,16	1,92
Gasolina	6,3	3,01
Tolueno	8,5	4,8

a) Δa variação da área superficial, OSE-81/DDS/TEA OSE-81 óleo de soja 81% de epoxidação/DDS Anidrido Dodecenilsuccinico/TEA Trietilamina, R razão molar R=[(número de mol de anidrido/ número de mol de grupos epóxi)].

Decorridas 4 semanas não foi possível a realização de novas medidas para as amostras imersas em etanol, gasolina, tolueno e acetona, visto que, imediatamente ao serem retiradas do solventes ocorria a desestruturação do material devido a sua fragilidade. Para as amostras imersas nas soluções de hidróxido de sódio, ácido sulfúrico e óleo de soja novamente não foram observadas alterações nas dimensões.

5 – CONCLUSÕES

As resinas epóxi foram obtidas a partir da reação do óleo de soja epoxidado com os anidridos ftálico (FTA), succínico (SUC), maleico (MAL), hexahidroftálico (CH), dodecenilsuccínico (DDS) utilizando uma amina terciária como iniciador. Apresentaram comportamento típico de polímeros termofixos semelhante à resinas epóxi comerciais, mostrando seu potencial como novos materiais obtidos a partir de fonte renovável.

O estudo cinético da reação de cura por DSC mostrou a influência do tipo de anidrido e da amina. Em relação ao anidrido observou-se que o caráter do carbono carbonílico e a rigidez da estrutura do anidrido são os fatores responsáveis pela reatividade e conversão da reação. Os anidridos maleico e ftálico apresentaram maior reatividade que os anidridos hexahidroftálico e succínico. O anidrido DDS apresentou um comportamento diferenciado em relação aos demais anidridos atribuído ao fator estéreo.

Em relação à amina terciária observou-se o comportamento esperado conforme a ordem de basicidade. As aminas alifáticas 1,4-diazobicyclo[2,2,2] octano e trietilamina apresentaram-se como iniciadores mais eficientes da reação de cura que a amina aromática N,N'-dimetilanilina.

A obtenção de resinas com diferentes proporções molares indicou que na presença de excesso de grupos epóxi (relação molar $R = 0,5$) ocorre reação total do anidrido nas condições experimentais empregadas. Entretanto, para a relação molar $R = 1$ a reação não é completa. Este fato pôde ser observado tanto pelos valores de calor de reação obtidos por DSC como através da análise termogravimétrica.

As propriedades dinâmico-mecânicas das resinas são, também, influenciadas pelo tipo de anidrido e pela razão molar anidrido/epóxi. Anidridos com estrutura mais rígida (MAL e FTA) apresentaram T_g mais elevadas. Na condição estequiométrica ($R = 1$), o material obtido apresentou uma maior T_g e uma maior densidade de reticulação.

Através da utilização de óleo de soja com diferentes graus de epoxidação obteve-se resinas com diferentes temperaturas de transição vítrea. Quanto maior o grau de epoxidação maior a T_g obtida.

A análise por TGA dos sistemas OSE-81/Anidrido/TEA apresentaram estabilidade térmica até 300°C, com exceção do anidrido DDS.

As resinas epóxi obtidas mostraram excelentes resistência química em álcalis e ácidos minerais, mas baixa resistência a solventes orgânicos.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zobelein, H.; *Inform* **1992**, *3*, 721.
2. Li, F.; Marks, D. W.; Larock, R. C.; Otaigbe, J. U.; *Polymer* **2000**, *41*, 7925.
3. Li, F.; Larock, R. C.; Otaigbe, J. U.; *Polymer* **2000**, *41*, 4849.
4. Gan, L. H.; Ooi, K. S.; Goh, S. H.; Chee, K. K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *46*, 329.
5. Wool, R. P.; Kusefoglu, S. H.; Khot, S. N.; Zhao, R.; Palmese, G.; Boyd, A.; Fisher, C.; Bandyadhyay, F. S.; Paesano, A.; Dhurjati, P.; LaScala, J.; Williams, G.; Gibbons, K.; Bryner, M.; Rhinehart, J.; Robison, A.; Wang, C.; Soultoukis, C.; *Polymer Preprints* **1998**, *90*.
6. Shogren, R. L.; *Polymer Preprints* **1998**, *39*, 91.
7. Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 41.
8. Furtado, M. R.; *Química & Derivados* **1997**, *16*.
9. Reck, R. A.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1984**, *61*, 187.
10. Gannon, J.; A. *High Performance Polymers: Their Origin and Development*; Kirshenbaum, G. S., Seymour, R. B., (Eds.); New York, 1986, p 299.
11. Bauer, R. S.; *Chemtech* **1980**, *11*, 692.
12. Mangion, M. B. M.; Wang, M.; Johari, G. P.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **1992**, *30*, 445.
13. Gonis, J.; Simon, G. P.; Cook, W. D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1479.
14. Shim, J. S.; Lee, W.; Jang, J.; *Polym. Bull.* **1991**, *25*, 669.
15. kim, S.; Lu, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 2401.
16. Moretto, E.; Fett, R. Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análise); UFSC: Florianópolis, 1989.

