
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO DO ENVELHECIMENTO FÍSICO DE SISTEMAS
EPOXIDÍLICOS ESTEQUIOMÉTRICOS DGEBA/DDM
ATRAVÉS DE ANÁLISE TÉRMICA**

IZABEL CRISTINA RIEGEL GIUGNO

Engenheira Química

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre
em Química, em 06 de junho de 1997, sob orientação do
Prof. Dr. Dimitrios Samios

O trabalho desenvolvido e apresentado na presente dissertação foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul entre março de 1994 a junho de 1995 e março de 1996 a maio de 1997, sob orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, inteiramente pela autora, salvo agradecimentos.

Izabel Cristina Riegel Giugno

COMISSÃO EXAMINADORA

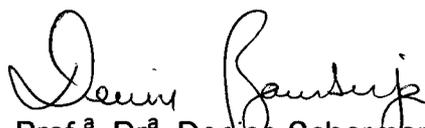
Esta dissertação foi considerada adequada para a obtenção do título de mestre em química pela seguinte comissão examinadora:



❖ Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda
OPP – Petroquímica



❖ Prof.ª Dr.ª Marly A. Maldaner Jacobi
Instituto de Química – UFRGS



❖ Prof.ª Dr.ª Denise Schermann Azambuja
Instituto de Química – UFRGS

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Partes deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos científicos:

- Miranda, M.I.G.; Giugno, I.C.R.; Freitas, L.L.; Samios, D.; “Estudo Comparativo da Cura de um Sistema Epóxi Utilizando Técnicas de Análise Térmica (DSC e DMTA)”. 18^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, maio, 1995, Livro de Resumos, QM-076.
- Miranda, M.I.G.; Riegel, I.C.; Freitas, L.L.; Samios, D.; “Application of the Time-Temperature-Transition Superposition Theory on Cured Epoxy Systems Studied by DSC and DMTA Techniques”. VII International Macromolecular Colloquium, Gramado, set/out, 1996, Abstracts, P-66.
- Riegel, I.C.; Freitas, L.L.; Samios, D.; “Aging Behaviour of a Diamine/Epoxy System Monitored via Dynamical Mechanical Analysis”. VII International Macromolecular Colloquium, Gramado, set/out, 1996, Abstracts, P-63.
- Riegel, I.C.; Pereira, F.V.; Rodembusch, F.S.; Samios, D.; “Physical Aging of Epoxy Systems Studied by Thermal Analysis”. 5-th POLYCHAR, International Conferences on Polymer Characterization, University of North Texas, Denton, EUA, janeiro, 1997, Book of Abstracts, P-17.

***Este trabalho é dedicado a alguém que, se mudasse de nome,
se chamaria SOLIDARIEDADE: à minha Mãe, Diva.***

AGRADECIMENTOS

- ◆ Ao Prof. Dimitrios pela orientação, respeito, compreensão e liberdade na realização deste trabalho e, principalmente, pela grande oportunidade de poder realizá-lo.
- ◆ Às colegas do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular: Inez, Irene, Ana, Cléia, Sílvia, Carmen e Martha e às prof.^{as} Clara e Nádyá pelo constante apoio, interesse e por fazerem deste, um excelente ambiente de trabalho.
- ◆ Aos Fabianos, obrigada, literalmente, pela força.
- ◆ à Inez, um agradecimento especial pelo apoio e presença nas principais etapas deste trabalho.
- ◆ Ao Paulo Brenner pelas medidas de DSC.
- ◆ A todos os funcionários do Instituto de Química que gentilmente viabilizaram a execução deste trabalho.
- ◆ À Prof.^a Liane Freitas pelas orientações na técnica de análise dinâmico-mecânica.
- ◆ Ao amigo Oscar Bortoluzzi pelo importante incentivo inicial.
- ◆ À minha grande amiga Simoni, cuja amizade nasceu e se consolidou no decorrer desta trajetória, pela constante presença, solidariedade e cumplicidade.
- ◆ Ao meu amigo João, pela paciência e pelas horas de "terapia".
- ◆ A todos os amigos do I.Q. que contribuíram e me apoiaram de uma forma ou de outra durante este tempo.
- ◆ À minha grande amiga Paty, sem cujos conselhos e horas de conversa, esta trajetória teria sido mais atribulada.
- ◆ Ao Mano Rafael, por quebrar todos os meus galhos e desempenhar um ótimo papel de dindo.
- ◆ Ao Mano Eduardo, pela força, mesmo que distante.....
- ◆ Ao meus familiares que de alguma forma estiveram presentes e torceram pelo meu bom desempenho. Em especial às tias Norma e Noemi.

- ◆ Aos meus pais pela formação ampla e sem fronteiras, a partir da qual pude estabelecer meus parâmetros, colocando sempre, em primeiro lugar, o ser humano. Obrigada pelo apoio incondicional e com os cuidados com o Vinícius.
- ◆ Ao meu pai, Prof. Dr. Romeo Ernesto Riegel, pela eterna confiança, respeito e amor. Obrigada pelo importante e digno exemplo acadêmico e por me mostrar o horizonte dando-me bases sólidas para caminhar.
- ◆ À minha mãe, pela extrema cumplicidade e pela inquietude de nunca desistir de acertar e lutar por nós (seus filhos).
- ◆ Ao meu amado filho Vinícius, pela grandiosa experiência de ser mãe. Por tornar-me uma mulher mais completa, mais madura e muito mais paciente.....
- ◆ Ao Flávio, pelos momentos de compreensão, ajuda e pelos projetos feitos juntos.....
- ◆ À CAPES, pela ajuda financeira.
- ◆ À TRAFOP EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS pela concessão dos reagentes.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

DGEBA – diglicidil éter do bisfenol-A

DDM – 4,4'-diaminodifenilmetano

T_g – temperatura de transição vítrea

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

T₂ – temperatura da transição de segunda ordem calculada por Gibbs e DiMarzio

T_m – temperatura de ocorrência de um evento endotérmico

V(t) – volume do material em um tempo t

V(∞) – volume do material em equilíbrio

V(T) – volume total ocupado por um material na temperatura T

V₀(T) – volume ocupado pelas moléculas na temperatura T

V_r(T) – volume livre na temperatura T

η - viscosidade

α_l – coeficiente de expansão térmica no estado líquido

α_g – coeficiente de expansão térmica no estado vítreo

Δα - variação do coeficiente de expansão térmica

ΔC_p – variação da capacidade calorífica

f – fração de volume livre

a_T – fator de deslocamento

ρ - densidade específica

G – energia livre de Gibbs

P – pressão

S – entropia

τ_v – tempo de relaxação de volume

$Tg(\infty)$ – Tg de um polímero de peso molecular infinito

k – constante de velocidade

M_n – peso molecular numérico médio

ε - deformação em um experimento de alongação

γ - deformação em um experimento de cisalhamento

σ - tensão

η^* - viscosidade de um fluido newtoniano

γ_{tot} – deformação total

$E(t)$ – módulo de relaxação de um experimento de alongação

$G(t)$ - módulo de relaxação de um experimento de cisalhamento

τ - tempo de relaxação

$J(t)$ – “compliance” de um experimento de cisalhamento

$J(\infty)$ - “compliance” para um tempo $t \rightarrow \infty$

$\Delta\mu$ - diferença de energia entre dois estados conformacionais

N – número de confôrmeros no estado fundamental

T^* - temperatura onde ocorre relaxação rotacional completa de um confôrmero

τ^z – relaxação cooperativa de z confôrmeros

T_0 – temperatura de Kauzman

n – número de conexões entre subunidades

l – comprimento da subunidade

ξ_0 – coeficiente de fricção

ω - frequência angular

δ - ângulo de fase

E', G' – módulos dinâmicos de armazenamento

E'', G'' - módulos dinâmicos de perda

E^*, G^* - módulos complexos

Q – calor ocupado por ciclo de deformação

PS – poliestireno

PVC – poli(cloreto de vinila)

PMMA – poli(metacrilato de metila)

M – mobilidade das partículas

ΔU – variação de energia interna

T_a – temperatura de envelhecimento

t_a – tempo de envelhecimento

\overline{M} - massa molecular

E_p – equivalente epóxi

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

t_c – tempo de cura

T_c – temperatura de cura

ΔH – variação de entalpia em cal/g

ϕ - velocidade de aquecimento

\bar{x} - média

s – desvio padrão

E'_0 – módulo dinâmico de armazenamento em $t_a=0$

T_{g0} – temperatura de transição vítrea das amostras não envelhecidas

$Ra_{E'}$ – velocidade de envelhecimento baseada nos valores de E'

Ra_{T_g} - velocidade de envelhecimento baseada nos valores de T_g

E – energia de ativação (cal/mol)

ÍNDICE GERAL

1. APRESENTAÇÃO.....	1
2. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1. RESINAS EPÓXI.....	4
2.1.2. DEFINIÇÃO.....	7
2.1.3. SÍNTESE.....	10
2.1.4. MECANISMOS DE CURA.....	12
2.1.4.1. ASPECTOS GERAIS.....	12
2.1.4.2. CURA DO SISTEMA DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL-A E 4,4'- DIAMINODIFENILMETANO.....	14
2.2. A TRANSIÇÃO VÍTREA.....	18
2.2.1. O ESTADO AMORFO.....	18
2.2.2. O FENÔMENO DA TRANSIÇÃO VÍTREA.....	19
2.2.3. MUDANÇAS DE VOLUME E ENTALPIA.....	21
2.2.4. MUDANÇA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS NA TRANSIÇÃO VÍTREA.....	24
2.2.5. TEORIAS DA TRANSIÇÃO VÍTREA.....	25
2.2.5.1. TEORIA DO VOLUME LIVRE.....	26
2.2.5.2. TEORIA TERMODINÂMICA.....	32
2.2.5.3. TEORIA CINÉTICA.....	34
2.2.6. ALGUNS FATORES QUE AFETAM A T _g	35
2.2.6.1. RIGIDEZ DA CADEIA.....	35
2.2.6.2. PRESSÃO.....	36
2.2.6.3. PESO MOLECULAR E GRAU DE RETICULAÇÃO.....	37
2.2.7. ALGUNS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA.....	39
2.2.7.1. MÉTODOS BASEADOS NA VARIAÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA.....	39
2.2.7.2. MÉTODOS BASEADOS NOS MOVIMENTOS MOLECULARES.....	41
2.3. TEORIA TERMODINÂMICA DA VISCOELASTICIDADE.....	43
2.3.1. ASPECTOS GERAIS.....	43

2.3.2. MODELOS MECÂNICOS QUE DESCREVEM O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO.....	46
2.3.2.1. MODELO DE MAXWELL.....	47
2.3.2.2. MODELO DE VOIGT.....	52
2.3.3. CINCO REGIÕES DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO	54
2.3.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE A CURVA EXPERIMENTAL E AS CURVAS PREVISTAS PELOS MODELOS DE MAXWELL E VOIGT.....	58
2.3.5. TEORIAS MOLECULARES QUE DESCREVEM O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO.....	63
2.3.5.1. PROCESSO DE RELAXAÇÃO EM ESCALA MOLECULAR.....	64
2.3.5.2. COOPERATIVIDADE INTERMOLECULAR.....	66
2.3.5.3. MODELO DE ROUSE.....	70
2.4. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	72
2.4.1. ASPECTOS GERAIS.....	72
2.4.2. TEORIA	74
2.4.3. PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO TEMPO-TEMPERATURA	81
2.4.4. TRANSIÇÕES E RELAXAÇÕES.....	85
2.5. ENVELHECIMENTO FÍSICO EM POLÍMEROS AMORFOS.....	89
2.5.1. ASPECTOS GERAIS.....	89
2.5.2. ORIGEM DO ENVELHECIMENTO.....	91
2.5.3. PRINCIPAIS ASPECTOS DO ENVELHECIMENTO FÍSICO.....	94
2.5.3.1. TEMPOS DE RELAXAÇÃO.....	94
2.5.3.2. TERMORREVERSIBILIDADE.....	96
2.5.3.3. EFEITO NAS PROPRIEDADES CALORIMÉTRICAS.....	97
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	99
3.1. REAGENTES.....	99
3.1.1. DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL-A.....	99
3.1.2. 4,4'- DIAMINODIFENILMETANO.....	101
3.2. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	101
3.2.1. CURA DO SISTEMA DGEBA/DDM.....	101
3.2.2. ENVELHECIMENTO FÍSICO ISOTÉRMICO.....	102

3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	104
3.3.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	104
3.3.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	104
3.3.3. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	105
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	109
4.1. ESTUDO DO ENVELHECIMENTO FÍSICO ATRAVÉS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	110
4.2. ESTUDO DO ENVELHECIMENTO FÍSICO ATRAVÉS DE ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	125
4.2.1. ESTUDO DAS AMOSTRAS CURADAS A 115 °C.....	127
4.2.1.1. EVOLUÇÃO DO MÓDULO DINÂMICO DE PERDA (E'').....	127
4.2.1.2. EVOLUÇÃO DO MÓDULO DINÂMICO DE ARMAZENAMENTO (E').....	138
4.2.1.3. EVOLUÇÃO DA TANGENTE DE PERDA (TAN δ).....	149
4.2.1.4. CÁLCULO DA VELOCIDADE DE ENVELHECIMENTO.....	154
4.2.1.5. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA TRANSIÇÃO α	158
4.2.2. ESTUDO DAS AMOSTRAS CURADAS A 135 °C.....	162
4.2.2.1. EVOLUÇÃO DO MÓDULO DINÂMICO DE PERDA (E'').....	162
4.2.2.2. EVOLUÇÃO DO MÓDULO DINÂMICO DE ARMAZENAMENTO (E').....	178
4.2.2.3. EVOLUÇÃO DA TANGENTE DE PERDA (TAN δ).....	188
4.2.2.4. CÁLCULO DA VELOCIDADE DE ENVELHECIMENTO.....	192
4.2.2.5. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO.....	195
5. CONCLUSÕES.....	198
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	201
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	202
8. APÊNDICES.....	207

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1.1. Anel epóxi ou oxirano.....	7
Figura 1.2. Apresentação dos grupos epóxi: epóxi interno(a), epóxi terminal(b) e epóxi cicloalifático (c).....	7
Figura 1.3. Grupo glicidil.	8
Figura 1.4. Epicloridrina (a) e bisfenol-A (b).....	9
Figura 1.5. Estrutura do diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA).....	9
Figura 1.6. Ação de compostos que contêm grupo hidroxil na reação de adição da amina.	16
Figura 1.7. Estrutura do 4,4'-diaminodifenilmetano.....	16
Figura 1.8. Representação da formação da rede reticulada.....	17
Figura 1.9. Sistema DGEBA/DDM reticulado.....	18
Figura 2.1. Ilustração esquemática da relação volume-temperatura para um polímero típico.....	22
Figura 2.2. Comportamento do volume em função da temperatura para diferentes velocidades de resfriamento.	23
Figura 2.3. Contração de volume isotérmica próximo à Tg.	24
Figura 2.4. Comportamento dinâmico-mecânico de um polímero amorfo: módulo de relaxação e fator de amortecimento.	25
Figura 2.5. Representação geométrica da variação do volume total (V(T)) e do volume ocupado (Vo) em função da temperatura. A área sombreada indica o volume livre.	28
Figura 2.6. Comportamento das variáveis termodinâmicas na Tg para uma transição de segunda ordem.....	33
Figura 2.7. Cp em função da temperatura para um adesivo acrilato. (Dados de H.E.Bair).	40
Figura 2.8. Módulo de perda (E'') em função da temperatura para um polímero termorrígido.....	42

Figura 3.1. (a) Orientação dos vetores de tensão e deformação em um experimento dinâmico: (b) decomposição da tensão e (c) decomposição da deformação.	45
Figura 3.2. Representação gráfica dos modelos elástico (mola), viscoso (pistão) e viscoelástico (modelos de Maxwell e Voigt).	49
Figura 3.3. Módulo de cisalhamento, $G(t)$, versus tempo, (t/τ) , em coordenadas lineares (a) e coordenadas logarítmicas (b).	51
Figura 3.4. "Compliance" de cisalhamento, $J(t)/J(\infty)$, versus tempo, t/τ , em coordenadas lineares (a) e logarítmicas (b).	53
Figura 3.5. Cinco regiões do comportamento viscoelástico para um polímero linear amorfo (linha contínua) e para um polímero amorfo reticulado (linha tracejada).	58
Figura 3.6. "Compliance" em função da temperatura para poliestireno a 100 °C e cis-poli(isopreno) a -30 °C.	62
Figura 3.7. Modelo de Rouse. (a) subdivisão da cadeia polimérica em submoléculas; (b) representação equivalente envolvendo molas e pérolas. .	72
Figura 4.1. Relação entre os vários parâmetros usados para expressar os resultados das medidas dinâmico-mecânicas.	75
Figura 4.2. Comportamento de E' e E'' em função da frequência angular para um sistema com um único tempo de relaxação.	80
Figura 4.3. Ilustração do princípio de superposição tempo-temperatura usando dados do poli(isopreno). As curvas são deslocadas ao longo do eixo do tempo de uma quantidade representada por a_T . A temperatura de referência é 25 °C.	85
Figura 4.4. Variação do módulo dinâmico de armazenamento (E') e da tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para um polímero amorfo.	87
Figura 5.1. Representação qualitativa da relação volume livre-mobilidade -grau de empacotamento.	91
Figura 5.2. Mudança no volume livre v_f e no tempo de relaxação τ durante o resfriamento a partir de $T_0 > T_g$ até $T_a < T_g$ e subsequente envelhecimento em T_a	92

Figura 5.3. Curvas relacionando as “compliances” (J) ao tempo em um experimento de “creep” para PVC resfriado de 90 °C (10 °C acima da Tg) até 20 °C e mantido a 20 °C ± 0,1 °C para um período de 4 anos.....	96
Figura 5.4. Diagramas de DSC medidos a 32 °C/min evidenciando o efeito do envelhecimento a 60 °C, para PVC rígido.....	98
Figura 7.1. Diagrama esquemático da evolução da entalpia durante uma história térmica incluindo um envelhecimento isotérmico a Ta(caminho ABCO’CD).....	111
Figura 7.2a. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 20 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min. ...	113
Figura 7.2b. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 30 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min. ...	114
Figura 7.2c. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 45 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min.	115
Figura 7.2d. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 60 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min. ...	116
Figura 7.2e. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 90 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min. ...	117
Figura 7.3. Temperatura de pico endotérmico versus logaritmo do tempo de envelhecimento, para diferentes tempos de cura a 115 °C.....	119
Figura 7.4. Relaxação da entalpia em função do tempo de envelhecimento para diferentes tempos de cura, a 115 °C.....	120
Figura 7.5. Comportamento típico do log E' (—), log de E''(—) e tan δ (—) para um polímero epoxidílico DGEBA/DDM.....	126
Figura 7.6a. Logaritmo do módulo de perda (log E'') em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C pelos tempos indicados e não envelhecidos. (0,1 Hz)	130
Figura 7.6b. Logaritmo do módulo de perda (log E'') em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C por 20 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)	131
Figura 7.6c. Logaritmo do módulo de perda (log E'') em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C por 30 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)	132

Figura 7.6d. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C por 45 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)	133
Figura 7.6e. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C por 60 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)	134
Figura 7.6f. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C por 90 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)	135
Figura 7.7. Esquema de uma estrutura reticulada oriunda de uma cura incompleta onde nota-se a presença de grupos epóxi e hidrogênio amínicos.	136
Figura 7.8. Esquema de uma estrutura reticulada oriunda de uma cura completa. Verdadeiramente os materiais não apresentarão esta estrutura tão ordenada.	137
Figura 7.9. Evolução de T_g em função do tempo de envelhecimento (t_a) a 100 °C	138
Figura 7.10a. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 20 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.	140
Figura 7.10b. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 30 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.	141
Figura 7.10c. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 45 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.	142
Figura 7.10d. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 60 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.	143
Figura 7.10e. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 90 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.	144
Figura 7.11a. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 20 min. .	145

Figura 7.11b. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 30 min. .	145
Figura 7.11c. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 45 min. .	146
Figura 7.11d. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 60 min. .	146
Figura 7.11e. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 90 min. .	147
Figura 7.12. Evolução do módulo de armazenamento a 100°C do sistema DGEBA/DDM com o tempo de envelhecimento. Tempos de a 115°C cura indicados. Freqüência 0,1 Hz.....	147
Figura 13a. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 20 min.	151
Figura 13b. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 30 min.	151
Figura 13c. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 45 min.	152
Figura 13d. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 60 min.	152
Figura 13e. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 90 min.	153
Figura 7.14. Módulo normalizado para sistemas curados a 115 °C pelos	155
Figura 7.15. Velocidades de envelhecimento (R_a e E_a) baseadas no módulo normalizado em função de $(T_g - T_a)$	155
Figura 7.16. T_g normalizada para sistemas DGEBA/DDM curados a 115 °C pelos tempos indicados e envelhecidos a 100 °C. Freqüência 0,1 Hz.	157
Figura 7.17. Velocidades de envelhecimento baseadas na T_g em função de $(T_g - T_a)$	158
Figura 7.18. Gráfico de Arrhenius para a transição α do sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C pelos tempos indicados.....	161

Figura 7.19a. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 20 min. Tempos de envelhecimento indicados.....	165
Figura 7.19b. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 30 min. Tempos de envelhecimento indicados.....	166
Figura 7.19c. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 45 min. Tempos de envelhecimento indicados.....	167
Figura 7.19d. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 60 min. Tempos de envelhecimento indicados.....	168
Figura 7.19e. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 90 min. Tempos de envelhecimento indicados.....	169
Figura 7.20a. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGBEA/DDM curado a 135 °C por 20 min. Frequência 0,1 Hz.....	171
Figura 7.20b. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGBEA/DDM curado a 135 °C por 30 min. Frequência 0,1 Hz.....	172
Figura 7.20c. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGBEA/DDM curado a 135 °C por 45 min. Frequência 0,1 Hz.....	172
Figura 7.20d. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGBEA/DDM curado a 135 °C por 60 min. Frequência 0,1 Hz.....	173
Figura 7.20e. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGBEA/DDM curado a 135 °C por 90 min. Frequência 0,1 Hz.....	173
Figura 7.21. Esquema morfológico simplificado , segundo Mijovic, do conceito de inomogeneidades em termorrígidos. CDEA representam regiões de alta	

densidade de reticulação e os pontos B regiões de baixa densidade de reticulação.....	175
Figura 7.22. Esquema da morfologia das resinas epóxi em vários estágios do envelhecimento abaixo da Tg. (a) amostra recém curada e não envelhecida, (b) após curto tempo de envelhecimento e (c) após longo tempo de envelhecimento.....	178
Figura 7.23a. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 20 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.....	179
Figura 7.23b. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 30 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.....	180
Figura 7.23c. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 45 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.....	181
Figura 7.23d. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 60 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.....	182
Figura 7.23e. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 90 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.....	183
Figura 7.24a. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 20 min.	185
Figura 7.24b. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 30 min.	185
Figura 7.24c. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 45 min.	186
Figura 7.24d. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 60 min.	186
Figura 7.24e. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 90 min.	187

Figura 7.25. Evolução do módulo de armazenamento a 100°C do sistema DGEBA/DDM com o tempo de envelhecimento. Tempos de a 135°C cura indicados. Frequência 0,1 Hz.....	187
Figura 7.26a. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (ta) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 20 min.....	190
Figura 7.26b. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (ta) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 30 min.....	190
Figura 7.26c. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (ta) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 45 min.....	191
Figura 7.26d. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (ta) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 60 min.....	191
Figura 7.26e. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (ta) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 90 min.....	192
Figura 7.27. Módulo normalizado para sistemas DGEBA/DDM curados a 135 °C pelos tempos indicados e envelhecidos a 100 °C. Frequência 0,1 Hz.....	193
Figura 7.28. Velocidades de envelhecimento baseadas no módulo normalizado em função da temperatura de cura.....	194
Figura 7.29. Gráfico de Arrhenius para a transição α do sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 45 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados.....	197

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características da ARALDITE-F.....	100
Tabela 2. Características do HT-972	101
Tabela 3. Resumo do Procedimento Experimental	103
Tabela 4. Especificações PL-DMTA	107
Tabela 5. Temperatura de Transição Vítrea.....	118
Tabela 6. Entalpia de Relaxação	121
Tabela 7. Temperatura Máxima do Pico de Relaxação de Entalpia.....	122
Tabela 8. Temperatura de Transição Vítrea.....	123
Tabela 9. Médias e Desvios Padrão dos Valores da Tabela 8.....	124
Tabela 10. Módulo de Armazenamento a 100 °C.....	148
Tabela 11. Pico Máximo da $\tan \delta$	150
Tabela 12. Valores da Velocidade de Envelhecimento Ra.....	156
Tabela 13. Energia de Ativação da Transição α	160
Tabela 14. Temperatura de Transição Vítrea.....	170
Tabela 15. Módulo de Armazenamento a 100 °C.....	184
Tabela 16. Pico Máximo da $\tan \delta$	189
Tabela 17. Valores da Velocidade de Envelhecimento Ra.....	194
Tabela 18. Energia de Ativação da Transição α	196

RESUMO

O comportamento, frente ao envelhecimento físico, do sistema diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) curado com diaminodifenilmetano (DDM) foi estudado em função da estrutura química, induzida pela cura, e do tempo de envelhecimento. Sistemas estequiométricos foram submetidos a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA). A cura isotérmica da resina epóxi foi realizada em uma etapa a 115 °C e 135 °C, por 20, 30, 45, 60 e 90 min. As amostras foram envelhecidas a 100 °C por períodos de 4 até 72h. A extensão do envelhecimento físico foi associado com a área do pico endotérmico que aparece na região da transição vítrea, de acordo com os termogramas de DSC. Foi observado que a entalpia de relaxação aumenta gradualmente com o tempo de envelhecimento. Por DMTA, observou-se variações na magnitude do fator de perda ($\tan \delta$), no pico máximo, em função do grau de cura e do tempo de envelhecimento. O módulo dinâmico de armazenamento a 100 °C (E'_{100}) deslocou-se para valores maiores assim como a T_g , medida através do pico α da curva $\log E''$, com o aumento do tempo de envelhecimento. A velocidade de envelhecimento e as energias de ativação da transição α foram obtidas a partir de parâmetros dinâmico-mecânicos e após associados com as diferentes histórias de cura e envelhecimento do material. De modo geral, a velocidade de envelhecimento (R_a) decresce com o aumento do grau de reticulação para sistemas curados a 115 °C e passa por um mínimo para as amostras curadas a 135 °C. As energias de ativação mostram uma tendência crescente com o tempo de envelhecimento. Concluiu-se que a técnica de DMTA é muito sensível às mudanças estruturais devido à cura e ao envelhecimento físico realizados nos sistemas investigados. Os resultados dinâmico-mecânicos obtidos para as misturas curadas segundo diferentes histórias térmicas salientam a importância da seleção adequada das condições de cura para que se possam obter as melhores propriedades destes materiais.

ABSTRACT

Physical aging behavior of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) cured with diaminodiphenylmethane (DDM) have been investigated as a function of chemical structure, induced by cure, and aging time. Stoichiometric systems have been submitted to Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) measurements. The isothermal curing of the epoxy resin was carried out in one step at 115 °C and at 135 °C for 20, 30, 45, 60 and 90 min. Samples were aged at 100 °C for periods of time from 4 to a maximum of 72 h. The extent of physical aging has been measured by the area of the endothermic peak which appears within the glass transition region according to DSC thermograms. The enthalpy relaxation was found to increase gradually with aging time. Variations on magnitude of the loss factor ($\tan \delta$), on the maximum peak, have been observed as a function of degree of cure and aging time. The dynamic storage modulus at 100 °C (E'_{100}) changed with increasing physical aging to higher values as well as the glass transition temperature (T_g) as measured by the α peak on $\log E''$ curves. Aging rates and α transition activation energies were obtained through DMTA parameters analysis and then associated with different curing and aging histories of the material. Generally, the aging rate (R_a) decreases with increasing crosslinking degree for the systems cured at 115 °C and passes through a minimum for those cured at 135 °C. The activation energies demonstrate a tendency to increase with aging time. It was concluded that the DMTA technique is very sensitive to structural changes in the investigated epoxy systems due to curing and physical aging. The DMTA results obtained from mixtures cured with different thermal histories underline the importance of adequate selection of curing conditions in order to obtain the optimum properties for these materials.

1. APRESENTAÇÃO

As resinas epóxi são amplamente utilizadas comercialmente devido à diversidade de propriedades que podem apresentar em virtude da seleção adequada dos reagentes e processos de cura. Dentre as características mais interessantes estão : inércia química e biológica, boas propriedades adesivas e elétricas bem como estabilidade estrutural e baixa permeabilidade.

As propriedades desejáveis destas resinas normalmente aparecem após a cura, sendo que, estas podem modificar-se por consequência do transporte, armazenamento e utilização destes materiais. As etapas de cura transformam estes materiais epoxidílicos de reagentes de baixo peso molecular em uma estrutura tridimensional altamente reticulada envolvendo segmentos da resina e do agente de cura (ou endurecedor).

Neste grupo de pesquisa, isto é, no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, foram realizados vários trabalhos de dissertação sobre o estudo da dinâmica do processo de cura de sistemas epoxidílicos (epóxi/amina e/ou anidrido) através de técnicas de análise térmica ¹⁻⁵ ou por simulação ^{6,7}. Dentre estes, um em particular ⁵, serviu de orientação inicial para a realização deste trabalho. Ele avaliou a cinética do processo de cura do sistema diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) usando como agente de cura 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) e caracterizou os produtos termofixos com e sem cargas. A partir deste estudo, foi verificado que a temperatura de transição vítrea (Tg) está diretamente relacionada com o grau de conversão ⁸. Desta forma, pôde-se estabelecer o conhecimento básico para futuras investigações deste sistema

epóxi. Uma das aplicações industriais do sistema DGEBA/DDM curado é no encapsulamento de transformadores de força a seco, uso de interesse deste trabalho. O encapsulamento é um método que visa: (1) manter altos níveis de isolamento elétrico entre condutores, interconecções, componentes e outras partes elétricas; (2) oferecer proteção contra umidade, calor, radiação e microorganismos do ambiente; (3) proteger os componentes frágeis de possíveis rupturas devido ao manuseio, choque e vibração; (4) conferir flexibilidade suficiente para acomodar expansões e contrações sem originar demasiadas tensões durante o armazenamento, uso, etc; (5) fornecer proteção mecânica a todo o sistema.

O sistema curado DGEBA/DDM, usado industrialmente, constitui um polímero amorfo que encontra-se em seu estado vítreo a temperatura ambiente. Os materiais amorfos vítreos podem ser concebidos como líquidos super-resfriados, os quais possuem excesso termodinâmico de volume e entalpia. O processo que levará estes materiais a, espontaneamente, densificarem-se no sentido de atingirem o equilíbrio (conformação de menor energia) denomina-se envelhecimento físico e, portanto, ocorrerá em todos os materiais vítreos, quer sejam poliméricos, monoméricos, orgânicos ou inorgânicos. Todas as propriedades que dependem do volume específico (ou volume livre) se alteram durante este processo (por exemplo: mecânicas e dielétricas) e, portanto, o envelhecimento físico possui importância prática na determinação das propriedades de engenharia destes vidros.

Em muitas aplicações envolvendo compósitos, as propriedades da matriz epóxi influenciam fortemente o comportamento dos mesmos. Nestes materiais, a estabilidade da matriz é um aspecto importante para seu desempenho.

Neste trabalho, procurou-se investigar o comportamento de uma série de sistemas DGEBA/DDM, submetidos a diferentes processos de cura e

envelhecimento (diferentes histórias térmicas), frente ao envelhecimento físico isotérmico. Em particular, interessou-se em relacionar o efeito do envelhecimento físico nestas amostras com diferentes características (químicas e morfológicas).

O grau de envelhecimento físico foi investigado utilizando-se duas técnicas de análise térmica: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). A primeira forneceu uma visão geral do estado de envelhecimento das amostras através de parâmetros termodinâmicos (por exemplo, entalpia de relaxação) e, a segunda, forneceu dados mais específicos através de parâmetros dinâmico-mecânicos. A técnica de DMA avalia a estrutura e as propriedades de materiais viscoelásticos por intermédio do módulo de armazenamento, do módulo de perda e da tangente de perda. Este método possui grande sensibilidade em detectar mudanças na mobilidade molecular e alterações morfológicas. É possível detectar-se relaxações secundárias no estado vítreo, bem como os processos de relaxação envolvidos na transição vítrea.

Portanto, relativo à análise dinâmico-mecânica objetivou-se:

1. estabelecer relações entre as propriedades dinâmico-mecânica dos sistemas e suas características químicas (grau de conversão) e morfológicas, bem como associar estas propriedades com o grau de envelhecimento físico;
2. calcular a equação da velocidade de envelhecimento físico para cada sistema relacionando-a com a história térmica;
3. calcular a energia de ativação de transição α para os diferentes sistemas.

2. INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1. RESINAS EPÓXI

2.1.1 HISTÓRICO

Desde sua concepção, as resinas epóxi têm sido objeto de muitas patentes e publicações técnicas. Este largo interesse origina-se na extrema variedade de reações e materiais que podem ser usados na sua cura e nas diferentes propriedades que resultam destes processos.

Dentre as resinas termofixas, suas características são únicas. Ao contrário das resinas formaldeído, não há liberação de voláteis durante a cura⁹, portanto, baixas pressões são requeridas na sua fabricação. Devido ao baixo grau de contração no processo de reticulação, o produto curado apresenta baixos níveis de tensões internas. Além disso, o conhecimento dos mecanismos químicos envolvidos, permite selecionar a temperatura e o tempo de cura adequadamente de modo a obter-se diversos graus de reticulação. O grau de reticulação é um fator importante na determinação das propriedades físicas do produto final¹⁰.

As resinas epóxi foram inicialmente oferecidas comercialmente em 1946 e atualmente são usadas numa grande variedade de indústrias. Considerando a gama de propriedades que se pode obter, a versatilidade das resinas epóxi torna-se ainda mais evidente. Através da seleção adequada da resina, do agente reticulante, do modificante e das condições de cura, é possível obter-se rigidez, resistência química, propriedades mecânicas variando entre

extremamente flexível a alta resistência e dureza, adesivos com alta aderência, boa resistência ao calor e alta resistência elétrica. Esta seleção dependerá do custo, processamento e desempenho desejado. Como resultado desta versatilidade, estas resina são utilizadas nos mais variados setores industriais, como por exemplo na indústria automotiva, eletrônica, aeroespacial e naval ¹¹.

Apesar de 1946 ter marcado o início da comercialização das resinas epóxi como as conhecemos atualmente, o verdadeiro começo deu-se muito antes. Em 1909, o químico russo Prileschajew descobriu que olefinas reagem com ácido peroxibenzóico para formar epóxidos. Em 1934, Schlack ¹⁰, na Alemanha, encaminhou uma patente para a preparação de poliaminas de alto peso molecular através da reação de aminas com epóxidos contendo mais do que um grupamento epóxi. Entre os diversos materiais, estava um produto preparado a partir da epicloridrina e bisfenol-A. Foi descoberto que esta resina poderia ser endurecida com quantidades equivalentes de amina. No entanto, Schlack falhou em reconhecer a significância desta última parte da invenção.

A compreensão do verdadeiro valor destes produtos aconteceu alguns anos depois. Quase que simultaneamente e independentemente, dois cientistas, Pierre Castan na Suíça e Sylvan Greenlee nos Estados Unidos, reconheceram o valor das resinas epóxi como as utilizamos hoje. Castan estava trabalhando na pesquisa de materiais dentários e em 1938 patenteou um processo que descreve a preparação do diglicidil éter do bisfenol- A a partir da epicloridrina e do bisfenol-A. A descoberta de Castan revelou que a resina, quando curada com anidrido ftálico, apresenta excelentes propriedades de adesão a diversos substratos. O procedimento de Greenlee foi diferente. Sua primeira patente, obtida em 1943, descrevia uma resina muito similar , produzida pelo mesmo processo de Castan, porém, de maior peso molecular. O objetivo de Greenlee foi primeiramente a preparação de um poliol para esterificação com ácidos graxos insaturados, produzindo um material que seria usado no recobrimento de superfícies ¹⁰. A partir deste momento, Greenlee desenvolveu novos produtos,

somando cerca de quarenta patentes atribuídas à Devoe Raynolds, empresa na qual trabalhava ¹¹.

Em 1946, a *Ciba-Geigy* apresentou o primeiro adesivo às indústrias e amostras moldadas de resina epóxi foram oferecidas à indústria elétrica.

No final dos anos quarenta, duas companhias americanas, *Shell Chemical Co* e *Union Carbide Corp.*, iniciaram pesquisas nas resinas à base de bisfenol-A. Naquela época, a *Shell* era a única companhia fornecedora de epicloridrina e a *Union Carbide* liderava o fornecimento de resinas fenólicas e bisfenol-A. Após um acordo entre as empresas americanas *American Marietta*, *Dow*, *Shell*, *Union Carbide* e *Ciba*, iniciou-se a comercialização das resinas epóxi ¹².

Nos anos sessenta, a *Ciba* comercializou e manufaturou resinas do tipo *o-cresol novolac*, que foram lançadas como possuindo alta resistência ao calor. A *Dow* ofereceu ao mercado resinas do tipo fenol *novolac*. Os epóxi-acrilatos foram introduzidos pela *Shell* em 1965 e mais tarde pela *Dow*.

Em 1970, a *Apogee Chemicals* ofereceu versões metiladas da resina epóxi convencional sob acordo com a *Shell*, as quais possuem características de cura rápida. Neste mesmo ano, resinas epóxi baseadas na metil-epicloridrina foram introduzidas comercialmente pela *Danippon Ink and Chemical* do Japão. Ainda, pesquisadores do Laboratório de Pesquisa Naval dos Estados Unidos produziram resinas epóxi com alto teor de flúor, com propriedades similares ao poli-tetrafluoroetileno ¹¹.

Desde o início de sua comercialização, numerosas mudanças ocorreram tanto na composição quanto na aplicação das resinas epóxi. Talvez o interesse mais significativo esteja no uso destas resinas como matrizes para plásticos reforçados com fibras ou compósitos destinadas a aplicações estruturais e na utilização no recobrimento de superfícies. A indústria de adesivos também merece destaque na utilização das resinas epóxi ¹⁰.

As resinas epóxi são as mais amplamente usadas nas indústrias elétrica e eletrônica, principalmente no encapsulamento de componentes. Características

como ótima adesão e resistência à corrosão, boa estabilidade estrutural e baixa permeabilidade, tornam-as, ideais para este tipo de aplicação. Dentre todas as resinas, são as que apresentam a melhor combinação de propriedades físicas e elétricas.

2.1.2. DEFINIÇÃO

As resinas epóxi caracterizam-se por apresentarem um ou mais anéis contendo um átomo de oxigênio ligado a dois outros átomos já unidos entre si. Ao anel cujos átomos ligados ao oxigênio são carbono dá-se o nome de anel epóxi ou oxirano (fig.1.1) ¹¹.

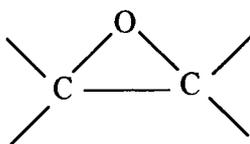


Figura 1.1. Anel epóxi ou oxirano.

As resinas epóxi comerciais apresentam estruturas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. O que imprime versatilidade à resina é a capacidade do anel epóxi reagir com uma variedade de substratos. Estes grupos epóxi podem apresentar-se internamente, terminalmente ou através de estruturas cíclicas (fig.1.2) :

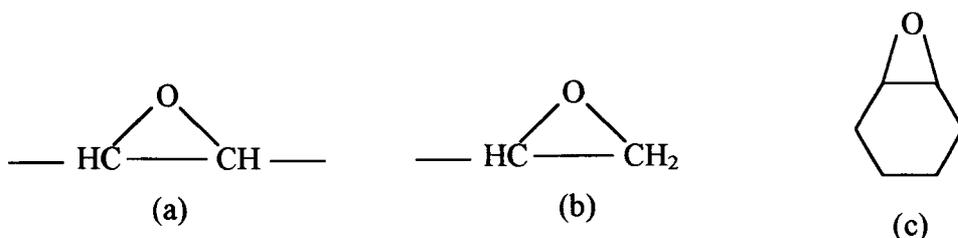


Figura 1.2. Apresentação dos grupos epóxi: epóxi interno(a), epóxi terminal(b) e epóxi cicloalifático (c).

Um grupamento epóxi terminal particularmente conhecido é o glicidil apresentando um grupo - CH₂ - ligado ao oxirano (fig.1.3).

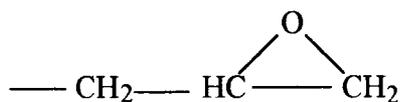


Figura 1.3. Grupo glicidil.

As resinas epóxi sofrem reações através da abertura do anel pela ação de uma variedade de reagentes e, normalmente, contêm mais de um sítio reacional por molécula.

As propriedades finais são obtidas através da cura da resina, que consiste na formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível, através do uso de agentes de cura. De forma a facilitar o processamento e também modificar as propriedades da resina curada, outros materiais podem ser incluídos nas composições, tais como: cargas, solventes, diluentes, plastificantes e aceleradores.

Há três grandes grupos de resinas epóxi ¹³:

- resinas epóxi cicloalifáticas, onde os grupos ligados ao anel epóxi fazem parte de um anel de seis membros;
- óleos epoxidados, onde os grupos ligados ao anel epóxi são fragmentos de ácidos graxos insaturados, como por exemplo ácido oléico;
- resinas glicidil onde um grupo ligado ao anel epóxi é um hidrogênio e o outro pode ser um polihidroxifenol ou ácido polibásico.

Seguramente, as resinas de maior valor comercial são as produzidas através da reação do bisfenol-A com epícloridrina (fig.1.4) :

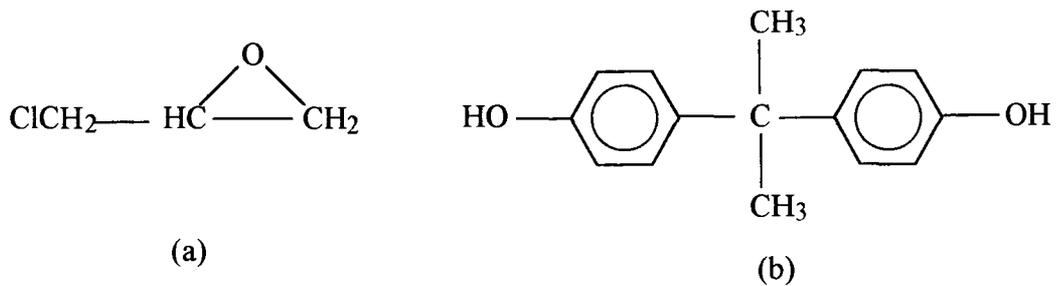


Figura 1.4. Epicloridrina (a) e bisfenol-A (b).

Esta reação gera resinas com a seguinte estrutura:

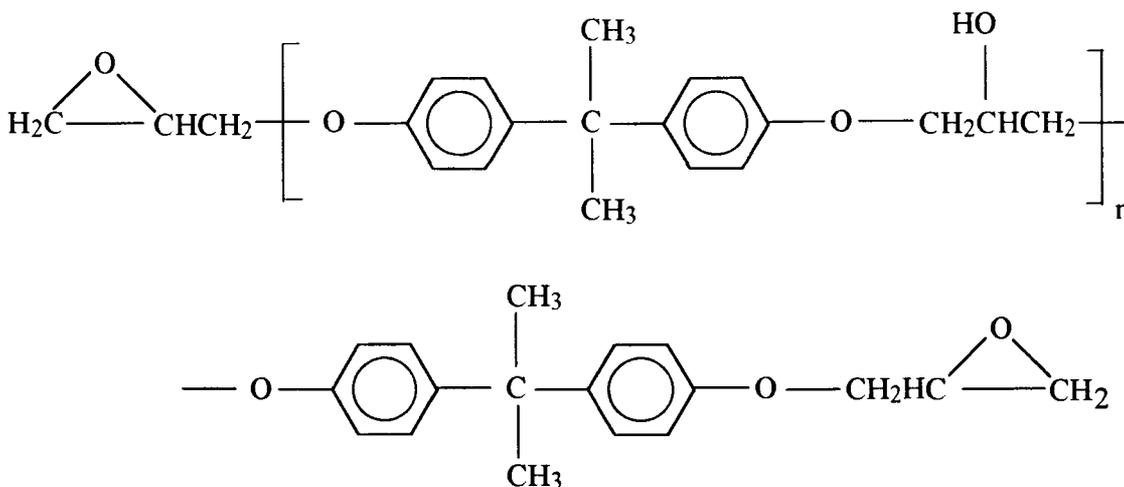


Figura 1.5. Estrutura do diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA).

Um imenso espectro de resinas comerciais estão disponíveis no mercado onde n varia de essencialmente 0 (fluídos) até cerca de 25 (sólidos com alta dureza).

Apesar da estrutura acima sugerir que a resina contém dois grupamentos epóxi, as resinas comerciais normalmente não são 100% diepoxidadas. Outros grupos finais podem resultar dos processos de manufatura, tais como grupos

glicol resultantes do anel epóxi, grupos cloridrina não convertidos e grupos fenólicos provenientes do bisfenol-A.

As resinas epóxi de massa molecular mais alta são produzidas através de ajustes da razão bisfenol-A/epicloridrina ou pela reação do DGEBA com o bisfenol-A

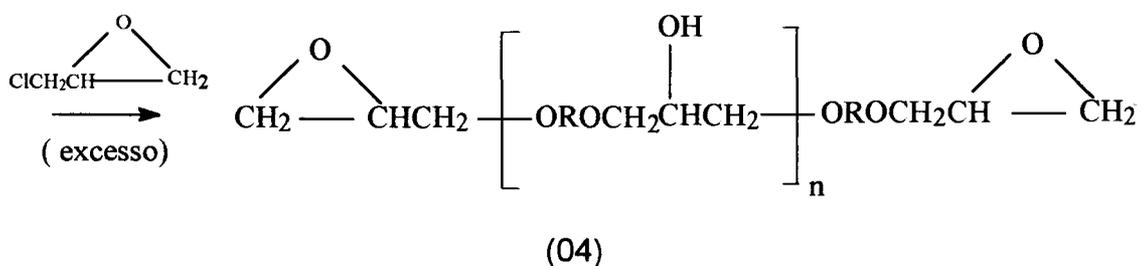
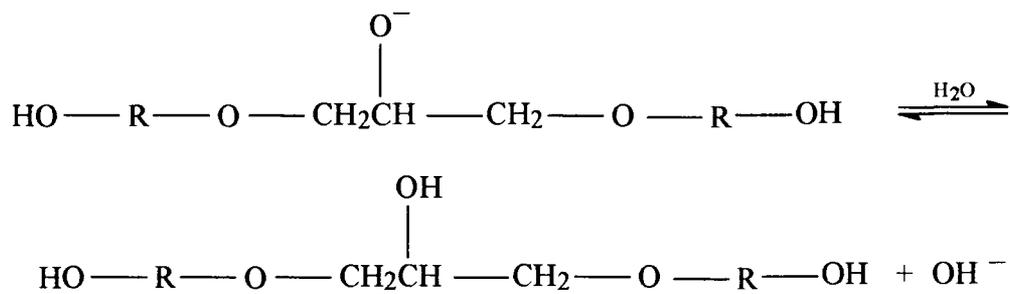
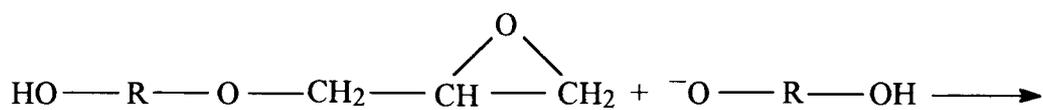
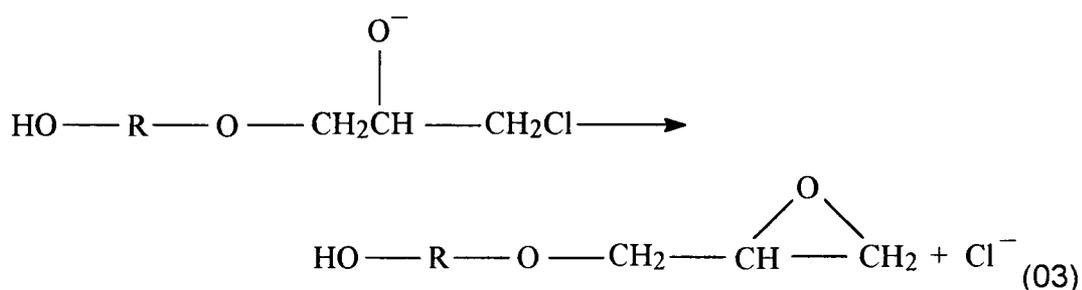
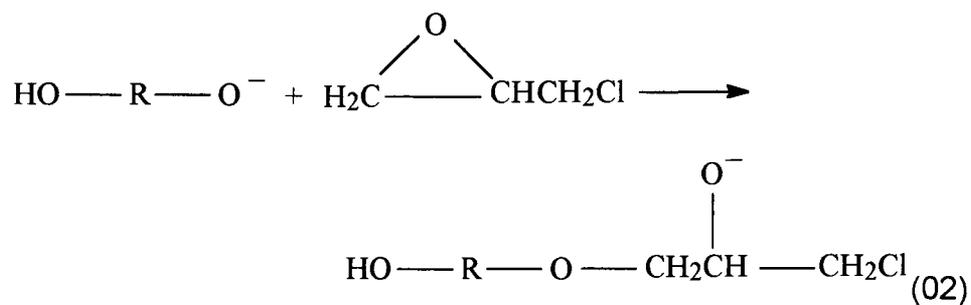
2.1.3 SÍNTESE

As resinas epóxi constituem um tipo especial de poliéteres preparados a partir de uma polimerização em etapas, a qual se dá entre um epóxido e um composto contendo dois grupos hidróxi, normalmente um bisfenol, na presença de uma base ¹⁴. No caso da reação se dar com o bisfenol, usa-se hidróxido de sódio como base. A polimerização é levada a temperaturas que variam entre 50 e 95 °C ⁹.