17. Richey, H. G. J.; *Química Orgânica*, São Paulo, 1985, p 302.
18. von Holleben, M. L. A.; Schuch, C. M.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 58.
19. Refvik, M. D.; Larock, R. C.; *J. Am. Chem Soc.* **1999**, *76*, 99.
20. Muturi, P.; Wang, D.; Dirlikov, S.; *Prog. Org. Coat.* **1994**, *25*, 85.
21. Mülhaupt, R.; Rösch, J.; *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 679.
22. Brasil, M. C., *Estudo Comparativo de Sistemas de Epoxidação do Óleo de Soja*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **2000**.
23. Wolfgang, A. H.; Richard, W. F.; Wolfgang, S.; Rauch, M. U.; *Angew. Chem. ,Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157.
24. Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Marz, D. W.; *Angew. Chem. ,Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1638.
25. Al-Ajlouni, A. M.; Espenson, J. H.; *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3969.
26. Yamazaki, S.; Espenson, J. H.; Huston, P.; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4683.
27. Hodd, K.; *Step Polymerization*; Eastmond, G. C., Ledwith, A., Russo, P., Sigwalt, P., (Eds.); São Paulo, **1989**, p 667.
28. May, C. A.; *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*; Decker, M.; (Ed.); New York, **1988**; p 5.
29. Weiss, H. K.; *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 1089.
30. Stevens, G. C.; Richardson, M. J.; *Polymer* **1983**, *24*, 851.
31. Mark, H. F.; Kroschwitz, J. I.; *Emulsion Polymerization to Fibers, Manufacture.*; Wiley, J. & S.,(Ed.); New York, **1985**, p 421.
32. Panchaipetch, P.; Ambrogi, V.; Giamberini, M.; Brostow, W.; Carfagna, C.; D'Souza, N. A.; *Polymer* **2001**, *42*, 2067.
33. Patel, R. D.; Patel, R. G.; Patel, V. S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 2583.

34. Naé, H. N.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1173.
35. Wang, C. S.; Lin, C. H.; *Polymer* **2001**, *42*, 1869.
36. U.S. 3,052,650 1962, Minesota Mining and Manufacturing Company, invs: Wear, R. L.; Bowman, R. L.
37. Fazenda, J. M. R. *Tintas e Vernizes*; Abrafati: São Paulo, **1995**, p 331.
38. Miranda, M. I. G., *Reticulação de Sistemas Epóxi: Avaliação de Métodos Cinéticos e Caracterização*, Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, **1998**.
39. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: New York, **1953**, p 347.
40. Tanaka, Y.; Kakiuchi, H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, *7*, 1063.
41. Matejka, I.; Lövy, J.; Pokorný, S.; Bouchal, K.; Dusek, K.; *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **1983**, *21*, 2873.
42. Shechter, L.; Wynstra, J.; Kurkijy, R. P.; *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 94.
43. Bouillon, N.; Pascault, J.; Tighzert, L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 2103.
44. Jísova, V.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *34*, 2547.
45. Shechter, L.; Wynstra, J.; *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 86.
46. Cheng, k.; Chiu, W.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 721.
47. Fisch, W.; Hofmann, W.; Koskikallio, J.; *J. Appl. Chem.* **1956**, *6*, 429.
48. Sewell, G. J.; Billingham, N. C.; Kozielski, K. A.; George, G. A.; *Polymer* **2000**, *41*, 2113.
49. Cook, W. D.; Zipper, M. D.; Burchil, P.; Dean, K.; *Polymer* **2001**, *42*, 1345.
50. Castiglia, S. R. V., *Análise Térmica e Espalhamento de Luz como Técnicas para o Acompanhamento da Reação de Cura do 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter com Anidrido*

do Ácido Cis-1,2 Ciclohexanodicarboxílico em Presença de Trietilamina, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **1993**.