À primeira vista, poderia se pensar que seria necessário um diepóxido para formar um polímero; na prática, porém, a epicloridrina (fig.4a) é a mais comumente usada pois reage de forma semelhante a um diepóxido.

A seqüência de polimerização envolve a formação de um íon alcóxi (01), e a subsequente adição do alcóxi ao carbono menos impedido estericamente do anel epóxi (02). Após, o anel fecha-se por deslocamento interno do íon cloreto (03) . Isto regenera o anel, permitindo outras reações com o composto hidróxi para eventualmente resultar num produto contendo grupos hidróxi pendentes. Usando-se excesso de epicloridrina será formado um poliéter que contenha grupos finais diglicidil éter (04) ¹⁴.





Inicialmente o produto formado será um polímero de baixo peso molecular, chamado pré-polímero. Este é capaz de sofrer futuras polimerizações através do grupamento epóxi terminal ou através do grupo hidroxil pendente.

O peso molecular do pré-polímero pode ser controlado pelo ajuste adequado do excesso de epiclorigidrina.

2.1.4. MECANISMOS DE CURA

2.1.4.1. ASPECTOS GERAIS

Como dito anteriormente, resinas epóxi são definidas como qualquer composto contendo um ou mais grupos epóxi, capazes de serem convertidos a um composto termorrígido, ou seja, a uma estrutura formada por uma rede tridimensional.

O termo cura é usado para descrever o processo através do qual um ou mais tipos de reagentes, por exemplo, um epóxi e um agente de cura, são transformados de um material de baixo peso molecular a uma rede tridimensional altamente reticulada. Esta rede é composta de segmentos envolvendo apenas o epóxi ou o epóxi e o agente de cura¹⁰.

O comportamento reológico de um sistema reacional é governado principalmente por dois efeitos. Um está relacionado com as mudanças estruturais decorrentes das reações de cura (aspecto químico) e o outro refere-se à variação na mobilidade molecular induzida pelas variações na temperatura (aspecto físico)¹⁶.

Uma característica ímpar da química de cura das resinas epóxi é que a reação envolve a abertura do anel e a adição de outras moléculas e reagentes, simbolizados como abaixo:



onde **X**: e **Y** são as espécies eletrodoadora e eletroreceptora, respectivamente. Sob condições básicas ou neutras, todas as reações de abertura do anel são essencialmente similares e envolve o ataque de um nucleófilo a um dos átomos de carbono que constitui o anel epóxi, como é o caso das aminas como agente de cura ¹⁰.

Os processos de cura das resinas epóxi podem ser divididos em dois grupos ¹¹:

- cura por agentes catalíticos: são processos onde a cura se dá por agentes que atuam como iniciadores de uma homopolimerização, normalmente ácidos ou base de Lewis;
- cura por agentes co-reativos: processos em que a cura ocorre pela ação de substâncias que atuam como comonômeros de uma polimerização.

Relativamente à cura por agentes catalíticos, as reações de poliadição são as mais usadas. Os agentes de cura amplamente utilizados possuem átomos de hidrogênio ativo e a adição se dá entre este hidrogênio ativo e o carbono terminal do grupamento epóxi, com a subsequente conversão do grupo epóxi em um grupo hidroxil. São exemplos deste tipo de agente de cura as poliamidas, poliácidos, polimercaptanas, poliamidas e polifenóis.

O processo físico da cura de um polímero termorrígido normalmente envolve uma complexa série de mudanças químicas e reológicas. Basicamente, estas mudanças se dão em dois estágios divididos pelo ponto gel. O crescimento e a ramificação das cadeias poliméricas ocorrem no estado líquido onde o sistema é solúvel e fusível (geleificação) ^{10,16}. A geleificação está associada a um aumento dramático da viscosidade do sistema e ocorre a uma fração de conversão, calculável para cada sistema, segundo a teoria inicialmente proposta por Flory ¹⁷. Neste gel elástico, existem moléculas livres do mesmo tipo das que formarão a rede tridimensional. Após atingir-se o ponto gel, ocorre o aparecimento e o desenvolvimento de uma rede reticulada infinita. Esta etapa consiste na conversão do estado de gel a um estado vítreo inelástico e rígido, onde quase todas as moléculas livres se combinaram para formar uma

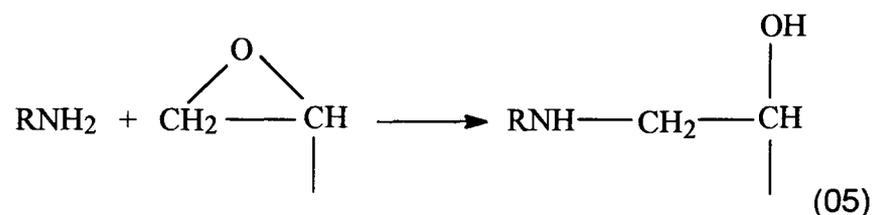
rede densa com as distâncias de reticulação bastante reduzidas. A cadeia polimérica, então, perde sua solubilidade e fusibilidade e as reações finais ocorrem no estado sólido. A geleificação e a vitrificação, dois fenômenos macroscópicos que ocorrem durante este processo, afetam de maneira importante o comportamento viscoelástico do material ¹⁶ (seção 2.3).

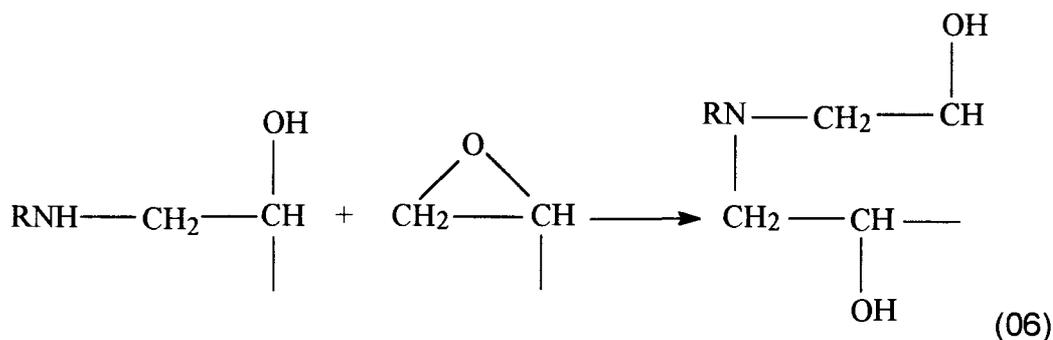
Estas transformações irreversíveis do estado líquido para o estado gel e então para o estado vítreo ocorrem a diferentes taxas e cada etapa pode ser acompanhada por uma variedade de técnicas. Técnicas para se monitorar os processos de cura incluem: (a) aquelas primeiramente sensíveis às reações químicas que estão ocorrendo, (b) aquelas envolvendo a análise do grau de conversão dos grupos reativos e (c) aquelas relacionadas diretamente com as mudanças reológicas que estão ocorrendo ¹⁰.

2.1.4.2. CURA DO SISTEMA DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL-A E 4,4'-DIAMINODIFENILMETANO

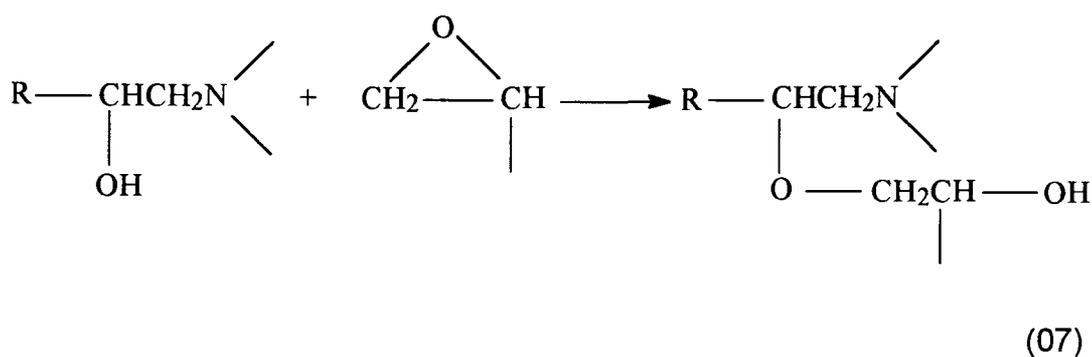
As aminas classificam-se como agentes de cura co-reativos, pois atuam como comonômeros na polimerização.

As poliaminas são os agentes de cura mais usados e envolvem a abertura do anel e a subsequente adição da amina. Shechter et al. sugeriram a seguinte sequência de cura ^{11,13,18}:





A reação de uma amina primária com um grupo epóxi produz um álcool secundário e uma amina secundária (05). A amina secundária, por sua vez, reage com um novo grupamento epóxi para resultar numa amina terciária com duas hidroxilas secundárias (06). Nenhuma reação competitiva é detectável entre uma hidroxila secundária terminal e um grupo epóxi para gerar um éter, desde que se mantenha uma relação estequiométrica amina/epóxido ou um excesso de amina. No entanto, com excesso de epóxido as hidroxilas secundárias geradas, gradualmente se adicionam aos grupos epóxi (07). Aminas primárias reagem duas vezes mais rápido que as aminas secundárias.



Smith e Mika e Tanaka ¹³ sugerem que a presença de compostos contendo grupos hidroxil aceleram a reação de adição da amina, formando um intermediário ternário (fig.1.6) ¹¹.

Aminas aromáticas são menos básicas que as aminas alifáticas. Estas últimas curam as resinas epóxi a temperatura ambiente sem a presença de

catalizador enquanto que as aminas aromáticas requerem elevadas temperaturas.

A velocidade da reação de uma amina com um epóxido é influenciada por fatores estéricos e por grupos eletrodadores ou eletroreceptores que circundam a amina. Quanto maior forem os grupos que circundam a amina, menor será a velocidade da reação. Grupos eletroreceptores diminuem o caráter nucleofílico da amina e conseqüentemente reduzem a velocidade da reação.

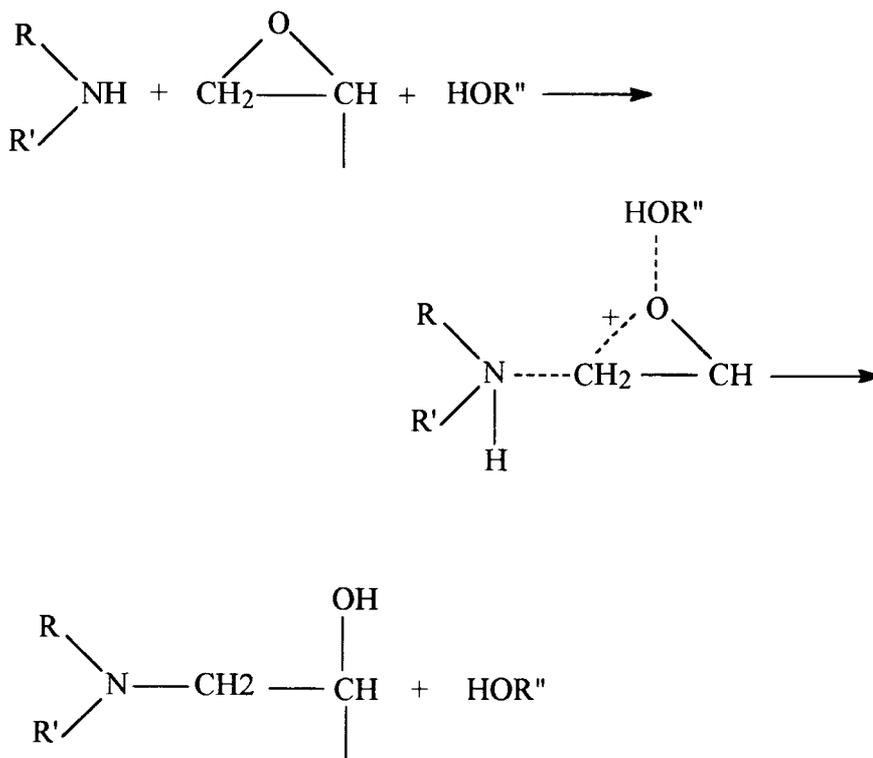


Figura 1.6. Ação de compostos que contêm grupo hidroxil na reação de adição da amina.

A reação da cura do diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) com 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM), cujas estruturas estão representadas nas Figuras 1.5 e 1.7, respectivamente, constitui a reação de um composto epóxi

bifuncional, ou seja, dois grupos epóxi reativos por molécula, com uma diamina aromática tetrafuncional.

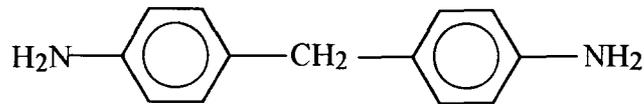


Figura 1.7. Estrutura do 4,4'-diaminodifenilmetano.

Devido à relação entre a funcionalidade da resina e do agente de cura ser 1/2, espera-se que a maior eficiência de reticulação seja obtida com a reação de dois mols de resina e um mol do agente de cura.

A importância da estequiometria para a formação da rede reticulada foi muito bem representada por Bauer ¹³ utilizando justamente o caso de um epóxido difuncional e um agente de cura tetrafuncional (fig.1.8):

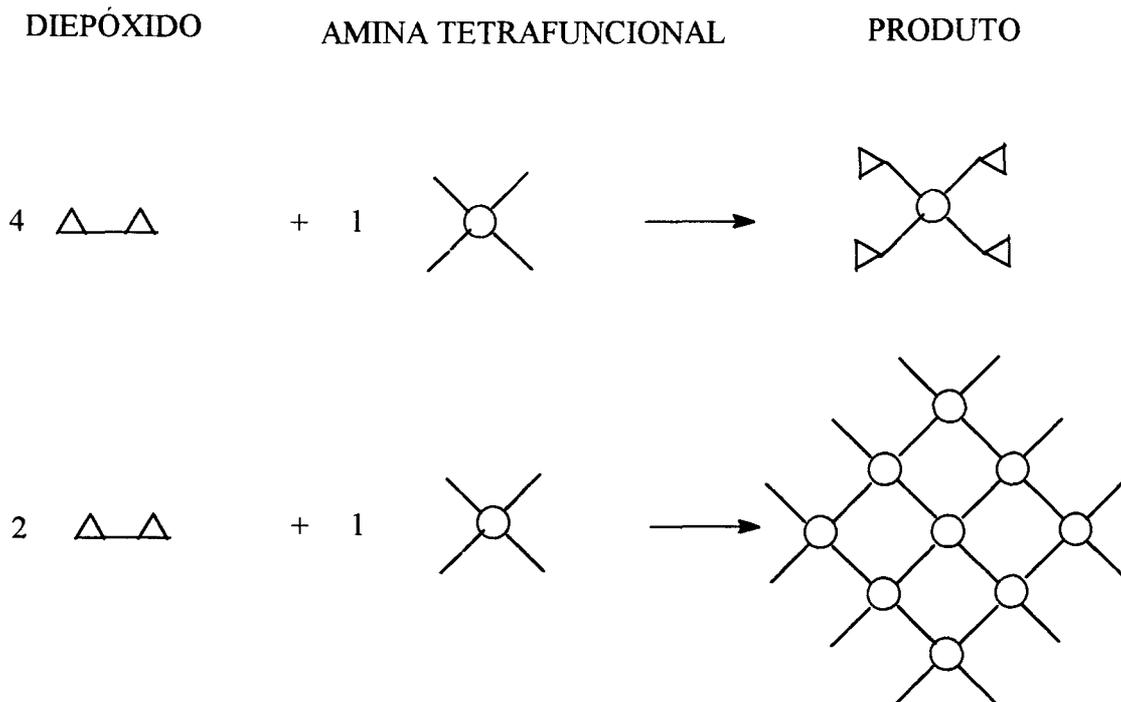


Figura 1.8. Representação da formação da rede reticulada.

Para o caso específico do sistema DGEBA/DDM, o sistema reticulado e totalmente reagido está apresentado na Figura 1.9.

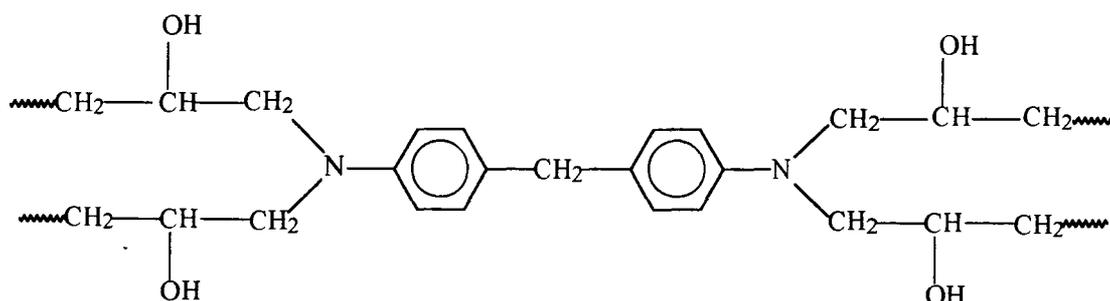


Figura 1.9. Sistema DGEBA/DDM reticulado

2.2. A TRANSIÇÃO VÍTREA

2.2.1. O ESTADO AMORFO

Genericamente, os polímeros apresentam duas morfologias: amorfa e cristalina ¹⁴. A primeira caracteriza-se pelo estado físico onde há quase que uma completa falta de ordem entre as moléculas, ou seja, não existe uma organização tridimensional entre as moléculas ou entre as subunidades de moléculas. Esta falta de ordem estende-se por distâncias grandes comparadas às dimensões atômicas. Portanto, diz-se que os polímeros amorfos não apresentam ordem de longo alcance ^{14,19}. Os polímeros cristalinos são aqueles cujas moléculas estão orientadas, ou alinhadas, de forma análoga à estrutura assumida por cristais de materiais sólidos não poliméricos. Devido ao fato dos materiais poliméricos nunca alcançarem 100% de cristalinidade, é mais conveniente caracterizá-los como amorfos e semicristalinos.

O estado amorfo é característico daqueles polímeros que, no estado sólido, por razões estruturais, não apresentam tendência a cristalizar. O processo pelo qual um polímero no estado fundido mantém sua natureza amorfa no estado sólido, sob efeito de refrigeração, chama-se vitrificação. Quando um líquido é resfriado, continuamente, a velocidade de difusão diminui enquanto que a viscosidade aumenta. Estes processos refletem-se na mobilidade molecular²⁰. Um material amorfo vítreo pode ser considerado como um líquido super-resfriado cujo volume, entalpia e entropia são maiores do que os valores correspondentes ao estado de equilíbrio do material. No estado amorfo vítreo, o polímero apresenta características semelhantes ao vidro.

Para se descrever completamente o estado vítreo, levando em consideração distâncias e ângulos das ligações e conformações e entrelaçamentos da cadeia, necessita-se de um tratamento estatístico, o qual vai além dos objetivos deste trabalho.

Uma das características mais importantes do estado amorfo é o comportamento do material durante a transição do estado sólido para o estado líquido.

2.2.2. O FENÔMENO DA TRANSIÇÃO VÍTREA

O fenômeno da transição vítrea manifesta-se não apenas em polímeros mas, também, numa variedade de outros materiais. O estudo deste fenômeno é relativamente novo. O fenômeno que acompanha a vitrificação não tinha sido realmente estudado até 1920 e ainda não se dispõe de uma compreensão teórica completa relativo à temperatura de transição vítrea. Esta área vem recebendo considerável atenção desde então, visto que dispõe-se atualmente de muitas publicações à respeito da transição vítrea especificamente e à respeito do fenômeno da transição vítrea em geral¹⁹.

Quando um material amorfo é aquecido, a energia cinética das moléculas aumenta. No entanto nos primeiros estágios, os movimentos ainda estão restritos a vibrações e rotações de curto alcance e o polímero ainda apresenta estrutura semelhante ao vidro. Com o subsequente aumento da temperatura, chega-se a um ponto onde uma importante mudança ocorre: o polímero perde suas propriedades vítreas e torna-se mais flexível. A esta temperatura dá-se o nome de temperatura de transição vítrea (T_g)¹⁴.

Em nível molecular, a transição é acompanhada por movimentos moleculares de mais longo alcance, isto é, ocorre uma maior liberdade rotacional e conseqüentemente mais movimentos segmentais da cadeia são permitidos.

A temperatura de transição vítrea é uma das características fundamentais de um material, visto que se relaciona diretamente com suas propriedades e possibilidades de processamento.

Independentemente de como a transição vítrea é descrita, sabe-se que, nesta transição, ocorre uma mudança no valor da capacidade calorífica (C_p) do material, sendo que nenhum calor está envolvido no processo. Este fenômeno é semelhante a uma transição termodinâmica de segunda ordem, porém, não é uma transição de segunda ordem verdadeira, visto que é dependente do tempo. Por exemplo, quanto mais lentamente uma espécie for resfriada a partir do estado líquido, menor será o valor da temperatura onde ocorre a transição. Obviamente, haverá um valor limite para T_g no qual o excesso de entropia do material é zero e esta temperatura é referida como T_2 . Apesar de na prática não ser possível esperar-se tanto tempo para medir-se T_2 diretamente, esta temperatura poderá ser estimada²¹. Portanto, a obtenção de um certo valor de T_g corresponde, unicamente, a determinado material que foi submetido a uma história térmica específica. Além disso, a T_g não é influenciada apenas pela velocidade de resfriamento a que o material foi submetido mas, também, caso tenha sido determinada por experimentos dinâmicos que exijam aquecimento, será influenciada pela velocidade de aquecimento usada na medida²².

Outras mudanças de natureza macroscópica ocorrem na transição vítrea. Há um aumento no volume específico (tornando possível os movimentos moleculares mais amplos) que pode ser observado via experimentos de dilatométrica. A rigidez decresce apreciavelmente, a qual pode ser facilmente detectada por medidas mecânicas. O índice de refração e a condutividade térmica também mudam.

2.2.3. MUDANÇAS DE VOLUME E ENTALPIA

A relação entre volume e temperatura para um polímero típico está apresentado na Figura 2.1. Quando o polímero é capaz de cristalizar, o valor do volume específico abaixo da temperatura de fusão (T_m) é significativamente menor do que o valor apresentado pelos polímeros amorfos. O valor do volume específico dos materiais amorfos não se altera descontinuamente na transição vítrea, ao invés, a curva volume-temperatura apresenta uma mudança de inclinação. A temperatura de transição vítrea é definida pela descontinuidade na taxa de mudança do valor do volume em função da temperatura, ou seja, pela mudança no coeficiente de expansão térmica. Portanto, $(\partial V/\partial T)_P$ e $(\partial V/\partial P)_T$ possuem valores diferentes em cada lado da transição.

Experimentalmente, a T_g não se apresenta como um ponto exatamente determinado, mas está compreendida em um intervalo de temperatura. Um comportamento muito similar pode ser observado para a entalpia.

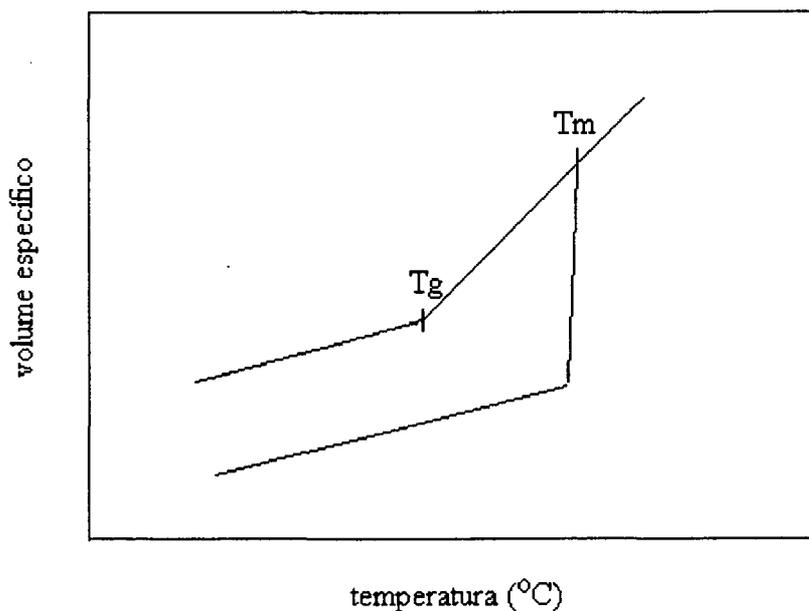


Figura 2.1. Ilustração esquemática da relação volume-temperatura para dois polímeros típicos ²³.

A cinética do processo de vitrificação pode ser analisada acompanhando-se o fenômeno nas vizinhanças da T_g quando se resfria o polímero aplicando-se diferentes taxas de resfriamento. Acima da T_g o volume do material assume seu valor de equilíbrio; o material, então é resfriando rapidamente até que observa-se uma mudança na inclinação da curva volume em função da temperatura (fig.2.2). O ponto de inflexão, ou a T_g , é observado a um valor relativamente alto de temperatura (ponto A). Taxas de resfriamento intermediárias conduzem a pontos de inflexão a temperaturas intermediárias (ponto B) e, quando o resfriamento é realizado a velocidades muito baixas, a T_g é observada a temperaturas consideravelmente baixas (ponto C).

Este tipo de experimento mostra claramente que a temperatura de transição vítrea é função da velocidade de resfriamento imposta ao material. Portanto, a definição de uma transição termodinâmica de segunda ordem não pode ser aplicada rigorosamente à transição vítrea.

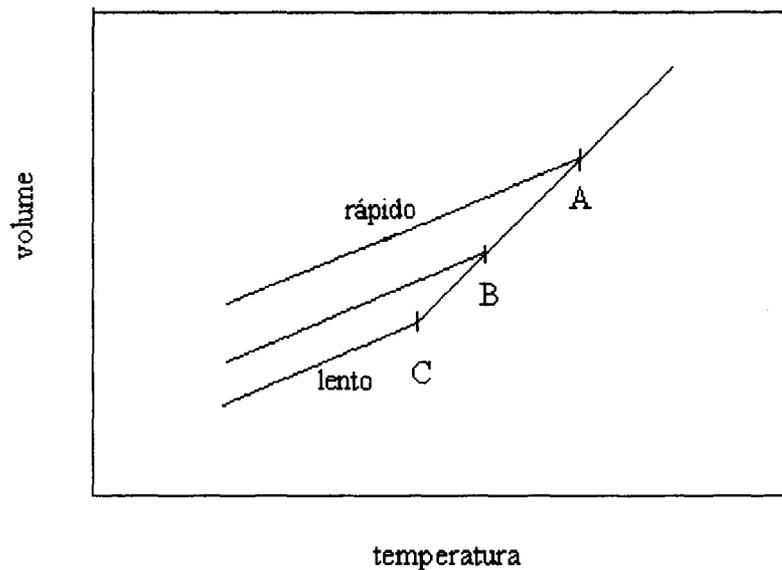


Figura 2.2. Comportamento do volume em função da temperatura para diferentes velocidades de resfriamento ¹⁹.

Outro aspecto interessante da transição vítrea pode ser visto quando um material, o qual é resfriado muito rapidamente a uma temperatura próxima do ponto A, na Figura 2.2, é mantido a temperatura constante e seu volume monitorado em função do tempo. O comportamento observado será do tipo mostrado na Figura 2.3. Nesta figura, estão relacionados o volume do material em um tempo t [$V(t)$] e o volume do material após um longo tempo, dito volume de equilíbrio [$V(\infty)$]. A diferença destes dois valores é plotado em função do logaritmo do tempo. Dependendo da temperatura à qual o material foi resfriado, serão obtidas várias curvas. Na Figura 2.3, assume-se como T_g o valor obtido sob resfriamento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Observa-se que, quando mais distante da T_g estiver a temperatura na qual a amostra é mantida, mais lento será a contração de volume. Este comportamento é de grande interesse quando deseja-se que o polímero mantenha sua integridade estrutural e estabilidade dimensional por um longo período de tempo.

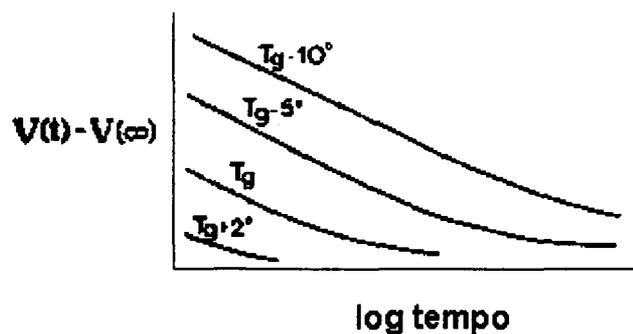


Figura 2.3. Contração de volume isotérmica próximo à T_g ¹⁹.

Devido ao fato da entalpia responder às mudanças de temperatura da mesma forma que o volume, não é surpreendente que também ocorra uma relaxação da entalpia frente às mudanças de volume, devido ao armazenamento do material amorfo, nas vizinhanças da T_g ²⁴.

2.2.4. MUDANÇA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS NA TRANSIÇÃO VÍTREA

- MÓDULO E FATOR DE AMORTECIMENTO MECÂNICO

O módulo indica a rigidez do material e o fator de amortecimento mecânico (ou fator de perda ou tangente de perda) dá a medida da energia que é dissipada como calor durante uma deformação ou transição ²⁵.

Para os materiais viscoelásticos, as propriedades mecânicas não são função apenas da temperatura mas, também, do tempo. Portanto, deve-se fixar uma escala de tempo para o experimento. Se o experimento for dinâmico, o tempo será expresso através da frequência.

Um exemplo típico do comportamento dinâmico-mecânico de um polímero amorfo na região onde ocorre a transição vítrea, está apresentado na Figura 2.4.

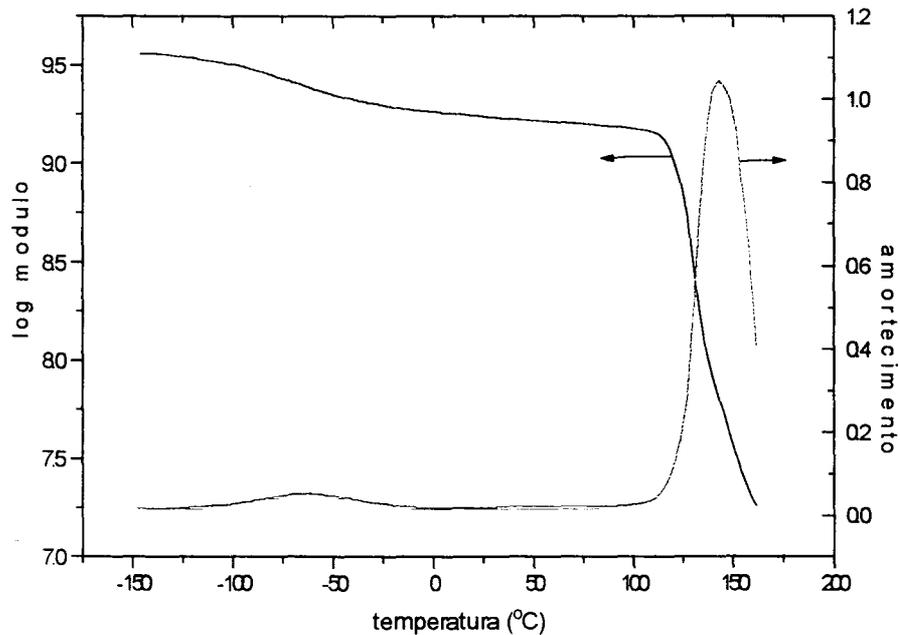


Figura 2.4. Comportamento dinâmico-mecânico de um polímero amorfo: módulo de relaxação e fator de amortecimento.

Sob aquecimento, na região da transição vítrea, o módulo de relaxação decresce muitas ordens de magnitude. Aproximadamente no ponto médio desta queda, o do fator de amortecimento mecânico atinge seu valor máximo

Na região da transição vítrea, para um vasto espectro de materiais, o módulo tem um valor na ordem de 10^9 N/m²; no entanto, se o material possui forças intermoleculares muito fortes (por exemplo, forças eletrostáticas devido a grupos iônicos), o módulo assumirá valores muito maiores ¹⁹.

2.2.5 TEORIAS DA TRANSIÇÃO VÍTREA

Ainda não se dispõe de um entendimento teórico completo relativo ao fenômeno da transição vítrea. São três as abordagens oferecidas: uma envolvendo o conceitos de volume livre, outra considerando teorias

termodinâmicas e outra utilizando teorias cinéticas. Recentemente, tratamentos que utilizam mecânica estatística vêm recebendo considerável importância.

2.2.5.1. TEORIA DO VOLUME LIVRE ²⁶

Genericamente, pode-se considerar como volume livre o volume não ocupado existente entre os segmentos das cadeias poliméricas. Estes vazios surgem como consequência da ineficiência de empacotamento das cadeias, que geram arranjos desordenados, típicos dos materiais amorfos.

Há duas maneiras de o volume ocupado por uma amostra influenciar a energia livre de Gibbs (G) ²⁷ do sistema. Uma delas envolve a distância média de separação entre as moléculas e, portanto, influenciam G através da energia das interações moleculares. O segundo efeito do volume em G provém da contribuição do volume livre através da entropia.

O volume ocupado [V(T)] por uma amostra é a soma do volume ocupado pelas moléculas [V_o(T)] e do volume livre [V_f(T)]. Ambos são função da temperatura:

$$V(T) = V_o(T) + V_f(T) \quad (2.1)$$

A variação do volume ocupado em função da temperatura origina-se nas mudanças da amplitude das vibrações moleculares com a variação da temperatura T, que afeta o volume excluído das moléculas. O volume livre também pode ser considerado como o espaço requerido pelas moléculas para os movimentos rotacionais e translacionais. Esses modos de movimento também aumentam com o aumento da temperatura. Diminuindo-se a temperatura, chega-se a um ponto no qual V_f decresce a um valor crítico abaixo do qual os movimentos rotacionais e translacionais estão praticamente congelados. Como dito anteriormente, na T_g há um decréscimo dramático do valor do módulo, o qual pode ser atribuído a um congelamento efetivo dos movimentos translacionais das segmentos da cadeia. Podemos, então,

identificar a T_g como a temperatura na qual V_f atinge este valor crítico. Para fins de simplificação, assume-se que, abaixo da T_g , o valor do V_f é constante mesmo com o subsequente decréscimo da temperatura. Esta suposição não impõe nenhuma restrição ao comportamento de V_o . Portanto:

1. Abaixo da T_g ;

$$V(T < T_g) = V_o(T=0) + V_f(T=0) + (dV_o/dT)_g T$$

2. Na T_g ;

$$V(T_g) = V_o(T=0) + V_f(T=0) + (dV_o/dT)_g T_g$$

3. Acima da T_g ;

$$V(T > T_g) = V(T_g) + [d(V_o+V_f)/dT]_l (T-T_g)$$

Os subscritos g e l indicam o estado vítreo e o estado líquido, respectivamente. Estas relações estão indicadas na Figura 2.5. A linha pontilhada indica a variação de V_o em função da temperatura, e a linha contínua o volume total. Em qualquer temperatura, a diferença entre as duas linhas fornece o volume livre. A Figura 2.5 mostra, através da área sombreada, como o valor do volume livre diminui com o decréscimo da temperatura.

Nas proximidades da T_g , o coeficiente de expansão dos estados líquido e vítreo são:

$$\alpha_l = 1/V_g [d(V_o+V_f)/dT]_l \quad \text{e} \quad \alpha_g = 1/V_g (dV_o/dT)$$

portanto, $\Delta\alpha$ é uma medida do aumento do V_f na T_g . O volume adicional acima da T_g também contribui para as mudanças no fator de compressibilidade $\Delta\beta$ e o surgimento de modos associados de armazenamento de energia contribuem para a variação na capacidade calorífica ΔC_p .

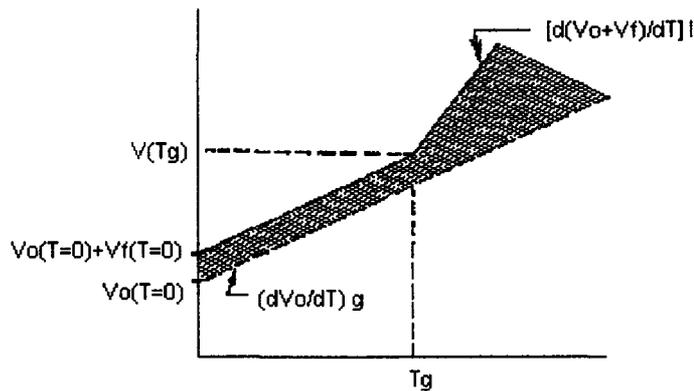


Figura 2.5. Representação geométrica da variação do volume total ($V(T)$) e do volume ocupado (V_o) em função da temperatura. A área sombreada indica o volume livre.

A seguinte expressão, conhecida como Equação de Doolittle, descreve a viscosidade de um composto de baixo peso molecular em termos do volume livre:

$$\eta = A \exp [B(V_o/V_f)] \quad (2.2)$$

onde η é a viscosidade e A e B são constantes empíricas.

Quando a molécula é grande comparada ao espaço vazio que dispõe para se mover, a viscosidade é alta, quando a molécula é pequena comparada a este mesmo volume, a viscosidade é baixa. Esta é a significância física da equação de Doolittle, embora sua origem seja empírica. A equação (2.2) fornece a base teórica para a chamada equação Williams-Landel-Ferry, usualmente conhecida como equação WLF.

Logaritmando a equação (2.2) tem-se:

$$\ln \eta = \ln A + B V_o/V_f \quad (2.3)$$

Se definirmos f como a fração de volume livre, V_f/V , então a equação (2.3) pode ser escrita:

$$\ln \eta = \ln A + B / f \quad (2.4)$$

Se a fração de volume livre na transição vítrea for f_g e se aumentar acima da T_g segundo o coeficiente de expansão α_f , então, a fração de volume livre a qualquer temperatura acima da T_g será:

$$f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.5) na (2.4), a razão entre as viscosidades, (a_T), que é a viscosidade a temperatura T , η_T , dividido pela, a viscosidade na T_g , η_{T_g} resulta na equação (2.6):

$$\ln (\eta_T / \eta_{T_g}) = \ln a_T = B (1/f_T - 1/f_g) \quad (2.6)$$

Após substituir-se a equação (2.5) na (2.6) e dando o tratamento adequado, chega-se a equação (2.7b):

$$\ln a_T = B \{ 1 / [f_g + \alpha_f (T - T_g)] - 1/f_g \}$$

$$\ln a_T = B / f_g \{ [f_g - f_g - \alpha_f (T - T_g)] / f_g + \alpha_f (T - T_g) \}$$

$$\ln a_T = B / f_g [(T - T_g) / [(f_g / \alpha_f) + (T - T_g)] \quad (2.7 a)$$

$$\log a_T = [- B / 2,3 f_g (T - T_g) / [(f_g / \alpha_f) + (T - T_g)] \quad (2.7b)$$

A constante B tem valor próximo à unidade. A equação (2.7b) é muito similar à equação proposta por Williams-Landel-Ferry (equação 4.2.3). O fluxo

de uma solução em um tubo capilar é regido pela equação de Poiseuille que estabelece que o tempo requerido para um volume constante de líquido mover-se no capilar é proporcional a η/ρ . Portanto, a viscosidade, η , é proporcional a ρt , e o tempo para dois líquidos escoarem, no mesmo capilar, são comparados através da fórmula:

$$\eta_1/\eta_2 = \rho_1 t_1/\rho_2 t_2 \quad (2.8)$$

Esta equação também pode ser usada para descrever o fluxo de um único líquido a duas temperaturas diferentes como expresso pela equação (2.7a). Combinando-se, então, a equação (2.7a) e a (2.8) chega-se a:

$$\ln [t(T>T_g) / t(T_g)] = -B/ f_g (T-T_g) / [(f_g/\alpha_r) + (T-T_g)] - \ln [\rho(T>T_g) / \rho(T_g)] \quad (2.9)$$

que é aproximadamente igual a,

$$\ln [t(T>T_g) / t(T_g)] = -B/ f_g (T-T_g) / [(f_g/\alpha_r) + (T-T_g)] \quad (2.10)$$

visto que a variação de ρ com a temperatura é muito menor que a variação de η . Para fins de simplificação, adota-se o subscrito g para o tempo e temperatura na transição vítrea e nenhum subscrito para temperaturas maiores que T_g . Então:

$$\ln t - \ln t_g = [-c_1' (T-T_g)] / [c_2 + (T-T_g)] \quad (2.11)$$

À respeito da equação (2.11) pode-se dizer:

- o lado esquerdo relaciona-se com o tempo requerido para ocorrer um deslocamento específico na T_g e em uma distância $T-T_g$ acima da T_g ;
- o lado direito expressa esta diferença como uma função da distância de T em relação à T_g ;

- visto que $T > T_g$, o sinal negativo assegura que $\ln t_g > \ln t$, ou seja, o processo leva mais tempo na T_g ;
- na medida que $T \rightarrow T_g$, a diferença entre os dois tempos diminui, caindo a zero quando $T = T_g$.

Convém que se façam algumas observações adicionais à respeito da equação de Doolittle:

1. apesar de descrever muito bem a variação de viscosidade em uma faixa ampla de temperatura, ela tende a falhar em temperaturas baixas, justamente onde necessita-se aplicá-la para materiais poliméricos;
2. embora seja fácil discutir-se sobre volume livre, é necessário que se proponha um valor numérico para este parâmetro para que se possa testar a validade destes conceitos.

Nesta seção, considerou-se que, na T_g , o volume livre assume um valor mínimo crítico. Este conceito é útil para se entender o efeito da estrutura polimérica na T_g . Pode-se fazer algumas generalizações relacionando-se V_f e T_g :

- quanto menor a atração intermolecular, o volume livre tende a ser maior e, portanto, uma quantidade relativamente grande de energia estará envolvida para o resfriamento, antes que o volume livre colapse, desta forma, a T_g tende a ser menor;
- quanto mais eficiente o alinhamento entre as moléculas, menor será V_f e maior será T_g ;
- uma quantidade extra de volume livre está associado aos segmentos finais das cadeias, portanto, com o decréscimo do peso molecular, V_f aumenta e a T_g diminui;
- a presença de moléculas de baixo peso molecular entre as cadeias poliméricas causa o efeito de afastá-las e, conseqüentemente, aumentam o V_f diminuindo a T_g ; este efeito pode ampliar significativamente o espectro de utilização do material, como é o caso do uso de plastificantes.

2.2.5.2. TEORIA TERMODINÂMICA

A termodinâmica clássica quando aplicada ao estudo da transição vítrea a considera como sendo uma transição de fase em equilíbrio. A aplicabilidade desta idéia à T_g gera controvérsias. Sabe-se que tempo não é uma variável termodinâmica clássica, no entanto, já foi discutido em itens anteriores que a determinação do valor da T_g depende da história térmica do material, ou seja, é função das velocidades de resfriamento e/ou aquecimento impostas à amostra.

Em se tratando de transições em equilíbrio, Ehrenfest definiu como sendo uma transição de primeira ordem aquela que apresenta descontinuidade na primeira derivada parcial da energia livre de Gibbs ²⁸ (G):

$$dG = V dP - S dT \quad (2.12)$$

onde V e S são o volume e a entropia da fase, respectivamente. T é expresso em kelvins. Este noção é facilmente generalizada para transições de maior ordem. Uma transição de segunda ordem é descrita como aquela que apresenta descontinuidade na segunda derivada parcial da energia livre de Gibbs.

Visto que G é uma variável termodinâmica de estado e forma diferenciais exatas, a equação (2.12) pode ser interpretada da forma:

$$S = - \left[(\partial G) / (\partial T) \right]_P \quad (2.13) \quad \text{e} \quad V = \left[(\partial G) / (\partial P) \right]_T \quad (2.14)$$

Para melhor compreender porque a transição vítrea é considerada de segunda ordem, convém lembrar a definição de algumas propriedades físicas da matéria:

1. Coeficiente de expansão térmica volumétrica:

$$\alpha = 1/V (\partial V/\partial T)_P \quad (2.15)$$

2. Coeficiente de compressibilidade isotérmica:

$$\beta = - 1/V (\partial V/\partial P)_T \quad (2.16)$$

Aplicando a equação (2.14) às equações (2.15) e (2.16) obtém-se:

$$\alpha = 1/V \{ \partial/\partial T [(\partial G/\partial P)_P] \} \quad (2.17)$$

$$\beta = - 1/V (\partial^2 G/\partial P^2)_T \quad (2.18)$$

Já foi visto na Figura 2.1 que o volume sofre uma mudança de inclinação na T_g e não uma descontinuidade. Já α e β , que podem ser escritos como segundas derivadas de G , sofrem uma descontinuidade na transição vítrea, portanto, esta é dita de segunda ordem (fig. 2.6).

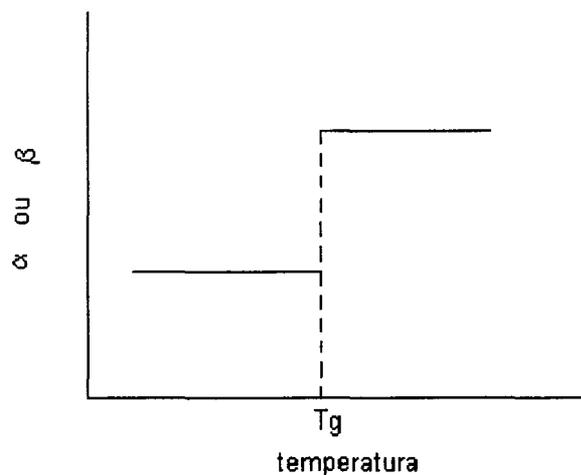


Figura 2.6. Comportamento das variáveis termodinâmicas na T_g para uma transição de segunda ordem.

Um exemplo mais sofisticado da teoria termodinâmica aplicada à transição vítrea é o tratamento dado por Gibbs e DiMarzio ²¹, em 1958, que discute a entropia configuracional do sistema em função da temperatura. Neste trabalho, as propriedades termodinâmicas dos sólidos amorfos são obtidas por mecânica estatística. A teoria sugere que se a entropia configuracional aproxima-se de zero a uma temperatura acima de 0 K, então, deve existir uma transição vítrea termodinâmica, cuja temperatura é chamada T_2 . A T_2 de Gibbs e DiMarzio é uma transição de segunda ordem verdadeira. Esta teoria também sugere que o comportamento da T_g , observada em experimentos cinéticos normais, é muito similar ao apresentado por T_2 . Segundo este ponto de vista, a T_g observada é consequência do processo cinético no fenômeno termodinâmico que acompanha T_2 . Portanto, apesar de experimentalmente ser impossível de se atingir T_2 , algumas conclusões sobre a transição vítrea podem ser derivadas a partir dela ¹⁹.

2.2.5.3. TEORIA CINÉTICA ¹⁹

Muitas teorias cinéticas da transição vítrea têm sido propostas. Como exemplo, usar-se-á um modelo conceitual baseado na velocidade de contração de volume do tipo apresentado na Figura 2.3. Uma suposição muito simples, baseada na velocidade de contração, é que trata-se de um processo de primeira ordem. Como expresso na equação (2.19), a velocidade de contração de volume é proporcional ao volume num tempo t (V_t) menos o volume em tempo infinito (V_∞):

$$dV/dt = - (1/\tau_V) (V_t - V_\infty) \quad (2.19)$$

Quando maior o for o excesso de volume livre no polímero, mais rápido ocorrerá este encolhimento (contração), indicado pelo sinal menos na equação. A constante de velocidade está indicada pelo valor $1/\tau_V$. τ_V é o tempo de relaxação do volume.

Esta descrição não é muito precisa, visto que as cinéticas de primeira ordem não são exatamente obedecidas e τ_V é dependente do tempo. Uma aproximação mais adequada é dada pela equação (2.20).

$$dV/dt = - [1/(b+ at)](V_t - V_\infty) \quad (2.20)$$

Nesta equação a velocidade de contração é função do tempo através do termo $1/(b+ at)$. **a** e **b** são constantes que podem ser determinadas experimentalmente por medidas de velocidade de contração de volume nas vizinhanças da T_g .

2.2.6. ALGUNS FATORES QUE AFETAM A T_g

2.2.6.1. RIGIDEZ DA CADEIA

A rigidez ou a flexibilidade da cadeia é, sem dúvida, um dos fatores mais importantes que influenciam a temperatura de transição vítrea. Ela representa a medida da habilidade da cadeia em rodar em torno das ligações que a constituem, desta forma, uma cadeia flexível tem baixa T_g enquanto que uma cadeia rígida tem alta T_g (conceitos relativos).

Pode-se considerar que uma cadeia polimérica, genericamente, assume a forma de hélice onde as cadeias estão aleatoriamente distribuídas. Um conceito importante relacionado ao grau de flexibilidade apresentado pela cadeia é a presença de barreiras energéticas aos movimentos rotacionais.

Como é de se esperar, a mobilidade de tal polímero será primeiramente afetada pela barreira à rotação em torno das ligações carbono-carbono terminais. Esta, por sua vez, é determinada primeiramente pelo tamanho dos grupos substituintes dos átomos de carbono. Por exemplo, se o grupo pendente for uma metila, a barreira energética à rotação em torno da ligação C-C será relativamente baixa. Se, ao invés de um grupo metila, tivermos uma fenila, a T_g aumentará de aproximadamente 110 °C. Se o grupo substituinte for ainda maior, como por exemplo um orto-metilbenzeno, a temperatura de transição vítrea do material aumentará 125 °C em relação ao substituinte metílico. Claramente, quanto maior o substituinte, ou mais impedida estiverem as rotações, maior será a T_g ¹⁹.

Apesar destas relações não serem muito claras, elas não podem ser extrapoladas a grupos pendentes flexíveis em geral ou a cadeias muito flexíveis. A influência da flexibilidade do grupo pendente torna-se evidente ao examinar uma série de poli(acrilatos). A T_g do poli(etil acrilato) é igual a 249 K, a do poli(propil acrilato) é 225 K e a do poli(butil acrilato) é 218 K. Este efeito na T_g é explicado considerando-se o volume livre associado ²⁹.

Além do efeito do tamanho e da flexibilidade do grupo pendente, há o efeito de polaridade. Um aumento nas forças laterais irá impedir os movimentos moleculares e aumentará a T_g . Assim, grupos polares tendem a produzir uma T_g maior que os não polares de tamanho similar. Por exemplo, a T_g do polipropileno é 354 K, do poli(cloreto de vinila) é 354 K e do poli(acrilonitrila) é de 378 K ²⁹.

2.2.6.2. PRESSÃO ²⁰

A teoria do volume livre considera o que acontece a um polímero quando submetido à pressão e fornece uma previsão qualitativa do seu efeito. Como

esperado, quando a pressão é aplicada, o volume livre diminui com um decréscimo também na entropia, portanto, o polímero é levado a uma Tg maior. Pode-se falar também da consequência da pressão na Tg a temperatura constante. Se um aumento rápido da pressão for imposta ao sistema, ocorrerá um decréscimo no volume dependente do tempo, se a temperatura for próxima ou menor que a Tg . O comportamento resultante será análogo ao obtido na Figura 2.3. Tipicamente, a temperatura de transição vítrea aumenta com a pressão numa taxa de 20 °C/1000 atm (1 atm = 101,325 KPa), para a maioria dos materiais ¹⁹. Desta forma, o fator pressão é um problema realístico quando pretende-se aplicar o polímero em altas pressões. Para pressões pequenas, na ordem de 1 atm, o efeito na Tg é claramente negligenciável.

2.2.6.3. PESO MOLECULAR E GRAU DE RETICULAÇÃO ²⁰

Durante a transformação do monômero em polímero, muitos átomos separados pelas distâncias de van der Waals ($\approx 5 \text{ \AA}$) participam na formação de ligações covalentes (1-3 \AA). Portanto, durante a polimerização, a densidade do sistema aumenta enquanto que, em nível molecular, ocorre um decréscimo no volume livre e na entropia e um aumento nos movimentos cooperativos. Concomitantemente, a Tg pode aumentar em mais de 100 °C. Muitos polímeros usados como adesivos baseiam-se neste aumento.

Para polímeros de alto peso molecular a Tg é essencialmente independente do peso molecular, mas, com o decréscimo no comprimento da cadeia, a Tg decresce apreciavelmente. Novamente, o conceito de volume livre é o tratamento mais útil para se compreender o efeito do peso molecular na Tg. Pode-se assumir que cada segmento final de cadeia, a qualquer temperatura, move-se mais rapidamente que uma porção no meio da cadeia, devido à porção terminal ter apenas uma ligação vinculando-a à cadeia, enquanto que a porção intermediária tem duas. Em virtude da maior liberdade, os finais de cadeia têm

associado um excesso de volume livre também maior. Considerando-se que a fração de segmentos finais da cadeia é inversamente proporcional ao peso molecular numérico médio, então, para polímeros lineares:

$$T_g = T_g(\infty) - K/M_n \quad (2.21)$$

onde, $T_g(\infty)$ é a T_g para um peso molecular infinito e K é a constante que reflete o aumento do volume livre correspondente às cadeias. A equação (2.21) traduz um aumento linear da T_g com o aumento da concentração dos segmentos finais da cadeia e concorda com a maioria dos dados existentes na literatura. Desvios começam a ocorrer em polímeros de peso molecular muito baixos. A teoria desenvolvida por Gibbs e DiMarzio, que leva em conta a entropia configuracional, se ajusta adequadamente aos valores experimentais obtidos para a T_g de polímeros de baixo peso molecular.

Quando ocorre reticulação, a T_g pode aumentar acima do valor esperado para um polímero linear de peso molecular infinito. Este aumento pode ser descrito pela equação de Fox e Loshaek :

$$T_g = T_g(\infty) - K/M_n + K_x \rho \quad (2.22)$$

onde ρ é o número de reticulações por grama. Esta equação sugere que a temperatura de transição vítrea de um polímero reticulado é igual à transição vítrea de um polímero de peso molecular infinito menos K/M_n (que é usado exatamente no mesmo sentido que na equação (2.21) adicionado do termo $K_x \rho$).

A reticulação exerce um efeito exatamente contrário ao da diminuição do peso molecular, ou seja, com o aumento do grau de reticulação, o volume livre do sistema diminui e a T_g , conseqüentemente, aumenta.

Convém salientar, porém, que o surgimento de reticulações em um sistema polimérico ocorre não apenas pela remoção de dois átomos de

hidrogênio da cadeia, mas, a reticulação é normalmente obtida, através da adição de agentes reticulantes específicos, que podem ser considerados como comonômeros. Desta forma, dois efeitos diferentes devem ser considerados: o efeito do copolímero, resultado da incorporação de uma segunda unidade cadeia, e o efeito da reticulação em si. Ambos os efeitos são considerados na equação (2.22).

2.2.7. ALGUNS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

2.2.7.1. MÉTODOS BASEADOS NA VARIAÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA

Acima da T_g , o calor específico do material é resultado da soma do calor específico vibracional (Debye) ³⁰ e do componente conformacional, devido à variação, com a temperatura, da energia potencial de interação das moléculas. Abaixo da T_g , o componente conformacional desaparece ³¹ levando a uma descontinuidade no valor da capacidade calorífica (C_p), o que torna esta transição semelhante a uma transição termodinâmica de segunda ordem, pois, da equação (2.12), o C_p pode ser descrito em termos da derivada segunda da energia livre de Gibbs.

$$-(\partial^2 G / \partial T^2)_P = (\partial S / \partial T)_P = C_p / T \quad (2.23)$$

Esta descontinuidade é a base de um dos métodos mais amplamente usados na determinação da temperatura de transição vítrea, chamado análise térmica diferencial ou calorimetria diferencial de varredura ²². Um termograma

típico resultante deste tipo de experimento está apresentado na Figura 2.7. O experimento é realizado utilizando-se velocidades constantes de aquecimento ou resfriamento. Devido à natureza cinética da transição vítrea observada, a utilização de velocidades mais altas ou mais baixas produzirão valores de T_g mais altos ou mais baixos, respectivamente. A Figura 2.7 apresenta o comportamento da capacidade calorífica na região da transição vítrea. No ponto T_b ocorre o primeiro aumento de C_p , evidenciando o início da transição. Nesta fase, o material ainda encontra-se no estado sólido. No ponto T_e , o C_p corresponde ao do estado líquido, portanto, T_b e T_e correspondem ao início e ao final da transição, respectivamente. Entre estes dois valores está localizada a temperatura de transição vítrea (T_g), assinalada como a temperatura da meia vitrificação.

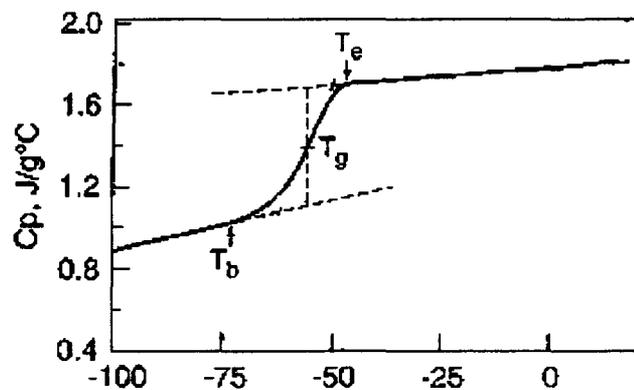


Figura 2.7. C_p em função da temperatura para um adesivo acrilato. (Dados de H.E.Bair).

2.2.7.2. MÉTODOS BASEADOS NOS MOVIMENTOS MOLECULARES

Um grande número de artigos e revisões têm sido escritas sobre este tópico³²⁻³⁵. Por motivos de complexidade e vastidão do assunto, apenas um exemplo será apresentado.

Referindo-se à Figura 2.4, observa-se dois picos na curva do módulo de amortecimento, uma a baixa temperatura e outro a uma temperatura mais elevada. No mínimo um pico é observado para a maioria dos polímeros. Os picos a baixa temperatura refletem, geralmente, um mecanismo molecular, como por exemplo o movimento de um anel benzênico, de um grupo ciclohexil, de um grupo metila, etc, dependendo do grupo que está presente no polímero. O campo de estudo, conhecido como espectroscopia mecânica está direcionado a elucidar quais segmentos da molécula movem-se com que frequência, em função da temperatura. Em um estudo típico, o fator de amortecimento e o módulo de perda (E'') (fig 2.8) são medidos a frequências constantes em função da temperatura e ambos apresentam mais de um pico máximo. O módulo de perda é sensível não apenas a muitos tipos de movimentos moleculares mas, também, a várias transições, processos de relaxação, heterogeneidades estruturais e morfologia de sistemas multifásicos. O máximo calor dissipado por unidade de deformação ocorre na temperatura onde E'' é máximo; assim, a 1 Hz, este valor será muito próximo do valor da T_g determinada por experimentos volumétricos. Portanto, o pico observado na maior temperatura, na curva E'' será atribuído à transição vítrea e a posição de seu máximo será a T_g .

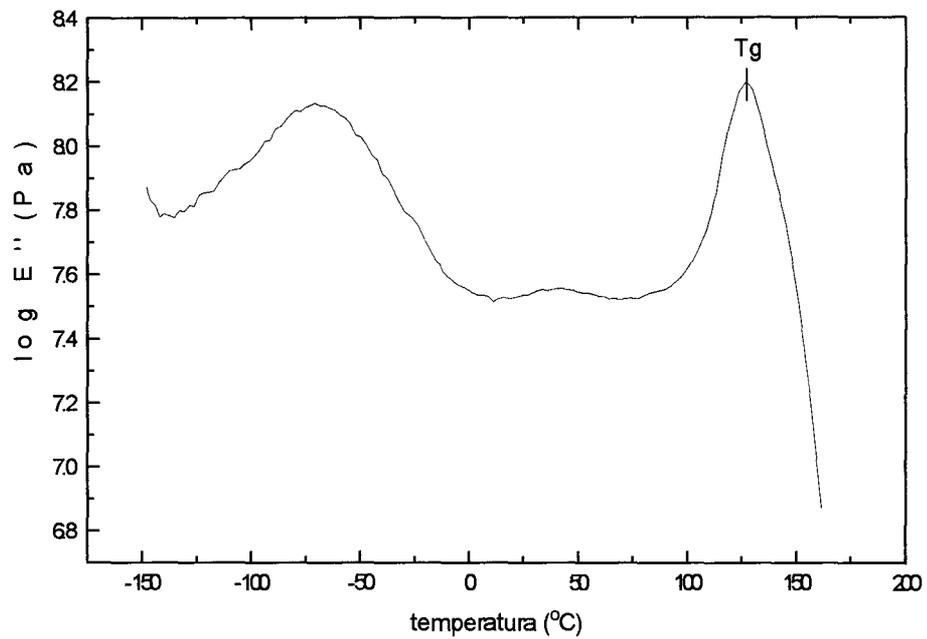


Figura 2.8. Módulo de perda (E'') em função da temperatura para um polímero termorrígido.

2.3. TEORIA TERMODINÂMICA DA VISCOELASTICIDADE

2.3.1. ASPECTOS GERAIS

A teoria clássica da elasticidade trata das propriedades mecânicas dos sólidos elásticos, para os quais, de acordo com a lei de Hooke, a tensão (força/área) é sempre diretamente proporcional à deformação, para deformações pequenas, mas independente da taxa de deformação ou da história da deformação. A teoria clássica hidrodinâmica trata das propriedades dos líquidos viscosos, para os quais, de acordo com a lei de Newton, a tensão é sempre diretamente proporcional à velocidade de deformação mas independente da deformação em si. No entanto, estes dois comportamentos são idealizações. Apesar do comportamento de muitos sólidos se aproximar da lei de Hooke para deformações infinitesimais e muitos líquidos obedecerem a lei de Newton para velocidades de deformação também infinitesimais, desvios são observados sob outras condições. Distingue-se dois tipos de desvios. O primeiro, quando deformações finitas são impostas aos sólidos (especialmente aqueles flexíveis o suficiente para serem deformados substancialmente sem se romperem) as relações entre tensão-deformação são muito mais complicadas (não Hookeanas), da mesma forma, muitos fluidos com velocidades finitas de deformação (especialmente soluções poliméricas) exibem desvios marcantes da lei de Newton (fluido não newtoniano). O segundo desvio, mesmo para deformação ou a velocidade de deformação infinitesimais, é aquele em que o sistema pode exibir

um comportamento que combina características de um líquido viscoso e de um sólido elástico. Por exemplo, um sólido que não é exatamente elástico, não mantém uma deformação constante sob tensão constante, mas, continua a deformar-se lentamente com o tempo (processo de fluência) e, da mesma forma, quando este corpo é restringido à uma deformação constante, a tensão requerida para mantê-lo nesta posição diminui gradualmente (processo de relaxação). Por outro lado, um corpo que não é exatamente um líquido viscoso, quando flui sob tensão constante armazena parte da energia ao invés de dissipá-la como calor e pode recuperar parte da deformação quando esta tensão é removida. Quando estes corpos são submetidos a tensões oscilatórias senoidais, a deformação (γ) não estará exatamente em fase com a tensão (σ) (como aconteceria para um sólido perfeitamente elástico) nem 90° fora de fase (como é o caso de líquidos viscosos) mas, estará numa situação intermediária (fig.3.1). Parte da energia fornecida é armazenada e recuperada em cada ciclo e parte dissipada como calor. Materiais que apresentam tal comportamento são ditos viscoelásticos. Há um grande número de modos de deformações possíveis, sendo dois exemplos a elongação e o cisalhamento. Para cada modo há de se considerar a tensão associada com uma unidade de deformação e a deformação associada a uma unidade de tensão. A primeira relação é o módulo e a segunda é a "compliance" ²⁶.

Se a deformação e a velocidade de deformação forem ambas infinitesimais, tem-se um comportamento viscoelástico linear, portanto, num dado experimento, a razão tensão /deformação é função do tempo (ou da frequência) puramente e não da magnitude da tensão.

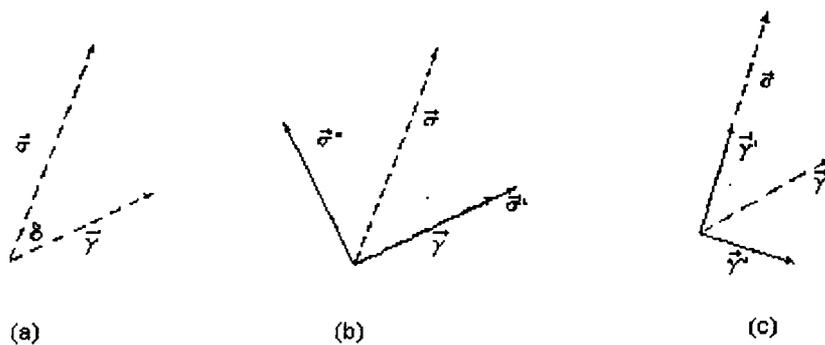


Figura 3.1. (a) Orientação dos vetores de tensão e deformação em um experimento dinâmico: (b) decomposição da tensão e (c) decomposição da deformação.

As relações entre a tensão, deformação e suas dependências com o tempo são, em geral, descritas por equações relativamente simples desde que as deformações ou as velocidades de deformações sejam infinitesimais, correspondendo ao comportamento viscoelástico linear. São as equações constitutivas ou equações reológicas de estado³⁷.

Os polímeros apresentam um comportamento mecânico que é dominado pelo fenômeno viscoelástico. Nos sistemas poliméricos, cada cadeia ocupa um volume médio maior que as dimensões atômicas e está continuamente mudando a forma de seus contornos na medida que vai movendo-se sinuosamente, sob influência dos movimentos brownianos. Diferentes modos de movimentos são acessíveis à macromolécula: mudanças elásticas nos ângulos e distâncias das ligações, mudança na conformação de grupos laterais e pequenas partes da cadeia, mudança nos contornos da cadeia devido a rotações internas em torno das ligações e, finalmente, alteração da posição em relação às macromoléculas vizinhas.

Rearranjos locais, envolvendo pequenas partes da molécula, ocorrem relativamente rápido e não contribuem significativamente para a deformabilidade do material sob tensão. Quanto maior for o segmento envolvido em um movimento molecular, mais vagaroso ele será e maior será sua contribuição à deformação. Este fato explica a larga escala de tempo característica dos movimentos de macromoléculas e a enorme variação da magnitude do módulo por ocorrência destes movimentos.

Medidas das propriedades viscoelásticas dos materiais poliméricos fornecem importantes informações sobre a natureza e a velocidade dos rearranjos configuracionais do sistema, e sobre as interrelações das interações em curta e longa escala das moléculas. A investigação das propriedades viscoelásticas têm sido fortemente estimuladas devido a sua evidente aplicação prática no processamento e utilização dos materiais ^{36,37}.

2.3.2. MODELOS MECÂNICOS QUE DESCREVEM O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

O fenômeno do comportamento viscoelástico será discutido em termos de equivalentes mecânicos que correspondem à amostra como um todo e não envolve parâmetros moleculares. Apesar de não ser explorado nesta seção, convém lembrar que a temperatura é uma variável importante quando se discute viscoelasticidade.

Um dos métodos experimentais mais simples para se investigar o comportamento viscoelástico de um material é o teste de relaxação da tensão, no qual, a espécie é inicialmente deformada rapidamente e mantida em uma situação

de deformação constante. A tensão irá aumentar no início e decair na medida que a energia elástica armazenada diminui, como consequência do mecanismo de dissipação de energia. Esta tensão, que é função do tempo, dividida pela deformação imposta (que é constante) fornece o módulo de relaxação. Em outro experimento chamado fluência, a tensão é que é mantida constante enquanto que a deformação prossegue com o tempo ³⁸. De uma forma empírica e intuitiva, frequentemente invoca-se uma combinação de molas e pistões (fig.3.2) para representar as respostas elásticas e dissipativas, respectivamente, do comportamento viscoelástico. Partindo-se de uma mola e um pistão colocados em série (modelo de Maxwell) chega-se um valor para o módulo de relaxação e um único tempo de relaxação, porém, este modelo comporta-se como um fluido viscoso sob tensão constante como nos experimentos de fluência. Uma combinação em paralelo de molas e pistões (modelo de Voigt) prediz uma tensão inicial infinita em um experimento de relaxação, enquanto que prevê uma deformação finita após um tempo infinito de experimento em um experimento de fluência. Infelizmente, nenhuma combinação de qualquer número de molas e pistões, incluindo combinações dos elementos individualmente, irá descrever adequadamente um comportamento viscoelástico.

2.3.2.1. MODELO DE MAXWELL ²⁶

Considere uma mola e um pistão colocados em série como mostra a Figura 3.2. Tal arranjo é designado elemento de Maxwell. As molas obedecem perfeitamente à lei de Hooke e são caracterizadas pelo módulo G^* . O pistão apresenta um comportamento newtoniano com viscosidade η^* . Estes parâmetros (superscrito *) correspondem ao modelo. Suponha que o sistema seja

rapidamente deformado a uma posição cuja deformação corresponda a γ_{tot} e mantido em tal posição retendo o deformação inicial. Devido ao material possuir capacidade de fluir, ocorrerá um processo de relaxação interna sendo que, com o decorrer do tempo, menos força será necessária para manter a deformação inicial do sistema. O objetivo do modelo de Maxwell é descrever este comportamento de diminuição da tensão com o tempo (processo de relaxação), ou relacionar a tensão e a deformação com o comportamento do módulo do material em função do tempo. Em princípio, tal experimento pode ser realizado tanto em elongação como em cisalhamento fornecendo os valores dos módulos de relaxação $E(t)$ e $G(t)$, respectivamente. O modelo de Maxwell será discutido em termos de cisalhamento. No modelo de Maxwell, as duas unidades estão conectadas em série, portanto, cada elemento sofrerá o efeito da tensão individualmente e as deformações dos componentes elástico e viscoso serão aditivas.

$$\gamma_{tot} = \gamma_{el} + \gamma_{vis} \quad (3.1)$$

Diferenciando a equação (3.1):

$$d\gamma_{tot}/dt = d(\gamma_{el} + \gamma_{vis})/dt \quad (3.2)$$

Em se tratando de cisalhamento, a deformação elástica será expressa por:

$$\gamma_c = \sigma / G \quad (3.3)$$

e diferenciando (3.3) obtemos:

$$d\gamma_{el}/dt = 1/G \cdot d\sigma/dt \quad (3.4)$$

Definindo da lei de Newton a deformação viscosa como

$$d\gamma_{\text{vis}}/dt = 1/\eta^* \sigma , \quad (3.5)$$

a deformação total será dada por:

$$d\gamma_{\text{tot}}/dt = 1/G^* d\sigma/dt + 1/\eta^* \sigma \quad (3.6)$$

Visto que a deformação total é mantida constante, $d\gamma_{\text{tot}}/dt = 0$ e a equação (3.6) resulta em:

$$1/G^* d\sigma/dt + 1/\eta^* \sigma = 0 \quad (3.7)$$

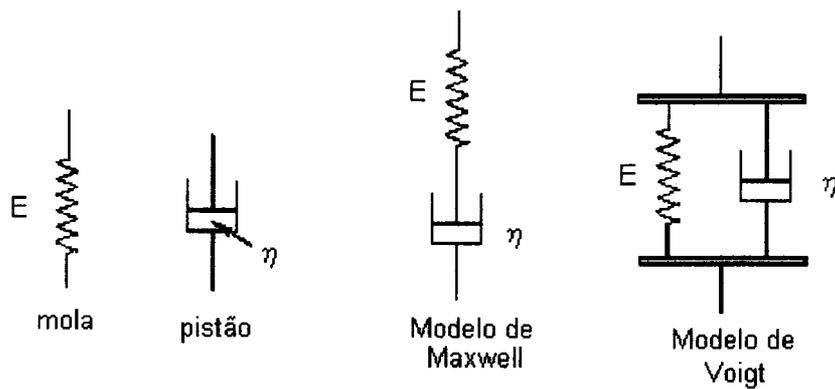


Figura 3.2. Representação gráfica dos modelos elástico (mola), viscoso (pistão) e viscoelástico (modelos de Maxwell e Voigt).

Esta é a equação diferencial fundamental para um experimento de relaxação da tensão no modo cisalhamento. A solução da equação (3.7) é uma equação que fornece σ em função do tempo de acordo com o experimento:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-G^* t / \eta^*} = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (3.8)$$

onde,

$$\tau = \eta^* / G^* \quad (3.9)$$

tem unidade de tempo e é referido como tempo de relaxação experimental. τ terá um valor alto quando η^* for alto e G^* baixo e vice-versa.

A equação (3.9) pode ser expressa em termos do módulo de cisalhamento, se for dividida pela deformação total γ_{tot} :

$$G(t) = G_0 e^{-t/\tau} \quad (3.10)$$

onde G_0 é o valor do módulo em $t=0$. A Figura 3.3 mostra dois gráficos provenientes destes resultados. Resultados similares são obtidos para $E(t)$ no caso de o experimento ser de alongação.

Observando-se a Figura 3.3, conclui-se que para tempos muito pequenos comparados à τ a razão $G(t)/G_0$ é essencialmente constante, ou seja, a elasticidade predomina totalmente e o módulo é constante. Para tempos muito longos, comparados à τ o módulo cai a zero, indicando um comportamento totalmente viscoso. Apenas para tempos intermediários em torno de uma ordem de magnitude de τ que o comportamento viscoelástico é observado.

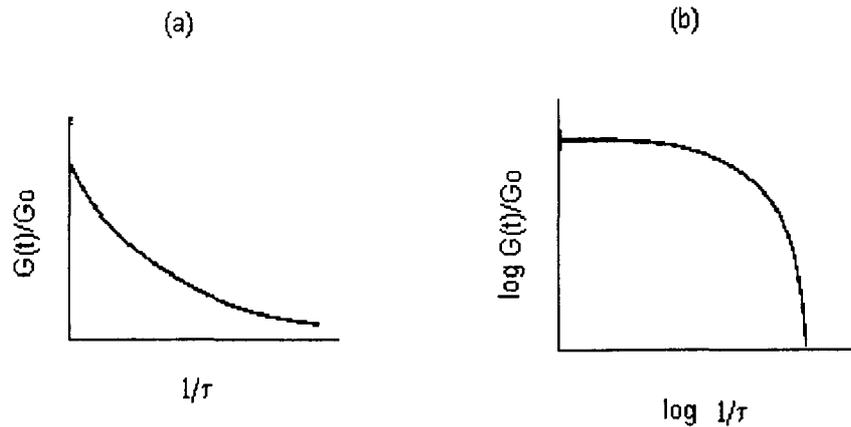


Figura 3.3. Módulo de cisalhamento, $G(t)$, versus tempo, (t/τ) , em coordenadas lineares (a) e coordenadas logarítmicas (b).

Algumas considerações podem ser feitas:

- se a força aplicada no experimento varia com o tempo, segundo uma função senoidal, o período da oscilação define a escala de tempo, para cada frequência, então, resultará uma resposta mecânica;

- visto que a viscosidade é mais sensível à temperatura do que a elasticidade, variando-se a temperatura, o tempo de relaxação do polímero irá mudar; portanto, quando amostras forem examinadas na mesma escala de tempo, porém, em temperaturas diferentes, deve-se esperar respostas mecânicas diferentes;

- através da manipulação das variáveis tempo e temperatura serão obtidos comportamentos mecânicos equivalentes; resultados obtidos a diferentes temperaturas podem ser reduzidos a uma única temperatura com o objetivo de descrever a resposta do material em uma faixa extensa de tempo.

2.3.2.2. MODELO DE VOIGT²⁶

Neste modelo, parte-se de um experimento onde σ é mantido em um valor constante e observa-se o comportamento da deformação em função do tempo. Este experimento é chamado fluência e é exatamente o caso inverso do experimento de relaxação da tensão.

Os componentes do modelo são os mesmos do modelo de Maxwell: uma mola e um pistão, no entanto, colocados em paralelo (fig. 3.2). O modo de cisalhamento também será usado neste modelo.

Novamente, assume-se que a mola é perfeitamente elástica com módulo G^* e o “dashpot” é um material Newtoniano com viscosidade η^* . A deformação é a mesma em ambos os elementos e a tensão aplicada (subscrito 0) deve ser igual à soma das contribuições advindas das respostas elástica e viscosa (Eq. 3.10).

$$\sigma_0 = \sigma_{el} + \sigma_{vis} \quad (3.11)$$

Tomando-se por base as equações (3.4) e (3.5) e substituindo-se em (3.11) chega-se a :

$$\sigma_0 = G^* \gamma + \eta^* d\gamma/dt \quad (3.12)$$

A solução desta equação para σ_0 , G^* e η^* constantes é :

$$\gamma(t) = (1/G^*) \sigma_0 + B e^{-G^*t/\eta^*} \quad (3.13)$$

E o valor da “compliance” do material de Voigt é dado por:

$$J(t) = \gamma(t)/\sigma_0 = 1/G^* (1 - e^{-t/\tau}) = J(\infty) (1 - e^{-t/\tau}) \quad (3.14)$$

A Figura 3.4 mostra como a deformação se comporta exponencialmente com o tempo. O valor máximo da "compliance" é atingido quando $t \rightarrow \infty$, por isso o seu limite máximo é designado por $J(\infty)$. Visto que a deformação aproxima-se lentamente deste limite, a razão η^*/G^* é chamada tempo de retardação, neste tipo de experimento.

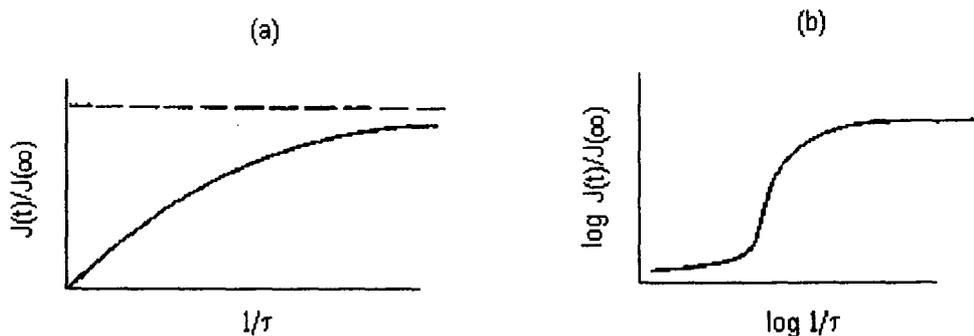


Figura 3.4. "Compliance" de cisalhamento, $J(t)/J(\infty)$, versus tempo, t/τ , em coordenadas lineares (a) e logarítmicas (b).

O tempo de retardação do elemento de Voigt continua a definir a escala de tempo do experimento. É importante notar que o modelo de Voigt é inadequado para descrever o experimento de relaxação, no qual uma deformação instantânea é produzida no sistema. Somente uma força infinita poderia deformar o elemento de Voigt instantaneamente. Por outro lado, o modelo de Maxwell pode se adequar ao experimento de fluência. A equação (3.6) é a equação diferencial fundamental do modelo de Maxwell. Aplicada à um experimento de fluência $d\sigma/dt = 0$ e a equação resulta em:

$$d\gamma/dt = 1/\eta^* \sigma_0 \quad (3.15)$$

Integrando-se a equação (3.15) e usando $\gamma = \gamma_0$ em $t = 0$ resulta:

$$\gamma(t) = \gamma_0 + \sigma_0 / \eta^* t \quad (3.16)$$

ou

$$J(t) = J(0) + 1/\eta^* t \quad (3.17)$$

De acordo com a equação (3.17) o modelo de Maxwell prediz uma “compliance” que cresce infinitamente com o tempo.

2.3.3. CINCO REGIÕES DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO ^{29,39}

Os estados da matéria assumidos por compostos de baixo peso molecular são bem conhecidos: sólido, líquido e gasoso. As transições de primeira ordem que separa estes estados são igualmente bem conhecidas: fusão, ebulição e ebulição.

Em contraste, nenhum polímero de alto peso molecular chega ao estado gasoso, ao invés disso, se decompõe antes de atingir o ponto de ebulição. Além do mais, os polímeros não atingem uma estrutura totalmente cristalina. Aqueles polímeros que não apresentam tendência a cristalizar são os polímeros amorfos e possuem um comportamento semelhante ao vidro a baixas temperaturas. Em temperaturas altas, eles se comportam como líquidos viscosos. Como já foi visto, a transição que separa o estado vítreo do estado viscoso é a transição vítrea.

A natureza física dos polímeros está relacionada à extensão dos movimentos moleculares que, por sua vez, são governados pela flexibilidade da cadeia e pela temperatura na qual encontra-se o sistema. Examinando-se o comportamento mecânico destes materiais em função da temperatura ou do tempo do experimento, pode-se distinguir cinco estados diferentes nos quais um polímero amorfo linear pode existir e estes estados são prontamente visíveis se medirmos um parâmetro, como por exemplo o módulo, numa adequada faixa de temperatura. As cinco regiões do comportamento viscoelástico serão brevemente discutidas para fornecer um entendimento mais amplo da dependência das propriedades poliméricas com a temperatura (fig.3.5).

(i). REGIÃO VÍTREA

Na região 1 o polímero está na sua forma vítrea e os movimentos moleculares cooperativos ao longo da cadeia estão virtualmente congelados, restringindo-se à vibrações e rotações de curto alcance. Este comportamento faz com que o material responda à tensão principalmente como um sólido elástico. O módulo dos polímeros amorfos logo abaixo da transição vítrea possui valores entre 10^9 e 10^{10} N/m², e este valor é praticamente o mesmo para uma grande faixa de polímeros.

(ii). TRANSIÇÃO VÍTREA

Na região 2, tipicamente, o módulo decai de aproximadamente 10^{10} para ao redor de 10^6 N.m⁻² em um intervalo de temperatura de 20-30 °C. A temperatura de transição vítrea está localizada nesta região e a rápida mudança no valor do módulo reflete o início dos movimentos moleculares coordenados de mais longo alcance, na medida em que a temperatura aumenta da T_g até mais ou menos T_g+30 °C. A temperatura de transição vítrea é frequentemente tomada como a

temperatura onde ocorre a máxima velocidade de queda no valor de E , ou seja, o ponto onde d^2E/dT^2 for máximo. Como visto no capítulo anterior, a T_g varia grandemente com a estrutura do polímero e outros parâmetros.

(iii) PLATÔ ELÁSTICO

A região 3 é o platô elástico. A aproximadamente $30\text{ }^\circ\text{C}$ acima da T_g , a curva do módulo começa a se achatar e seu valor se torna, novamente, quase constante, com valores típicos de 10^5 a 10^6 N.m^{-2} . Na região do platô elástico o polímero exibe uma elasticidade de longo alcance, ou seja, um elastômero poderá ser esticado talvez muitas centenas por cento e recuperar sua forma original quase integralmente ao ser liberado. Os movimentos difusionais de curto alcance dos segmentos poliméricos que inicialmente deram origem à transição vítrea, ocorrem muito mais rápido do que a escala de tempo do experimento. Por outro lado, os movimentos cooperativos de longo alcance que resultam nos movimentos translacionais de toda a molécula ainda estão bastante impedidos pela presença de fortes interações locais entre as cadeias vizinhas. Nos polímeros reticulados, estas interações consistem de ligações químicas primárias. Nos polímeros lineares estas interações são conhecidas como entrelaçamentos e sua natureza não está bem esclarecida. Em ambos os casos, no platô elástico, os segmentos da cadeia se reorientam uns em relação aos outros mas os movimentos translacionais de larga escala ainda não ocorrem. A resposta viscoelástica de polímeros reticulados e lineares no platô elástico é essencialmente idêntica.

Os rápidos movimento coordenados moleculares que ocorrem nesta região são governados pelos princípios de reptação e difusão. O movimento como um todo torna-se mais complexo, envolvendo um maior número de segmentos da cadeia.

(iv) ESCOAMENTO ELÁSTICO

Na medida que a temperatura aumenta, após o platô elástico, chega-se a região 4 que é a região do escoamento elástico. Nesta, o polímero apresenta características elásticas e viscosas, dependendo da escala de tempo do experimento. Em experimentos de curta escala, os entrelaçamentos moleculares não estão aptos a relaxar, e o material ainda apresenta propriedades elásticas. Para longos períodos, os movimentos moleculares acessíveis devido ao aumento da temperatura permitem às cadeias que se movam cooperativamente no sentido de fluir. É importante salientar que esta região não ocorre para os polímeros reticulados (fig. 3.5), ou seja, com o aumento da temperatura, o módulo permanece constante após o platô elástico, até que seja atingida a temperatura onde começa a ocorrer degradação química.

(v) ESTADO VISCOSO

A temperaturas ainda maiores, chega-se a região 5 na qual o polímero flui prontamente. Nesta região, numa situação idealizada, o material comporta-se predominantemente como um líquido newtoniano, porém, ainda possui uma componente. A menor energia fornecida ao sistema permite que as cadeias realizem movimentos de reptação rápida entre os entrelaçamentos e que fluam idealmente como moléculas individuais.

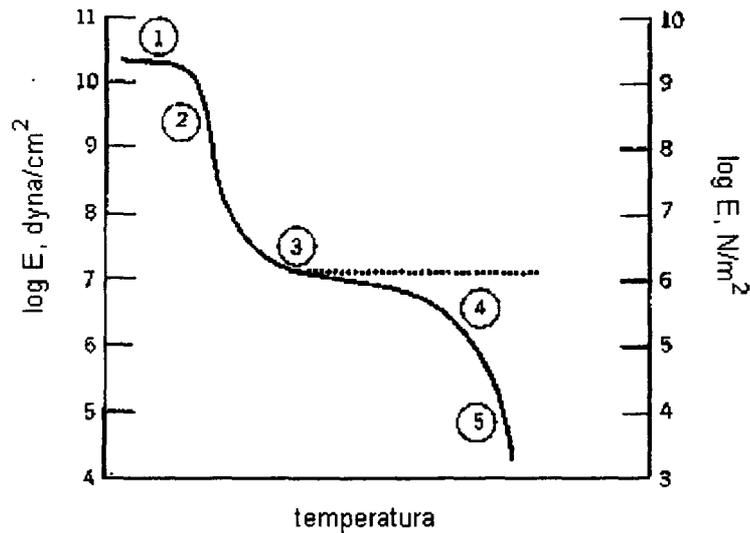


Figura 3.5. Cinco regiões do comportamento viscoelástico para um polímero linear amorfo (linha contínua) e para um polímero amorfo reticulado (linha tracejada).

2.3.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE A CURVA EXPERIMENTAL E AS CURVAS PREVISTAS PELOS MODELOS DE MAXWELL E VOIGT ²⁶

Tanto para experimentos de relaxação como de fluência, o decréscimo no valor do módulo (modelo de Maxwell) ou no valor da “compliance” (modelo de Voigt) será bem mais gradual do que o previsto pelos respectivos modelos.

Comparando-se a curva obtida experimentalmente (fig. 3.5) e a obtida através do modelo de Maxwell (fig.3.3b), observa-se que, numa primeira aproximação, elas não concordam totalmente. A origem desta discordância pode

ser esclarecida, se levarmos em conta os processos moleculares que ocorrem nas cinco regiões do comportamento viscoelástico, visto na seção anterior. Detecta-se pelo menos dois processos de relaxação diferentes acontecendo. Na transição vítrea, tornam-se possíveis deslocamentos localizados dos segmentos da cadeia. Ao final da zona elástica, deslocamentos com efeito de mais longo alcance começam a ocorrer. Visto que estes dois modos de movimento são diferentes, os tempos de relaxação correspondentes devem ser também diferentes.

Considerando n elementos de Maxwell colocados em paralelo, cada um dos elementos será caracterizado por seus parâmetros, G^* , η^* e τ . Por exemplo, G^*_1 , η^*_1 e τ_1 , G^*_2 , η^*_2 e τ_2 , etc. O valor do módulo $G(t)$ para os n elementos será:

$$G(t) = \sum G_i(t) = \sum_{i=1}^n G_{i,0}^* e^{-t/\tau_i} \quad (3.18)$$

onde, para o i -ésimo elemento temos $G_{i,0}^*$, $\eta_{i,0}^*$ e τ_i .

Finalmente, se considerarmos um grande número de tempos de relaxação, a soma dada pela equação (3.18) pode ser substituída pela integral:

$$G(t) = \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (3.19)$$

onde, $G(\tau)$ é uma função de distribuição contínua a qual fornece a contribuição dos tempos de relaxação entre τ e $\tau+d\tau$. Se a função $G(\tau)$ for conhecida, o módulo pode ser previsto exatamente. Visto que a escala logarítmica é a mais usual para este tipo de tratamento, multiplicando-se e dividindo-se o lado direito da equação (3.19) por τ e reagrupando os termos, obteremos:

$$G(t) = \int_0^{\infty} \tau G(\tau) e^{-t/\tau} d\tau/\tau = \int_0^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad (3.20)$$

O termo $\tau G(\tau)$ fornece o espectro de relaxação e é designado por $H(\tau)$. Em princípio, o espectro de relaxação $H(\tau)$ descreve a distribuição dos tempos de relaxação que caracterizam a mostra. Se, esta função de distribuição, puder ser determinada através de um experimento que use um determinado modo de deformação, ela poderá, também, ser usada para prever os valores dos módulos e das “compliances” resultantes de outros experimentos, que envolvam outros modos de deformação. Neste sentido, $H(\tau)$ engloba os fundamentos das características do espectro do comportamento viscoelástico. Métodos para se calcular $H(\tau)$ através de resultados experimentais estão discutidos em “*Viscoelastic Properties of Polymers*” por J.Ferry³⁶.

Como foi feito para o caso da relaxação, o comportamento previsto pelo modelo de Voigt para experimentos de fluência será comparado com o comportamento real do polímero. A Figura 3.6 mostra o comportamento experimental de dois polímeros. O gráfico está em coordenadas logarítmicas, portanto pode ser comparado à Figura 3.4(b). Sendo que, a “compliance” é essencialmente o inverso do módulo, as mesmas regiões do espectro aparecem novamente.

O procedimento seguinte será evoluído para aproximar o comportamento previsto pelo modelo e o comportamento experimental de um material polimérico.

Pode-se produzir uma aproximação mais gradual do equilíbrio, a partir do modelo imaginando-se que o aumento de $J(t)$ se produz através de n degraus menores que o da figura 3.4. Esta superposição é equivalente a estendermos o modelo de Voigt para n elementos colocados em série. Cada elemento de Voigt

será caracterizado pelos seus próprios parâmetros G^* , η^* e τ . Com esta modificação, resulta, da equação (3.14) :

$$J(t) = \sum J_i(t) = \sum_{i=1}^n J_i(\infty) (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (3.21)$$

ou, se considerarmos uma distribuição contínua dos tempos de relaxação,

$$J(t) = \int_0^{\infty} J(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\tau \quad (3.22)$$

Além dos n elementos de Voigt, podemos adicionar um elemento de Maxwell ao novo modelo. O efeito será o de incluir a contribuição dada pela equação 3.17 ao cálculo da “compliance”. A contribuição deste longo tempo de escoamento não é exatamente o que se observa para polímeros não reticulados, na figura 3.6. Portanto, na sua forma mais geral, o valor da “compliance” manifestado para um polímero será:

$$J(t) = J_0 + t/\eta^* + \int_0^{\infty} J(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d\tau \quad (3.23)$$

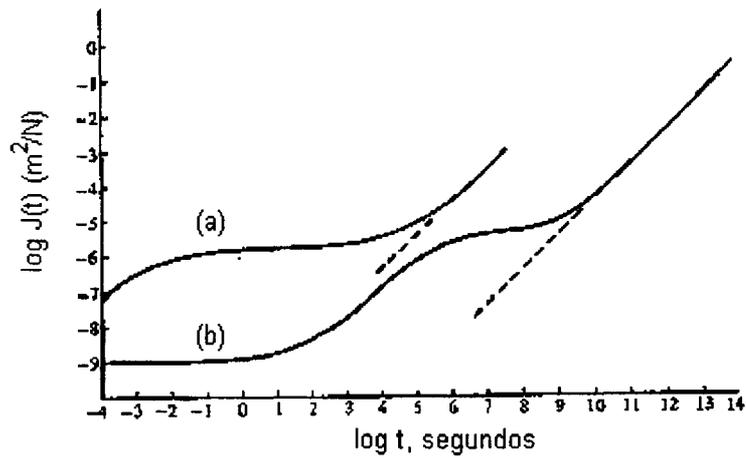


Figura 3.6. “Compliance” em função da temperatura para poliestireno a 100°C e cis-poli(isopreno) a -30°C ¹⁸.

Uma vantagem de se obter o espectro de relaxação dado pela equação (3.20) é que este pode ser adaptado a expressões do tipo acima para se calcular outros comportamento mecânicos além daqueles inicialmente medidos.

Os modelos de Maxwell e Voigt discutidos nesta seção e nas seções 2.3.2.1 e 2.3.2.2 fornecem uma maneira de se pensar a respeito dos experimentos de relaxação e fluência.

2.3.5. TEORIAS MOLECULARES QUE DESCREVEM O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

Tendo discutido a resposta viscoelástica dos polímeros baseada puramente em modelos mecânicos, serão consideradas, agora, teorias baseadas nos movimentos moleculares. As teorias moleculares preveem a distribuição dos tempos de relaxação e os módulos associados a cada tempo de relaxação (τ_i e E_i para todos os i), parâmetros, estes, discutidos anteriormente. Portanto, embora as teorias moleculares não sejam baseadas em modelos mecânicos, o resultado destes tratamentos podem ser apresentados em termos dos parâmetros oriundos dos mesmos ²⁸.

As teorias moleculares tratam do comportamento da relaxação em termos dos mecanismos que regem os movimentos das moléculas poliméricas. Visto que, a maioria dos polímeros exibe mais do que uma região de relaxação, uma teoria baseada em um único mecanismo molecular não será adequado para prever a resposta do material em uma faixa larga de tempo ou temperatura.

Todas as deformações macroscópicas da matéria dependem, em maior ou menor grau, dos movimentos moleculares. No caso dos polímeros, o raio de giro está continuamente mudando durante uma deformação. Movimentos que envolvem fornecimento de energia ao sistema tendem a levar o polímero ao seu estado mais estável, aumentando, assim, a entropia do mesmo. Portanto, há uma relação direta entre o comportamento mecânico e o comportamento molecular, de um material polimérico relacionado à sua conformação ³⁹.

2.3.5.1. PROCESSO DE RELAXAÇÃO EM ESCALA MOLECULAR ^{38,40}

As moléculas poliméricas podem apresentar muitos tipos de deformações, envolvendo as mais diferentes mudanças em seu formato. Todas estas variações na forma podem ser interpretadas em termos de mudanças na sua conformação molecular. A menor unidade que irá contribuir para as alterações na conformação da cadeia polimérica é chamada confômero. Em um polímero vinílico, a unidade monomérica consistirá de pelo menos dois confômeros e, se dotado de um grupo lateral flexível, este número será maior. Pergunta-se, agora, como se manifesta a relaxação mecânica de cada confômero e como esta se relaciona com a relaxação macroscópica manifestada em laboratório?

Os resultados provenientes da simulação da deformação molecular do propileno atático, e de outros polímeros, realizado por Theodorou e Suter são muito importantes. De acordo com este estudo, a rotação das ligações da cadeia principal corresponde ao modo de deformação predominante. A relaxação de um confômero irá envolver, principalmente, rotações de ligações que levam a molécula de um estado energético estável a outro, sob influência de tensões externas. Não é necessário assumir que a relaxação se dá sempre da conformação "gauche" para trans. Com o objetivo de rodar de uma forma estável para a outra, a ligação entre dois confômeros será tensionada devido a esta torção, causando um aumento na energia potencial angular. Abé, Jernigan e Flory mostraram que as ligações internas entre as unidades metilênicas em uma molécula da butano passará por um máximo de energia de ligação de aproximadamente 3 a 3,5 Kcal/mol. Portanto, a relaxação conformacional será controlada pela abundância (ou escassez) relativa destas ligações que estão em um patamar energético mais alto. Para descrever a probabilidade de ocorrência deste processo, usa-se a teoria de equipartição de Boltzmann-Maxwell que

considera que a razão entre as probabilidades relativas de quaisquer dois estados termodinâmicos, p , é calculada a partir da diferença de energia de $\Delta\mu$ entre os dois estados e é proporcional a $\exp(-\Delta\mu/kT)$, onde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. A população do estado mais energético irá decrescer com o decréscimo da temperatura. A diferença de energia entre a conformação mais estável e a máxima energia de ligação devido à torção entre dois grupos metilênicos internos, constitui a energia que determina a abundância relativa de ocorrência do maior e do menor estado energético. Este estado mais energético será chamado de estado ativado sendo seu nível de energia, no caso 3-3,5 Kcal/mol, correspondente a energia de ativação ou a barreira energética para que a relaxação do confôrmero aconteça. A constante de velocidade k é formulada pela equação:

$$k = -1/N \, dN/dt = k^* \exp(-\Delta\mu / kT) \quad (3.24)$$

onde N é o número de confôrmeros no estado fundamental. $\Delta\mu$ é a diferença de energia entre os estados ativado e fundamental. O termo k^* é um termo de eficiência que depende da intensidade que ocorre o processo em questão.