51. May, C. A. *Epoxy Resins Chemistry and Technology*; Decker, M., (Ed.); New York, **1988**, p 1089.
52. Fryauf, K.; Strehmel, V.; Fedtke, M.; *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 183.
53. Flaqué, C.; Málek, J.; Pagès, P.; Montserrat, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *56*, 1413.
54. Plazek, D. J.; Choy, I.; *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1303.
55. Warner, K.; Frankel, E. N.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1989**, *66*, 558.
56. Giugno, I. C. R., *Estudo do Envelhecimento Físico de Sistemas Epoxidílicos Estequiométricos DGEBA / DDM Através de Análise Térmica*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **1997**.
57. Raghavachar, R.; Letasi, R. J.; Kola, P. V.; Chen, Z.; Massingill, J. L.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1999**, *76*, 511.
58. Warth, H.; Mülhaupt, R.; Hoffmann, B.; Lawson, S.; *Angew. Makrom. Chem.* **1997**, *249*, 79.
59. Fringant, C.; Boquillon, N.; *Polymer* **2000**, *41*, 8603.
60. Kanig, G.; Ueberreiter, K.; *J. Phys. Chem.* **1950**, *18*, 399.
61. Soprana, J. C., *Estudo da Reação de Cura de Resinas Epóxi com Anidrido Carboxílico e Amina Terciária como Iniciador*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **1990**.
62. Peyser, P.; Bascon, W. D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, *21*, 2359.
63. Vyazovkin, S.; Sbirrazzouli, N.; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *200*, 2294.
64. Barrett, K. E. J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1967**, *11*, 1617.
65. Freeman, E. S.; Carroll, B.; *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 394.
66. Boey, F. Y. C.; Qiang, W.; *Polymer* **2000**, *41*, 2081.

67. Kissinger, H. E.; *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702.
68. Stevens, M. P. *Polymer Chemistry*; Oxford University Press: New York, **1990**, p 110.
69. Cervený, S.; Ghilarducci, A.; Salva, H.; Marzocca, A. J.; *Polymer* **2000**, *41*, 2227.
70. Ojeda, T.; Liberman, S.; Amorim, R.; Samios, D.; *J. Polym. Eng.* **1996**, *16*, 105.
71. Wendlandt, W. W. M. *Thermal Analysis*; Wiley, J.& Sons, **1986**, p 671.
72. Ward, I.M., *Mechanical Properties of Solid Polymer*; London, **1971**, p 77.
73. ASTM D 792-91; *American Society for Testing and Materials*.
74. Mark, H. F.; Kroschwitz, J. I. *Cellular Materials to Composites*; Klingsberg, A., Muldoon, J., Salvatore, A., (Eds.); New York, **1985**, p 421.
75. ASTM D 543-95; *American Society for Testing and Materials*.
76. Yilgör, I.; Yilgör, E.; Banthia, A. K.; Wilkes, G. L.; Mcgrath, J. E.; *Polym. Bull.* **1981**, *4*, 323.
77. Fidalski, G., *Estudo de Cura da Resina Epóxi (Araldit F) com Anidrido Ftálico como Iniciador*, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **1992**.
78. Patel, R. D.; Patel, R. G.; Patel, V. S.; *Angew. Makrom. Chem.* **1987**, *155*, 57.
79. Fava, R. A.; *Polymer* **1968**, *9*, 137.
80. Patel, R. G.; Patel, S. R.; *Thermochim. Acta* **1992**, 97.
81. Miranda, M. I. G.; Bica, C. I. D.; Samios, D.; *Polymer* **1997**, *38*, 4843.
82. U.S. 2,975,149 1961, Secretary of Agriculture, invs: Port, W. S.; Gelb, L. L.; Ault, W.C.
83. Li, F.; Larock, R. C.; Hanson, M. V.; *Polymer* **2001**, *42*, 1567.
84. Larock, R. C.; Li, F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1044.
85. Sýkora, V.; Spacek, V.; Dobás, I.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54*, 1463.
86. Banks, L.; Ellis, B.; *Polymer* **1982**, *23*, 1466.

87. Williams, J. G.; Huang, M. L.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 7423.
88. Wetton, R. E.; Corish, P. J.; *Polym. Test.* **1989**, *8*, 303.
89. Mikolajczak, G.; Cavaille, J. Y.; Johari, G. P.; *Polymer* **1987**, *28*, 2023.
90. Li, F.; Larock, R. C.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2721.
91. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: New York, **1953**, p 231.
92. Wendlandt, W. W. M., *Thermal Analysis*, Wiley, J.& Sons ,1986; p 137.
93. Mustata, F.; Bicu, I.; Cascaval, C. N.; *J. Polym. Eng.* **1997**, *17*, 491.
94. Motawie, A. M.; Hassan, E. A.; Manieh, A. A.; Aboul-Fetouh, M. E.; El-Din Fakhr, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55*, 1725.