O tempo de relaxação τ é definido como a constante de tempo para esta “reação” e é recíproca à constante de velocidade k . A intensidade do processo de relaxação é proporcional ao módulo de relaxação e, portanto, resulta :

$$1/\tau = -1/G(t) [dG(t)/dt] \quad (3.25)$$

sendo a equação (3.10) a solução da equação (3.25).

A temperaturas altas o suficiente, a energia cinética é tão alta que a velocidade do processo calculada pela equação (3.24) será igual ou maior que a

frequência de “libration”, ou seja, as ligações podem, passar de um estado ativado a outro instantaneamente. Em tal situação, a barreira energética é pequena comparada à kT e o processo de relaxação como o concebemos não ocorre mais. A temperatura crítica T^* de ocorrência deste processo é cerca de $500\text{ }^\circ\text{C}$ a qual é maior que a temperatura de degradação da maioria dos polímeros, significando que as cadeias poliméricas estarão destruídas antes que T^* seja atingida. O valor estimado para τ^* é cerca de 2 picosegundos a $500\text{ }^\circ\text{C}$ e 7×10^{11} a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.5.2. COOPERATIVIDADE INTERMOLECULAR³⁸

Na seção anterior, um modelo simples envolvendo dinâmica molecular foi apresentado para a relaxação das cadeias poliméricas, o qual considera a mudança do ângulo de ligação dos confôrmeros na medida que mudam de uma conformação para outra sob efeito da tensão. Por várias razões este modelo não se apresenta adequado. O tempo de relaxação baseado neste modelo resulta na ordem de picosegundos, além disso, este modelo estabelece uma barreira energética constante, levando a uma dependência da temperatura do tipo Arrhenius para o tempo de relaxação. Os polímeros, exibem uma dependência do tipo de Vogel, caracterizada pelo aumento da energia de ativação na medida que a temperatura decresce. Ainda, o modelo conduz a um único tempo de relaxação, enquanto que, sabidamente, os polímeros apresentam um largo espectro de relaxação. A incorporação do conceito de cooperatividade molecular entre os confôrmeros irá corrigir as considerações acima.

Para as moléculas poliméricas, a relaxação rotacional completa de um confôrmero, sem a interferência da vizinhança, será possível a uma temperatura definida por T^* (por conveniência, ignora-se a possibilidade de reação química em

tal temperatura). Na medida que a temperatura diminui a partir de T^* , a densidade aumenta, acompanhada por um decréscimo no espaço livre intermolecular. A relaxação rotacional dos confômeros torna-se gradativamente mais dificultada pela influência dos segmentos vizinhos, a tal ponto que, somente através de movimentos muito sincronizados com estes vizinhos, poderão ocorrer mudanças conformacionais que permitam dissipar a energia imposta elasticamente. A probabilidade de tais relaxações cooperativas entre z confômeros pode ser calculada multiplicando-se a probabilidade de relaxação para cada confômero z vezes, desta forma, a relaxação cooperativa dos z confômeros será τ^z . Neste modelo, a extensão de domínio, z , torna-se maior na medida que a temperatura diminui, ou seja, maior será o número de confômeros que necessitam cooperar para permitir uma mudança conformacional.

Para se comparar o tempo de relaxação do confômero com e sem a interferência das vizinhanças, propõe-se as duas equações abaixo. A primeira não considera interferência, ou seja, não há cooperatividade. Trata-se de uma equação de Arrhenius com energia de ativação $\Delta\mu$, dada em calorias por mol de confômero:

$$\ln \tau = \ln \tau^* + \Delta\mu (1/RT - 1/RT^*) \quad (3.26)$$

onde T é a temperatura, τ é o tempo de relaxação, R a constante universal dos gases e o asterisco refere-se à condição limite de alta temperatura e frequência descrita anteriormente. Quando introduz-se a cooperatividade, a extensão de domínio z , é determinado pelo espaço livre intermolecular existente, ou seja, pelo volume livre. Em um estado termodinâmico de equilíbrio, z é unicamente função da pressão e da temperatura. Para a relaxação cooperativa tem-se, então:

$$\ln \tau = \ln \tau^* + \Delta\mu (z /RT - 1/RT^*) \quad (3.27)$$

Apesar da diferença entre as duas equações acima parecer insignificante, elas são realmente diferentes. A equação (3.27) não é uma equação de Arrhenius devido a z ser função da temperatura, com seu valor crescendo para temperaturas menores bem como a energia de ativação.

Nos sistemas poliméricos, na medida que a temperatura decresce, a extensão de domínio aumenta e o tempo de relaxação τ^z também aumenta até que a relaxação cooperativa se torna tão difícil que o sistema não consegue se densificar mais segundo a relação típica dV/dT para dos líquidos, cerca de $10^{-3}/\text{grau}$. O gráfico $V \times T$ irá afastar-se da linha do líquido devido ao aumento do coeficiente de expansão para cerca de $10^{-4}/\text{grau}$, e o sistema comportar-se-á como um sólido. Este novo estado é o estado vítreo.

Extrapolando-se a linha de equilíbrio do líquido ($V \times T$), chega-se a uma temperatura limite onde a entropia é zero. Esta temperatura é a temperatura de Kauzman sendo que, acredita-se que ela ocorra bem acima de 0 K, pois a tendência do sistema em atingir o equilíbrio resulta numa velocidade de decréscimo da entropia maior que a prevista segundo cálculos de isomeria rotacional. Se isto realmente ocorre, na temperatura onde a entropia é zero, haverá, ainda, um número substancial de confôrmeros na forma gauche.

Se o envelhecimento físico for realizado acima da temperatura de Kauzman, o equilíbrio termodinâmico será eventualmente atingido, se for realizado na temperatura de Kauzman, levará um tempo infinito para ser alcançado e a extensão de domínio será infinita neste caso; e, se o envelhecimento for realizado abaixo da temperatura de Kauzman, o estado vítreo nunca atingirá o equilíbrio.

Na temperatura de Kauzman, que é definida como T_0 , o excesso de volume de equilíbrio é zero e o tempo de relaxação de equilíbrio é infinito. Assumindo a

extensão de domínio z sendo inversamente proporcional ao excesso de volume e, utilizando-se o intervalo T^* a T_0 chega-se a :

$$z = T/T^* (T^* - T_0) / (T - T_0) \quad (3.28)$$

Substituindo-se a equação (3.28) em (3.27) obtém-se:

$$\ln \tau = \ln \tau^* + \Delta\mu / R [(T^* - T_0)/T^*] [1/(T - T_0) - 1/(T^* - T_0)] \quad (3.29)$$

Definindo-se $\Delta\mu^*$ como sendo igual a

$$\Delta\mu^* = \Delta\mu (T^* - T_0)/T^* \quad (3.30)$$

a equação de Vogel será obtida:

$$\ln \tau = \ln \tau^* + \Delta\mu^*/R [1/(T - T_0) - 1/(T^* - T_0)] \quad (3.31)$$

A equação de Vogel pode ser obtida a partir da equação de Doolittle se considerarmos que a fração de volume livre pode ser dada por $f = \alpha_f (T - T_0)$, onde α_f é o coeficiente de expansão térmica da fração de volume livre, e estabelecendo-se que f é igual a $R/\Delta\mu^*$. A equação WLF (2.11), que é uma fórmula empírica, é outra equação dada em termos do volume livre que possui dois parâmetros empíricos que podem ser evoluídos em termos de α_f e T_0 . Portanto, é outra forma da equação de Vogel. O significado do volume livre da equação de Doolittle é levemente diferente do conceito de excesso de volume que está associado com a

conformação de maior energia. A fórmula de Doolittle prediz que o tempo de relaxação é função única do volume livre e toda a dependência de τ com a temperatura é atribuída ao volume livre. O excesso de volume é diferente pois, mesmo estando-se no mesmo nível de excesso de volume (e também z), o tempo de relaxação ainda depende da temperatura. Este fato permite a previsão do comportamento de relaxação em estados fora do equilíbrio, onde o volume não é função apenas da temperatura.

2.3.5.3. MODELO DE ROUSE

Esta teoria subdivide a molécula polimérica em subunidades ou submoléculas, cada uma longa o suficiente para que seu comprimento obedeça a lei de distribuição de Gauss. Estas submoléculas são substituídas por uma série de molas e pérolas sendo que as pérolas contêm toda a massa do sistema a qual é igual à massa das subunidades³⁰ (fig.3.7). Considera-se que o sistema está submerso em um meio viscoso (outras cadeias) e quando move-se neste ambiente, exerce forças friccionais que modificam, em maior ou menor grau, a distribuição de velocidades deste meio viscoso próximo às cadeias. Este efeito, por sua vez, influencia o movimento de outros segmentos da mesma cadeia polimérica. Portanto, as molas apresentam modos de vibração que são amortecidos pelas vizinhanças. A força aplicada ao sistema pode ser nos finais da cadeia ou aplicada uniformemente na direção uniaxial.

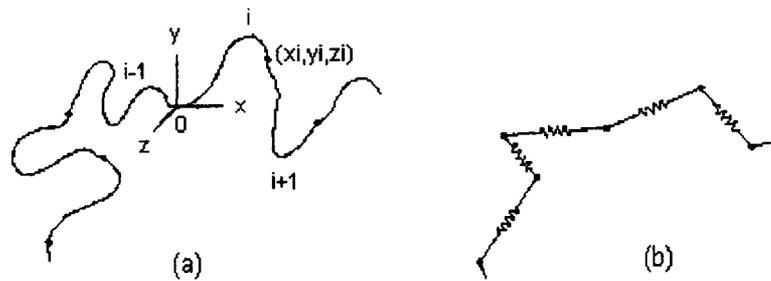


Figura 3.7. Modelo de Rouse. (a) subdivisão da cadeia polimérica em submoléculas; (b) representação equivalente envolvendo molas e pérolas.

Este modelo que envolve molas e pérolas é conhecido como Teoria de Rouse embora, além de Rouse, Bouche e Zimm também desenvolveram tratamentos associados à esta analogia.

Após algumas considerações e tratamentos matemáticos, chega-se a equação:

$$\tau_p = (n^2 l^2 \xi_0) / (6\pi^2 p^2 kT) \quad (3.28)$$

onde:

- n é o número de conexões entre as subunidades;
- l é o comprimento da subunidade;
- ξ_0 é o coeficiente de fricção;
- p refere-se ao p-ésimo modo de vibração das subunidades;
- k é a contante de Boltzmann.

A equação (3.28) demonstra que os valores de τ_p dependem apenas de fatores relativos às subunidades, ξ_0 e ao número de junções da cadeia, ou seja, não estão ligados às propriedades da submolécula arbitrariamente escolhida. Esta

equação também mostra que três fatores governam a dependência de τ_p com a temperatura. O primeiro é $1/T$. O segundo é nI^2 , que varia suavemente com a temperatura e o terceiro é o coeficiente ξ_0 que varia rapidamente com o aumento da temperatura. Este último pode ser interpretado em termos da variação da viscosidade ou do volume livre com a temperatura e é o fator predominante a influenciar τ_p ³¹.

Visto que este modelo prediz a mesma dependência com a temperatura para cada τ_p , a teoria molecular fornece suporte para o procedimento de superposição tempo-temperatura. Os fatores de deslocamento horizontais (a_T) requeridos para a construção da curva mestra, são determinados grandemente pela dependência de ξ_0 com a temperatura.

2.4. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS

2.4.1. ASPECTOS GERAIS

Os materiais poliméricos tais como borrachas, fibras, plásticos, filmes, compósitos, etc, são amplamente utilizados, dentre outros motivos, por sua grande versatilidade nas propriedades mecânicas. Os princípios básicos, bem como as generalizações empíricas destas propriedades foram estabelecidos em termos da teoria da viscoelasticidade. O comportamento dinâmico-mecânico é discutido como parte destas propriedades mecânicas. As propriedades dinâmico-mecânicas constituem as propriedades do material quando este é submetido à

deformação sob forças periódicas. Os módulos dinâmicos de perda e de armazenamento e o fator de amortecimento mecânico (ou fricção interna ou tangente de perda) expressam estas propriedades. O módulo dinâmico indica a rigidez inerente ao material e pode ser determinado sob o efeito de cisalhamento, alongação ou flexão, dependendo da técnica de investigação utilizada. O módulo dinâmico é essencialmente importante nas aplicações estruturais de plásticos e compósitos visto que a variação desta propriedade é determinada em função da temperatura e do tempo (ou da frequência). O fator de amortecimento mecânico ou fricção interna ou tangente de perda indica a quantidade de energia dissipada durante a deformação do material. A fricção interna é um importante parâmetro nas aplicações industriais e ambientais. Visto que o ruído propaga-se por vibração, quando aplicam-se materiais com capacidade de amortecimento em ambientes submetidos a vibrações, estas vibrações converter-se-ão em calor, a ser dissipado no próprio material, ao invés de propagarem-se como ruído no ambiente. Muitos polímeros viscoelásticos têm a capacidade de amortecimento pois possuem um valor alto para a fricção interna. Esta característica é fundamental quando necessita-se diminuir o efeito de vibrações indesejáveis e reduzir a amplitude de ressonância das vibrações a um limite seguro.

Estes parâmetros dinâmicos têm sido usados para a determinação da região da transição vítrea, do espectro de relaxação, do grau de cristalinidade, da orientação molecular, de mudanças estruturais e morfológicas resultantes de certos processos e da composição química de blendas e copolímeros.

A análise dinâmico-mecânica, através da determinação das propriedades dinâmico-mecânicas explica as relações entre os parâmetros estruturais (cristalinidade, orientação molecular, peso molecular, grau de reticulação, copolimerização, presença de plastificantes, etc.), as propriedades dinâmicas e os fatores externos (temperatura, pressão, tempo, tipo de deformação, etc.).

2.4.2. TEORIA ²⁵

As propriedades dinâmico-mecânicas são determinadas por vários instrumentos que medem a resposta (deformação) dos polímeros a forças periódicas. Portanto, os parâmetros vibracionais (amplitude, frequência e o tipo de oscilação e propagação de onda) tornam-se muito importantes neste tipo de análise. A tensão aplicada a um corpo viscoelástico resulta em uma resposta dinâmica linear ou não-linear. Por exemplo, se a tensão variar senoidalmente com o tempo em uma determinada frequência, a deformação variará ciclicamente na mesma frequência. Se a amplitude da deformação for pequena o suficiente, a deformação também será senoidal com o tempo e a amplitude da deformação será proporcional à amplitude da tensão a uma dada temperatura e frequência, ou seja, o comportamento é linear. No entanto, se a amplitude da tensão for grande, a deformação variará com a mesma frequência, porém, não mais segundo uma função senoidal, podendo haver o aparecimento de harmônicas evidenciando o comportamento viscoelástico não linear.

Na investigação viscoelástica de materiais poliméricos o método da excitação e resposta senoidal é muito útil. Neste caso, a força aplicada e a deformação resultante variam senoidalmente com o tempo. A frequência é expressa em Hz ou em rad/s (radianos por segundo). Para um comportamento viscoelástico linear, a deformação se alterna senoidalmente mas, porém, fora de fase com a tensão (fig.4.1b). Esta defasagem ocorre devido ao tempo necessário para os rearranjos moleculares e está associado com o fenômeno de relaxação.

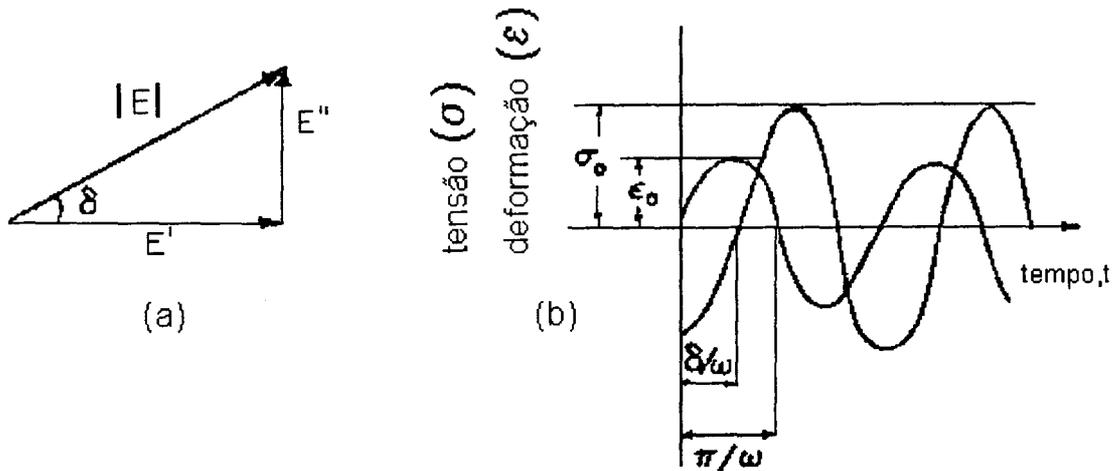


Figura 4.1. Relação entre os vários parâmetros usados para expressar os resultados das medidas dinâmico-mecânicas.

A tensão σ e a deformação ε podem ser expressas como segue:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen} (\omega t + \delta) \quad (4.1)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen} \omega t \quad (4.2)$$

onde ω é a frequência angular e δ é o ângulo de fase. Então:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen} \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \text{sen} \delta \quad (4.3)$$

a tensão pode ser considerada como constituída de dois componentes, um em fase com a deformação e outro 90° fora de fase ($\cos \omega t$). Quando divide-se (4.3) pela deformação, o módulo pode ser separado em um componente em fase (real) e outro fora de fase (imaginário). As relações são:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \text{sen} \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (4.4)$$

onde,

$$E' = \sigma_0/\epsilon_0 \cos \delta \quad \text{e} \quad E'' = \sigma_0/\epsilon_0 \sin \delta \quad (4.5)$$

sendo E' é a parte real do módulo e E'' é a parte imaginária. A representação do módulo complexo poderá ser obtido a partir das equações:

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp i\omega t \quad (4.6)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta) \quad (4.7)$$

onde σ e ϵ são a tensão e a deformação respectivamente. Portanto, o módulo complexo, E^* , será dado por:

$$\sigma/\epsilon = E^* = \sigma_0/\epsilon_0 e^{i\delta} = \sigma_0/\epsilon_0 (\cos\delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (4.8)$$

e da mesma forma para os outros tipos de deformações. Por exemplo a razão da tensão pela deformação para o caso do cisalhamento é

$$|G^*| = G'^2 + G''^2 \quad (4.9)$$

onde G^* é o módulo complexo de cisalhamento, G' é a parte real do módulo e G'' é a parte imaginária. O ângulo de fase δ é dado pela razão:

$$\tan \delta = G''/G' \quad (4.10)$$

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad \text{e} \quad G'' = |G^*| \sin \delta \quad (4.11)$$

As partes reais do módulo E' e G' , são chamados módulos de armazenamento pois estão relacionados ao armazenamento de energia como

energia potencial e sua dissipação na deformação periódica. As partes imaginárias do módulo, E'' e G'' são chamados módulos de perda e estão associados com a dissipação de energia como calor quando os materiais são deformados. Portanto, $\tan \delta$ fornece a medida da contribuição relativa dos componentes fora de fase e em fase com a deformação, ou seja, esta propriedade relaciona a energia dissipada e a máxima energia potencial armazenada em cada ciclo. Conseqüentemente, ambos, G'' (e E'') e $\tan \delta$ medem a dissipação da energia mecânica na amostra.

Estes módulos dinâmicos também podem ser expressos em termos das “compliances” :

$$J^* = 1/G^* = J' - iJ'' \quad (4.12)$$

onde J' é a “compliance” de armazenamento e J'' é a “compliance” de perda.

A análise dinâmico-mecânica está relacionada aos campos da acústica e da reologia. A acústica, em um sentido amplo, trata das ondas mecânicas em todas as frequências e em todas as substâncias. A reologia importa-se com a deformação e o fluxo da matéria. Considerando que, a análise dinâmico-mecânica procura-se com a deformação dos materiais devido a forças vibracionais, ela relaciona-se com ambos os campos.

Este comportamento viscoelástico pode ser explorado teoricamente usando-se muitos modelos. Os modelos mecânicos mais conhecidos são os modelos de Maxwell (seção 2.3.2.1) e o modelo de Voigt (seção 2.3.2.2) bem como combinações simples dos elementos básicos que os constituem. Cada elemento de Maxwell ou Voigt é caracterizado por um tempo de relaxação ou retardação definido por $\tau = \eta/E$, onde E é o módulo real. Quando submetido a uma tensão constante, o elemento de Maxwell exhibe uma elasticidade instantânea seguida por um comportamento de fluência linear. Se, por outro lado, for imposta ao elemento uma deformação constante, o comportamento de relaxação da tensão terá uma resposta elástica instantânea que decairá exponencialmente (fig. 3.3). O elemento de Voigt responde a uma tensão constante com uma

deformação assintoticamente crescente (fig.3.4). Se a tensão é removida, a deformação decai assintoticamente a zero. A combinação destes dois elementos exibem as características combinadas, ou seja, elasticidade instantânea, fluência linear e decaimento da elasticidade. Estes efeitos fornecem subsídios para a melhor compreensão dos fenômenos de relaxação, fluência e memória.

O acoplamento dos elementos de Maxwell em paralelo e de Voigt em série adaptam estes elementos básicos à descrição dos fenômenos acima e levam ao conceito da distribuição dos tempos de relaxação. Assume-se que o comportamento de um material real pode ser representado matematicamente por tais modelos se for feita a generalização que eles contêm um número infinito de molas e pistões de tal maneira que os tempos de relaxação τ das várias combinações de molas e pistões estejam distribuídas continuamente no sistema (seção 2.3.4).

A análise do comportamento destes sistemas generalizados sob carga periódica leva, também, ao conceito do módulo complexo para a caracterização das propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais viscoelásticos. Por exemplo, a relação tensão-deformação para o modelo de Maxwell generalizado contendo um número infinito de elementos básicos, submetido a uma deformação harmônica do tipo $\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$, com ω constante, pode ser escrito na forma:

$$\sigma = (E' + i E'') \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad (4.13)$$

onde

$$E' = \int_0^{\infty} [(\omega^2 \tau^2)/(1+\omega^2 \tau^2)] \phi(\tau) d\tau \quad (4.14)$$

$$E'' = \int_0^{\infty} [(\omega \tau)/(1+\omega^2 \tau^2)] \phi(\tau) d\tau \quad (4.15)$$

sendo $\phi(\tau)$ é a distribuição contínua dos tempos de relaxação do material em questão. Para a equação (4.13) é possível definir o módulo complexo para este modelo como:

$$E^* = \partial\sigma/\partial\varepsilon = E' + iE'' \quad (4.16)$$

As componentes individuais deste módulo complexo representam as contribuições para cada elemento de Maxwell no modelo generalizado somado para a distribuição do tempo de relaxação, como indicado nas equações (4.13) e (4.14). Esta formulação indica que a tensão resultante está fora de fase com a deformação imposta.

Rearranjando a equação (4.13) é possível identificar um módulo elástico e uma constante de amortecimento em termos de um único elemento de Voigt para um material viscoelástico a uma frequência fixa, ou seja,

$$\sigma = E' \varepsilon_0^{i\omega t} + (E''/\omega) [d(\varepsilon_0^{i\omega t})/dt] \quad (4.17)$$

$$\sigma = E' \varepsilon + \eta d\varepsilon/dt \quad (4.18)$$

onde, $\eta = E''/\omega$. Portanto, a parte real do módulo complexo relaciona-se diretamente com o comportamento elástico do material dependente do tempo, enquanto que o componente imaginário representa as propriedades dissipativas dependentes do tempo. Ambas as propriedades são função da frequência. A Figura 4.2 representa a dependência de E' e E'' com a frequência para um elemento de Maxwell.

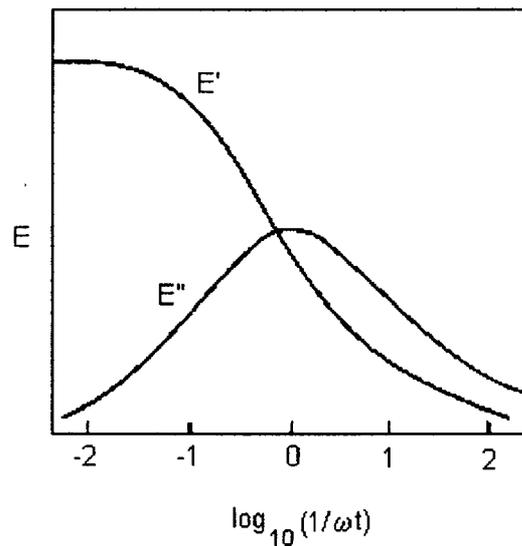


Figura 4.2. Comportamento de E' e E'' em função da frequência angular para um sistema com um único tempo de relaxação.

Se deseja-se conhecer o comportamento mecânico de um material viscoelástico sob outras condições além de tensão constante (teste de fluência), deformação constante (teste de relaxação) ou variações harmônicas da tensão (medidas do módulo complexo), pode-se aplicar o princípio da superposição de Boltzmann. Este princípio estabelece que a deformação total da amostra é uma função aditiva das deformações individuais resultantes de cada seqüência de aplicação da tensão. Cada seqüência pode ser tratada como se a carga fosse aplicada individualmente.

A amplitude e a frequência da tensão ou da deformação estão relacionadas na equação que descreve a geração de calor nos materiais poliméricos durante a oscilação:

$$Q = \pi E'' \varepsilon_0^2 \quad (4.19)$$

onde Q é o calor dissipado por ciclo, ε_0 o valor máximo da amplitude de deformação durante um ciclo e E'' o módulo de perda. Portanto, a geração de calor no material é proporcional ao quadrado da amplitude, da frequência e do módulo de perda. Se um material polimérico é submetido a alta frequência e alta amplitude de oscilação a temperatura da amostra aumenta. O calor interno gerado devido à oscilação também é um fator de mudança estrutural nos polímeros. Portanto, na determinação das propriedades dinâmico-mecânicas, utilizam-se pequenas amplitudes de deformação e baixas frequências. Esta pequena amplitude está na região linear da curva tensão-deformação. Quando são aplicadas altas amplitudes de tensão e deformação, o material viscoelástico exibe uma maior geração de calor interno e um comportamento viscoelástico não-linear. Altas amplitudes de tensão e deformação também podem resultar na quebra de ligações, fadiga e ruptura.

2.4.3. PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO TEMPO-TEMPERATURA ^{26,29,39,42}

A curva do logaritmo do tempo versus a temperatura fornece uma descrição particularmente útil do comportamento do polímero e, além disso, permite que se estime o espectro de relaxação. Em escala experimental, a faixa de tempo razoavelmente utilizável varia entre 10 e 10^6 segundos, no entanto, é desejável que se obtenha uma faixa maior. Esta faixa ampla de tempo pode ser coberta através de um procedimento relativamente simples, o qual faz uso da observação, primeiramente feita por Leadermann, que para os materiais viscoelásticos, o tempo é equivalente à temperatura. Segundo o que foi discutido no capítulo anterior, os processos de relaxação da tensão e fluência ocorrem em consequência dos movimentos moleculares, os quais tornam-se mais rápidos na medida que a temperatura aumenta. A temperatura é uma medida do movimento molecular. A equação WLF (eq.2.11) expressa a relação logarítmica entre o tempo e a temperatura.

Baseando-se nestas idéias, dados das propriedades dinâmico-mecânicas tomados a uma temperatura podem ser superpostos a dados obtidos em outra temperatura pelo simples deslocamento das curvas ao longo do eixo log do tempo. Esta técnica pode ser ilustrada usando dados obtidos para poli(isopreno) a várias temperaturas (fig.4.3). Primeiramente, escolhe-se uma temperatura arbitrária, T_0 , que servirá como uma temperatura de referência, a qual no presente caso é 298 K. Cada curva será deslocada em relação à curva em T_0 até que todas se combinem formando uma única curva mestra. A curva obtida a cada temperatura será deslocada de uma quantidade $\log a_T$, definida como:

$$(\log t - \log t_0) = \log (t/t_0) = \log a_T \quad (4.20)$$

O parâmetro a_T é o fator de deslocamento e é positivo se o movimento da curva for para a esquerda em relação à referência e negativo se o deslocamento for para a direita. O fator de deslocamento é função apenas da temperatura e decresce com o aumento desta sendo igual à unidade em T_0 . Este procedimento pressupõe que, aumentando-se a temperatura na qual o experimento é realizado, o formato do espectro de relaxação não será alterado mas, simplesmente, deslocado para temperaturas menores ⁴³. O princípio da superposição também poderá ser aplicado a dados obtidos em um experimento de fluência.

O procedimento descrito acima é uma aplicação do princípio da correspondência tempo-temperatura. Através do deslocamento de um conjunto de curvas do módulo (ou "compliance") versus tempo (ou frequência) a qualquer temperatura (subscrito 1) ao longo do eixo $\log t$, obtém-se o valor da propriedade mecânica em outro tempo e temperatura (subscrito 2). Portanto, o princípio da superposição tempo-temperatura estabelece que:

$$E(t_1, T_1) = E(t_2, T_2) \quad (4.21)$$

exatamente no ponto de sobreposição. Suprimindo o subscrito relativo ao tempo na equação (4.21) chega-se a:

$$E(t/a_{T1}, T_1) = E(t/a_{T2}, T_2) \quad (4.22)$$

ou seja, subtrair uma quantidade $\log a_T$ dos valores da coordenada ao longo da abscissa é equivalente a dividir cada t pelo seu valor apropriado a_T . Isto significa que os tempos podem ser representados por variáveis reduzidas, t/a_T , nas quais t é expresso como múltiplos ou frações de a_T . Apesar de a temperatura de referência ser arbitrariamente escolhida, a T_g é comumente usada.

Convém, agora, examinar o significado físico dos fatores de deslocamento, visto que, quantitativamente ele engloba o princípio da equivalência tempo-temperatura. As seguintes observações podem ser feitas relativamente ao valor a_T :

- em T_0 , $a_T = 1$;
- para $T > T_0$, $a_T < 1$, que corresponde a $\log a_T < 0$. Estes valores são usados quando a curva é deslocada para a direita. O efeito nas propriedades mecânicas é equivalente a expandir a escala de tempo, visto que expressa-se o tempo como t/a_T ;
- para $T < T_0$, $a_T > 1$, que corresponde a $\log a_T > 0$. Isto ocorre quando a curva é deslocada para a esquerda. O efeito nas propriedades mecânicas é de comprimir a escala.

Todos os polímeros amorfos demonstram resultados similares quando os valores de $\log a_T$ são plotados versus $T-T_0$. A manipulação destes dados levam à determinação empírica dos fatores de deslocamento e, estes, podem ser ajustados pela seguinte expressão:

$$\log a_T = [-c_1(T-T_0)] / [c_2 + (T-T_0)] \quad (4.23)$$

onde c_1 e c_2 são constantes. Esta equação é conhecida com equação WLF (Williams-Landel-Ferry). Observa-se que quando $T_0 = T_g$, o lado direito da equação (4.23) é idêntico ao da equação (2.11). A equação (2.11) expressa a diferença dos valores $\ln t$ para uma quantidade fixa de deformação a duas temperaturas diferentes, o que é exatamente o que o termo $\log a_T$ faz. A única

diferença entre as equações (2.11) e (4.23) é o uso do logaritmo natural na primeira e logaritmo na base 10 na segunda. Portanto, as constantes das equações são relacionadas da seguinte forma: $c_1 = c_1' / 2,303$, e c_2 da mesma maneira.

O rearranjo da equação (4.23) sugere um método para a determinação das constantes c_1 e c_2 a partir de dados experimentais. Pode -se escrever:

$$T-T_g / \log a_T = (-c_2/c_1) - 1/c_1 (T-T_g) \quad (4.24)$$

a qual é uma equação do tipo $y=mx + b$. Se o termo $T-T_g / \log a_T$ for identificado como y e $(T-T_g)$ como x , então a inclinação m será $1/c_1$ e a intersecção b será $-c_2/c_1$. Portanto, se os fatores de deslocamento empíricos para temperaturas diferentes forem analisadas de acordo com a equação (4.24), os valores da inclinação e da intersecção conduzirão os valores de c_1 e c_2 :

$$c_1 = - 1/\text{inclinação} \quad \text{e} \quad c_2 = \text{intersecção}/\text{inclinação} \quad (4.25)$$

Baseando-se nas equações (2.10),(2.11) e (4.24) os parâmetros f_g e α_f podem ser deduzidos a partir de c_1 e c_2 :

$$f_g = B / 2,303 c_1 \quad (4.26)$$

$$\alpha_f = B / 2,303 c_1 c_2 \quad (4.27)$$

e a equação (2.11) fica, em logaritmo na base 10,

$$\log a_T = - B / 2,303 f_{\alpha} \{ (T-T_0) / [f_{\alpha}/\alpha_f + (T-T_0)] \} \quad (4.28)$$

que é idêntica à equação (2.7b).

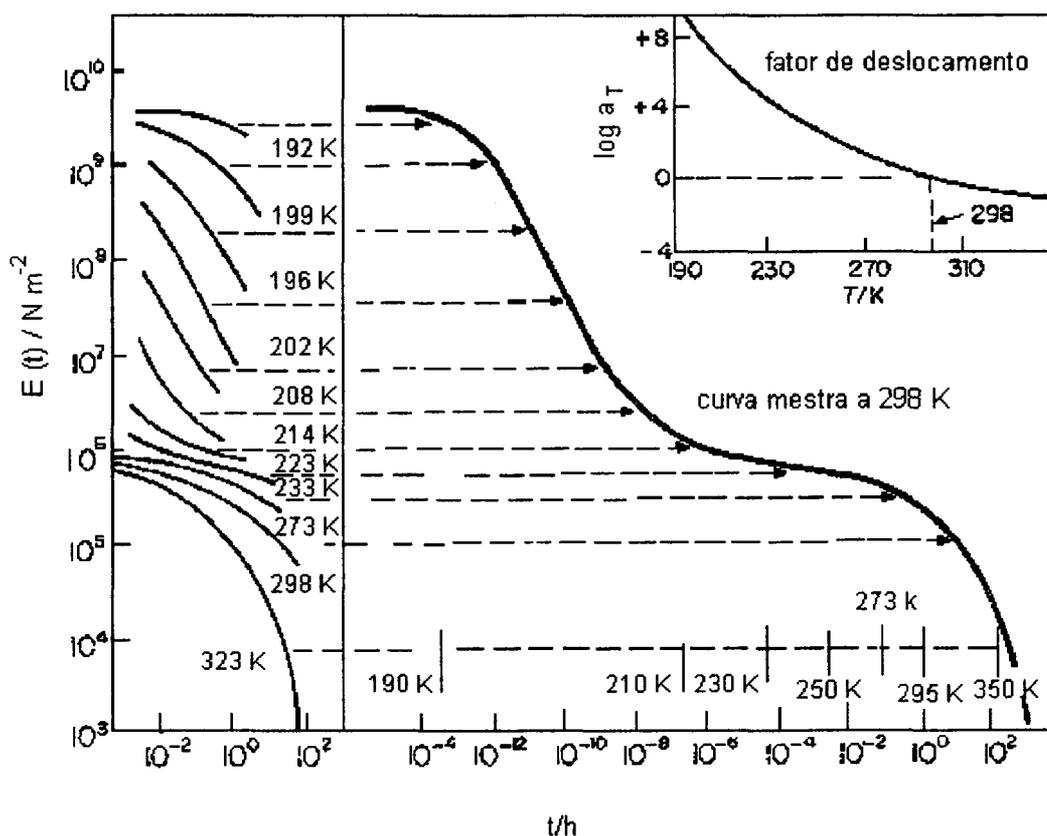


Figura 4.3. Ilustração do princípio de superposição tempo-temperatura usando dados do poli(isopreno). As curvas são deslocadas ao longo do eixo do tempo de uma quantidade representada por a_T . A temperatura de referência é 25 °C.

2.4.4. TRANSIÇÕES E RELAXAÇÕES

As transições ocorrem em intervalos estreitos de temperatura e frequência e caracterizam-se pela mudança nas propriedades macroscópicas do polímero. O exemplo mais proeminente de transição é a transição vítrea, discutida na seção 2.2., chamada de transição ou relaxação primária ⁴⁴.

Além da transição vítrea, os polímeros amorfos, geralmente exibem ao menos uma região de relaxação secundária. As regiões de relaxação secundária, que correspondem a intervalos de temperatura onde não há uma mudança tão drástica nas propriedades macroscópicas, são associadas à mecanismos de relaxação molecular de menor alcance e, geralmente, ocorrem na região vítrea. A energia de ativação destas dispersões secundárias é mais baixa que das dispersões primárias, visto que correspondem a movimentos segmentais da cadeia que são menores que os movimentos micro-Browniano da cadeia principal⁴¹. Na região vítrea, as cadeias moleculares estão efetivamente “congeladas”, portanto, estas relaxações não podem ser oriundas de rearranjos moleculares de larga escala. Muitos polímeros amorfos possuem grupos laterais ligados à cadeia principal, os quais são capazes de sofrerem rotações independentemente. As relaxações secundárias são frequentemente atribuídas a estas rotações.

Os parâmetros dinâmico-mecânicos são sensíveis não apenas a muitos tipos de movimentos moleculares mas, também, a uma variedade de transições, processos de relaxação, heterogeneidades estruturais e morfológicas. Desta forma, a interpretação das propriedades dinâmico-mecânicas em nível molecular são de grande interesse científico e industrial no entendimento do comportamento mecânico dos polímeros.

Um exemplo típico da variação das propriedades dinâmico-mecânicas de um polímero amorfo em função da temperatura está ilustrado na Figura 4.4.

Com o objetivo de identificar e comparar a posição dos vários picos de perda, para diferentes polímeros, estes são designados pelas letras gregas α , β , γ , δ , τ , ω , etc. De acordo com esta nomenclatura, que foi primeiramente sugerida por Deutsch, Hoff e Reddish (1954), o pico α corresponde à relaxação observada na maior temperatura (a uma dada frequência) ou na menor frequência (a uma dada temperatura). As outras letras (β , γ , δ , τ , ω , etc) portanto, designam outras regiões de relaxação em ordem decrescente de temperatura ou crescente de frequência³¹.

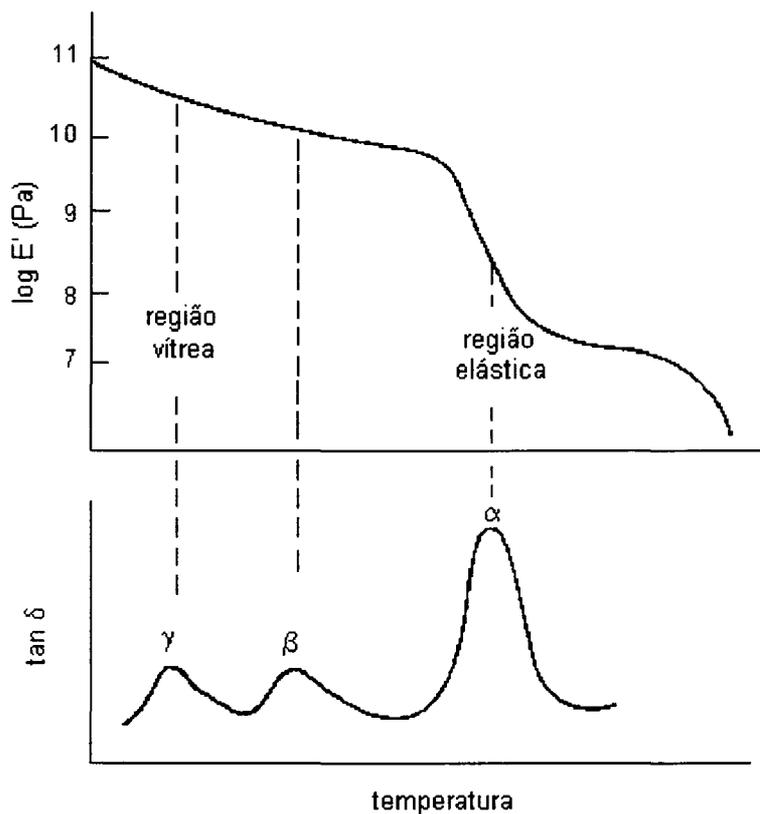


Figura 4.4. Variação do módulo dinâmico de armazenamento (E') e da tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para um polímero amorfo.

Em se tratando de polímeros, a relaxação relacionada à transição vítrea é designada pela letra α e as relaxações secundárias são designadas, portanto, pelas letras β , γ , δ , τ , ω , etc.

Na região onde o módulo de armazenamento apresenta um ponto de inflexão, a curva da tangente de perda ($\tan \delta$) demonstra um máximo. Quando esta dispersão ocorre na região da T_g , o valor do módulo E' muda de aproximadamente 10^{10} (região vítrea) para 10^7 N. m⁻² (região elástica). Por ocorrência da transição vítrea, a $\tan \delta$ assume um valor alto devido ao início dos movimentos micro-Brownianos da cadeia principal sendo que algumas cadeias

poliméricas estão livres para se moverem enquanto que outras não. Considerando que um segmento “congelado” consegue armazenar muito mais energia devido à deformação do que um segmento livre, então, a cada momento, um segmento “congelado” torna-se livre para se mover e seu excesso de energia é dissipada como calor. Os movimentos micro-brownianos relacionam-se com os movimentos cooperativos difusionais dos segmentos da cadeia principal.

Além da $\tan \delta$, o módulo de perda E'' também apresenta picos nas transições, porém a temperaturas menores que a $\tan \delta$ (E''/E'). A análise destes picos é útil na determinação dos movimentos moleculares em combinação com outras técnicas (medidas dielétricas ^{45,46} e ressonância magnética nuclear ⁴⁷). A $\tan \delta$ e E'' são mais sensíveis aos movimentos moleculares do que E' . Como dito anteriormente, E' apresenta inflexões nas transições enquanto que a $\tan \delta$ e E'' apresentam picos, os quais são mais facilmente detectáveis. Além disso, o máximo calor dissipado por unidade de deformação ocorre onde E'' é máximo. O gráfico que relaciona a tangente de perda e a temperatura (fig. 4.4) é designado espectro de relaxação ou espectro anelástico.

Devido à sua natureza, a transição α é, de longe, a transição mais pronunciada e, basicamente, todos os fatores que afetam a T_g (seção 2.2.6) afetarão a altura e posição do pico- α . A magnitude do pico- β é pequena comparada à do pico- α . Esta dispersão é associada a uma relaxação da fase amorfa, para a maioria dos polímeros amorfos, e trata-se de um pico largo podendo aparecer como um ombro do pico- α ⁴⁸⁻⁵⁰. Esta relaxação é causada pelo movimento de um número relativamente pequeno de monômeros em torno da cadeia principal ou pelo movimento de grupos laterais. Estes movimentos são tidos com precursores dos movimentos segmentais de longo alcance que ocorrem na T_g .

A temperatura de ocorrência do pico- γ é mais baixa que a temperatura do pico- β . Nesta região, os segmentos da cadeia estão congelados e os movimentos dos grupos laterais são possíveis devido a defeitos no empacotamento ou na configuração nos estados amorfo ou cristalino. A transição γ pode ser relacionada com o seguinte: movimentos de grupos laterais nas fases amorfa e cristalina,

rotação de grupos terminais, defeitos na rede cristalina, movimentos da cadeia principal que envolvam pequenos segmentos e separação de fases de impurezas ou diluentes^{49,50}.

A relaxação γ em polímeros amorfos e cristalinos pode, em muitos casos, ser atribuída a movimentos restritos da cadeia principal, os quais requerem no mínimo quatro grupos $-CH_2$ sucessivos em uma porção linear da cadeia. Este mecanismo é conhecido como "crankshaft". Schatzki e Boyer observaram que este mecanismo é relevante na relaxação γ dos seguintes polímeros: polietileno linear, poliamidas, poliésteres e poli(oxipropileno)²⁵.

2.5. ENVELHECIMENTO FÍSICO EM POLÍMEROS AMORFOS

2.5.1. ASPECTOS GERAIS^{24,51}

O envelhecimento é o processo pelo qual as propriedades do material mudam em função do tempo, usualmente, estas mudanças são adversas. Para os materiais poliméricos, o envelhecimento pode ocorrer devido a muitos fatores. Esta seção se restringirá ao tipo mais geral e importante de envelhecimento, o qual ocorre devido à instabilidade inerente aos polímeros amorfos vítreos.

Muitos anos atrás, Simon e outros mostraram que os sólidos amorfos não estão em equilíbrio termodinâmico em temperaturas abaixo da sua Tg. Tais materiais podem ser considerados como líquidos super-resfriados cujo volume, entalpia e entropia são maiores do que seriam no estado de equilíbrio. Este estado de não equilíbrio parece ser instável. Estudos da relaxação de volume em materiais vítreos revelaram que, estes materiais, sofrem lentos processos que

tendem a levá-los ao seu estado de equilíbrio, evidenciando que, mesmo abaixo da Tg, a mobilidade molecular não é exatamente zero. Esta aproximação gradual do equilíbrio afeta muitas das propriedades, as quais variam com o tempo. Para se diferenciar este tipo de envelhecimento do envelhecimento químico (degradação térmica, foto-oxidação, etc.) ele será designado *envelhecimento físico*.

O envelhecimento físico afeta todas as propriedades que dependem da temperatura, as quais mudam abruptamente e drasticamente na Tg. Durante o envelhecimento, estas propriedades comportam-se da mesma maneira que se comportariam em um processo de resfriamento a partir de uma temperatura acima da Tg, ou seja, o material torna-se mais rígido e quebradiço. Sua capacidade de amortecimento mecânico diminui bem como suas taxas de relaxação da tensão e fluência.

Este tipo de envelhecimento é característico do estado vítreo e é encontrado em todos os vidros, quer sejam poliméricos, monoméricos, orgânicos ou inorgânicos. Além disso, todos estes materiais comportam-se de maneira muito similar em relação a este processo. Nas temperaturas de envelhecimento, a dependência com o tempo das propriedades mecânicas oriundas de experimentos utilizando pequenas faixas de deformação parece ser independente da estrutura química específica do material. Por exemplo, um polímero tal como PVC apresentará um comportamento de relaxação da tensão muito semelhante ao PS, PMMA, etc, frente ao envelhecimento, realizado em condições semelhantes. Em muitos dos seus aspectos, o envelhecimento pode ser explicado de uma maneira simples através dos conceitos de volume livre.

Além de ser teoricamente interessante, o fenômeno do envelhecimento é muito importante do ponto de vista prático. Muitas propriedades sofrem drásticas mudanças fortemente dependentes do tempo de envelhecimento, dentre elas, as propriedades dinâmico-mecânicas. Na especificação dos materiais amorfos, o tempo de envelhecimento é um parâmetro tão importante quanto temperatura, tensão de ruptura, umidade, etc. O conhecimento do comportamento destes materiais devido ao envelhecimento é indispensável para se prever o tempo de utilização dos mesmos.

2.5.2. ORIGEM DO ENVELHECIMENTO ⁵¹

O conceito do volume livre estabelece que a mobilidade, M , das partículas em um sistema polimérico (amorfo ou cristalino) depende primeiramente do grau e eficiência de empacotamento, ou seja, depende do volume livre, v_f . Com o aumento da eficiência de empacotamento, esta mobilidade decresce, primeiramente devagar e depois mais rápido. Ao atingir um valor crítico de empacotamento, a mobilidade cai abruptamente a zero (fig 5.1).

Ao relacionar-se com os vários aspectos do envelhecimento, o volume livre é aplicado de forma puramente qualitativa, principalmente, devido ao fato de a definição destes conceitos de volume livre em termos de quantidades mensuráveis não estar completamente esclarecida

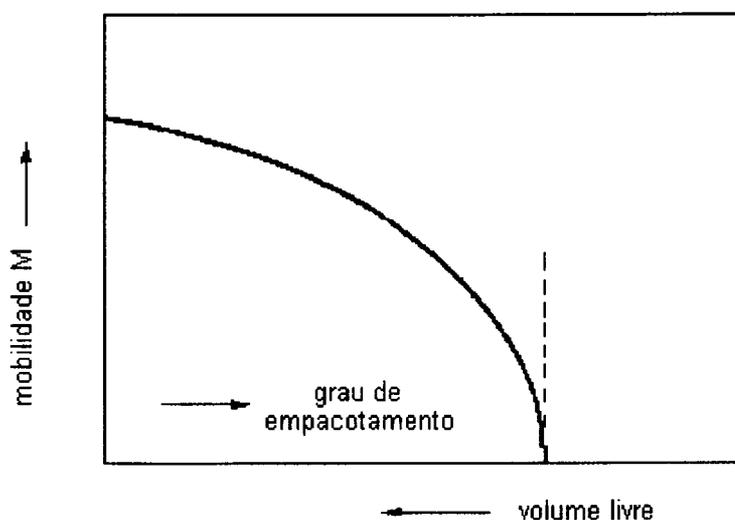


Figura 5.1. Representação qualitativa da relação volume livre-mobilidade -grau de empacotamento.

Nos polímeros, a mobilidade segmental é identificada com a mobilidade M . Visto que, acima da T_g um polímero tende a apresentar um comportamento mais

semelhante ao de um fluido, mesmo para pequenas deformações, sua mobilidade segmental deverá ser grande e, da mesma forma, seu volume livre, v_f . Quando este material é resfriado, v_f e M decrescem simultaneamente. Como o volume livre é definido como os espaços vazios intermoleculares, a existência de volume livre representa um aumento na energia interna ΔU em relação ao estado em que o volume livre é zero. Na verdade, a existência de volume livre está relacionada ao aumento na entropia, ΔS , que o acompanha. O volume livre tem exatamente o valor para o qual ΔU se equilibra com $T\Delta S$, pois a condição de equilíbrio estabelece que, para um sistema termodinâmico fechado:

$$\Delta U + P dV - T\Delta S \leq 0 \quad (5.1)$$

O decréscimo da temperatura diminui a importância do termo $T\Delta S$, sendo que, v_f e a mobilidade M decrescem simultaneamente. Este comportamento está esquematizado na Figura 5.1.

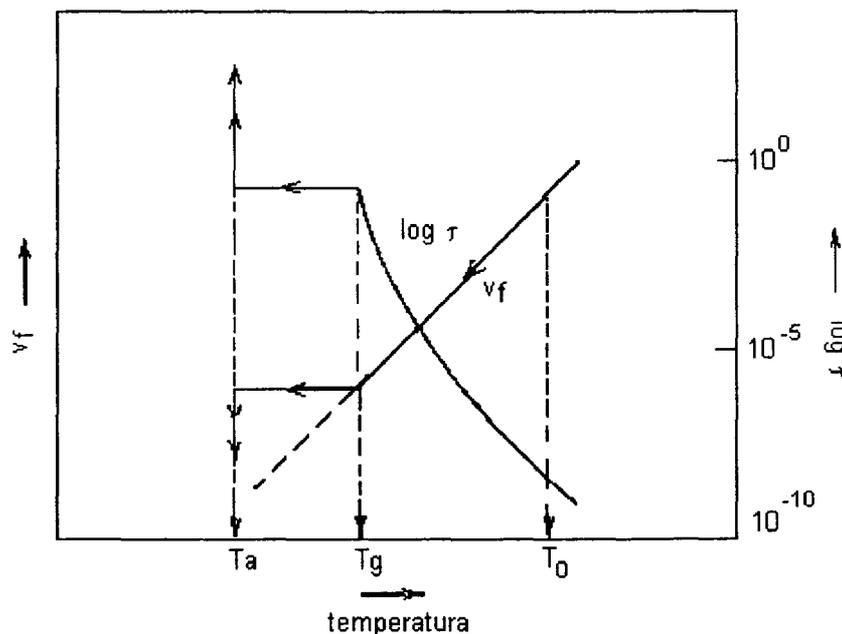
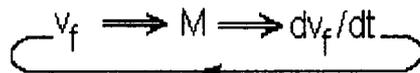


Figura 5.2. Mudança no volume livre v_f e no tempo de relaxação τ durante o resfriamento a partir de $T_0 > T_g$ até $T_a < T_g$ e subsequente envelhecimento em T_a .

A Figura 5.2 mostra o que acontece a um polímero amorfo quando é resfriado a partir de uma temperatura T_0 acima da T_g até uma temperatura T_a abaixo da T_g , após o que é mantido em T_a por um tempo t_a .

A mudança no valor de v_f durante o resfriamento é devido à redistribuição dos espaços vazios intermoleculares e a taxa deste processo é determinada pela mobilidade segmental, M . Deste fato resulta o seguinte esquema:

$$\text{v}_f \rightleftharpoons M \rightleftharpoons \text{d}\text{v}_f/\text{d}t$$


(5.2)

Este esquema fechado, o qual denota que o processo de relaxação de volume é basicamente não-linear, é essencial para o entendimento da transição vítrea e do envelhecimento. Em primeiro lugar, ele mostra que, durante o resfriamento, v_f , não decresce indefinidamente. Abaixo de certa temperatura, a mobilidade M torna-se tão pequena que v_f quase que pára de decrescer com a temperatura. O material, então, atinge a T_g , isto é, na T_g , os tempos de relaxação tornam-se tão longos que a contração do volume livre não mais consegue acompanhar o processo de resfriamento (fig. 5.2). Com o prosseguimento do resfriamento, v_f muda apenas suave e vagarosamente. Da mesma forma, M não se altera rapidamente com a temperatura, ao invés, sofre uma variação gradual devido ao concomitante decréscimo na ativação térmica. Uma segunda consequência da equação (5.2) é que, abaixo da T_g , a mobilidade não poderá ser zero. Um decréscimo em M requer um decréscimo em v_f e, para que isto aconteça, deverá haver alguma mobilidade. Portanto, M não desaparecerá em um

tempo finito; o estado de mobilidade zero poderá ser atingida apenas assintoticamente.

Conseqüentemente, quando o polímero é resfriado a uma temperatura T_a abaixo da T_g , a mobilidade será pequena, mas nunca zero. Visto que, neste estágio v_f será maior que seria em seu estado de equilíbrio, o volume continuará decrescendo vagarosamente durante o envelhecimento isotérmico a temperatura T_a . Esta contração continuará sendo acompanhada pelo decréscimo na mobilidade, M , com concomitantes mudanças em todas as propriedades dos polímeros vítreos que dela dependem.

2.5.3. PRINCIPAIS ASPECTOS DO ENVELHECIMENTO FÍSICO

2.5.3.1. TEMPOS DE RELAXAÇÃO

Nesta seção serão discutidos os aspectos básicos do envelhecimento físico relacionados às propriedades mecânicas dos materiais em experimentos nos quais se utilizam pequenas deformações. Será tratado o envelhecimento realizado isotermicamente após um resfriamento rápido do polímero amorfo a partir de $T_0 > T_g$.

O envelhecimento afeta as propriedades mecânicas primeiramente através das mudanças nos tempos de relaxação. A propriedade básica que muda durante o envelhecimento é a mobilidade segmental, M (fig. 5.1) sendo que esta está diretamente relacionada com os tempos de relaxação dos polímeros amorfos. Portanto, o envelhecimento afeta M , que afeta os tempos de relaxação que, por sua vez afetam as propriedades dinâmicas.

As curvas resultantes dos testes de relaxação da tensão ou fluência sofrerão o efeito de serem deslocadas ao longo do eixo logaritmo do tempo do experimento, tanto mais quanto maior for o tempo de envelhecimento.

A Figura 5.3 mostra o efeito do envelhecimento do poli(cloreto de vinila), PVC. Para uma variação no tempo de envelhecimento, t_a , de 0,03 a 1000 dias, o processo de fluência é retardado por um fator de 10^4 - 10^5 . Resultados semelhantes foram obtidos para outros materiais investigados. As curvas individuais poderão ser superpostas e os deslocamentos necessários serão quase horizontais ou horizontais. Este efeito demonstra, claramente, que o envelhecimento afeta as propriedades através dos tempos de relaxação e que não influencia o formato das curvas. Esta situação tem a seguinte implicação: visto que as curvas da Figura 5.3 estendem-se por muitas décadas de tempo, o processo de fluência não pode ser descrito através de um único tempo de relaxação, na verdade, há uma larga distribuição de tempos de relaxação; porém o formato das curvas não mudam devido ao envelhecimento, ou seja, o aumento do tempo de envelhecimento muda todos os tempos de relaxação exatamente segundo o mesmo fator.

O tempo de relaxação τ é proporcional ao tempo de envelhecimento e à diferença de temperatura, $T_g - T_a$, de acordo com a fórmula:

$$\tau = k t_a (T_g - T_a) \quad (5.3)$$

onde, k é uma constante, t_a é o tempo de envelhecimento e T_a é a temperatura de envelhecimento. De acordo com a equação 5.2, o processo de envelhecimento é auto-retardante. Quanto mais v_f decresce, maior será τ e, assim segue o processo cada vez com mais dificuldade. A proporcionalidade entre τ e t_a estabelecida na equação (5.3) foi comprovada para um grande número de polímeros submetidos a experimentos que se utilizam de pequena deformação. A equação (5.3) ainda estabelece que τ não varia exponencialmente com T (ou $1/T$), mas, varia linearmente. Isto significa que, comparando estados a diferentes temperaturas mas em iguais tempos de envelhecimento, a equação de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação não se aplica.

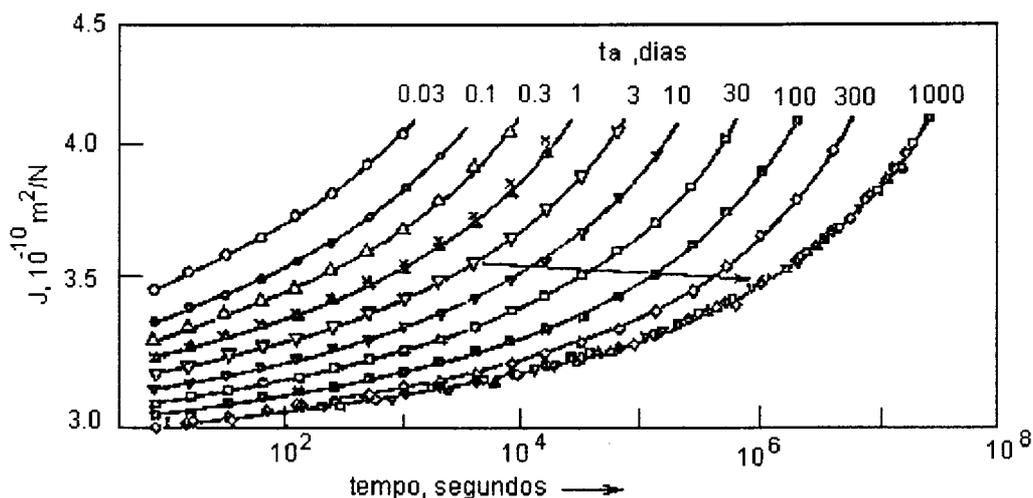


Figura 5.3. Curvas relacionando as “compliances” (J) ao tempo em um experimento de “creep” para PVC resfriado de 90 °C (10 °C acima da T_g) até 20 °C e mantido a 20 °C ± 0,1 °C para um período de 4 anos.

2.5.3.2. TERMORREVERSIBILIDADE

Ao contrário dos processos de envelhecimento químico e degradação química, o envelhecimento físico é um processo reversível, ou seja, reaquecendo o polímero envelhecido a uma temperatura T, sendo que T_a < T < T_g, o estado original se restabelece, de forma que, um novo resfriamento até T_a produzirá os mesmos efeitos de envelhecimento anteriores. Estes efeitos poderão ser reproduzidos um número arbitrário de vezes na mesma amostra pelo simples reaquecimento da mesma sempre até a mesma temperatura T, ou seja, este procedimento apaga a história térmica do material.

Esta termorreversibilidade foi encontrada em todos os polímeros amorfos investigados, sendo uma característica típica do envelhecimento físico. Para se confirmar se determinado efeito oriundo do envelhecimento é verdadeiramente devido ao envelhecimento físico, basta verificar se as propriedades do material

podem ser recuperadas por aquecimento do mesmo até uma temperatura adequada.

2.5.3.3. EFEITO NAS PROPRIEDADES CALORIMÉTRICAS

O envelhecimento reduz não apenas o volume livre mas, também, a entropia e a energia interna do polímero, o qual perde calor continuamente, embora em quantidades muito pequenas. Acima da T_g , o material está em equilíbrio termodinâmico, isto é, suas propriedades são independentes da história térmica sofrida. Portanto, quando uma amostra envelhecida é aquecida acima da T_g , ela absorve o calor que foi perdido durante o envelhecimento. A reabsorção de calor e o apagamento da história térmica discutido no item acima são manifestações do mesmo fenômeno. Em experimentos calorimétricos (Calorimetria Diferencial de Varredura, por exemplo), quando as amostras envelhecidas são aquecidas acima da T_g , a reabsorção de calor aparecerá como um pico endotérmico. A altura e a posição do mesmo têm relação direta com o tempo de envelhecimento. Um exemplo deste comportamento está ilustrado na Figura 5.4.

Estes diagramas de DSC são muito convenientes e rapidamente fornecem uma impressão geral do estado da amostra envelhecida. Sendo baseados em medidas calorimétricas, estes testes também dão informações diretas a respeito principais mudanças termodinâmicas que acontecem na amostra durante o envelhecimento, porém, quando se deseja caracterizar o estado de envelhecimento, as medidas calorimétricas são menos adequadas que medidas mecânicas.

Embora a verdadeira origem do envelhecimento esteja nas mudanças de volume e entropia, muitas das propriedades são afetadas pela alteração na mobilidade segmental, evidenciada nos tempos de relaxação.

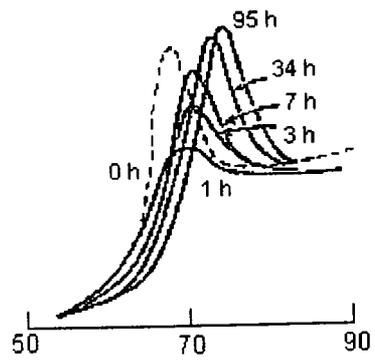


Figura 5.4. Diagramas de DSC medidos a 32 °C/min evidenciando o efeito do envelhecimento a 60 °C, para PVC rígido.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES

Neste trabalho foram utilizados dois reagentes: um constitui a resina epóxi, diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA) e ,o outro, o agente de cura 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM). Ambos reagem segundo uma reação designada por cura (seção 2.1.4.2) a qual acontece sob pressão atmosférica, somente por influência de calor, não havendo desprendimento de voláteis. O sistema curado gerado adere às superfícies dos materiais com os quais entra em contato.

3.1.1. DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL-A

A resina epóxi utilizada neste trabalho (DGEBA) apresenta-se sob o nome comercial de ARALDITE-F e é produzida pela *Ciba-Geigy*. Esta encontra-se na forma de um líquido viscoso, com um aspecto claro e transparente, podendo apresentar-se turva devido à presença de umidade. Esta umidade pode ser eliminada mediante aquecimento a 120 °C – 140 °C por aproximadamente uma hora⁵².

A resina DGEBA (fig.1.5) é produzida a partir do bisfenol-A e da epicloridrina (fig. 1.4) e, mediante a presença de um endurecedor, reage transformado-se em um produto insolúvel e infusível.

Reportando-se à Figura 1.5, para cada valor de n (que indica o número de hidroxilas), tem-se que a massa molecular \bar{M} da resina pode ser dada por:

$$\bar{M} = 340 + 284 n \quad (6.1)$$

Por definição o equivalente epóxi E_p é o peso da resina em gramas que contém um equivalente-grama de epóxi. Então E_p é dado por:

$$E_p = (340 + 284 n) / 2 \quad (6.2)$$

A ARALDITE-F possui um equivalente epóxi de 182 – 196 g/equiv, o que resulta em uma massa molar de 364 – 392 g/mol. Estes dados levam a um valor de n entre 0,08 e 0,18 indicando 82 a 92% de material monomérico nesta resina. A presença de oligômeros é verificada pela determinação de grupos hidroxila (Apêndice A).

As características técnicas da ARALDITE-F fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 1⁵³.

Tabela 1. Características da ARALDITE-F	
Estado Físico	líquido
Viscosidade	9000 – 13000 cP (25 ° C)
Cor	transparente
Estabilidade	1 ano (mínimo)
Peso Específico	1,15 – 1,20 g / cm ³
Ponto de Fulgor	250 – 255 ° C
Teor Epóxi	182 – 196 g / equiv
Pressão de Vapor	aprox. 1 mmHg (180 ° C)
Teor de Cloro	0,6 % (máximo)
Teor de Cinzas	0,05 % (máximo)
Voláteis	1% (máximo)

3.1.2. 4,4'- DIAMINODIFENILMETANO

O agente de cura utilizado neste trabalho(DDM) constitui uma diamina aromática tetrafuncional (fig.1.7) que apresenta-se sob o nome comercial de Endurecedor HT-972 é e produzido pela *Ciba-Geigy*. Este material é fornecido na forma sólida, em grânulos de cor amarelo claro.

As características técnicas do Endurecedor HT-972 fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 2⁵³.

Massa Molecular	198 g / mol
Cor	amarelo claro
Estado Físico	sólido
Ponto de Fusão	88 – 92 °C
Solubilidade	acetona

A caracterização deste reagente está apresentado no Apêndice A.

3.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.2.1. CURA DO SISTEMA DGEBA/DDM

Misturas estequiométricas (2/1) de DGEBA e DDM foram preparadas mediante homogeneização dos reagentes à 90 °C, para proporcionar a adequada fusão do DDM. Convém salientar que o DDM foi previamente triturado em gral de ágata para favorecer esta homogeneização.

Após este procedimento, que resultou em um líquido viscoso e transparente, a mistura reacional foi conduzida à cura.

Sabe-se que a conversão química do sistema depende da temperatura de cura e do tempo de permanência nesta temperatura, portanto através da seleção adequada do tempo e da temperatura de cura, pode-se levar o sistema a graus de conversões desejados. Quando o processo de cura é realizado de forma a gerar baixas conversões químicas no sistema, o mesmo apresentará resíduos reacionais, os quais podem dar prosseguimento à reação após um aumento subsequente de temperatura.

Com o objetivo de gerar sistemas com diferentes graus de reticulação e características morfológicas, selecionou-se os tempos e as temperaturas de cura baseando-se em um trabalho previamente realizado neste laboratório⁸.

O procedimento de cura isotérmica foi realizado em estufa, em moldes de alumínio, nas temperaturas de 115 °C e 135 °C por 20, 30, 45, 60 e 90 min. No caso das amostras a serem analisadas através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), a cura foi executada diretamente nas cápsulas (pequenos recipientes de alumínio) adequadas ao equipamento a ser utilizado. A massa das amostras compreendeu-se entre 6 e 8 mg.

Desta forma, foram gerados um total de dez (10) sistemas com histórias térmicas diferentes. Após a cura, as amostras foram envelhecidas fisicamente.

3.2.2. ENVELHECIMENTO FÍSICO ISOTÉRMICO

Após a cura, os sistemas resultantes, curados nos moldes de alumínio, foram preparados nas dimensões aproximadas de 8 x 7 x 1mm, dimensões estas, adequadas aos testes dinâmicos a serem executados (DMTA). Posteriormente estes pequenos paralelepípedos foram envelhecidos isotermicamente na temperatura de 100 °C por 4, 24, 48 e 72 horas. As amostras destinadas à análise via DSC foram, obviamente, envelhecidas nas próprias cápsulas. A seleção da

temperatura de 100 °C ocorreu após a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos sistemas não envelhecidos através de análise dinâmico-mecânica e deu-se devido a esta ser inferior à temperatura de transição vítrea da maioria absoluta dos sistemas (única exceção é o sistema curado à 115 °C e 20 min).

Combinando-se os procedimento de cura e envelhecimento, chegou-se a 50 sistemas com diferentes histórias térmicas. O resumo destes procedimentos está na Tabela 3.

Tabela 3. Resumo do Procedimento Experimental			
Temperatura de Cura (° C)	Tempo de Cura (min)	Tempos de Envelhecimento a 100 °C (horas)	Total de Amostras
115	20	0, 4, 24, 48 e 72	5
	30	0, 4, 24, 48 e 72	5
	45	0, 4, 24, 48 e 72	5
	60	0, 4, 24, 48 e 72	5
	90	0, 4, 24, 48 e 72	5
135	20	0, 4, 24, 48 e 72	5
	30	0, 4, 24, 48 e 72	5
	45	0, 4, 24, 48 e 72	5
	60	0, 4, 24, 48 e 72	5
	90	0, 4, 24, 48 e 72	5
Total Geral			50

3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia infravermelha é baseada na existência de vibrações de grupos de átomos que apresentam frequências de absorção características. Este efeito é observado tanto em moléculas de baixo peso molecular quanto em polímeros ⁵⁴. Esta técnica foi utilizada neste trabalho unicamente para caracterização e acompanhamento da qualidade dos reagentes utilizados (Apêndice A). Um dos cuidados necessários foi a verificação constante da inexistência de bandas de absorção de água em ambos os reagentes, cuja presença comprometeria a discussão e as conclusões relacionadas aos resultados experimentais obtidos.

Os espectros no infravermelho foram obtidos com o equipamento FTIR Mattson, modelo Galaxy 3020, acoplado a um microcomputador modelo 320SX da *Dell Computer Corporation*.

3.3.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Esta técnica baseia-se na ocorrência de eventos térmicos (exotérmicos ou endotérmicos) que ocorrem em determinados sistemas por ocorrência de aquecimento. Neste experimento, utilizam-se, normalmente, uma amostra e uma referência que são mantidas constantemente a mesma temperatura durante o aquecimento progressivo de ambos. Quando a temperatura de ocorrência de algum evento térmico na amostra for atingida, alguma quantidade de energia necessitará ser retirada ou fornecida à amostra, dependendo do tipo de evento térmico que ocorreu, para que a mesma seja mantida na mesma temperatura da referência ⁵⁵.

Sabe-se que, em decorrência do processo de envelhecimento físico, a entalpia do sistema diminui em função do tempo de envelhecimento (seção 2.5.3.3). Portanto, quando uma amostra envelhecida sofrer aquecimento, espera-se que ela absorva o calor que foi perdido durante o envelhecimento e conseqüentemente ocorra o apagamento da sua história térmica. Esta absorção de calor manifesta-se, via DSC, através de um pico endotérmico que ocorre na região da transição vítrea, não sendo possível, portanto, determinar a T_g de tais sistemas.

No presente estudo, foram analisados por esta técnica todos os sistemas curados a 115 °C, tanto os envelhecidos como os não envelhecidos (Tabela 3). Procurou-se determinar a temperatura máxima de ocorrência do evento endotérmico, referido neste trabalho como relaxação de entalpia, bem como a área do mesmo (ΔH cal/g). Mediante uma segunda varredura, determinou-se a transição vítrea de todos os sistemas, cujo valor indica a reversibilidade do processo de envelhecimento físico, visto que a primeira varredura apaga a história térmica dos mesmos. A velocidade de aquecimento utilizada em ambas as varreduras foi de 10 °C / min em um intervalo de temperatura de 40 a 250 °C. O equipamento usado foi um DSC-4 da *Perkin-Elmer*.

3.3.3. ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA) ^{56,57}

Nesta técnica, são medidas as propriedades reológicas, em particular os módulos dinâmicos e a tangente de perda. Comparando-se à técnica de DSC, esta apresenta a vantagem de ser extremamente mais sensível quando pretende-se investigar a temperatura de transição vítrea e a ocorrência de transições moleculares secundárias. Toda a teoria referente a esta técnica está na seção 2.4.

Os experimentos foram realizados em um analisador térmico dinâmico-mecânico, PL-DMTA, fabricado pela *Polymer Laboratories*. Este equipamento é bastante versátil e possibilita ensaios nos modos flexão, alongação e cisalhamento. Os critérios a serem utilizados para a escolha de um dos modos

disponíveis serão: faixa de módulo esperado e geometria da amostra. Ainda, dentro do modo flexão, estão disponíveis as geometrias “single” e “dual cantiliver” (fig.6.1) cuja escolha dependerá da tendência da amostra em sofrer alterações em suas dimensões durante o experimento, como por exemplo, contração ou expansão. Quando isto ocorrer, aconselha-se o modo “single cantilever” pois a maneira como a amostra é presa resultará em menores distorções de geometria.

As medidas são realizadas, normalmente, no intervalo de 0,1 a 30 Hz, sendo que o equipamento oferece a possibilidade de uma faixa bem maior (Tabela 4). Alguns pontos devem ser considerados na escolha das frequências. O analisador gera dados a uma velocidade máxima de um ponto de dados a cada 4 segundos (aproximadamente) ou um ponto por ciclo, dependendo qual for o maior, portanto, a uma frequência de 0,01 Hz, por exemplo, no mínimo 100 segundos serão necessários para a determinação de um dado. Este tempo pode chegar a 300 segundos devido a ajustes de corrente ocasionando a perda de um dado. Ainda, os dados coletados a frequências baixas resultam de apenas um ciclo enquanto que os correspondentes a frequências altas resultam de uma média de muitos ciclos. A frequência de ressonância do cabeçote mecânico (conjunto de dispositivos onde a amostra é colocada) é em torno de 45 Hz. Quando uma amostra é colocada no cabeçote, a frequência de vibração do sistema aumenta, mas, podendo ainda ser menor do que a frequência da medida quando seleciona-se frequências altas. Quando espera-se que ocorram múltiplas transições, a escolha de frequências baixas favorecem a resolução, ou seja, elas apareceram separadas por intervalos de temperatura maiores.

A escolha da faixa de temperatura do experimento será ditado pela amostra em questão de acordo com os movimentos moleculares que se deseja investigar. Porém, o usuário tem a opção de selecionar a velocidade com que a temperatura poderá ser varrida ou alterada. A velocidade máxima será determinada pela defasagem de temperatura entre a amostra e o dispositivo que determina a temperatura do sistema (resistor de platina) e pelo tempo de aquisição dos dados. Como regra geral usam-se taxas de 2 – 4 °C / min. Experimentos utilizando-se múltiplas frequências são efetuados normalmente entre 0,5 a 2 °C / min. Se a

velocidade de aquecimento for muito alta relativamente às frequências escolhidas, a densidade de pontos adquiridos, principalmente durante transições, será significativamente reduzida.

As principais características do equipamento utilizado estão na Tabela 4. Neste trabalho utilizou-se o modo flexão, "single cantilever" (fig. 6.1a), nas frequências 0,1; 1,0 e 10 Hz. A velocidade de aquecimento foi de 2 °C/min em um intervalo de temperatura de -150 °C a 250 °C para as amostras curadas a 115 °C e de - 20 °C a 200 °C para as amostras curadas a 135 °C.

Tabela 4. Especificações PL-DMTA ⁵⁷	
Frequências	0,01; 0,02; 0,03; 0,1; 0,2; 0,3; 1; 2; 3; 5, 10; 20; 30; 50; 100 e 200 Hz
Variação de Módulo	Flexão: 10^5 a 10^{11} Pa Cisalhamento: 10 a 3×10^3 Pa Tensão: 10^5 a 10^{11} Pa
Variação tan δ	0,0001 – 9,999 (resolução 0,0001)
Dimensões Amostras	Flexão: comprimento 1,4 – 4,6 cm espessura 0,1 – 5,0 mm altura máx. 1,8 cm Cisalhamento: área transv. 0,01 cm ² comprimento 1 cm Tensão: comprimento 1 cm área transversal 0,01 cm ²
Faixa de Temperatura	- 150 °C a 300 °C (opção a 500 °C)
Taxas de Aquecimento	aquecimento 0,1 °C / min a 20 °C / min resfriamento 0,1 °C / min a 15 °C / min (resolução 0,1°C)

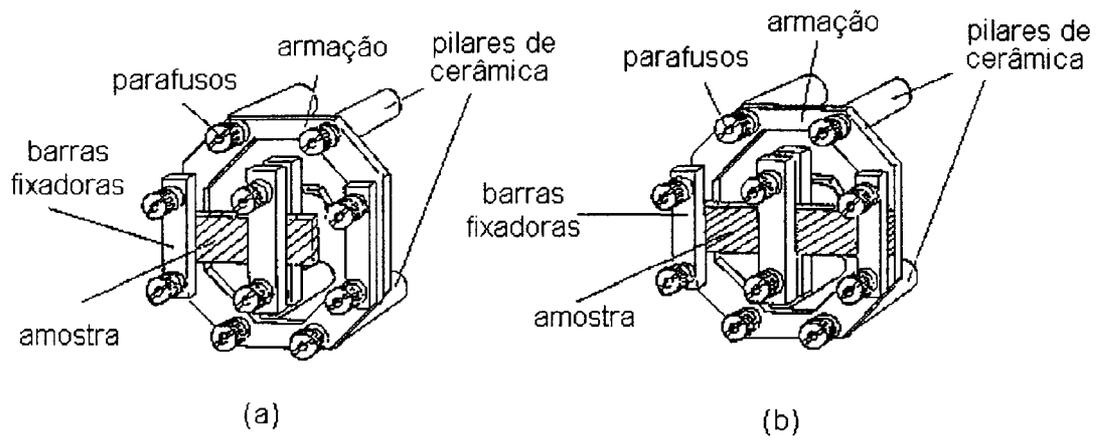


Figura 6.1. Modos de colocação da amostra no modo flexão. (a) "single cantilever" e (b) "dual cantilever".

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A obtenção e o tratamento dos dados experimentais compreenderam basicamente duas etapas:

1. Estudo do envelhecimento físico através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos sistemas curados a 115 °C (amostras envelhecidas e não envelhecidas) com o objetivo de acompanhar o estado geral dos mesmos devido ao envelhecimento realizado sob as condições descritas no item (3.2.2.), bem como verificar a reversibilidade do processo;
2. Análise dinâmico-mecânica dos sistemas curados a 115 °C e 135 °C com o objetivo de relacionar as propriedades dinâmico-mecânicas dos sistemas não envelhecidos com suas características químicas (grau de conversão) e morfológicas, estabelecer relações entre as propriedades dinâmico-mecânicas e o grau de envelhecimento de todos os sistemas relacionando-as a condições específicas (T_c , t_c , T_a , t_a), calcular a equação da velocidade de envelhecimento físico para cada sistema e relacionar com sua história térmica e, finalmente, calcular a energia de ativação da transição α .

4.1. ESTUDO DO ENVELHECIMENTO FÍSICO ATRAVÉS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Em decorrência do processo de envelhecimento físico, a entalpia do sistema diminui devido às relaxações estruturais⁵⁸. O trabalho pioneiro de Ophir e colaboradores relacionou a relaxação de entalpia às mudanças nas propriedades mecânicas de estruturas epóxi por consequência do envelhecimento em temperaturas abaixo da Tg. Este trabalho, provavelmente, foi o primeiro a atribuir as mudanças nas propriedades das resinas epóxi aos processos de relaxação estruturais. Algumas interpretações errôneas relativo a este fenômeno ocorreram antes deste trabalho de Ophir. Esta confusão originou-se na presença de inhomogeneidades nas redes poliméricas. Desta forma, alguns autores⁵⁹ atribuíram o pico endotérmico demonstrado pelas amostras envelhecidas à separação de fase entre regiões de alta e baixa densidades de reticulação.

A posição e intensidade do pico endotérmico dependem das condições de envelhecimento, isto é, temperatura e tempo.

A influência do envelhecimento físico nas propriedades viscoelásticas das resinas epóxi baseadas no DGEBA foi bastante estudada por McKenna e colaboradores⁶⁰⁻⁶⁴.

A extensão dos processos de relaxação entálpica em resinas parcialmente curadas depende do grau de conversão e subsequentemente, da densidade de reticulação da matriz polimérica.

Neste trabalho, o estudo do envelhecimento físico foi realizado calculando-se os valores da entalpia de relaxação (ΔH em cal / g) e a temperatura em que ocorre o máximo deste pico endotérmico (T_m em °C) demonstrados pelas

amostras envelhecidas. Por motivos de comparação, as amostras não envelhecidas também foram analisadas .

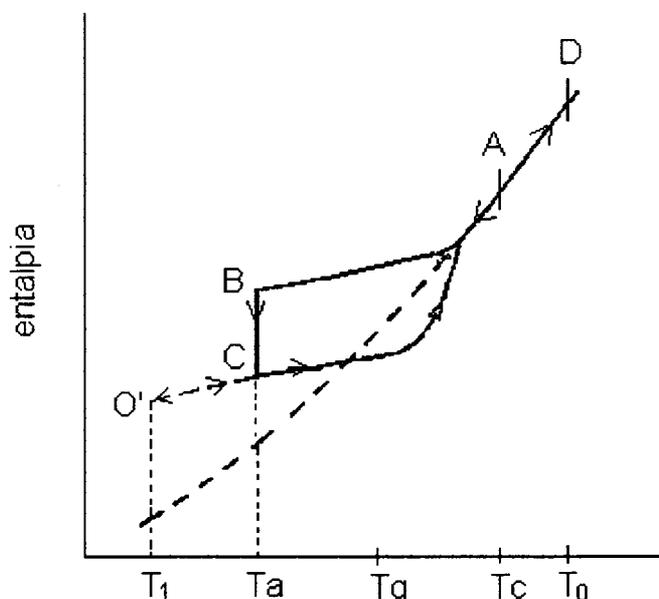


Figura 7.1. Diagrama esquemático da evolução da entalpia durante uma história térmica incluindo um envelhecimento isotérmico a T_a (caminho ABCO'CD).

A Figura 7.1 demonstra esquematicamente como o valor de ΔH comporta-se em função da temperatura de acordo com a história térmica executada neste trabalho. As amostras encapsuladas curadas, foram resfriadas até a temperatura de envelhecimento T_a (100 °C), caminho AB, mantida em T_a por um tempo t_a, caminho BC, e depois resfriado até T₁ (40 °C) no módulo de DSC, que é a temperatura inicial do experimento, caminho CO', dando início à varredura a 10 °C/min (ϕ), passando por T_a até T₀ (250 °C), caminho O'D, que é a temperatura final.

O valor de ΔH pode ser calculada segundo a seguinte equação ⁶⁵:

$$\Delta H = H_B(T_a, t_o) - H_C(T_a, t_a) \quad (7.1)$$

e também por,

$$\Delta H = \int_{T1}^{T_o} C_p(\text{env}) dT - \int_{T1}^{T_o} C_p(\text{ref}) dT \quad (7.2)$$

onde $C_p(\text{env})$ e $C_p(\text{ref})$ são as capacidades caloríficas da amostra envelhecida e da referência.

As Figuras 7.2a até 7.2e mostram o comportamento da entalpia de relaxação dos sistemas envelhecidos e não envelhecidos, curados a 115 °C, para todos os tempos de cura e de envelhecimento realizados segundo o procedimento descrito no item (3.2). Também estão indicadas as temperaturas de ocorrência dos eventos térmicos.

Nestas figuras pode-se observar que o pico endotérmico, o qual aparece na região da T_g , desloca-se para temperaturas maiores na medida que o tempo de envelhecimento aumenta. As amostras curadas a 115 °C por 20, 30 e 45 min e não envelhecidas (figs. 7.2a, b, c) não apresentam o evento endotérmico, mas, sim, um evento exotérmico que evidencia a existência da entalpia residual de cura responsável pela complementação do processo de reticulação.

A T_g das amostras envelhecidas somente foi possível ser determinada através de análise dinâmico-mecânica pois, observando-se os valores dados na Tabela 5 e, verificando-se os intervalos de temperatura de ocorrência do pico endotérmico para cada amostra, pode-se verificar que a T_g encontra-se justamente neste intervalo.

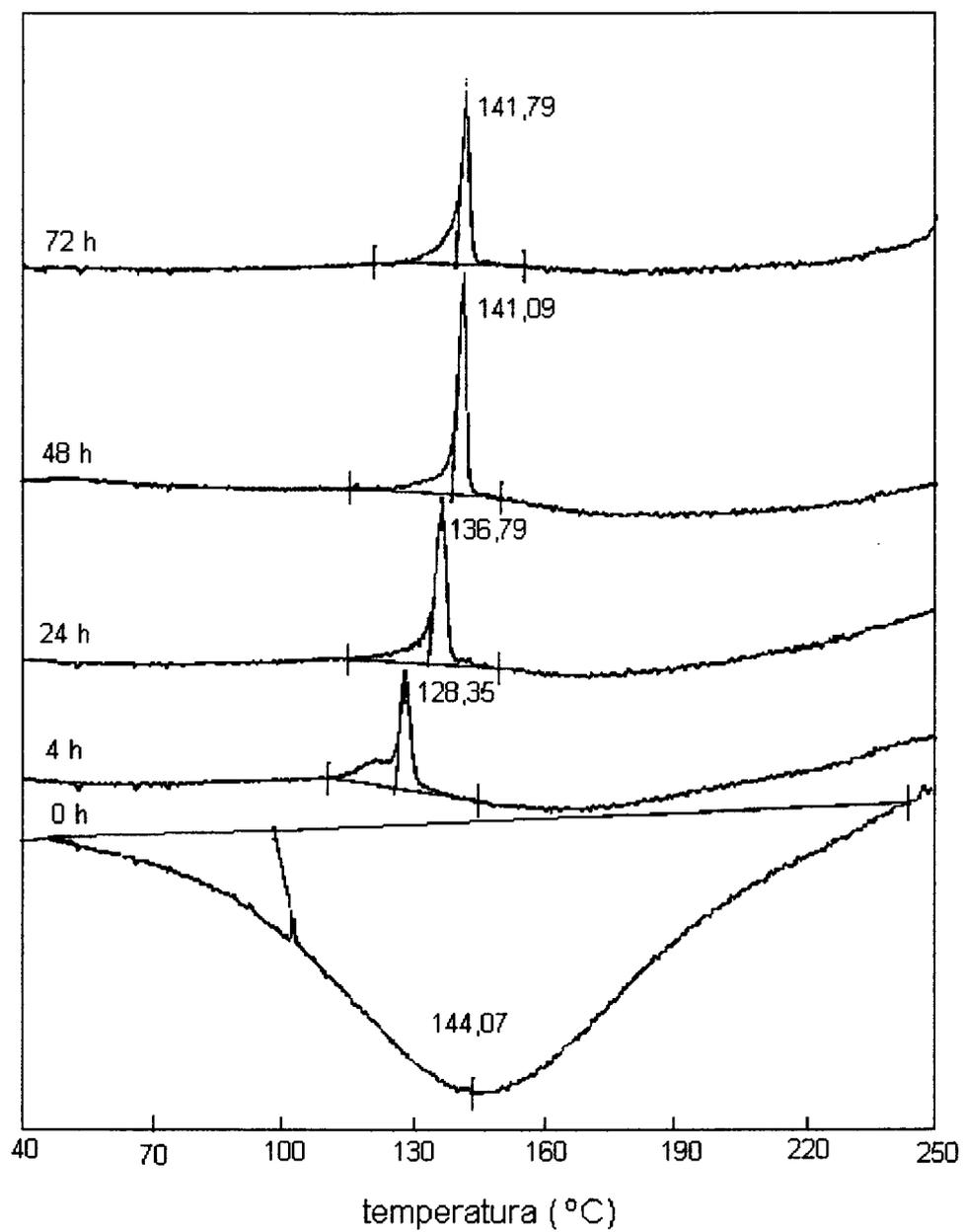


Figura 7.2a. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 20 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min.

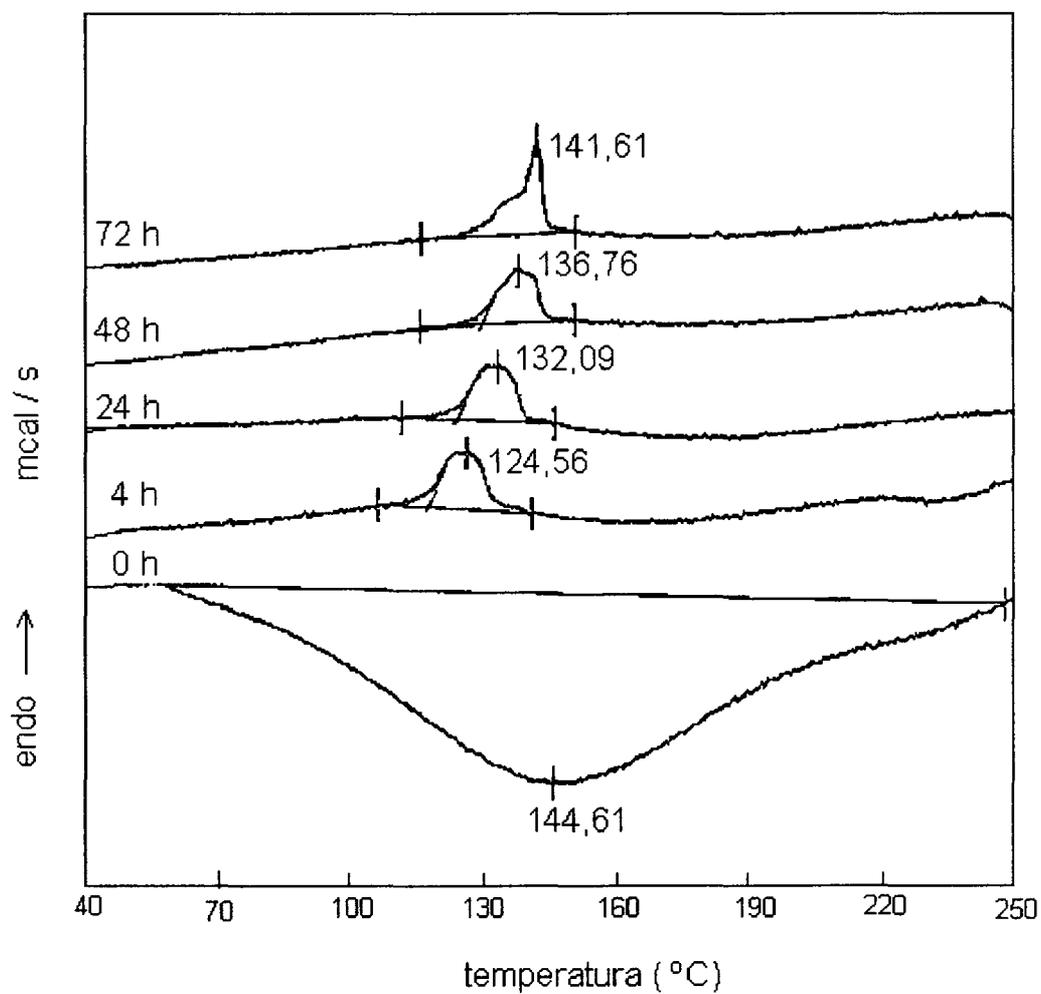


Figura 7.2b. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 30 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min.

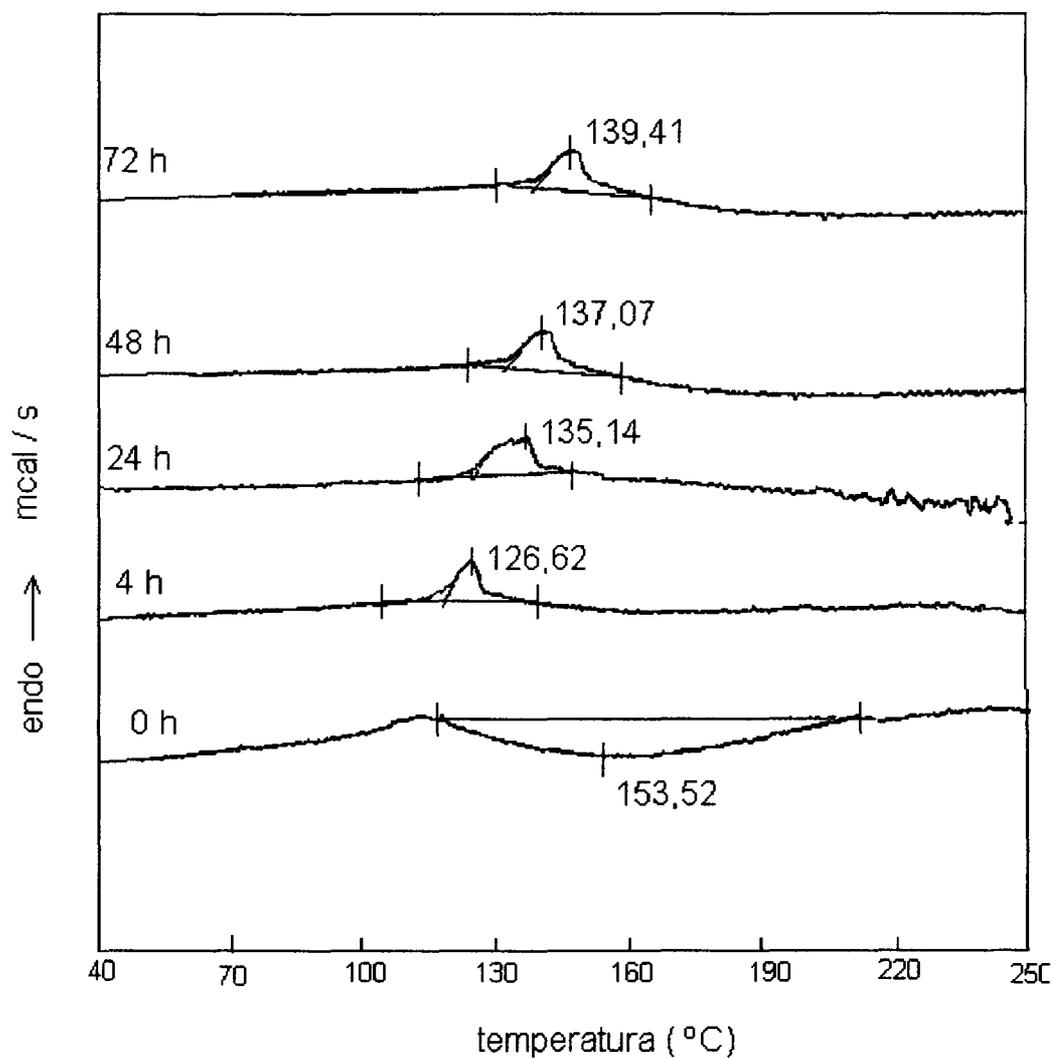


Figura 7.2c. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 45 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min.

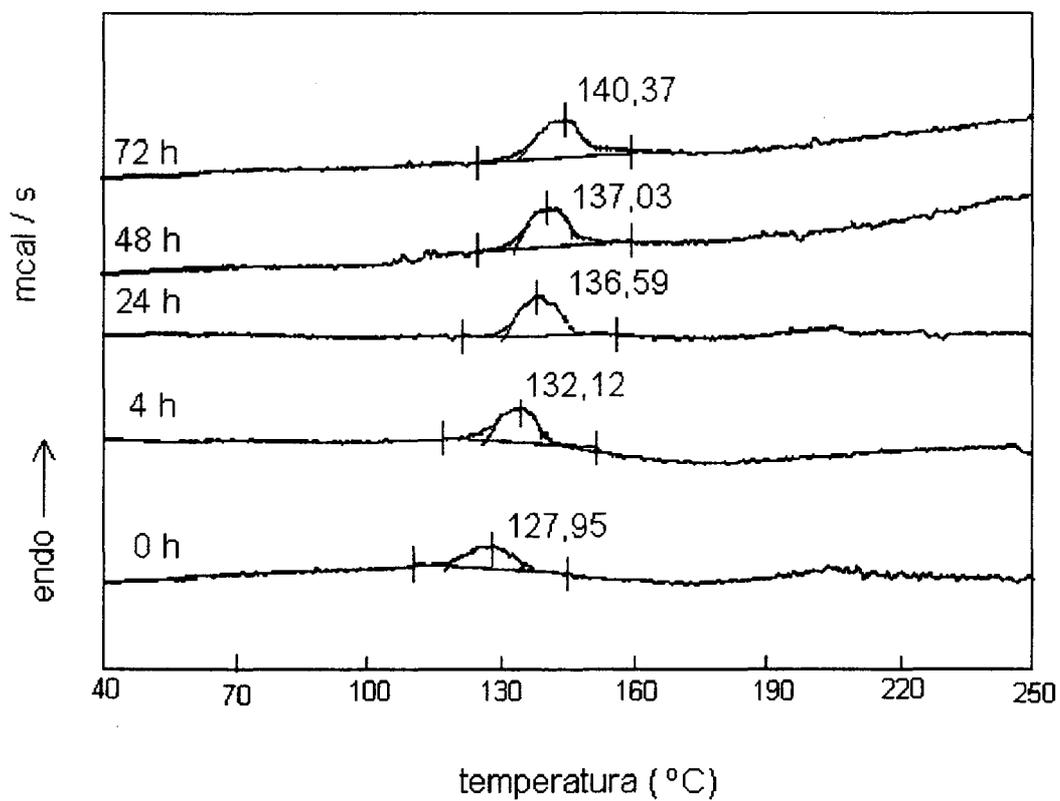


Figura 7.2d. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 60 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

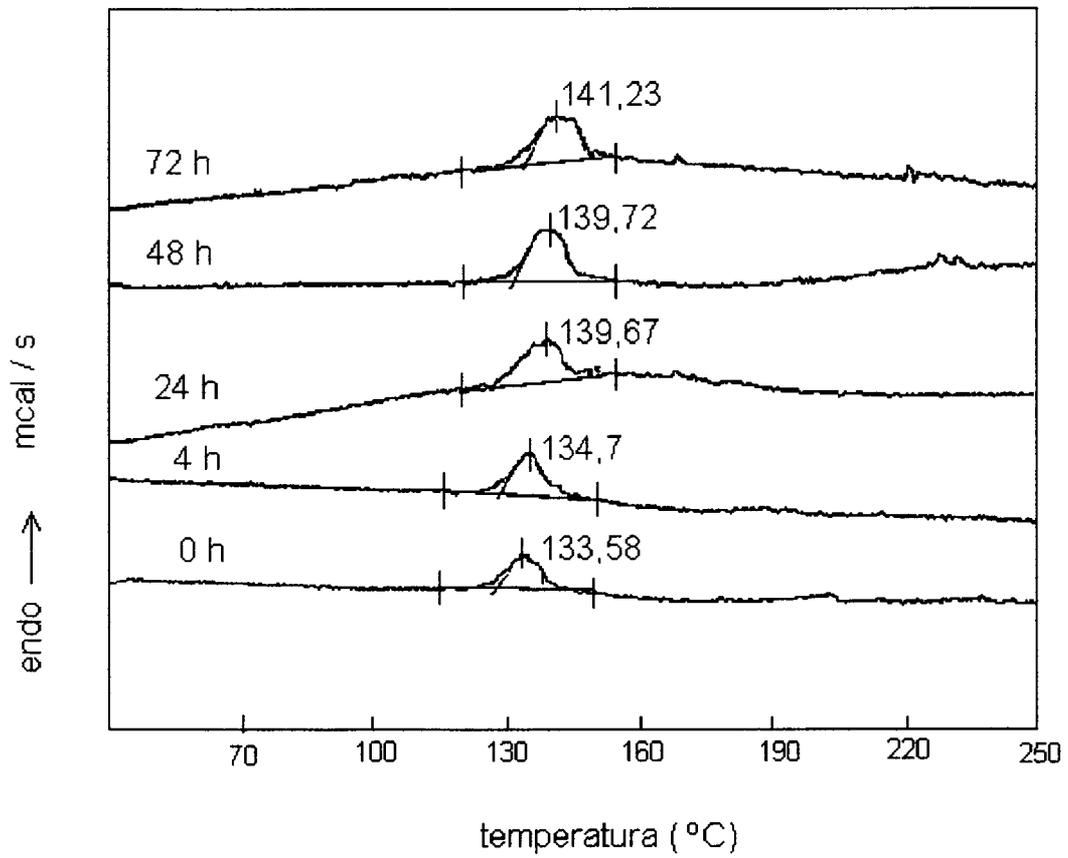


Figura 7.2e. Termogramas de DSC para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 90 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados. $\phi = 10$ °C/min.

**Tabela 5. Temperatura de Transição Vítrea
(através de DMTA / 0,1 Hz)**

Tg (°C)

$t_a^{(a)}$ (h)→	0	4	24	48	72
$t_c^{(b)}$ (min)↓					
20	91,4	127,2	130,8	131,2	134,0
30	106,8	122,2	130,5	133,4	137,2
45	109,9	127,2	131,3	129,3	134,3
60	127,5	133,8	136,3	137,2	137,4
90	135,2	135,7	135,4	137,9	139,0

(a) t_a é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) t_c é o tempo de cura em minutos, a 115 °C.

A Figura 7.3 mostra a evolução da temperatura de ocorrência do máximo do pico endotérmico, T_m , em função do logaritmo do tempo de envelhecimento, $\log t_a$. Nesta figura, pode-se observar a tendência crescente e linear de T_m com $\log t_a$, sendo que, o efeito de t_a em T_m é maior nos sistemas curados a menores tempos, ou seja, este efeito é inversamente proporcional ao tempo de cura.

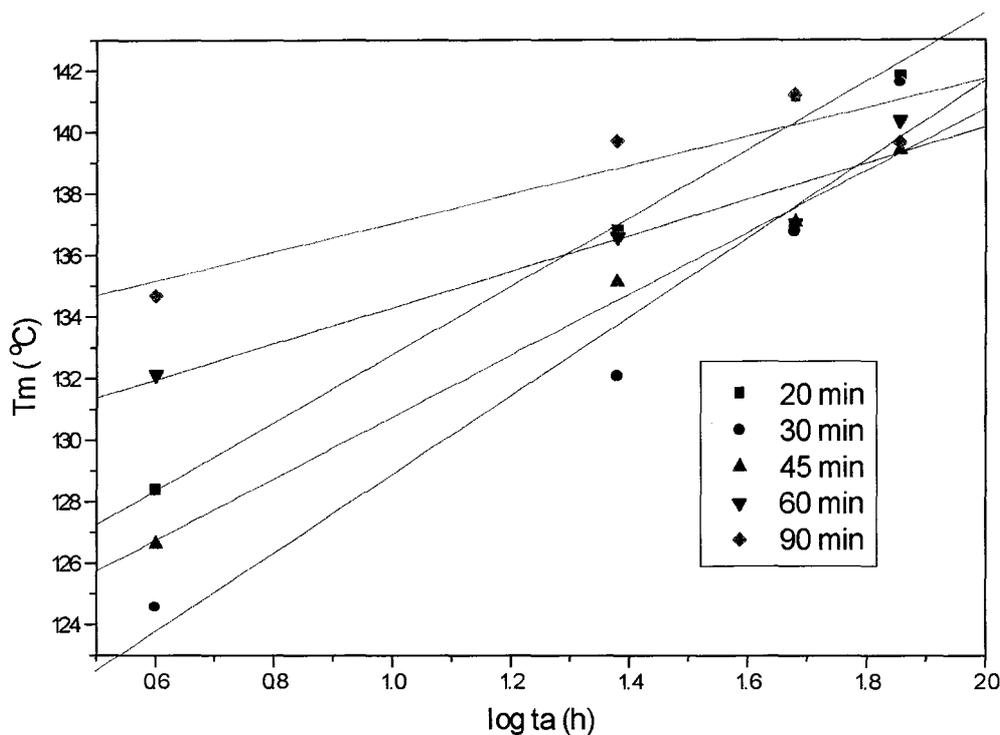


Figura 7.3. Temperatura do pico endotérmico versus logaritmo do tempo de envelhecimento, para diferentes tempos de cura a 115 °C.

O processo de relaxação estrutural origina um decréscimo simultâneo do volume livre e da mobilidade segmental, na medida que o sistema tenta alcançar seu estado de equilíbrio. A entalpia do estado vítreo diminui com o tempo de envelhecimento e, conseqüentemente, a entalpia de relaxação ΔH aumenta, como demonstrado na Figura 7.4. A mobilidade segmental dos termorrígidos pode

refletir os movimentos dos segmentos da cadeia e dos finais de cadeia das regiões reticuladas, podendo também relacionar-se com o movimento de segmentos não totalmente reagidos.

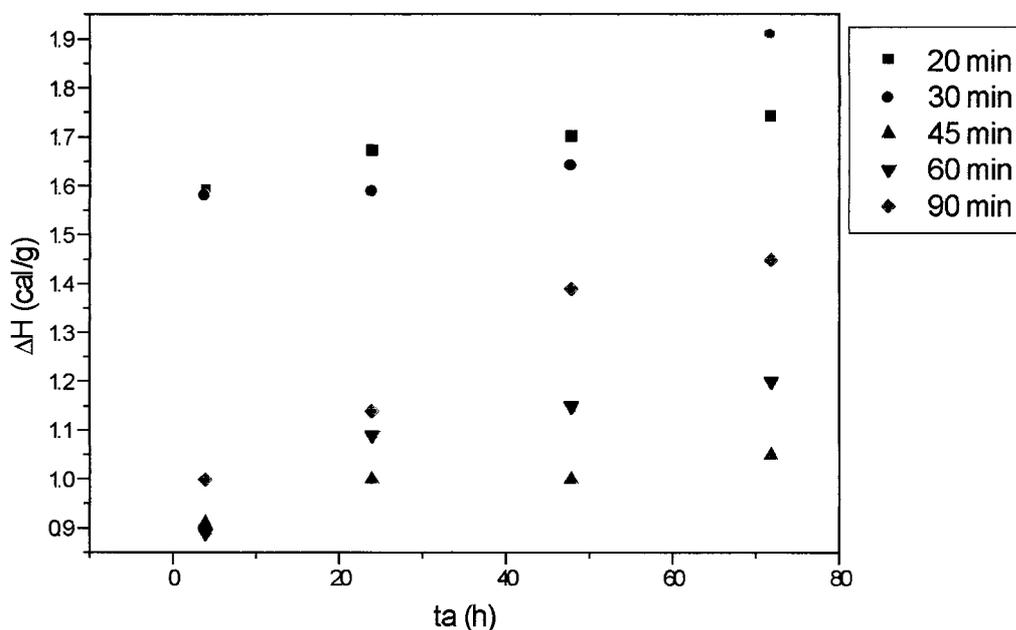


Figura 7.4. Relaxação da entalpia em função do tempo de envelhecimento para diferentes tempos de cura, a 115 °C.

As Tabelas 6 e 7 contêm os valores de ΔH e T_m calculados a partir da área e da temperatura máxima de ocorrência do pico endotérmico, respectivamente. Os valores da inclinação das retas $T_m \times \log t_a$ (fig. 7.3) evidenciam o efeito mencionado anteriormente de t_a em T_m .

Tabela 6. Entalpia de Relaxação

ΔH (cal/g)

$t_a^{(a)}$ (h)→	0	4	24	48	72
$t_c^{(b)}$ (min)↓					
20	-	1,6	1,7	1,7	1,8
30	-	1,6	1,6	1,7	1,9
45	-	0,9	1,0	1,0	1,1
60	0,7	0,9	1,1	1,1	1,2
90	0,9	1,0	1,1	1,4	1,5

(a) t_a é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) t_c é o tempo de cura em minutos, a 115 °C.

Tabela 7. Temperatura Máxima do Pico de Relaxação de Entalpia

T_m (°C)

$t_a^{(a)}$ (h)→	0	4	24	48	72	$\frac{d(T_m)}{d(\log t_a)}$
$t_c^{(b)}$ (min)↓						
20	-	128,4	136,8	141,1	141,8	11,09 ± 0,68
30	-	124,6	132,1	136,8	141,6	12,78 ± 1,96
45	-	126,6	135,1	137,1	139,4	10,01 ± 0,58
60	128,0	132,1	136,6	137,0	140,4	5,86 ± 1,21
90	133,6	134,7	139,7	139,7	141,2	4,69 ± 1,46

(a) t_a é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) t_c é o tempo de cura em minutos, a 115 °C.

Após a determinação de ΔH e T_m através da primeira varredura de DSC (40 °C → 250 °C), as amostras foram mantidas na temperatura final por 10 min, no próprio equipamento, resfriadas rapidamente e, então, foi realizada uma nova corrida nas mesmas condições da anterior. Nesta segunda varredura, foi possível determinar o valor da T_g para todas as amostras, não sendo observado nenhum evento térmico quer seja endotérmico ou exotérmico, sendo que, os valores

encontrados para as Tgs são muito próximos (Tabelas 8 e 9). Isto demonstra que o processo executado neste trabalho realmente trata-se de envelhecimento físico visto que o mesmo mostrou-se termorreversível, ou seja, durante o processo não houve degradação química, somente acomodações estruturais pois o aquecimento dos materiais acima de sua Tg , apagou a história térmica, levando todas as amostras ao mesmo estado, independente dos tempos e temperaturas de cura e envelhecimento inicialmente utilizados

**Tabela 8. Temperatura de Transição Vítrea
(através de DSC/segunda varredura)**

Tg (°C)

ta ^(a) (h)→	0	4	24	48	72
tc ^(b) (min)↓					
20	162,0	158,6	159,5	160,8	158,2
30	159,3	164,8	162,7	162,4	161,0
45	162,4	164,5	162,2	160,1	159,7
60	162,3	162,9	163,4	161,0	160,5
90	161,7	162,0	163,2	162,6	158,1

(a) ta é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) tc é o tempo de cura em minutos, a 115 °C.

Tabela 9. Médias e Desvios Padrão dos Valores da Tabela 8

Tempo de Cura (min)	Média (\bar{x})	Desvio Padrão (s)
20	159,8	1,56
30	162,5	2,05
45	161,8	1,94
60	162,0	1,23
90	161,5	1,99
Média Geral	161,3	0,93
Tempo de Envelhecimento (h)		
0	161,5	1,28
4	162,6	2,49
24	162,2	1,66
48	161,4	1,09
72	159,5	1,32
Média Geral	161,4	1,19

Observação:

Média : $\bar{x} = \sum_i x_i/n$ onde n é o número de medidas

Desvio Padrão : $s = [\sum_i (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)]^{1/2}$

4.2. ESTUDO DO ENVELHECIMENTO FÍSICO ATRAVÉS DE ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Os materiais amorfos vítreos densificam-se espontaneamente segundo um processo gradual que tende a levá-los a um estado de equilíbrio conformacional de menor energia. Este processo é conhecido como envelhecimento físico (seção 2.5). O envelhecimento físico é auto-retardante e, a temperaturas muito inferiores à T_g , resulta em um processo que não levará o material ao equilíbrio em tempos finitos. Quando este processo é realizado relativamente próximo da T_g , ele tem o efeito de alongar o tempo de relaxação viscoelástica e aumentar a T_g observada experimentalmente. Todas as propriedades que são função do volume específico (ou do volume livre) serão alterados devido ao envelhecimento físico (como por exemplo, propriedades mecânicas, dielétricas, difusivas) ⁶⁶.

A relaxação nos polímeros origina-se nos movimentos cooperativos da cadeia principal bem como nos movimentos de segmentos e subgrupos da mesma. Estas relaxações são afetadas pelos processos de cura e envelhecimento sendo que técnicas dinâmico-mecânicas são muito sensíveis a estes movimentos moleculares ⁵⁰.

Um dos propósitos deste trabalho foi investigar as mudanças nas propriedades dinâmico-mecânicas de sistemas epoxidílicos estequiométricos DGEBA/DDM submetidos a diferentes procedimentos de cura (T_c e t_c) devido ao um determinado processo de envelhecimento físico (seção 3.2.2). Também objetivou-se avaliar as possibilidades da técnica em caracterizar qualitativamente os estados químico (conversão) e morfológico dos sistemas.

Um espectro típico das amostras investigadas neste trabalho contendo as três propriedades dinâmico-mecânicas: módulo de armazenamento, E' , módulo de perda, E'' e tangente de perda, $\tan \delta$, está apresentado na Figura 7.5.

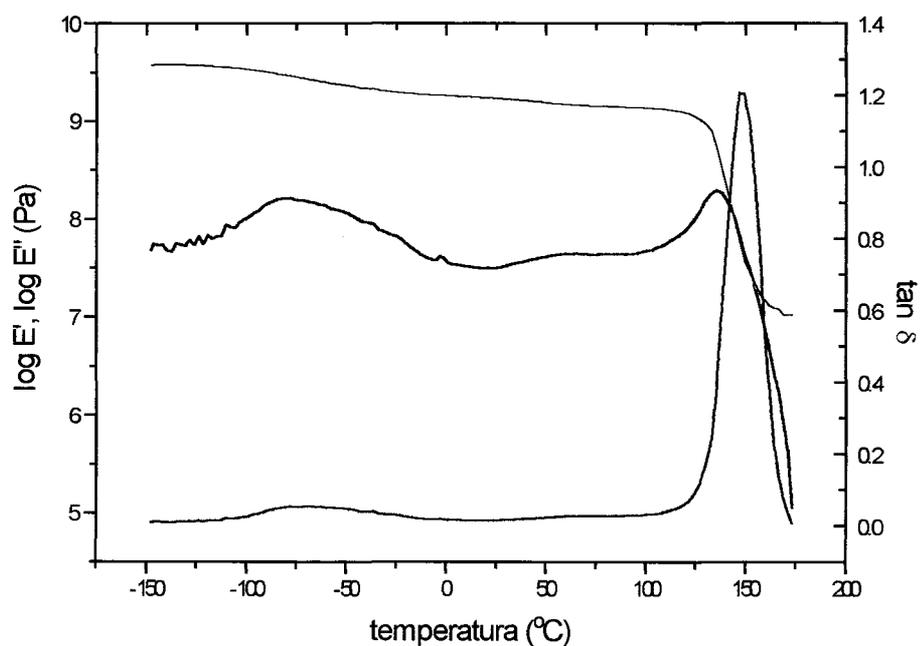


Figura 7.5. Comportamento típico do $\log E'$ (—), $\log E''$ (—) e $\tan \delta$ (—) para um polímero epoxidílico DGEBA/DDM.

4.2.1. ESTUDO DAS AMOSTRAS CURADAS A 115 °C

4.2.1.1. EVOLUÇÃO DO MÓDULO DINÂMICO DE PERDA (E'')

Neste trabalho, a posição, no eixo das temperaturas da curva do logaritmo do módulo de perda, E'', da transição α , será tomada como a temperatura de transição vítrea (Tabela 5).

As curvas $\log E'' \times T$ de todos os sistemas curados a 115 °C e envelhecidos a 100 °C segundo o cronograma da Tabela 3 e obtidas a 0,1 Hz, estão sistematizadas nas Figuras 7.6a até 7.6f. Analisando-se estas figuras pode-se observar dois picos largos. O que ocorre a maior temperatura corresponde à transição α e o que ocorre a menor temperatura (± 80 °C) refere-se a transição β . Uma relaxação intermediária, aqui designada por ω (ω , γ ou β' na literatura)^{67,49} também poderá ser observada imediatamente antes da transição α . Porém, ela não está presente em todas as amostras.

A transição ω pode ser observada em todos os sistemas curados a 115 °C e não envelhecidos, independentemente do tempo de cura usado, sendo que, com o processo de envelhecimento, esta tende a desaparecer⁴⁵. Portanto, o número de relaxações, ou seja, o número de conformações moleculares disponíveis que contribuem para esta transição desaparece com o envelhecimento. Esta transição é usualmente atribuída a segmentos moleculares não reagidos ou a inhomogeneidades presentes na matriz polimérica. Boyer⁶⁸ e colaboradores estudaram a mobilidade molecular de vários polímeros amorfos e semicristalinos usando análise dinâmico-mecânica (DMA). A transição ω foi atribuída ao início dos movimentos precursores dos movimentos segmentais de longo alcance que ocorrem na Tg. É possível que estes movimentos precursores possam ser

executados apenas quando existem um número suficiente de “defeitos” na amostra. Yee e Smith⁶⁹ identificaram dois tipos de transição ω . Uma desaparece com o envelhecimento e a outra não. A transição ω observada neste trabalho pertence à segunda categoria.

A transição β é característica dos sistemas epoxidílicos epóxi-diamina⁷⁰ e muitos autores^{49,71-73} associam esta transição secundária a baixa temperatura ao movimento de “crankshaft” da ligação glicidil amina após a reação do anel epóxi do grupo amina ou, também, pode ser atribuída ao movimento de grupos glicérol.

Comparando-se as amostras não envelhecidas (fig 7.6a), a transição β das amostras curadas a 20 e 30 minutos aparece como uma transição mais larga e a temperaturas levemente menores que as demais. Portanto, este comportamento deve estar associado a menores graus de conversão do sistema sendo a transição afetada pelo progresso da reação de cura⁷⁴.

Baseando-se em um trabalho previamente realizado neste laboratório⁸, pode-se estimar que a faixa de conversão das amostras curadas a 115°C vai de 0,56 (20 min) a 0,95 (90 min), de acordo com o tempo de cura utilizado. Os sistemas reticulados possuindo menores graus de conversão apresentam uma estrutura semelhante a esquematizada na Figura 7.7, onde pode-se observar grupos epóxi e hidrogênios amínicos não reagidos⁷⁵. Um sistema totalmente reagido apresentaria a estrutura mostrada na Figura 7.8, onde o tamanho dos anéis podem variar no interior da matriz. Portanto, ao se afirmar que determinadas relaxações estão associadas ao grau de cura, implica necessariamente a associá-las a abundância ou escassez de grupamentos ativos não reagidos, presentes na matriz polimérica. Observando-se as transições β das amostras envelhecidas, conclui-se que não ocorre nenhuma alteração marcante na temperatura de ocorrência, não sendo, portanto, afetadas pelo processo de envelhecimento relativamente a este aspecto.

Nas figuras 7.6a a 7.6f pode-se observar que a transição α é afetada tanto pelo processo de cura quanto pelo processo de envelhecimento, mostrando-se sempre crescente com a evolução de ambos os processos. Estes resultados concordam plenamente com os obtidos por Gillham e colaboradores que investigaram a evolução da Tg com o grau de reticulação⁷² e de envelhecimento⁷⁶. Os valores da Tg em função do logaritmo do tempo de envelhecimento estão na Figura 7.9.

Tc = 115 °C / 0,1 Hz

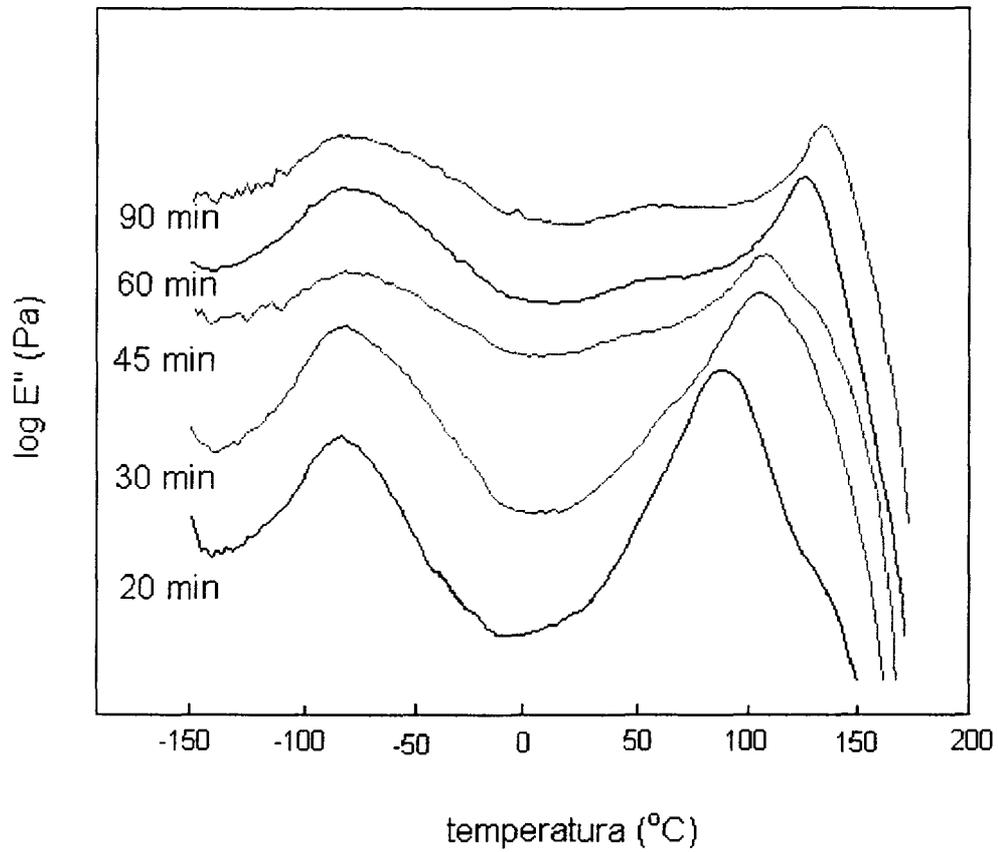


Figura 7.6a. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C pelos tempos indicados e não envelhecidos. (0,1 Hz)

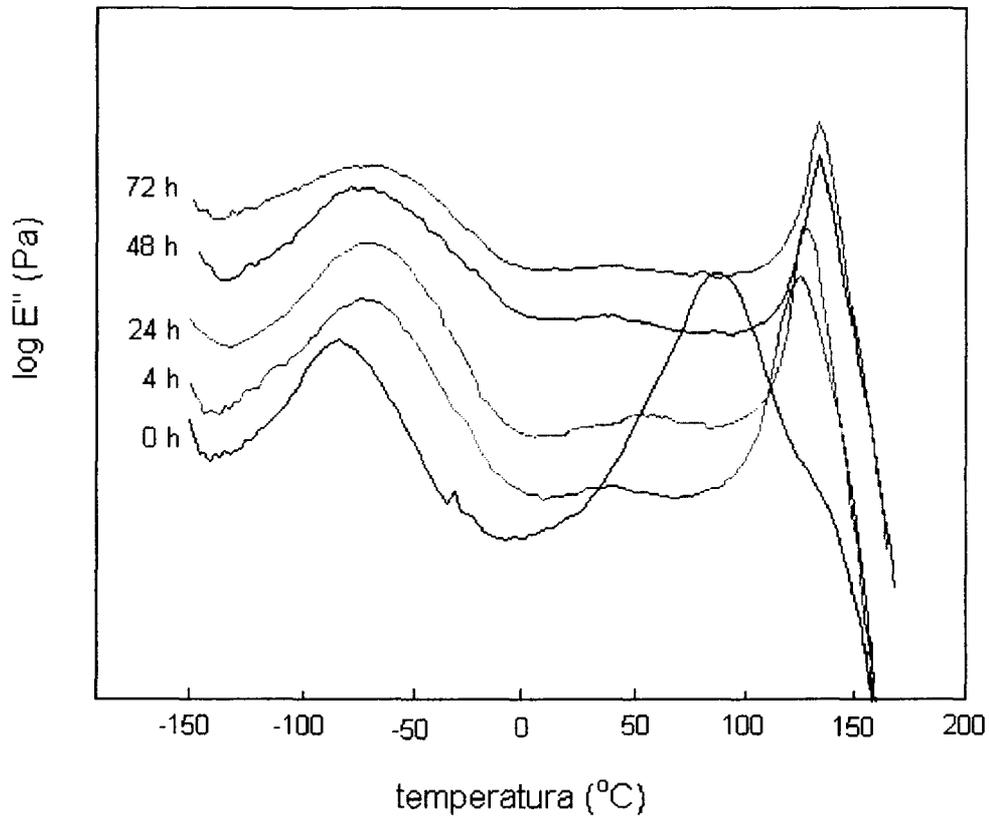


Figura 7.6b. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 $^{\circ}\text{C}$ por 20 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)

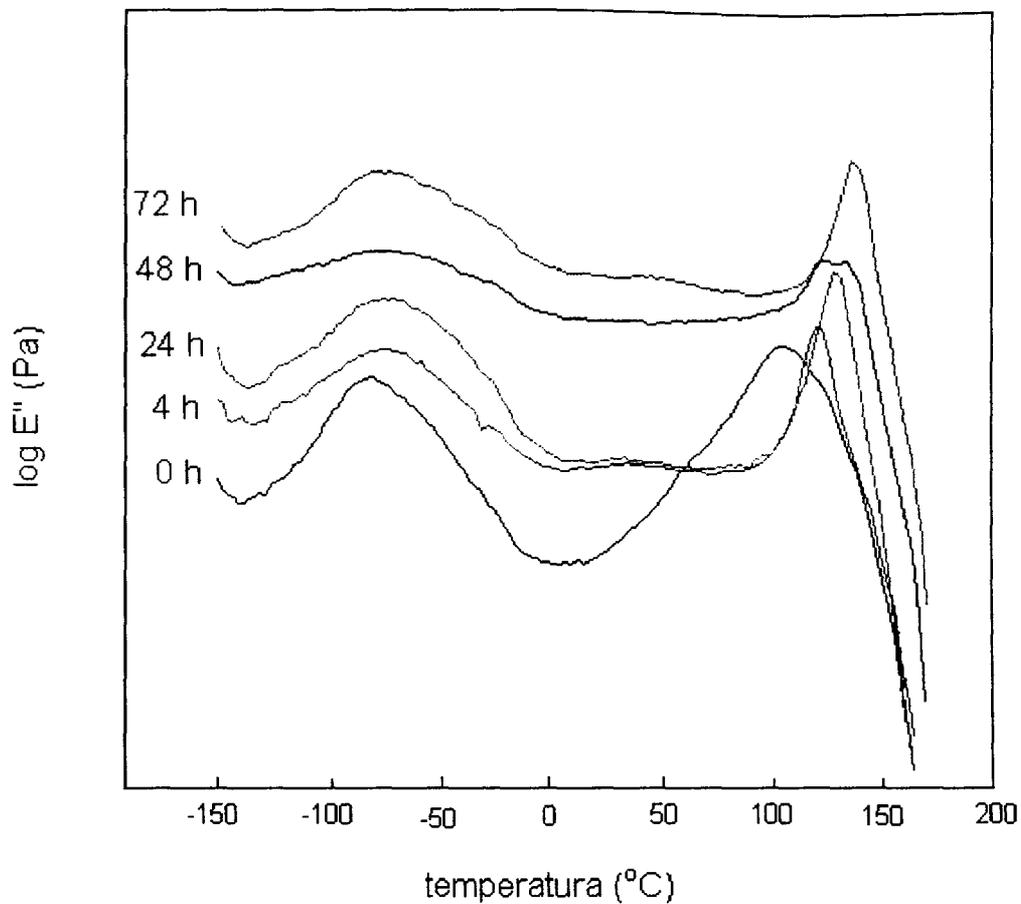


Figura 7.6c. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 $^{\circ}\text{C}$ por 30 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)

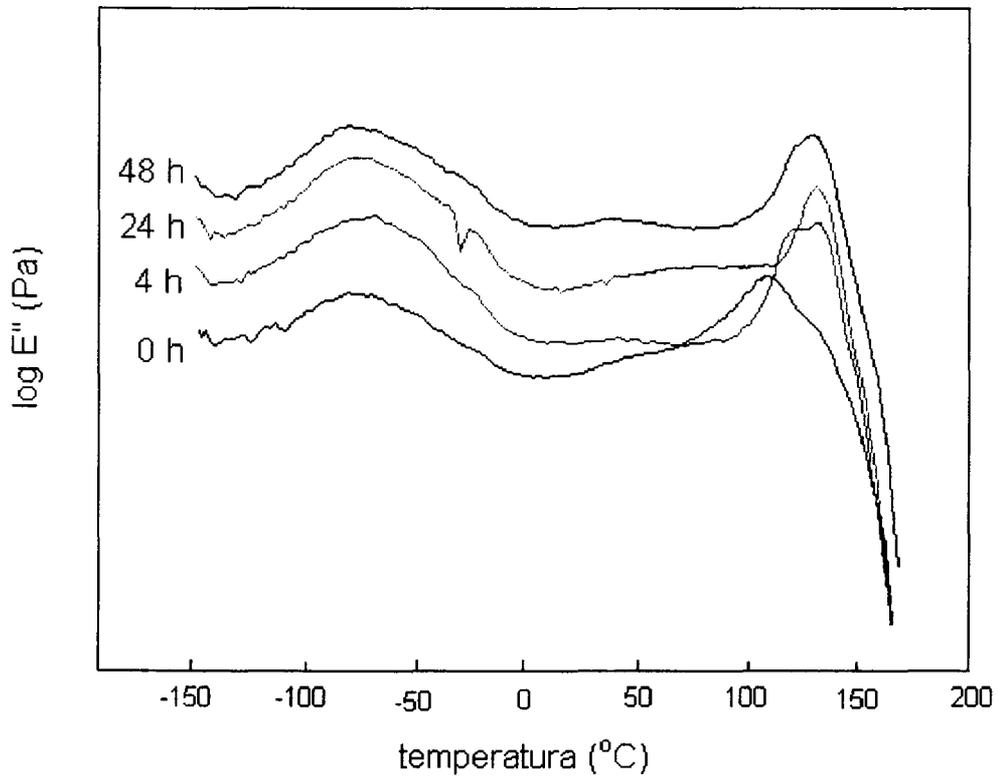


Figura 7.6d. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 $^{\circ}\text{C}$ por 45 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)

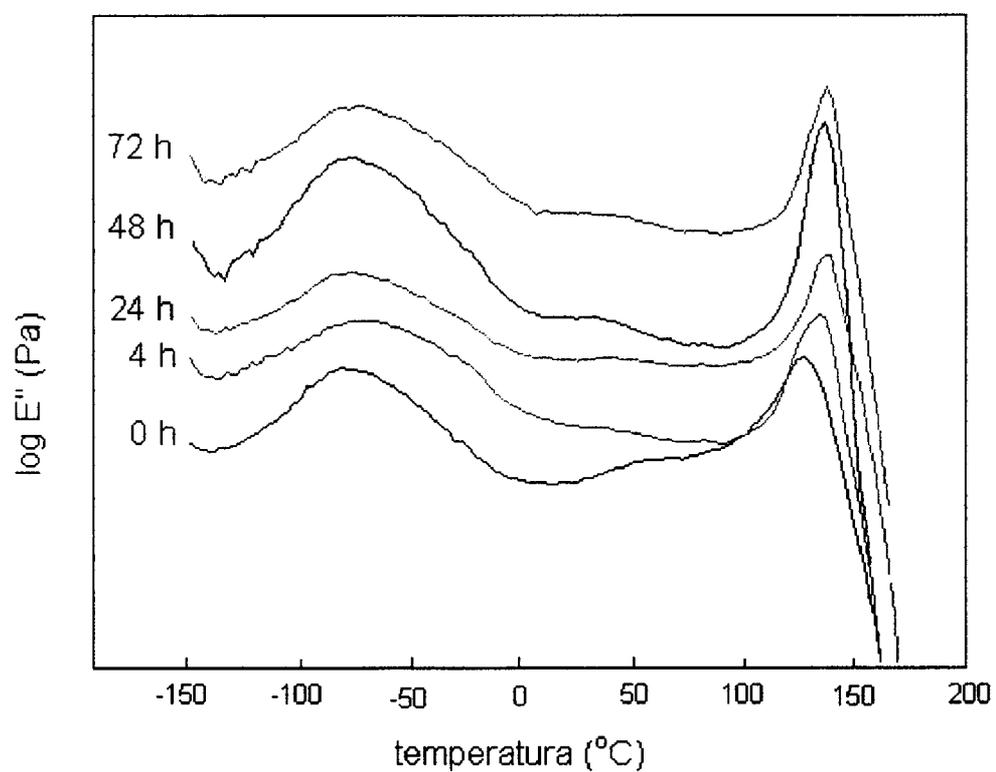


Figura 7.6e. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)

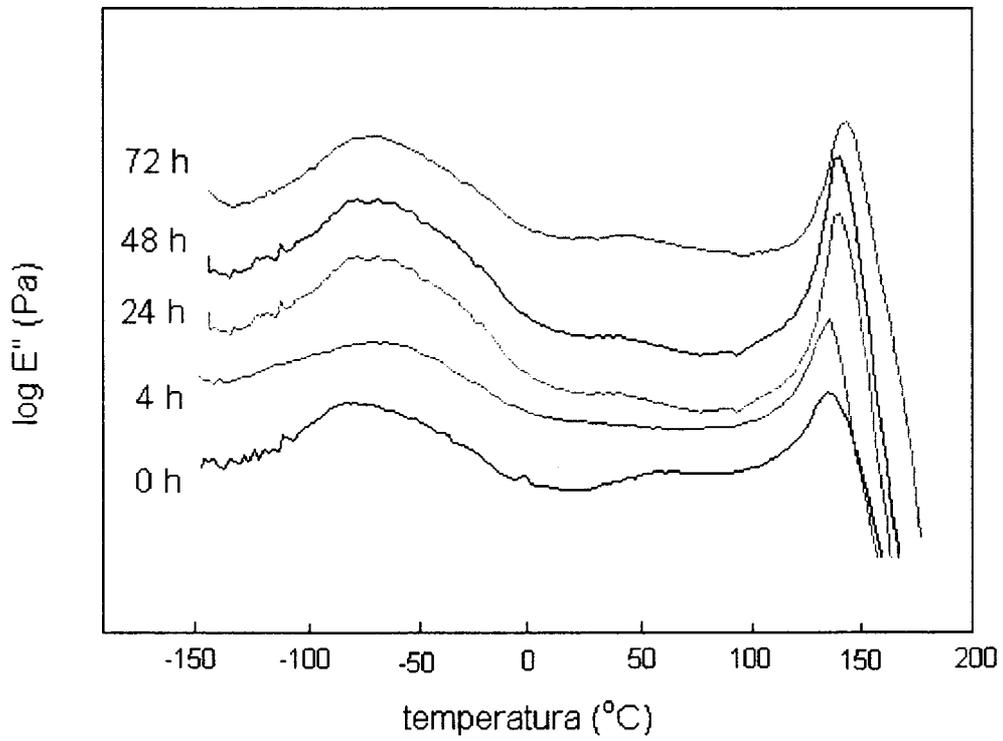
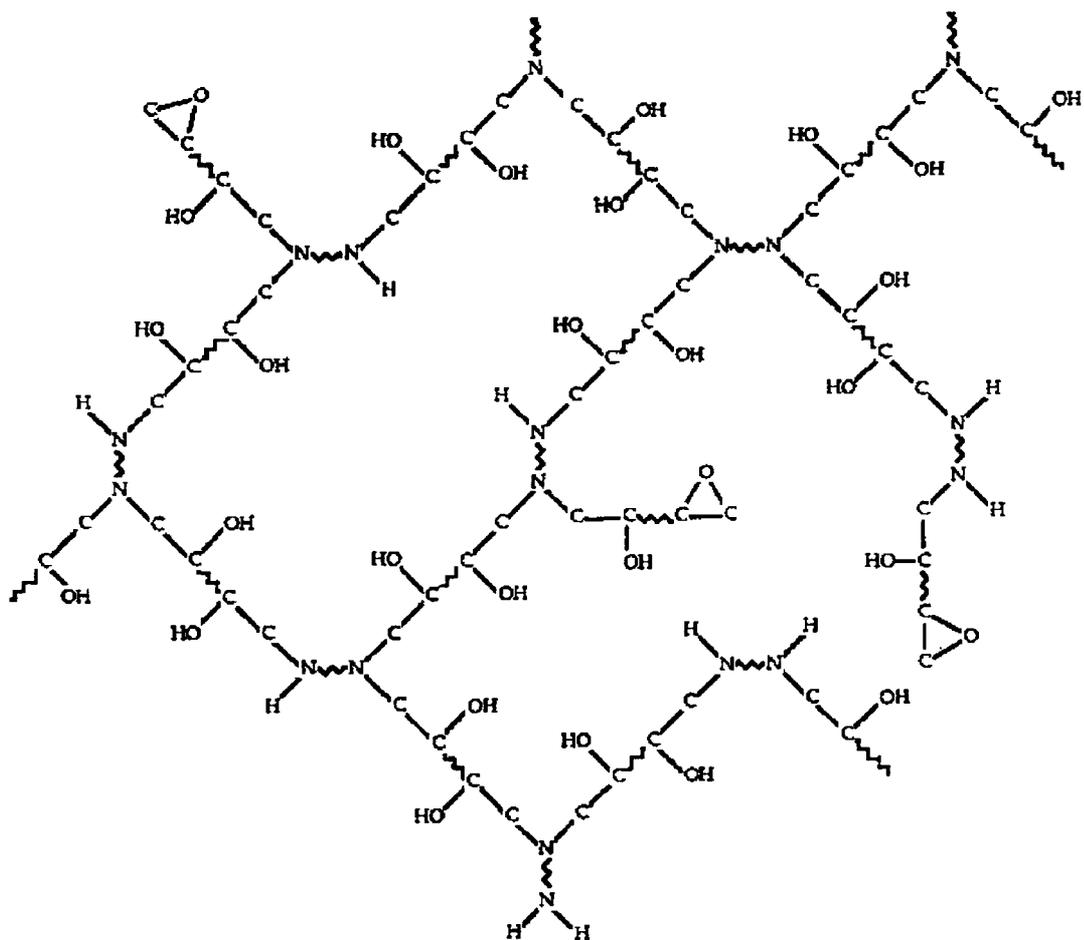
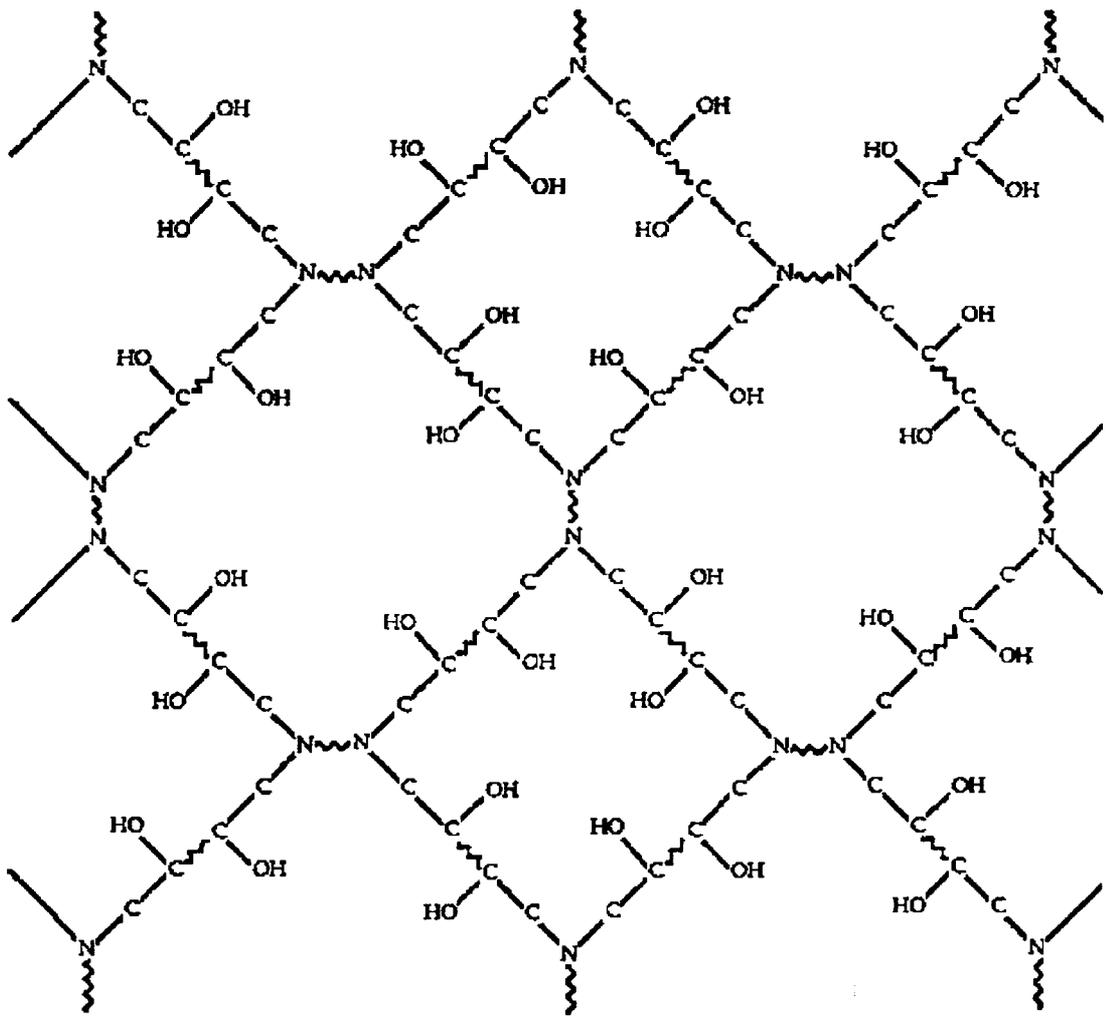


Figura 7.6f. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C por 90 min. Tempos de envelhecimento indicados. (0,1 Hz)



Gillham et al., J. Appl. Polym. Sci., VOL 64, 39-53 (1997)

Figura 7.7. Esquema de uma estrutura reticulada oriunda de uma cura incompleta onde nota-se a presença de grupos epóxi e hidrogênios amínicos.



Gillham et al., J. Appl. Polym. Sci., VOL 64, 39-53 (1997)

Figura 7.8. Esquema de uma estrutura reticulada oriunda de uma cura completa. Verdadeiramente os materiais não apresentarão esta estrutura tão ordenada.

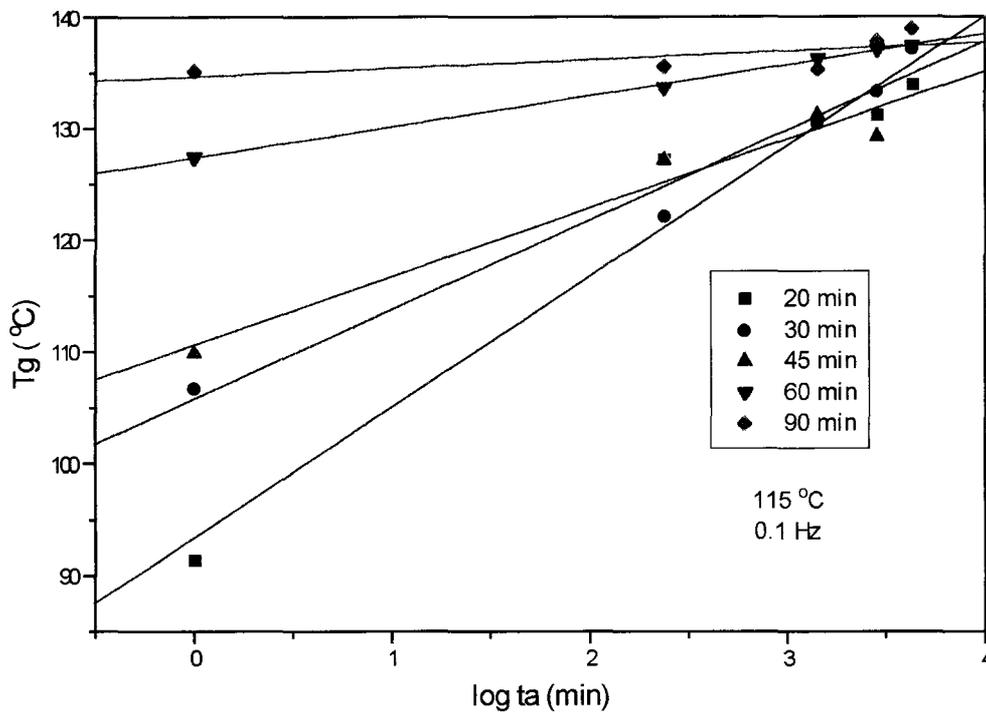


Figura 7.9. Evolução de Tg em função do tempo de envelhecimento (t_a) a 100 °C

4.2.1.2. EVOLUÇÃO DO MÓDULO DINÂMICO DE ARMAZENAMENTO (E')

Neste estudo foi monitorado o valor da componente real do módulo, E' , a 100 °C (temperatura de envelhecimento).

Cada sistema possui um espectro de relaxação, sendo cada mecanismo associado a certa escala de movimento e a um certo tempo de relaxação, dependentes da temperatura. A uma dada temperatura de envelhecimento físico, cada elemento de relaxação está inserido em um dos três grupos seguintes: (1) elementos relacionados a movimentos de larga escala que estão essencialmente “congelados” devido às restrições do ambiente e, portanto, não participam do processo de envelhecimento; (2) elementos relacionados a movimentos de média escala que estão impedidos pelas vizinhanças mas, mesmo assim, podem mover-

se participando do envelhecimento e (3) elementos relacionados a movimentos de curta ou curtíssima escala, que encontram-se totalmente livres para se moverem e estão em um estado de equilíbrio local. Elementos do grupo dois rearranjam-se no envelhecimento na tentativa de atingirem seu estado de equilíbrio, levando a impedimentos produzidos por seus próprios movimentos, enquanto que, os elementos dos grupos 1 e 3, mantêm-se essencialmente inalterados: este constitui o processo de envelhecimento.

O processo de envelhecimento isotérmico a temperaturas menores que a T_g ($T_a < T_g$) leva ao "congelamento" de certos movimentos (grupo 2) cuja escala aumenta com a T_a . Este, portanto pode ser considerado como um mecanismo de difusão molecular, progressivamente retardante no qual sua amplitude, que é função da temperatura, é gradativamente imobilizada fisicamente. Este efeito localizado indica, então, que elementos específicos de relaxações intermediárias estão envolvidos no processo de envelhecimento físico a uma temperatura particular. Esta localização de efeitos no envelhecimento físico sugere que não será necessário aquecer-se a amostra envelhecida até uma temperatura acima da T_g para apagá-los. Esta constitui uma característica muito importante do ponto de vista industrial ⁷⁶.

As Figuras 7.10a até 7.10e mostram as curvas $\log E' \times T$ ($^{\circ}\text{C}$) para todos os sistemas curados a 115°C . Os valores a 100°C estão em destaque.

O valor do logaritmo de E' a 100°C destas amostras (Tabela 10) está plotado em função do tempo de envelhecimento (t_a) nas Figuras 7.11a até 7.11e. Esta propriedade apresenta-se crescente com o tempo de envelhecimento para todas as amostras, evidenciando um aumento na rigidez do material (fig. 7.12). O aumento do módulo está associado com a redução espontânea do excesso de volume livre.

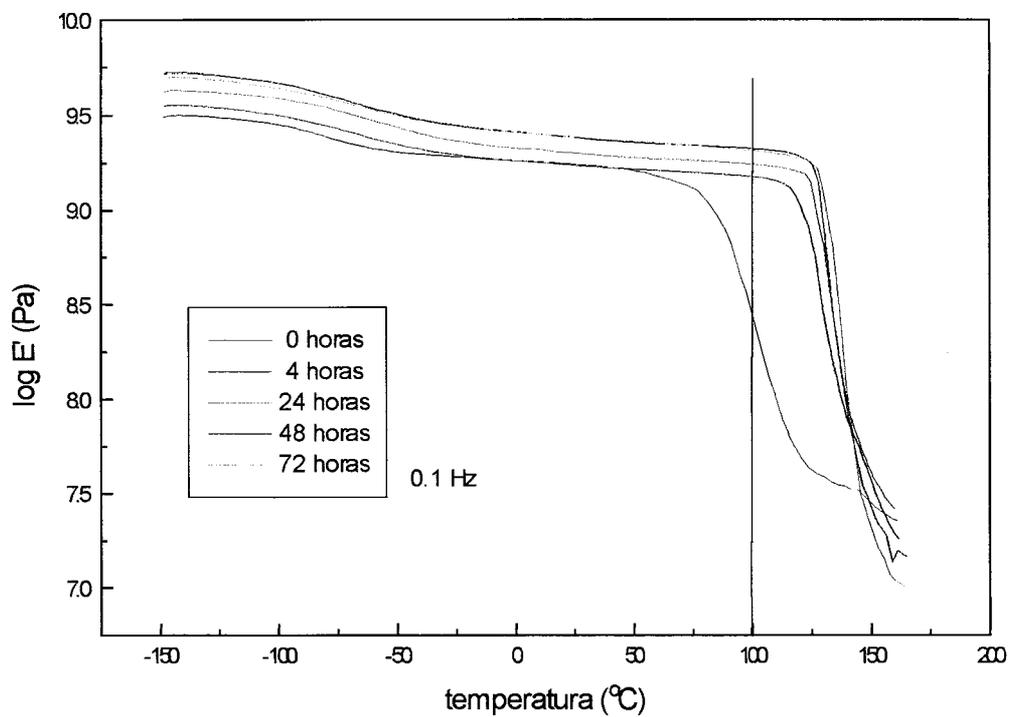


Figura 7.10a. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 20 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.

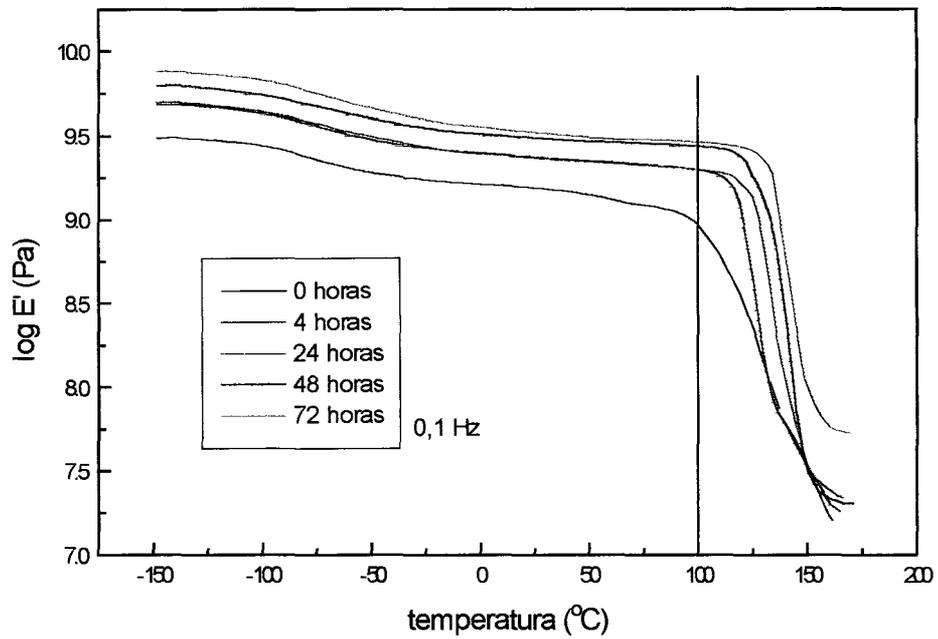


Figura 7.10b. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 30 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.

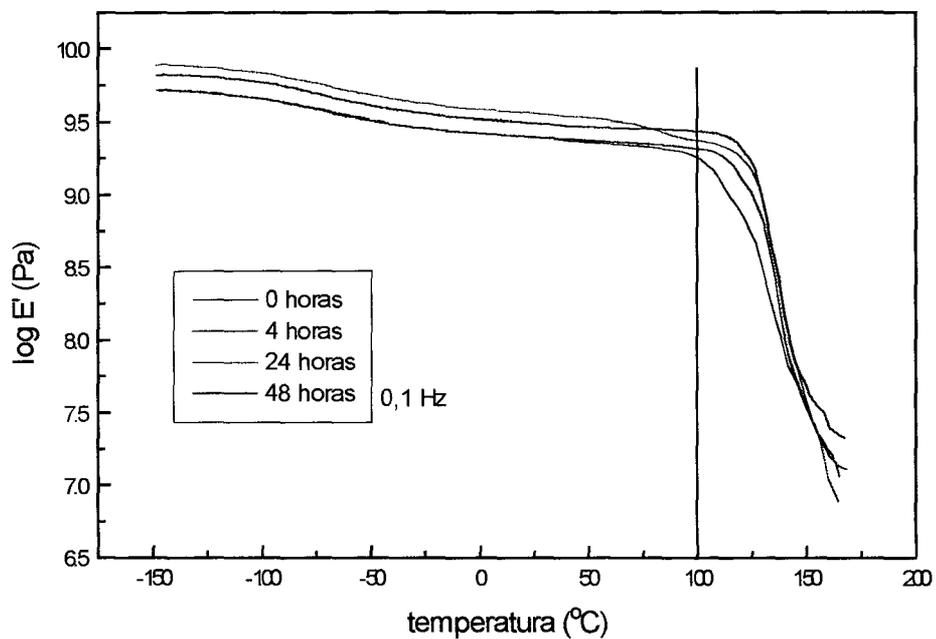


Figura 7.10c. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 45 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.

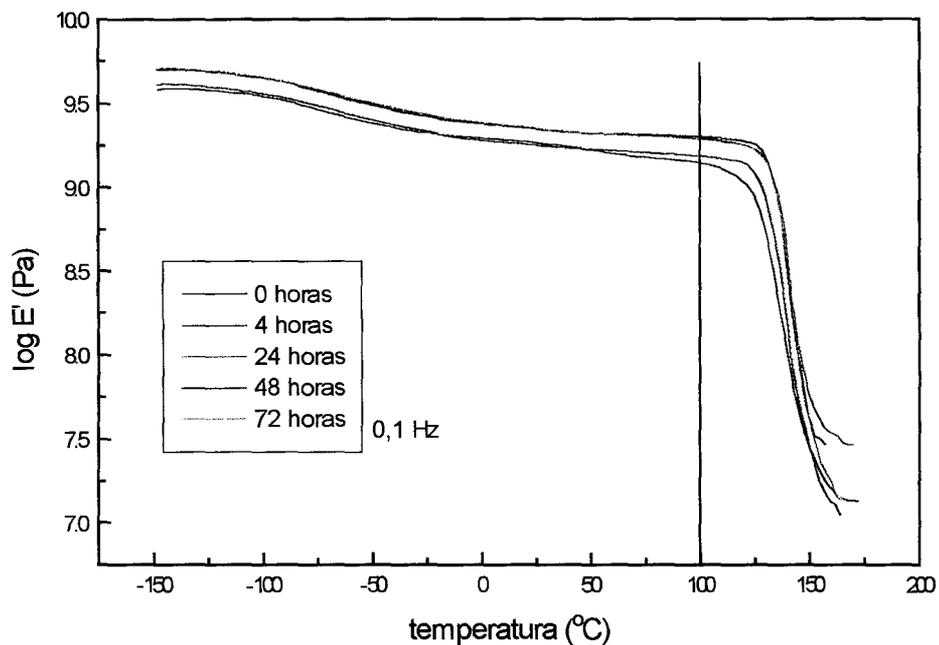


Figura 7.10d. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115°C e 60 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.

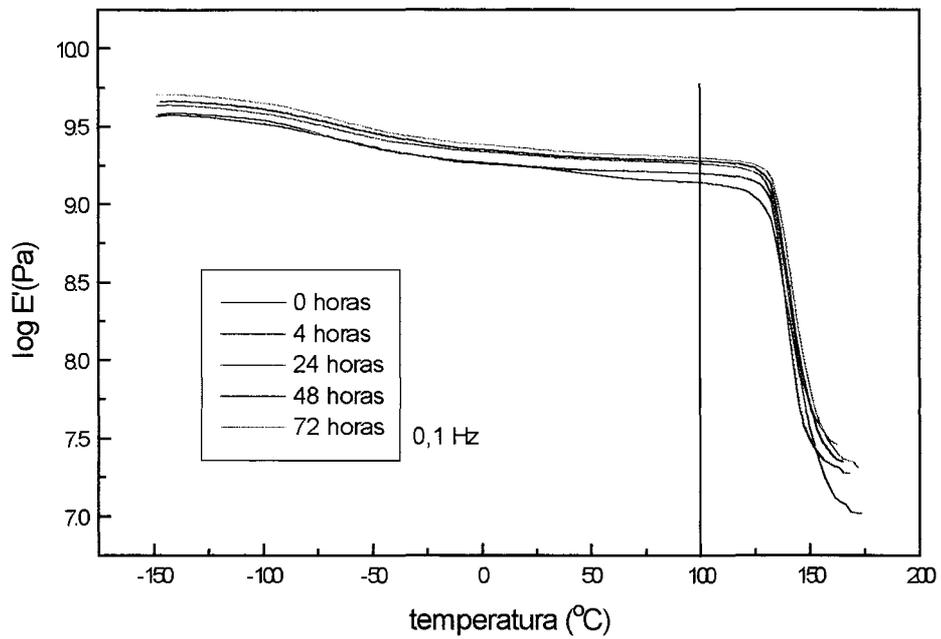


Figura 7.10e. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 $^{\circ}\text{C}$ e 90 min e envelhecido a 100 $^{\circ}\text{C}$ pelos tempos indicados.

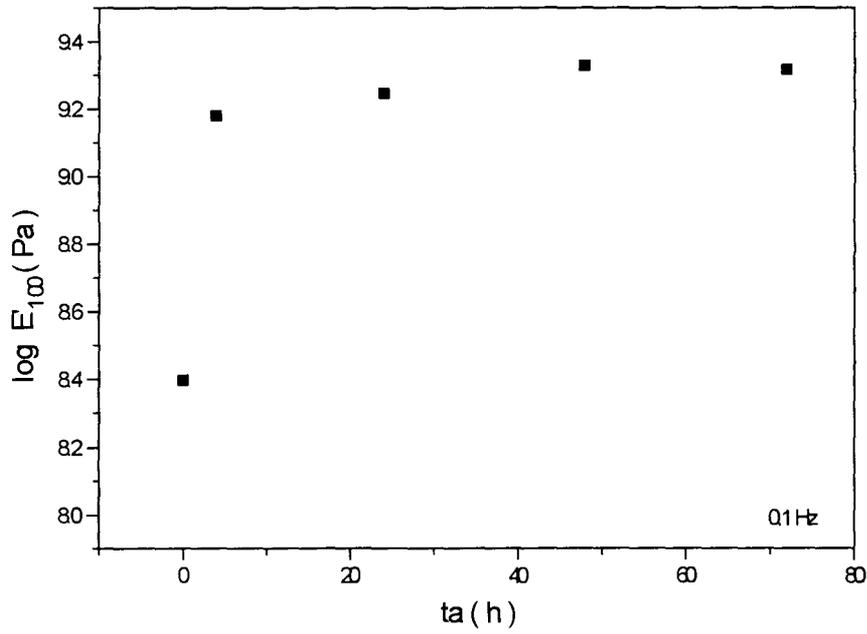


Figura 7.11a. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 20 min.

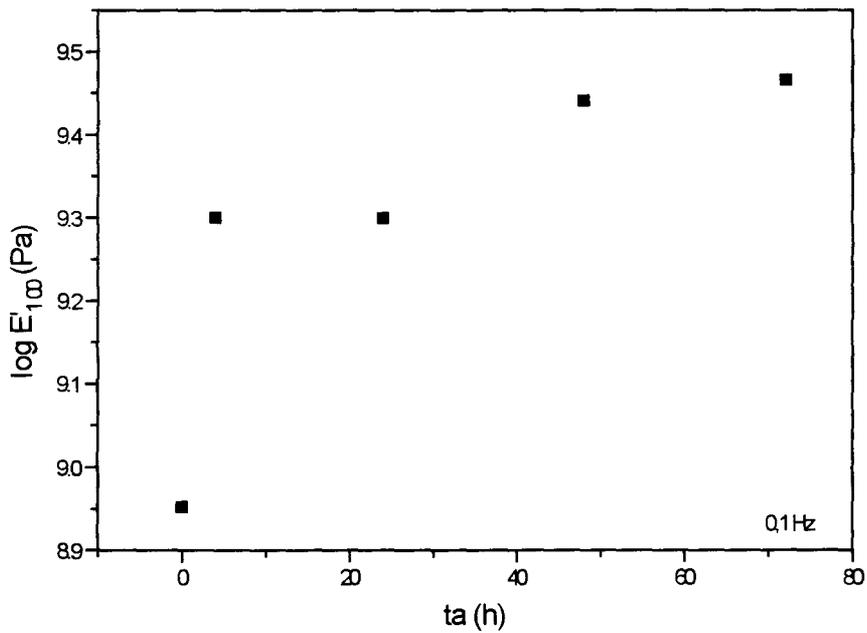


Figura 7.11b. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 30 min.

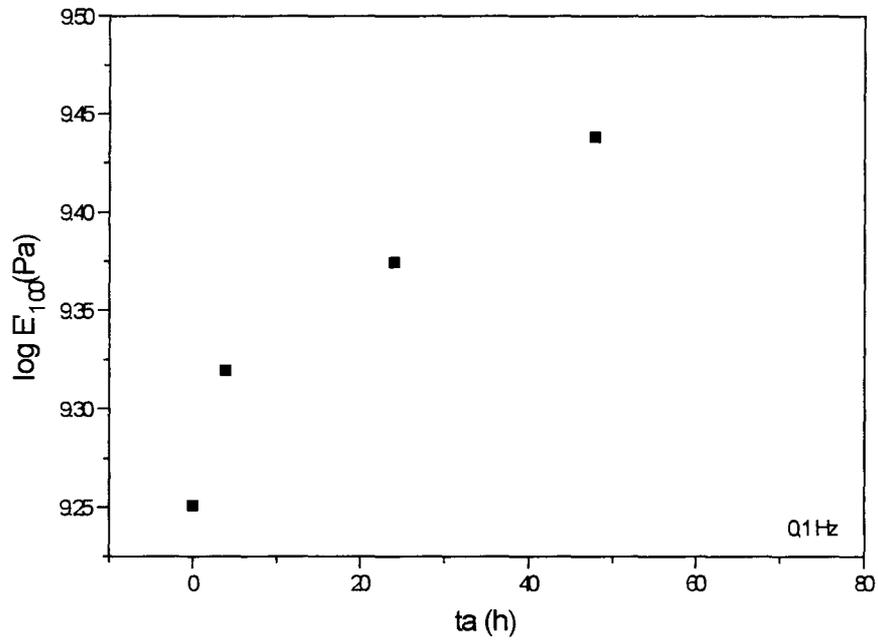


Figura 7.11c. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 45 min.

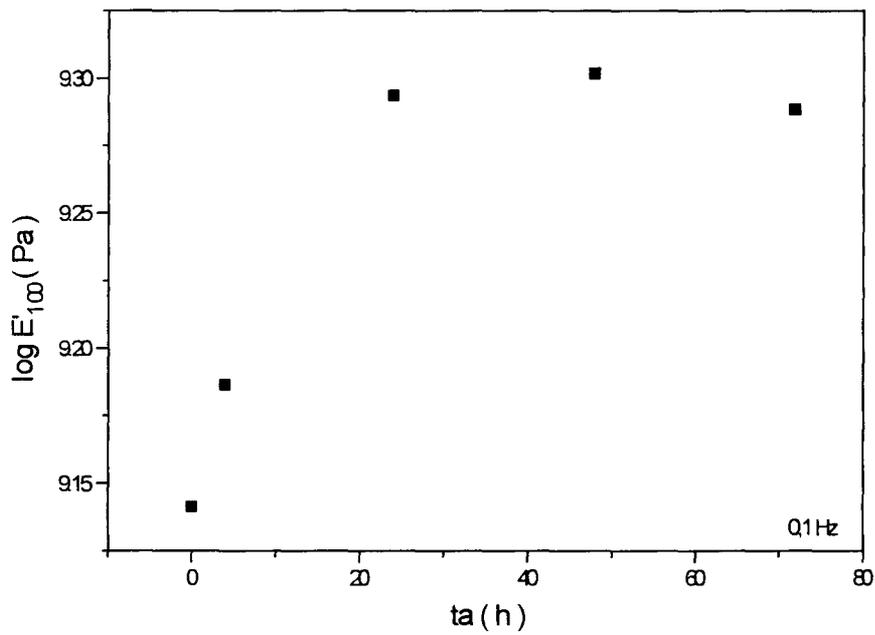


Figura 7.11d. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 60 min.

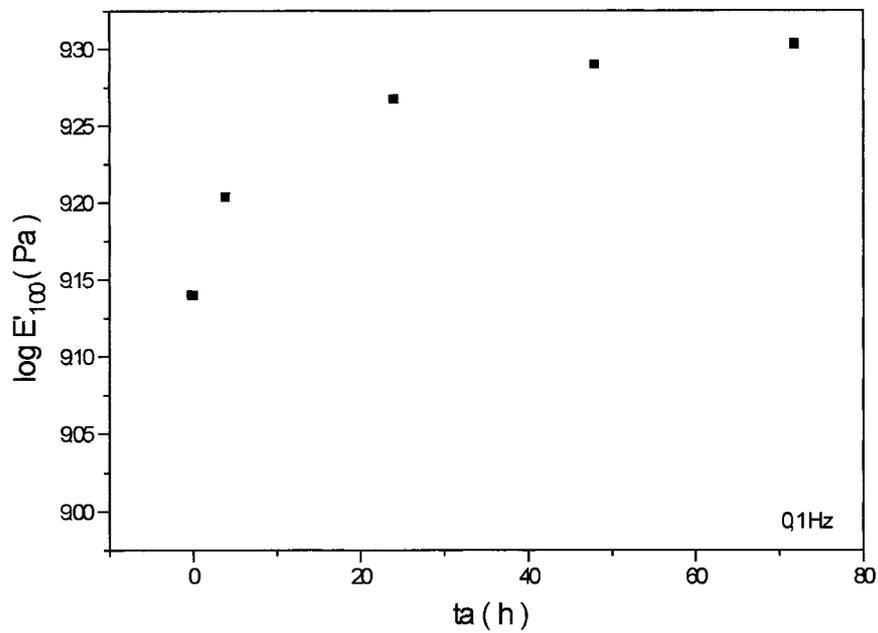


Figura 7.11e. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 90 min.

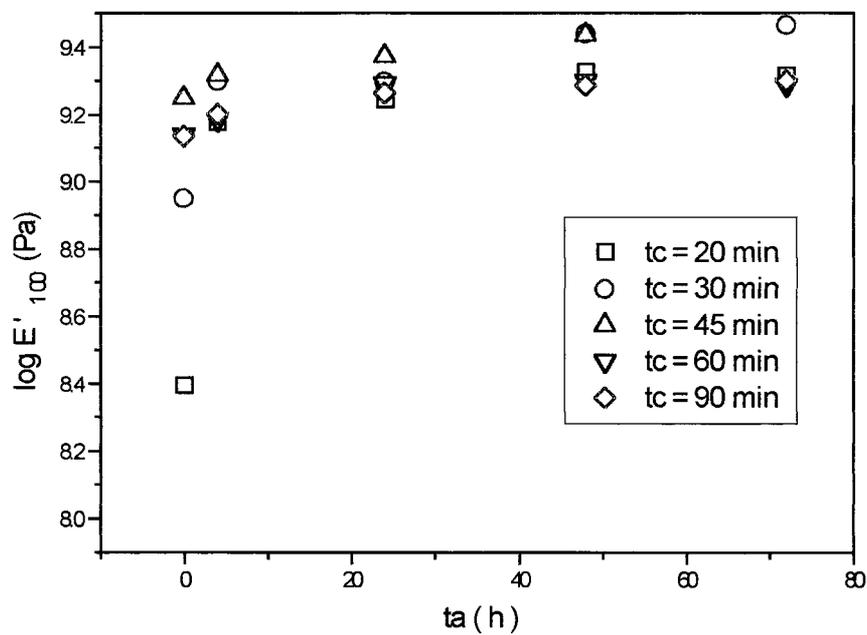


Figura 7.12. Evolução do módulo de armazenamento a 100°C do sistema DGEBA/DDM com o tempo de envelhecimento. Tempos de cura a 115°C indicados. Frequência 0,1 Hz.

Tabela 10. Módulo de Armazenamento a 100 °C

log E' (Pa)

0,1 Hz

$t_a^{(a)}$ (h)→	0	4	24	48	72
$t_c^{(b)}$ (min)↓					
20	8,40	9,18	9,24	9,33	9,31
30	8,95	9,30	9,30	9,44	9,47
45	9,25	9,32	9,38	9,44	9,51
60	9,14	9,19	9,29	9,30	9,29
90	9,14	9,20	9,27	9,28	9,30

(a) t_a é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) t_c é o tempo de cura em minutos, a 115 °C.

4.2.1.3. EVOLUÇÃO DA TANGENTE DE PERDA ($\tan \delta$)

Quando um material é submetido a vibrações, parte da energia elástica é convertida em calor e os vários mecanismos através dos quais isto ocorre são designados coletivamente como fricção interna sendo sua medida dada através da tangente de perda, $\tan \delta$. Portanto, quando uma espécie sólida vibra, sua livre oscilação decresce, mesmo quando este estiver isolado do seu ambiente.

A forma mais direta de se definir a fricção interna (ou fator de perda) é através da razão entre a energia dissipada em um ciclo de deformação e a energia armazenada elasticamente quando a deformação for máxima.

Fricção interna nos sólidos pode ser produzida de várias formas, porém, o resultado final será sempre o de transformar a energia mecânica em calor e dois processos diferentes estão envolvidos. Estes são aproximadamente homólogos às dissipações viscosas e às dissipações que ocorrem devido a condução térmica na transmissão de ondas sonoras em fluidos.

O primeiro tipo de processo depende diretamente do comportamento anelástico dos sólidos e, se a curva tensão deformação para um ciclo de vibrações for na forma de um ciclo de histeresis, a área resultante corresponderá à energia mecânica que foi dissipada na forma de calor⁷⁷.

A tangente de perda está relacionada aos movimentos moleculares. Neste trabalho será avaliado o valor máximo no eixo das ordenadas da curva $\tan \delta \times T$ ($^{\circ}\text{C}$) (fig. 7.5).

As Figuras 7.13a até 7.13e mostram o valor do pico da $\tan \delta$ versus o tempo de envelhecimento (t_a) . Estes valores podem ser verificados na Tabela 11 e correspondem à frequência de 0,1 Hz.

A amostra curada a 115 °C e 20 min apresenta inicialmente um decréscimo nos valores $\tan \delta$ (0 →24 h) sendo que, após 24 horas de envelhecimento este valor cresce acima dos valores iniciais. As amostras curadas nos demais tempos apresentam um comportamento similar: inicialmente o valor $\tan \delta$ cresce (0 →4 h) e, logo após, decresce gradativamente.

**Tabela 11. Pico Máximo da $\tan \delta$
0,1 Hz**

$t_a^{(a)}$ (h)→	0	4	24	48	72
$t_c^{(b)}$ (min)↓					
20	1,26	1,03	0,83	1,38	1,48
30	0,85	1,01	0,97	0,86	0,76
45	0,80	0,99	0,83	0,74	-
60	0,984	0,82	0,95	0,94	0,89
90	1,21	0,78	0,98	1,07	0,98

(a) t_a é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) t_c é o tempo de cura em minutos, a 115 °C.

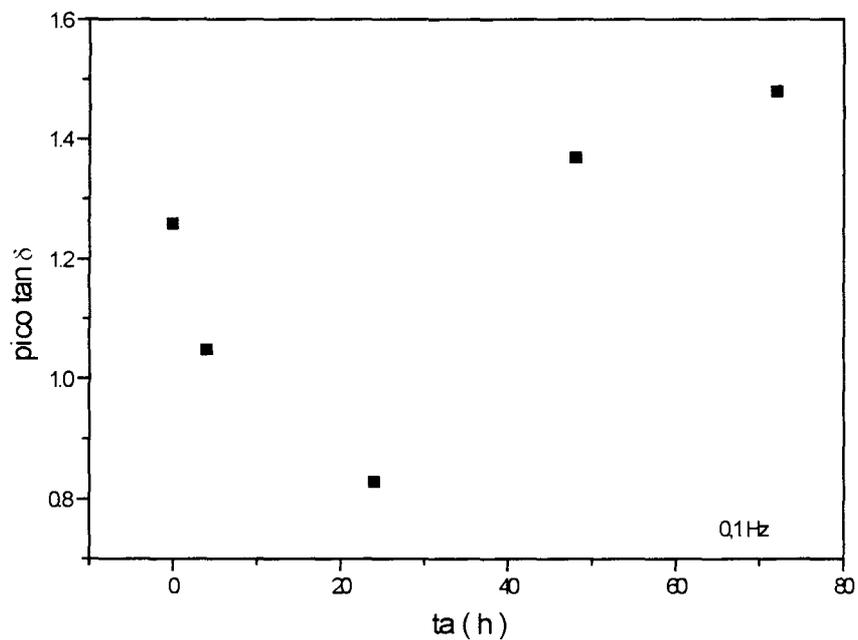


Figura 7.13a. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 20 min.

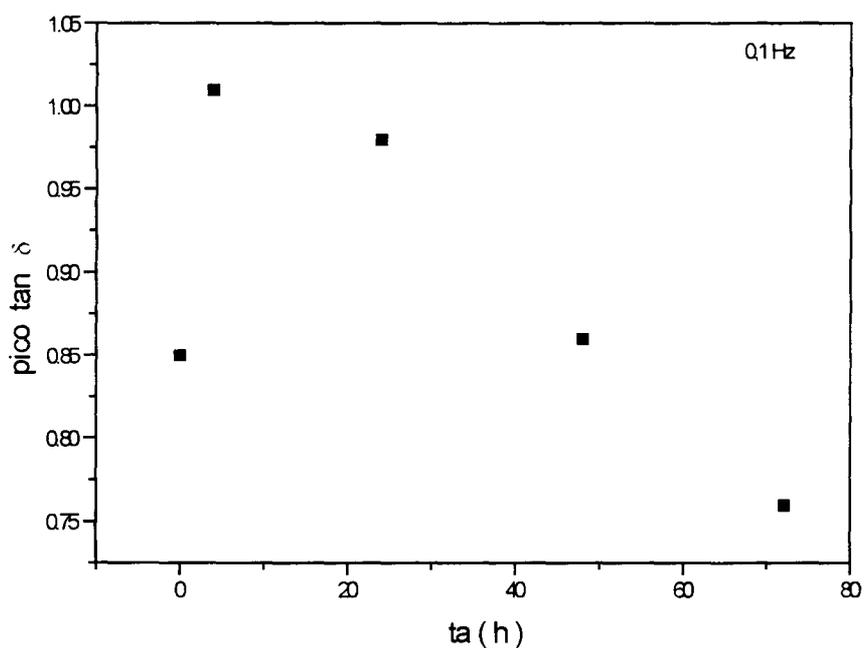


Figura 7.13b. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 30 min.

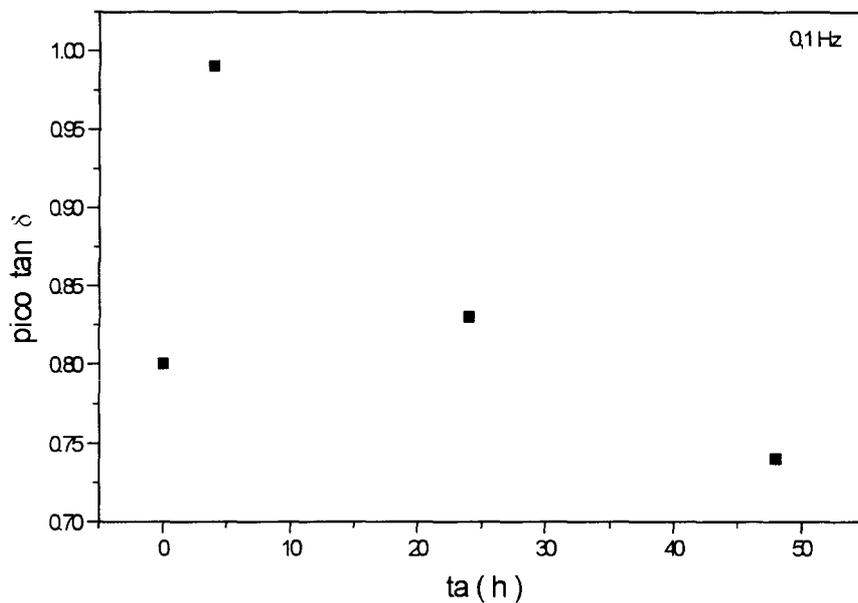


Figura 7.13c. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 45 min.

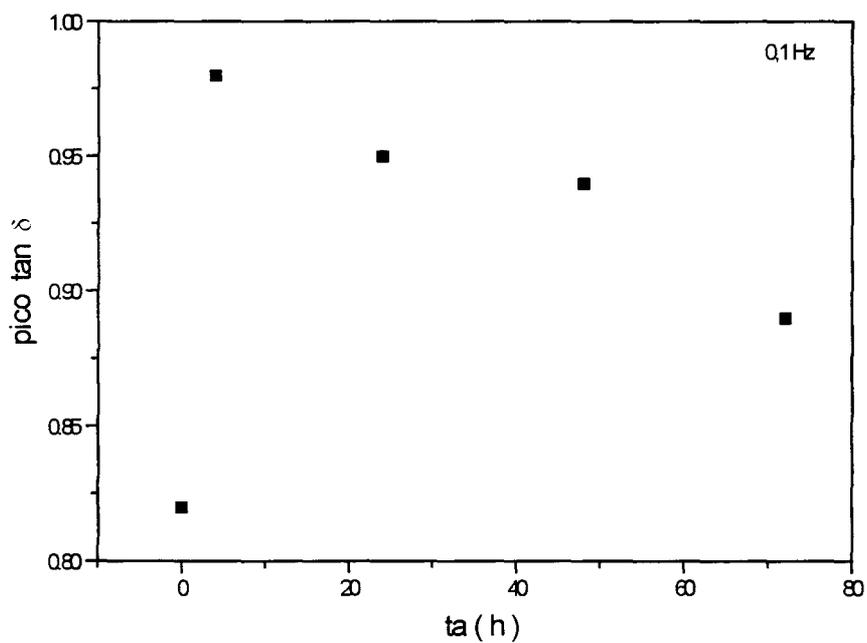


Figura 7.13d. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 60 min.

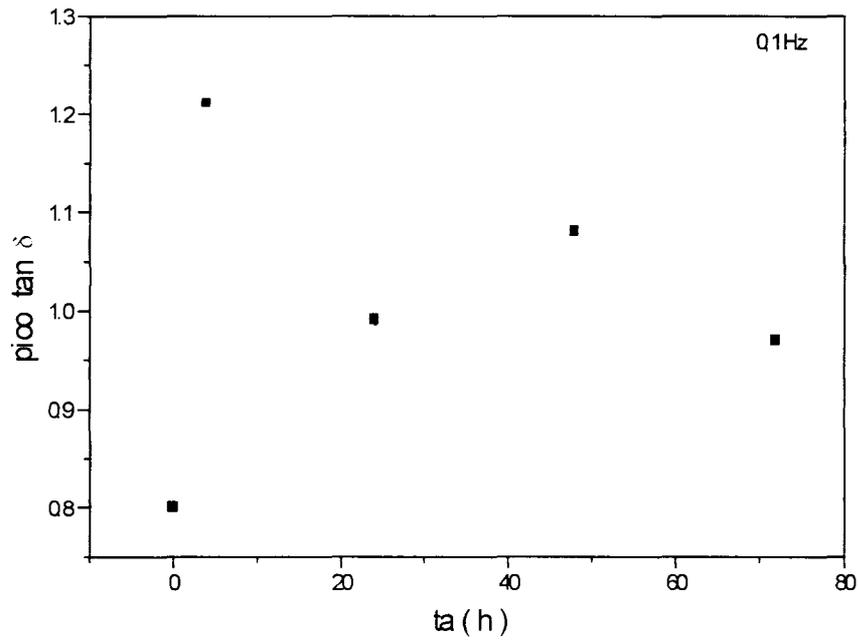


Figura 7.13e. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C e 90 min.

4.2.1.4. CÁLCULO DA VELOCIDADE DE ENVELHECIMENTO

Associado ao processo de envelhecimento, ocorre um aumento na rigidez do material como mostra a Figura 7.12. A Figura 7.14 apresenta o módulo de armazenamento normalizado em função do logaritmo do tempo de envelhecimento (t_a) para os sistemas curados a 115 °C e envelhecidos a 100 °C. Esta relação apresenta-se aproximadamente linear.

O módulo de armazenamento normalizado, $\log E' / \log E'_0$ consiste no módulo de armazenamento, E' , em um tempo de envelhecimento, t_a , dividido pelo módulo de armazenamento em $t_a = 0$, E'_0 . Este procedimento visa atenuar ou , até, eliminar os efeitos associados com o processamento das amostras ⁷⁸.

A velocidade de envelhecimento pode ser calculada a partir da inclinação das retas da Figura 7.14 segundo a equação:

$$Ra_{E'} = [d (\log E' / \log E'_0)] / d (\log t_a) \quad (7.3)$$

Na Figura 7.15 estão plotados os valores da velocidade $Ra_{E'}$ em função de $(T_g - T_a)$, que é uma medida do afastamento do equilíbrio. Observa-se nesta figura que , quanto maior a T_g , menor será $Ra_{E'}$. Quando $T_g < T_a$, a velocidade é maior e, a medida que a T_g torna-se gradativamente maior que a T_a , a velocidade diminui inicialmente rápido e depois mais devagar até atingir-se um valor aparentemente estável. Os valores de $Ra_{E'}$ podem ser verificados na Tabela 12.

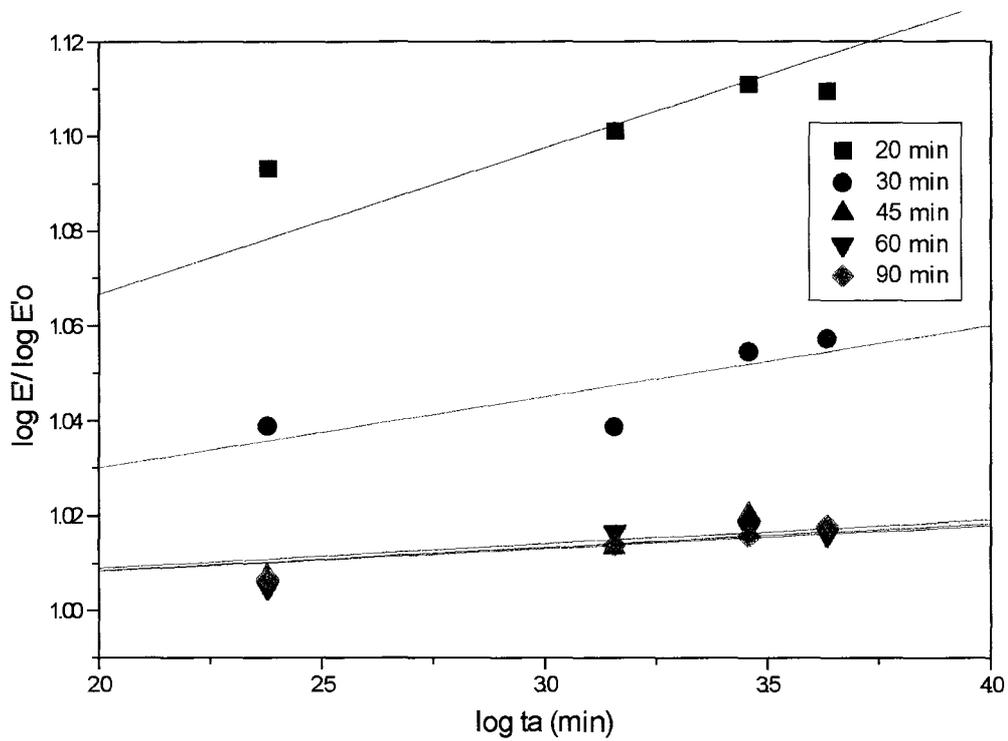


Figura 7.14. Módulo normalizado para sistemas curados a 115 °C pelos tempos indicados e envelhecidos a 100 °C. Frequência 0,1 Hz.

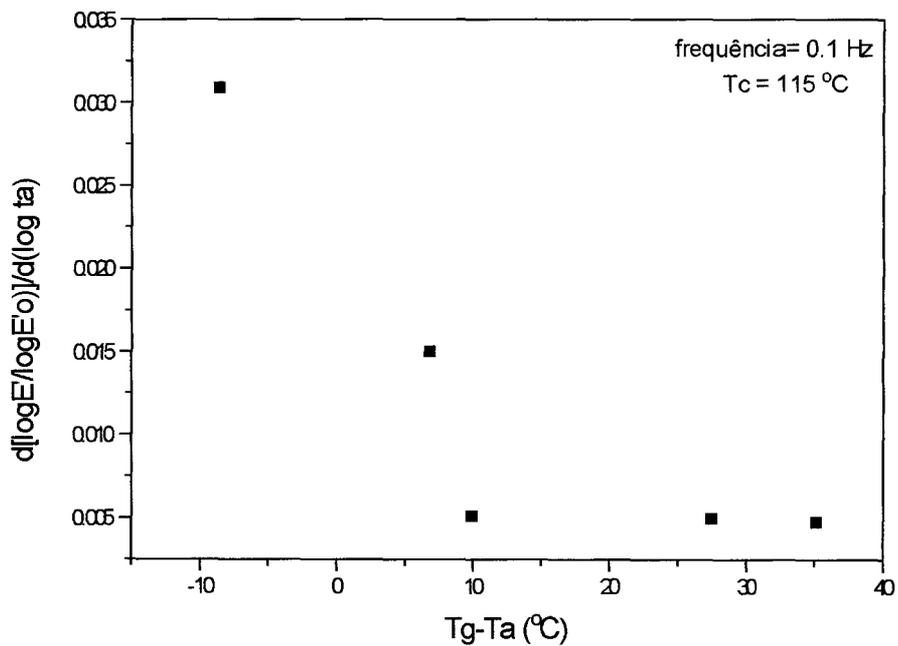


Figura 7.15. Velocidades de envelhecimento ($Ra_{E'}$) baseadas no módulo normalizado em função de $(T_g - T_a)$.

Tabela 12. Valores da Velocidade de Envelhecimento Ra

$$Ra_{E'} = [d (\log E' / \log E'_0)] / d (\log t_a)$$

e

$$Ra_{T_g} = [d (T_g / T_{g_0})] / d (\log t_a)$$

$$T_c = 115 \text{ }^\circ\text{C}$$

Tempo de Cura (min)	(T _g – T _a) (°C)	Ra _{E'}	Ra _{T_g}
20	-8,58	0,0309	0,1276
30	6,82	0,0150	0,0749
45	9,92	0,0050	0,0558
60	27,48	0,0049	0,0218
90	35,22	0,0047	0,0056

O mesmo procedimento anterior pode ser realizado utilizando-se os valores de T_g. A T_g normalizada consistirá na T_g relativo a um tempo de envelhecimento, t_a, dividida por T_{g0} que é a T_g da amostra a ser envelhecida em t_a = 0. A velocidade Ra_{T_g} será, portanto:

$$Ra_{T_g} = [d (T_g / T_{g_0})] / d (\log t_a) \quad (7.4)$$

A T_g normalizada versus o logaritmo do tempo de envelhecimento está apresentada na Figura 7.16 e a velocidade Ra_{T_g} em função de $(T_g - T_a)$ está na Figura 7.17.

Neste caso, a velocidade via T_g apresenta uma relação linear e decrescente com $T_g - T_a$. Os valores de Ra_{T_g} podem ser encontrados na Tabela 12.

Estes resultados de $Ra_{E'}$ e Ra_{T_g} relacionam-se com a mobilidade segmental da cadeia, pois, esta será maior quanto menor a T_g , ou seja, menores temperaturas de transição vítrea para um mesma T_a permite que as relaxações conformacionais ocorram a maiores taxas.

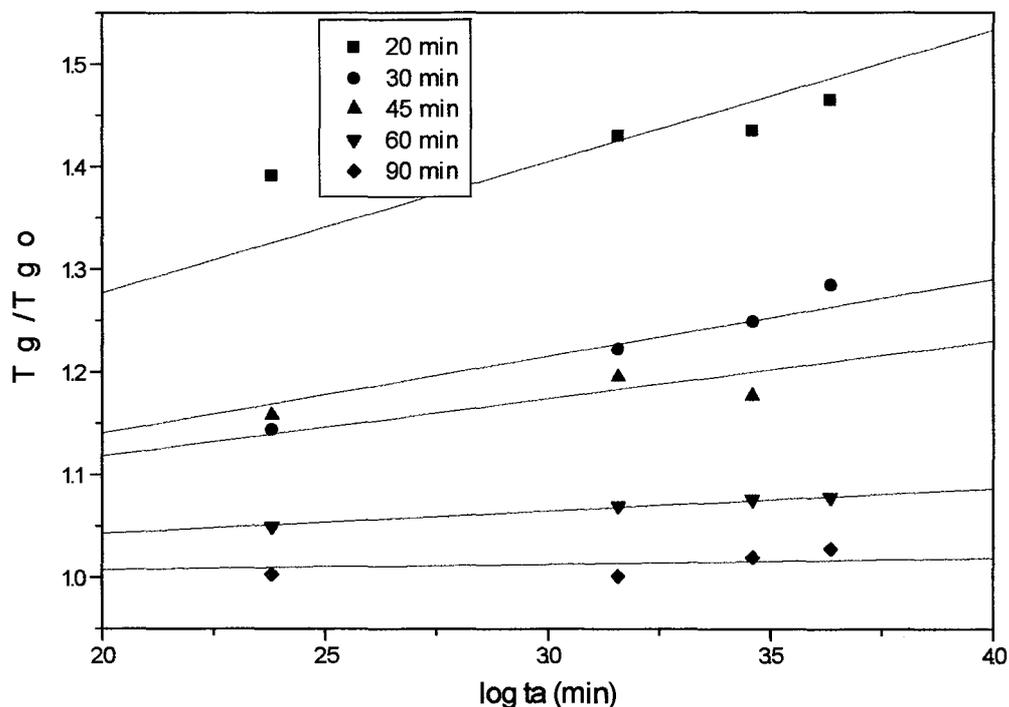


Figura 7.16. T_g normalizada para sistemas DGEBA/DDM curados a 115 °C pelos tempos indicados e envelhecidos a 100 °C. Frequência 0,1 Hz.

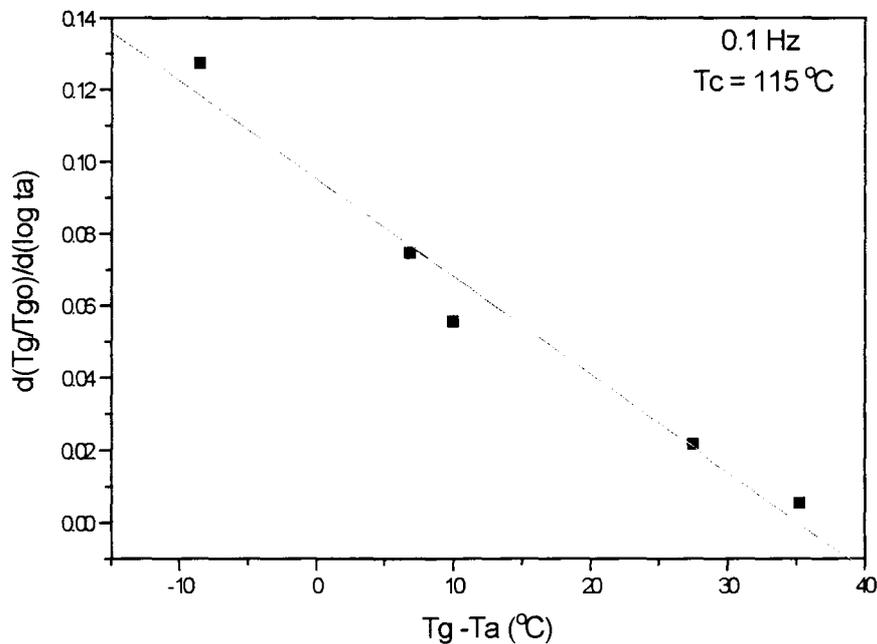


Figura 7.17. Velocidades de envelhecimento baseadas na Tg em função de (Tg -Ta).

4.2.1.5. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA TRANSIÇÃO α

Um material pode ser estudado através de análise térmica dinâmico-mecânica sob um determinado intervalo de temperatura e a várias frequências. Quando a frequência do movimento segmental coincide com a frequência imposta experimentalmente, observa-se um pico no módulo de perda na varredura de temperatura. Aumentando-se a frequência escolhida, este processo de perda aparecerá a temperaturas maiores, onde o movimento molecular torna-se mais rápido. A mudança na posição das transições em função da frequência está associada com as diferentes energias de ativação de cada transição.

A energia de ativação pode ser calculada relacionando-se as frequências utilizadas experimentalmente e os valores da Tg obtidos.

Para diversos processos, a constante de velocidade pode ser descrita pela equação de Arrhenius ⁷⁹:

$$k(T) = A_0 \exp (-E/RT) \quad (7.5)$$

onde $k(T)$ é a constante de velocidade, E é a energia de ativação em cal/mol e T é a temperatura em K.

Então, analogamente à equação de Arrhenius, pode-se estabelecer a seguinte relação:

$$\ln (f) = \ln A_0 - E/RT \quad (7.6)$$

onde f é a frequência em Hz, E a energia de ativação da transição em cal/mol e T a temperatura da transição em K. Em ambas as equações R é a constante universal dos gases.

No presente estudo, foram utilizadas 3 frequências (0,1; 1,0 e 10 Hz) e a temperatura tomada refere-se a temperatura da transição α , ou seja, trata-se da temperatura de transição vítrea.

A inclinação das retas resultantes do gráfico $\ln (f)$ versus $1/T$ será igual a $(-E/R)$. Os valores calculados para a energia de ativação estão na Tabela 13 e um exemplo do gráfico está mostrado na Figura 7.18

Tabela 13. Energia de Ativação da Transição α

E (Kcal/mol)

$t_a^{(a)}$ (h)→	0	4	24	48	72
$t_c^{(b)}$ (min)↓					
20	59	147	213	150	160
30	62	145	155	228	163
60	151	229	173	156	170
90	127	228	162	154	162

(a) t_a é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) t_c é o tempo de cura em minutos, a 115 °C.

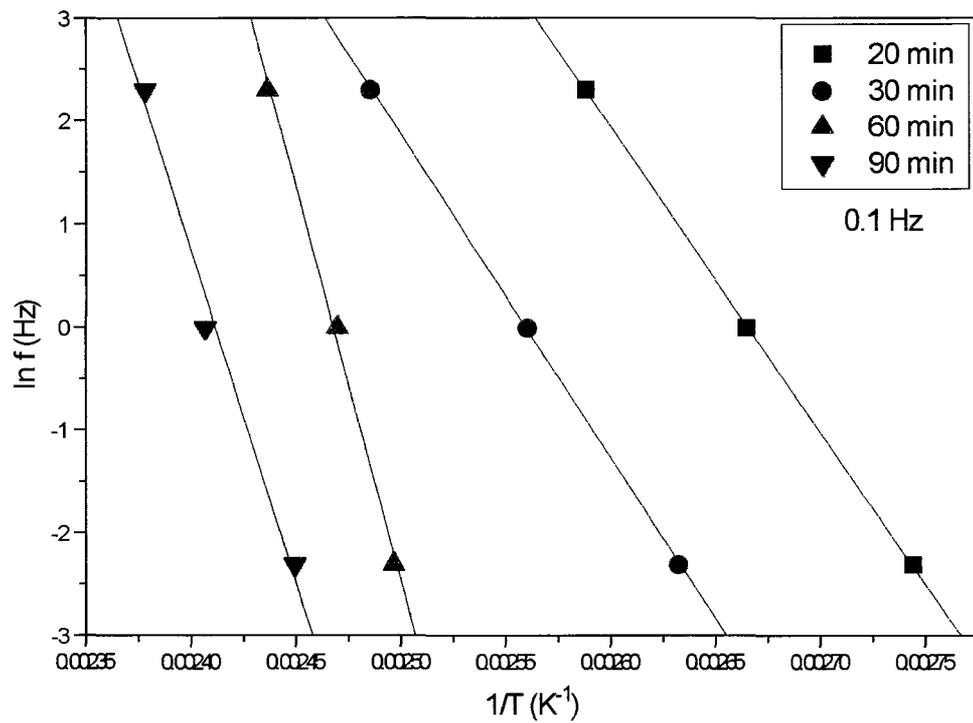


Figura 7.18. Gráfico de Arrhenius para a transição α do sistema DGEBA/DDM curado a 115 °C pelos tempos indicados.

4.2.2. ESTUDO DAS AMOSTRAS CURADAS A 135 °C

4.2.2.1. EVOLUÇÃO DO MÓDULO DINÂMICO DE PERDA (E'')

As curvas $\log E'' \times T$ de todos os sistemas curados a 135 °C e envelhecidos a 100 °C segundo o cronograma da Tabela 3 e obtidas a 0,1 Hz, estão sistematizadas nas Figuras 7.19a até 7.19e. Resultados muito interessantes foram obtidos.

Analisando-se estas figuras, pode-se notar que a curva $\log E''$ na região da transição α apresenta um formato bastante curioso, aparentando, às vezes, apresentar dois valores máximos, ou seja, poder-se-ia determinar duas temperaturas de transição vítrea. Como regra geral, pode-se dizer que, para todas as amostras curadas a 135 °C e não envelhecidas, a transição α apresenta-se como um pico largo. Na medida que se avança com o envelhecimento, este pico torna-se mais alargado até se desdobrar em dois e, prosseguindo-se com o envelhecimento, o pico a menor temperatura desaparece, dando origem a um único pico, mais estreito, e em temperatura maior. Este comportamento deve estar relacionado a processos de acomodação morfológica da resina, em função do envelhecimento, a qual apresenta inomogeneidades. Miranda e Samios⁸ determinaram que estes sistemas curados nesta temperatura (135 °C) por tempos que variaram de 10 a 240 minutos, apresentaram graus de conversão em torno de 0,99 (todos eles). Portanto, este processo de desdobramento da Tg não está predominantemente associado a reações de pós-cura.

Há muito que o conceito de um rede reticulada infinita, representada por uma molécula gigante tem sido erroneamente aplicada para descrever a morfologia dos polímeros termofixos.

As propriedades dos materiais poliméricos processados dependem de sua morfologia, motivo pelo qual, esta última, tem gerado grande interesse entre pesquisadores. O modelo que estabelece que a morfologia de materiais termorrígidos altamente reticulados apresenta a coexistência de regiões de alta e baixa densidades de reticulação, é genericamente aceito. Embora a presença de inhomogeneidades nestes termorrígidos já tenha sido documentada experimentalmente, o verdadeiro processo (mecanismo) de formação destas entidades ainda não foi esclarecido. Estas constituiriam nódulos altamente reticulados imersos em uma matriz polimérica de menor densidade de reticulação. Uma questão importante é em que extensão forma-se a morfologia durante a cura e durante os procedimentos de pós-cura, os quais incluem resfriamento e envelhecimento físico no estado vítreo. Sob efeito do resfriamento, os materiais termorrígidos estão em um estado de não-equilíbrio e a tendência das cadeias poliméricas em atingir o equilíbrio irá se refletir no decréscimo de volume livre e entalpia. Porém, não se conhece como a morfologia desta estrutura responde ao envelhecimento físico.

O fato é que as resinas epóxi são inhomogêneas e, mesmo após a cura a temperaturas maiores que a T_g do sistema totalmente reticulado ($T_{g\infty}$), isto não causará necessariamente a conversão de todos os grupos funcionais. O controle difusional nos últimos estágios da cura e o impedimento estérico inerente à estrutura formada impossibilita que 100 % de conversão seja atingida. No caso deste trabalho, o impedimento estérico torna-se ainda mais importante devido ao agente de cura ser uma amina aromática tetrafuncional, onde, independente do tempo de cura utilizado, reações adicionais serão possíveis durante o subsequente envelhecimento. Dois grupos não reagidos podem ser aproximados, devido ao decréscimo de volume livre, e a reação irá ocorrer. Claro que, tempos

longos de cura irão diminuir mas, nunca, extinguir o número de grupos funcionais não reagidos, podendo, ainda, causar degradação.

Acredita-se que o desdobramento da transição α observado experimentalmente neste trabalho, através da curva do logaritmo de E'' , pode ser devido ao aumento da diferença entre as regiões de alta e baixa densidades de reticulação na matriz, a qual ocorre em consequência do envelhecimento isotérmico abaixo da T_g . Portanto, o pico a menor temperatura seria a T_g da região menos reticulada e, o pico na maior temperatura seria a T_g dos nódulos altamente reticulados.

De acordo com a literatura ⁸⁰, acredita-se que o surgimento destes nódulos comece em pontos aleatórios da mistura resina-agente de cura, sendo que a formação incipiente ocorre antes da geleificação.

Mijovic ⁸² acredita que o ponto inicial para o desenvolvimento da morfologia epoxidílica durante o envelhecimento é a prévia existência da estrutura inhomogênea que se forma nos estágios de cura. Em geral, há muitos fatores que contribuem para a formação destas inhomogeneidades durante a cura. São eles: (a) fatores estéricos relacionados a configuração e a conformação das cadeias que impedem a reação dos grupos funcionais em certos locais, (b) ineficiência da homogeneização da mistura reacional e (c) tendência de coagulação do agente reticulante, este fator é importante quando a atração entre moléculas dissimilares for menor que entre moléculas do mesmo tipo. Portanto, pode-se concluir que a presença destas inhomogeneidades é inevitável.

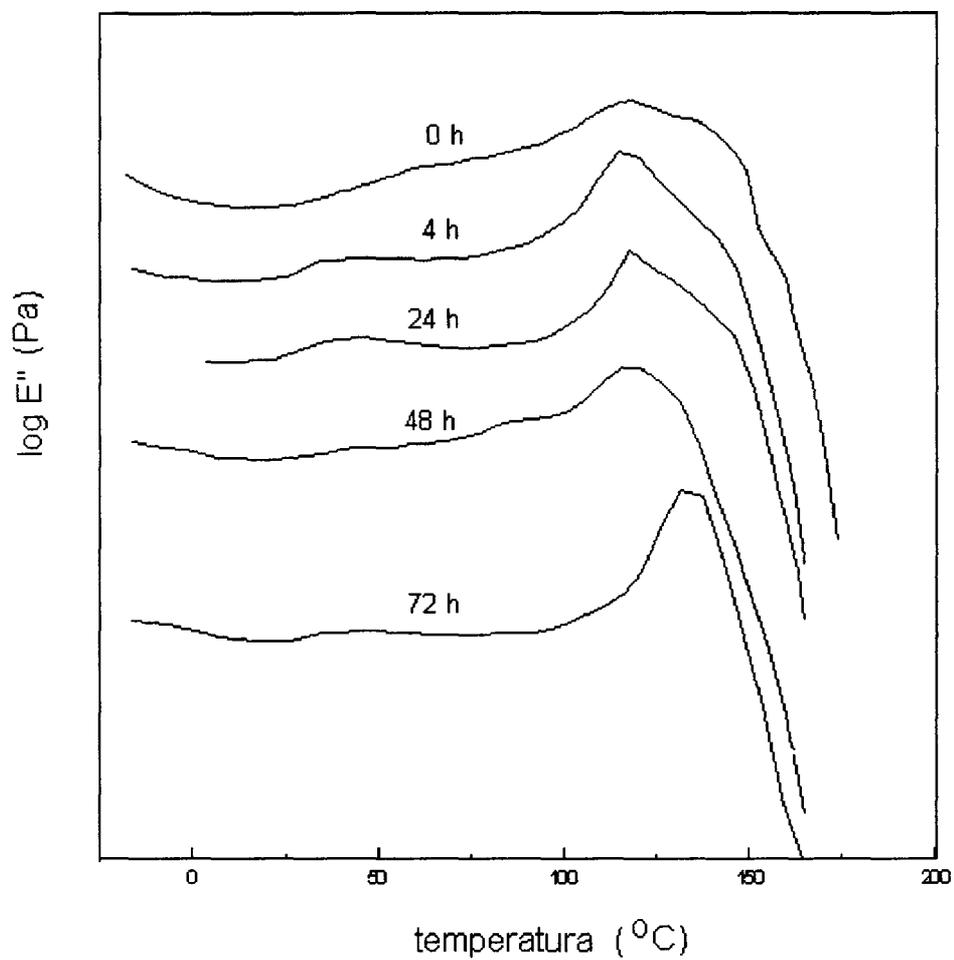


Figura 7.19a. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 $^{\circ}\text{C}$ por 20 min. Tempos de envelhecimento indicados.

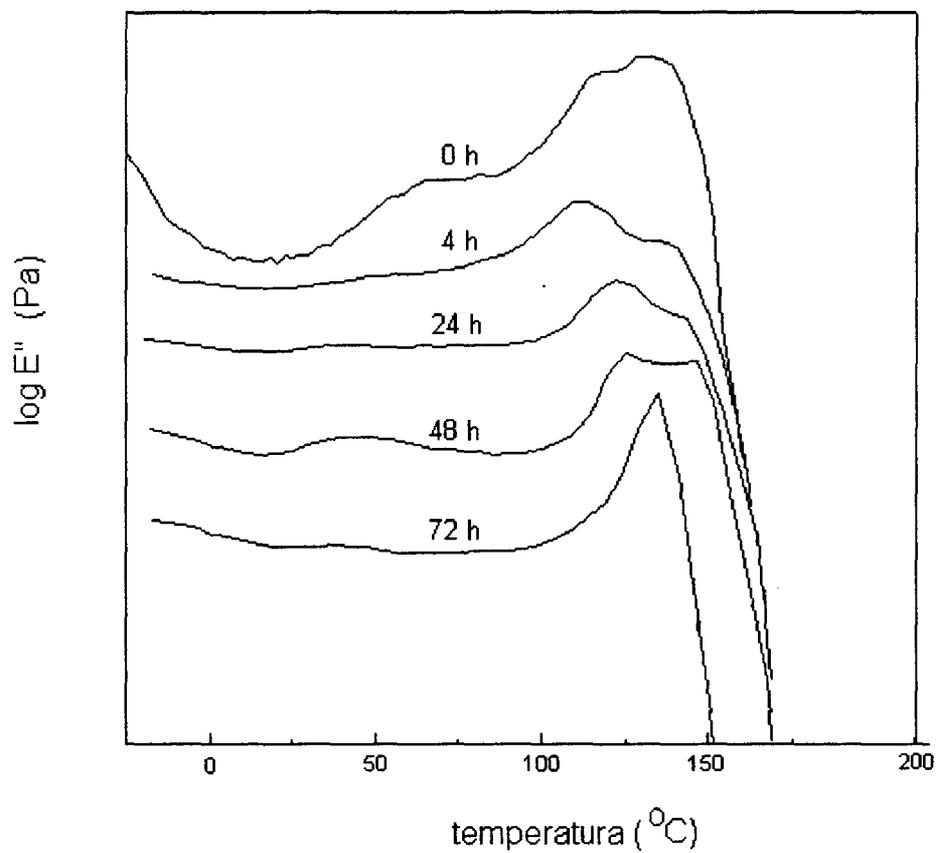


Figura 7.19b. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 30 min. Tempos de envelhecimento indicados.

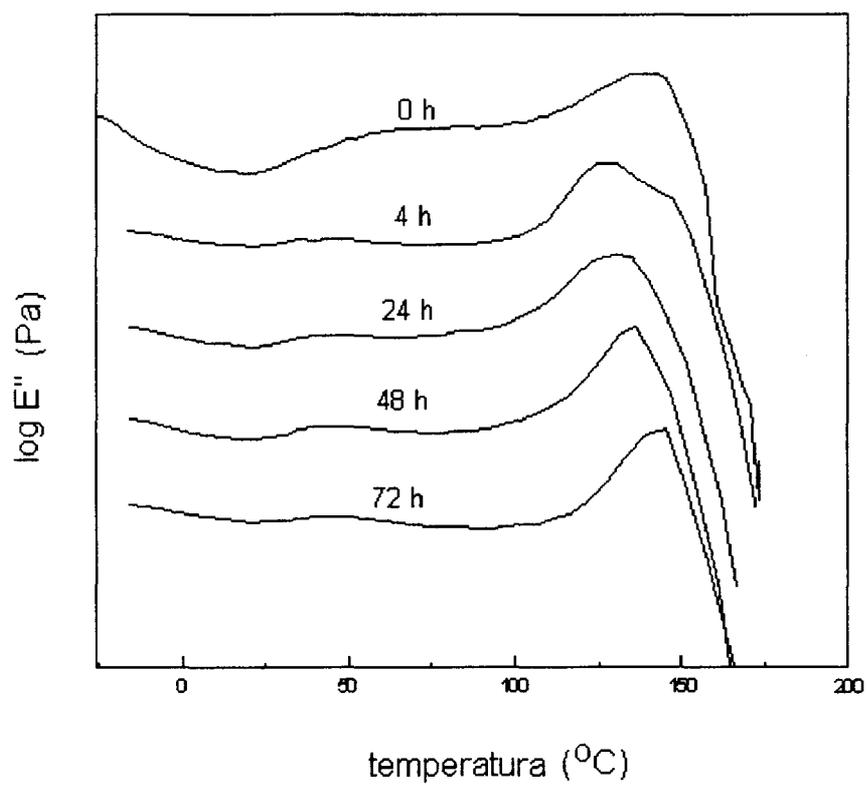


Figura 7.19c. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 45 min. Tempos de envelhecimento indicados.

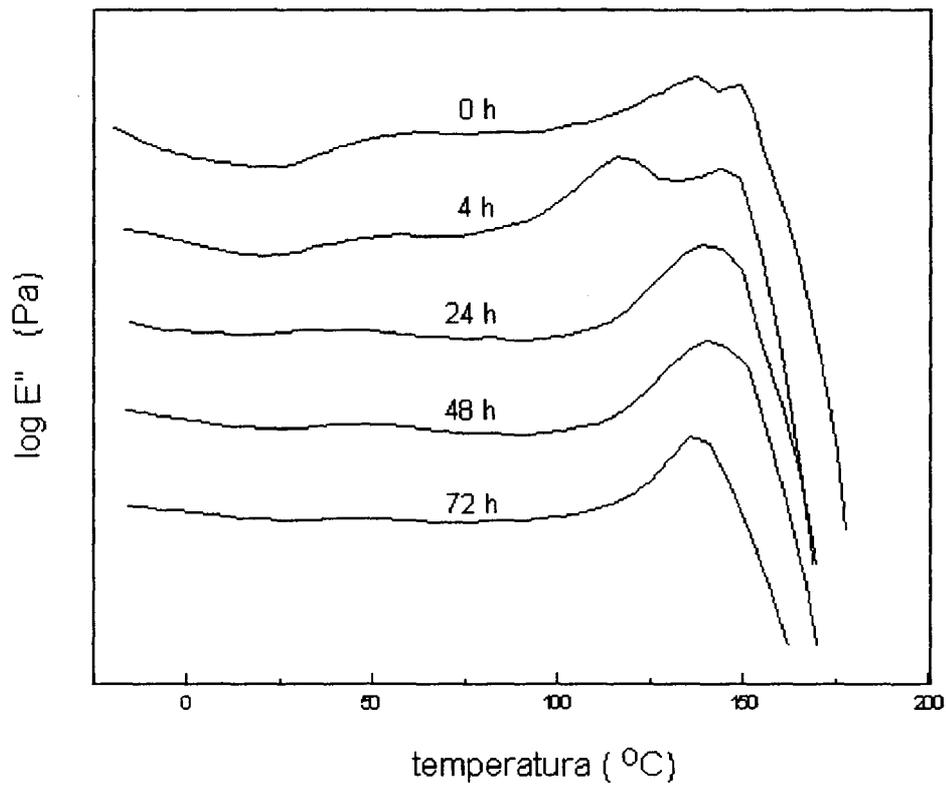


Figura 7.19d. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 60 min. Tempos de envelhecimento indicados.

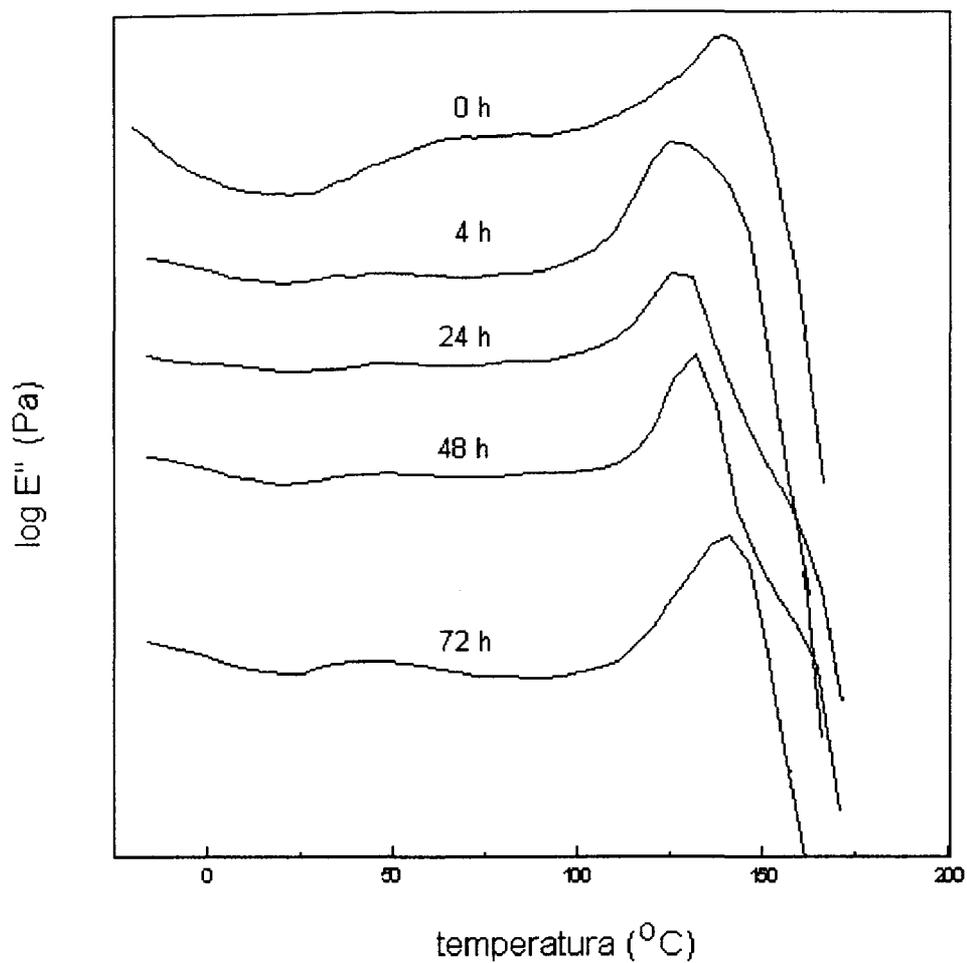


Figura 7.19e. Logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) em função da temperatura para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 $^{\circ}\text{C}$ por 90 min. Tempos de envelhecimento indicados.

Neste trabalho, a Tg do sistema foi assumida como sendo a menor temperatura de ocorrência da transição α , no caso de haver desdobramento do pico. Isto devido ao fato de a matriz (menor densidade) ser responsável pelo início dos movimentos moleculares correspondentes à transição vítrea. A Tabela 14 contém os valores das temperaturas de transição vítrea, determinadas segundo descrito acima, e estes estão relacionados com o logaritmo do tempo de envelhecimento nas Figuras 20a até 20b.

Tabela 14. Temperatura de Transição Vítrea

Tg (°C)

0,1 Hz

ta ^(a) (h)→	0	4	24	48	72
tc ^(b) (min)↓					
20	118,2	115,0	117,8	120,8	131,9
30	129,8	115,5	125,4	126,4	136,6
45	140,4	127,3	131,7	136,7	144,6
60	137,9	116,1	142,5	141,3	137,8
90	139,9	127,1	128,9	132,2	141,3

(a) ta é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) tc é o tempo de cura em minutos, a 135 °C

Evolução de Tg

Polinômios do tipo: $y = A_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3$

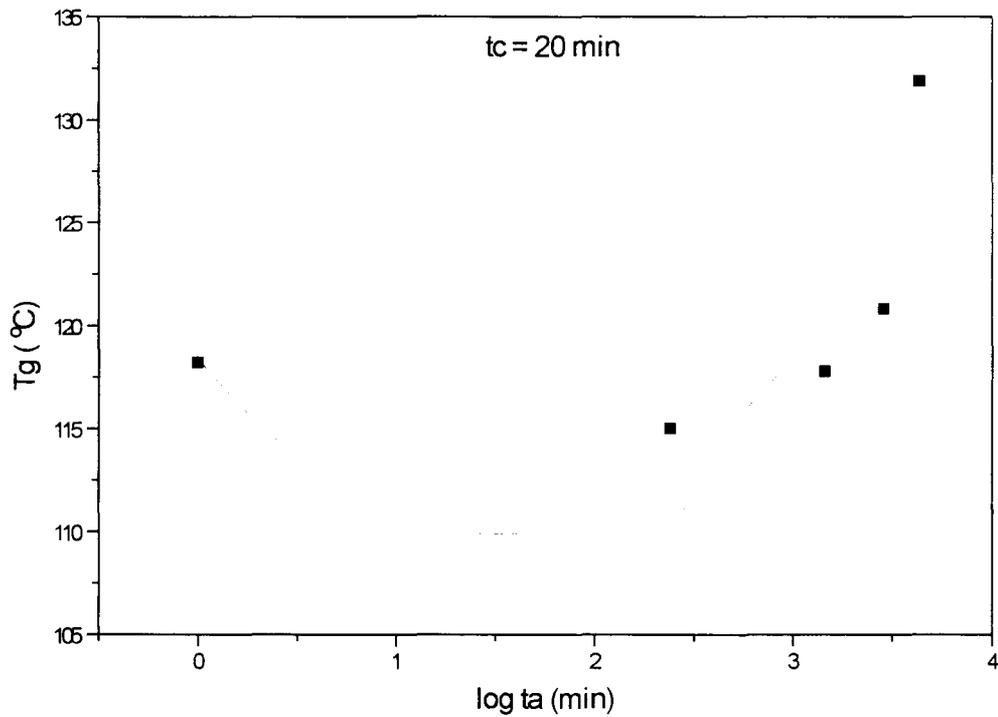


Figura 20a. Temperatura de transição vítrea (Tg) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento (log ta) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 20 min. Frequência 0,1 Hz.

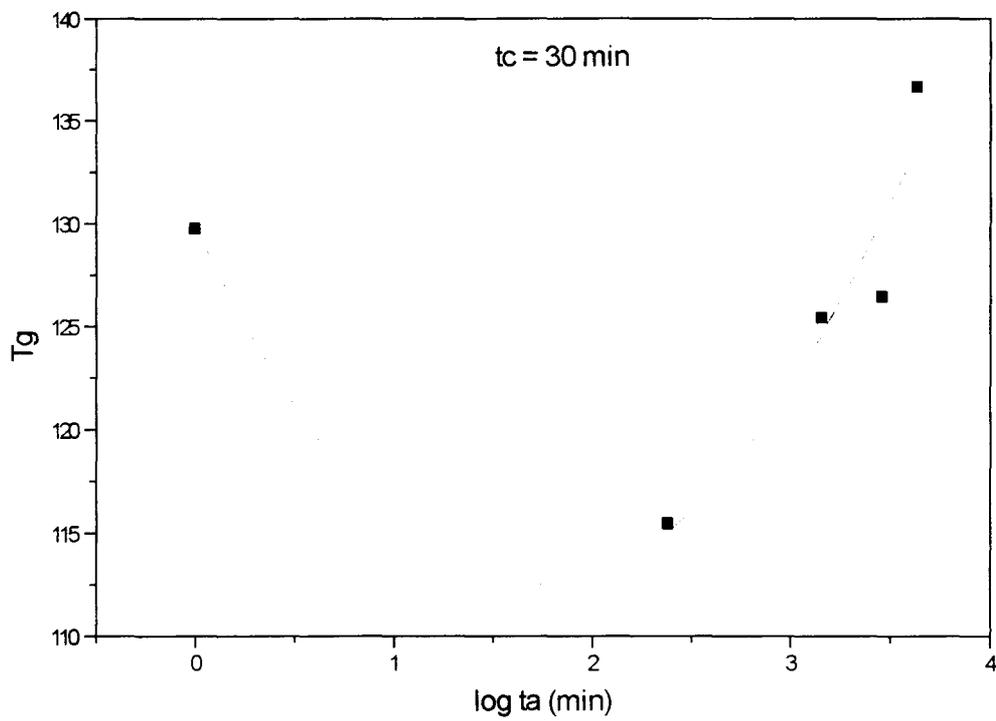


Figura 20b. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGEBA/DDM curado a $135\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Frequência 0,1 Hz.

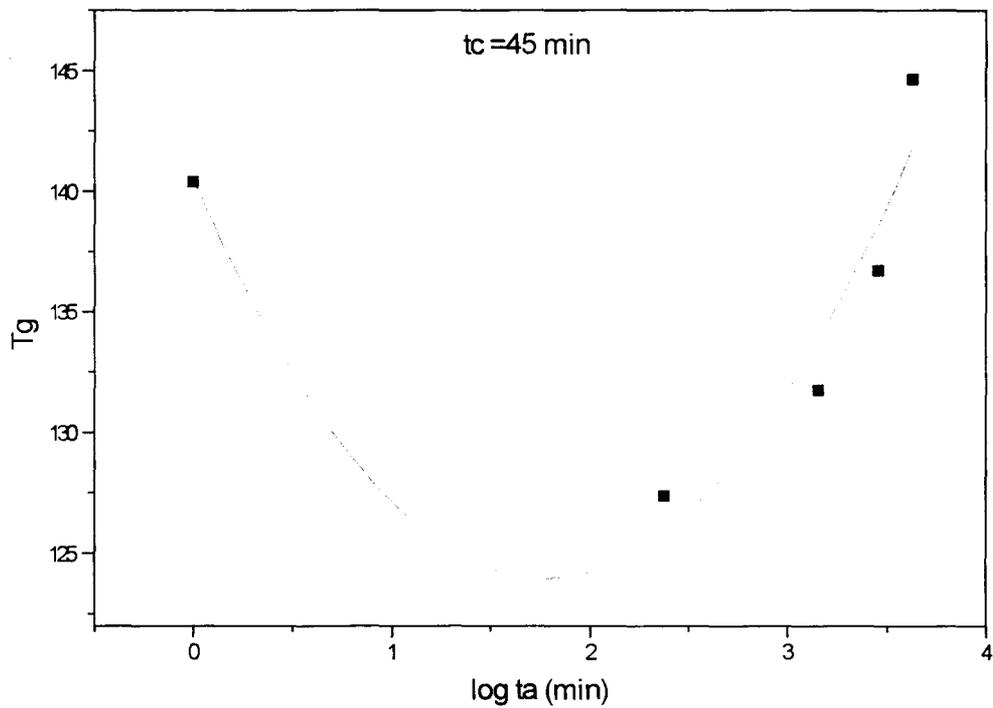


Figura 20c. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGEBA/DDM curado a $135\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 min. Frequência 0,1 Hz.

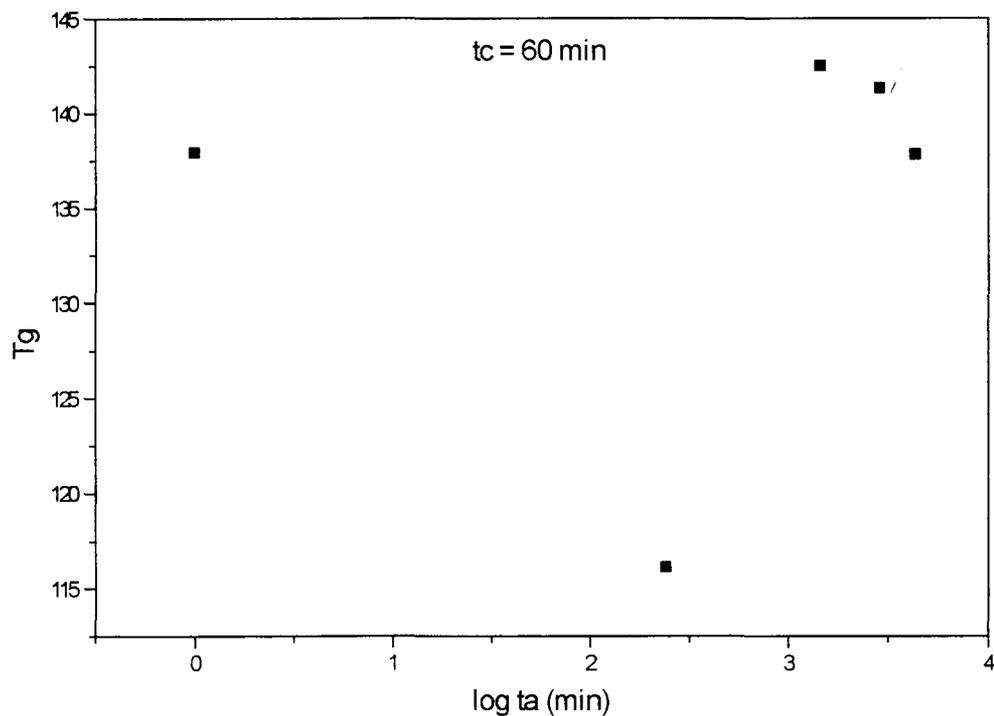


Figura 20d. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 60 min. Frequência 0,1 Hz.

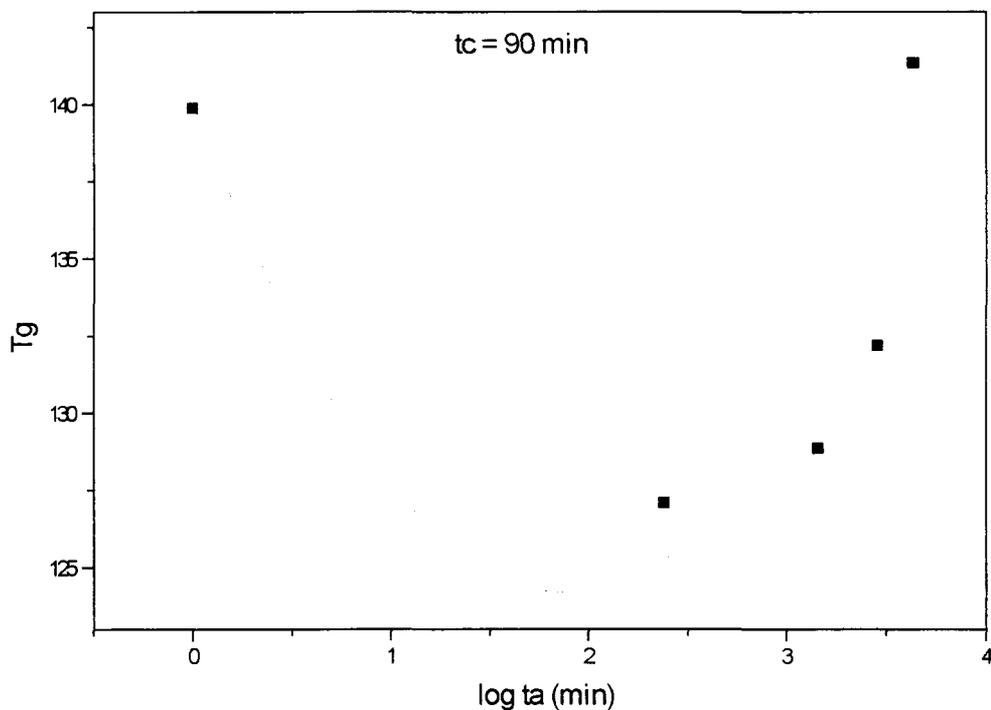


Figura 20e. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função do logaritmo do tempo de envelhecimento ($\log t_a$) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C por 90 min. Frequência 0,1 Hz.

O estado de não equilíbrio no qual encontram-se os polímeros vítreos, descrito anteriormente, constitui a força motriz para o decréscimo da entalpia e para os rearranjos morfológicos durante o envelhecimento físico isotérmico. Também, durante o resfriamento, tensões internas surgem na estrutura. Portanto, forças contrativas estarão inevitavelmente presentes na resina vítrea até que o material consiga atingir uma situação de equilíbrio. A escala de tempo deste processo depende, obviamente, de quão longe este material encontra-se da transição vítrea.

Mijovic e Lin⁸⁰ sugeriram um modelo esquemático bidimensional da morfologia da resina (fig.7.21) para descrever a distribuição das forças contrativas em uma rede termorrígida inhomogênea. O quadrado na Figura 7.21 (CDEA) representa um foco de maior densidade de reticulação. Ele está conectado a outros focos através de segmentos que passam pelas regiões de densidade de reticulação mais baixa (pontos B). Assume-se que toda a estrutura é resfriada rapidamente a uma temperatura abaixo da T_g e que esta contração instantânea (t=0) é negligenciável. Os círculos vazados nesta figura representam pontos simétricos na estrutura e são considerados fixos. Se os segmentos da cadeia tiverem os comprimentos especificados na Figura 7.21, então, a força contrativa devido à mudança de temperatura na direção \overline{AD} em comparação com a força na direção \overline{AB} será:

$$F_{\overline{AD}} / F_{\overline{AB}} = (f_{\overline{AC}} \cos 45^\circ + f_{\overline{AD}} + f_{\overline{AE}} \cos 45^\circ) / f_{\overline{AB}} = (1 + 1 + 1) / 1 = 3 \quad (7.7)$$

$$F_{\overline{AD}} = 3 F_{\overline{AB}}$$

onde $F_{\overline{AB}}$ e $F_{\overline{AD}}$ são as forças contrativas totais na direção \overline{AB} e \overline{AD} respectivamente, e $f_{\overline{AC}}$, $f_{\overline{AD}}$, $f_{\overline{AE}}$ e $f_{\overline{AB}}$ são a contribuição referentes aos segmentos especificados como \overline{AC} , \overline{AD} , \overline{AE} e \overline{AB} .

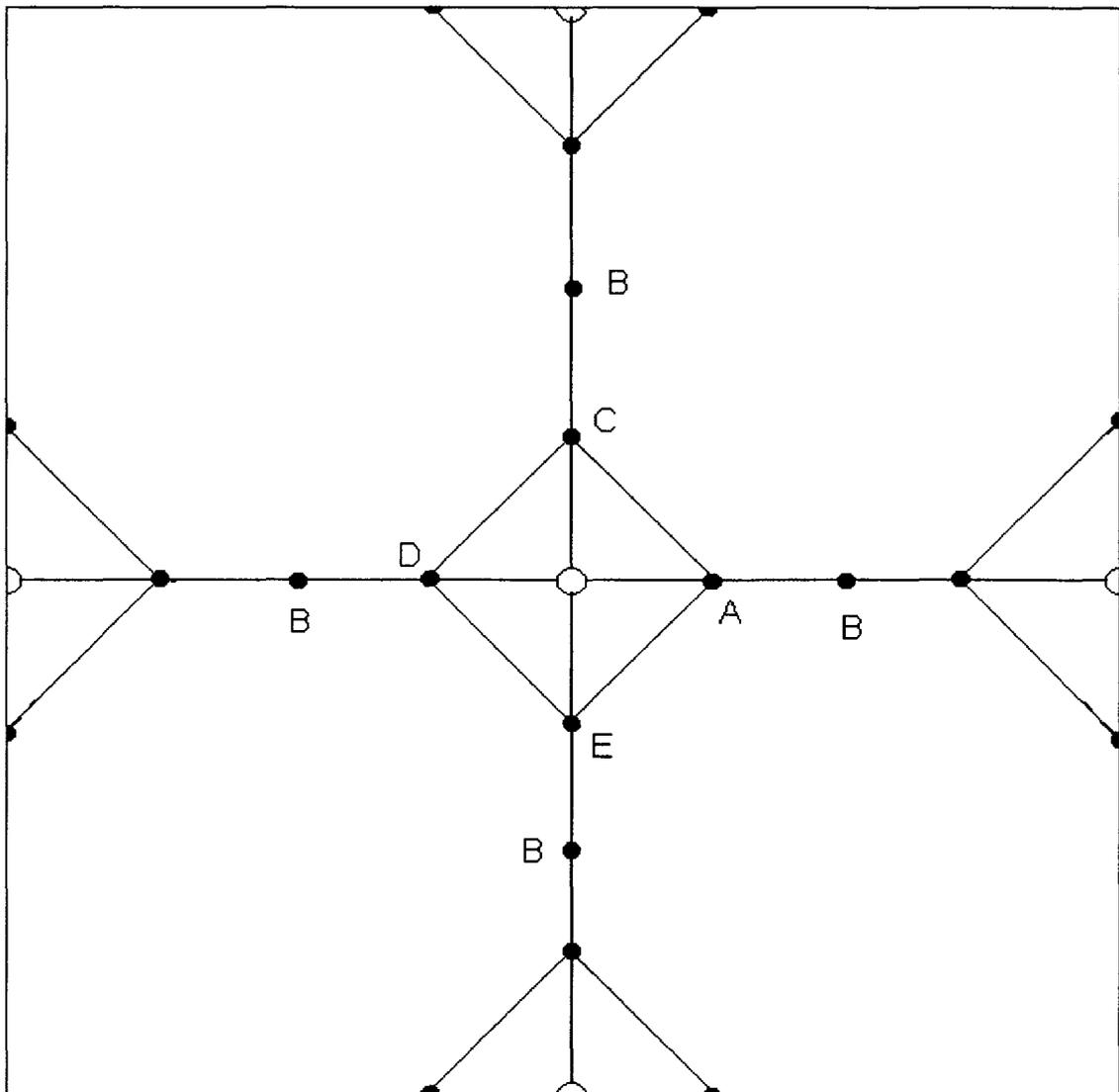


Figura 7.21. Esquema morfológico simplificado , segundo Mijovic, do conceito de inhomogeneidades em termorrígidos. CDEA representam regiões de alta densidade de reticulação e os pontos B regiões de baixa densidade de reticulação.

Conclui-se a partir do esquema da Figura 7.21 que as regiões de maior densidade de reticulação devem possuir maior tendência de se contraírem em direção ao seu próprio centro (pontos simétricos) e não serão significativamente influenciadas pelas forças contrativas da matriz menos reticulada. Portanto, as regiões de maior densidade de reticulação contraem-se na direção do seu próprio estado de equilíbrio. Por outro lado, a contração de toda a estrutura acompanha o movimento dos pontos simétricos em direção à configuração de equilíbrio da estrutura como um todo. Aparentemente, este processo (movimento de toda a estrutura) é mais dificultado e demora mais tempo (função do tempo). De acordo com este conceito, as regiões mais altamente reticuladas devem contraírem-se mais rápido do que toda a amostra, no sentido de atingir seu volume de equilíbrio. Como resultado deste fenômeno, a diferença na densidade de reticulação entre as entidades inhomogêneas e a matriz se acentuará nos primeiros estágios do envelhecimento e, visto que, as regiões altamente reticuladas inicialmente se contrairão em direção ao seu próprio centro, isto forçará a matriz a se estender e não contrair. Este processo leva aos rearranjos morfológicos.

Em concordância com todas as considerações feitas anteriormente, pode-se supor que a resina recém curada, ainda no estado elástico, consiste de segmentos da cadeia aleatoriamente interpenetradas nas regiões de alta e baixa densidades de reticulação. Esta morfologia está esquematizada na Figura 7.22(a). Quando a resina é resfriada abaixo de sua transição vítrea, as moléculas da matriz menos densamente reticulada irão mover-se, devido à rápida contração das regiões altamente reticuladas, surgindo um alinhamento parcial destas. Neste ponto, a morfologia se assemelha ao esquema da Figura 7.22(b). Posteriormente, durante o envelhecimento, toda a estrutura gradualmente se contrai no sentido de aliviar as forças contrativas. Com o tempo, a contração prossegue predominantemente na matriz com menor densidade de reticulação, desta forma reduzindo a diferença entre as regiões de alta e baixa densidades de reticulação. Neste estágio, a morfologia se parece como a da

Figura 7.22(c). Este modelo morfológico foi corroborado também por evidências microscópicas^{80,81}.

Após esta discussão a respeito das inhomogeneidades presentes nas resinas termorrígidas, e da evolução morfológica das mesmas, cabe salientar que a análise dinâmico-mecânica tem suas limitações em distinguir entre a resposta das duas regiões (alta e baixa densidades de reticulação). Se o pico da transição vítrea irá ou não se desdobrar por consequência do envelhecimento, dependerá do grau de inhomogeneidades presentes. Convém lembrar que, neste trabalho, nenhum dos sistemas curados a 115 °C apresentou desdobramento do pico da Tg devido ao envelhecimento (seção 4.2.1.1)

Resumindo, então : (1) durante o processo de cura surgem regiões com diferentes densidades de reticulação na resina; (2) em consequência do envelhecimento isotérmico, a diferença de reticulação destas regiões inicialmente aumentará pois as regiões altamente reticulada se contraem em direção ao seu próprio centro mais rapidamente e com maior intensidade (mais força), neste estágio o pico da Tg se desdobra em dois; (3) após, a estrutura como um todo se contrai, dando origem a um material mais denso, sendo detectável apenas uma Tg via DMA.

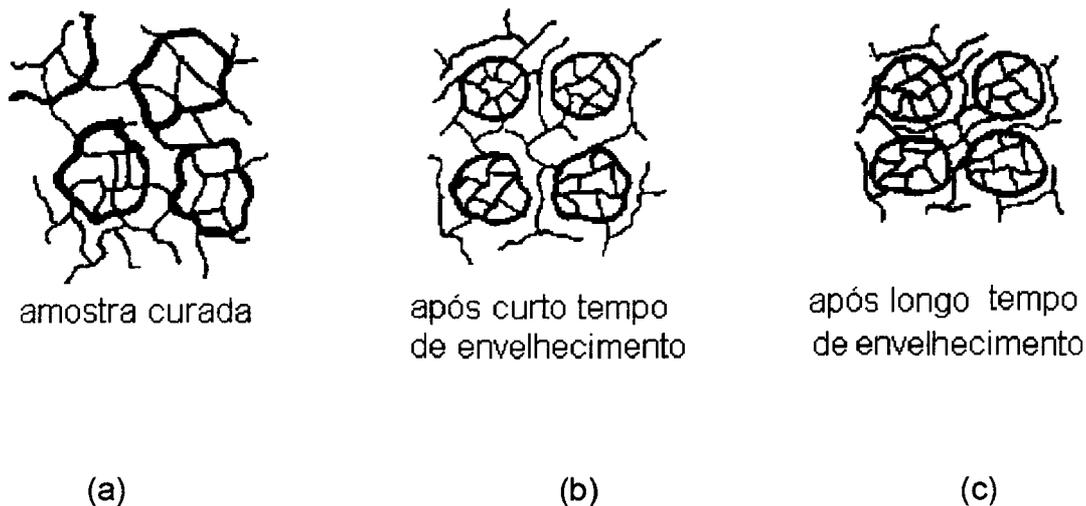


Figura 7.22. Esquema da morfologia das resinas epóxi em vários estágios do envelhecimento abaixo da Tg. (a) amostra recém curada e não envelhecida, (b) após curto tempo de envelhecimento e (c) após longo tempo de envelhecimento.

4.2.2.2. EVOLUÇÃO DO MÓDULO DINÂMICO DE ARMAZENAMENTO (E')

O acompanhamento do módulo dinâmico de armazenamento dos sistemas curados a 135 °C e envelhecidos a 100 °C foi realizado identicamente ao descrito na seção 4.2.1.2.

As Figuras 7.23a até 7.23e mostram as curvas $\log E' \times T$ (°C) para todas as amostras. Os valores a 100 °C estão em destaque.

A Tabela 15 contém os valores do módulo de armazenamento, $\log E'$, a 100 °C, os gráficos destes valores em função do tempo de envelhecimento, t_a , estão nas Figuras 7.24a até 7.24e. O módulo E' apresenta-se crescente para todas as amostras, como apresentado na Figura 7.25.

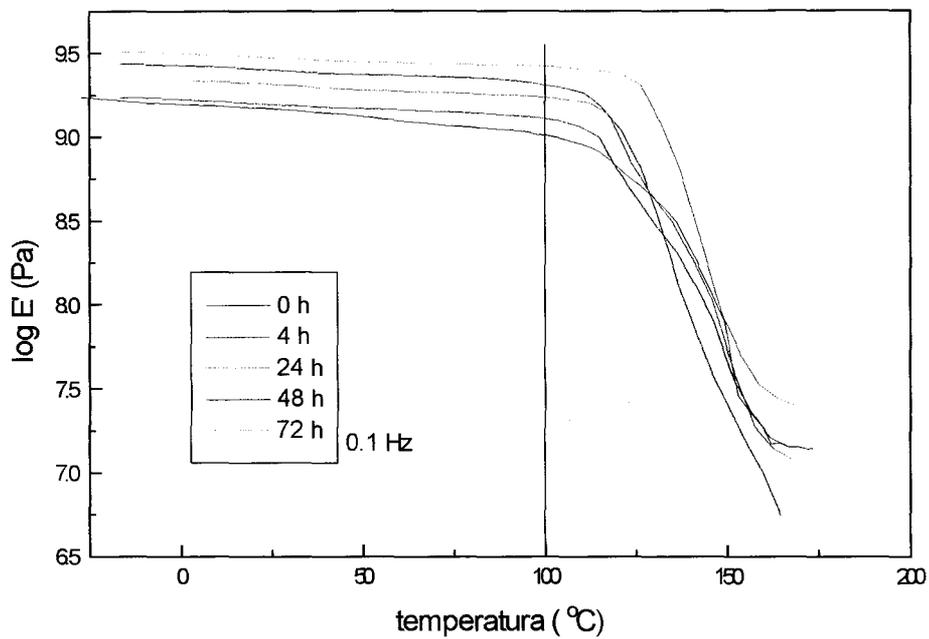


Figura 7.23a. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 20 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.

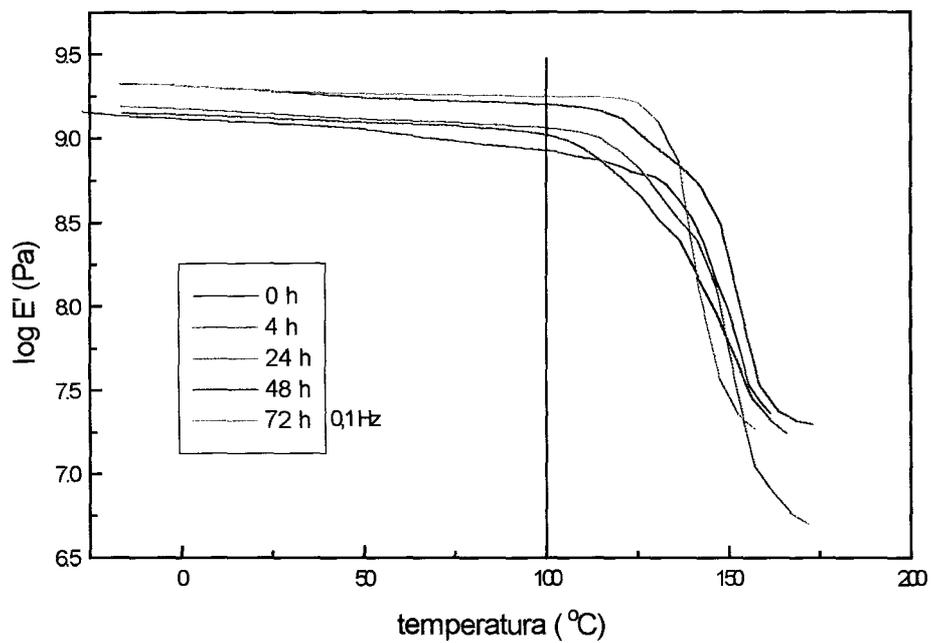


Figura 7.23b. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135°C e 30 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.

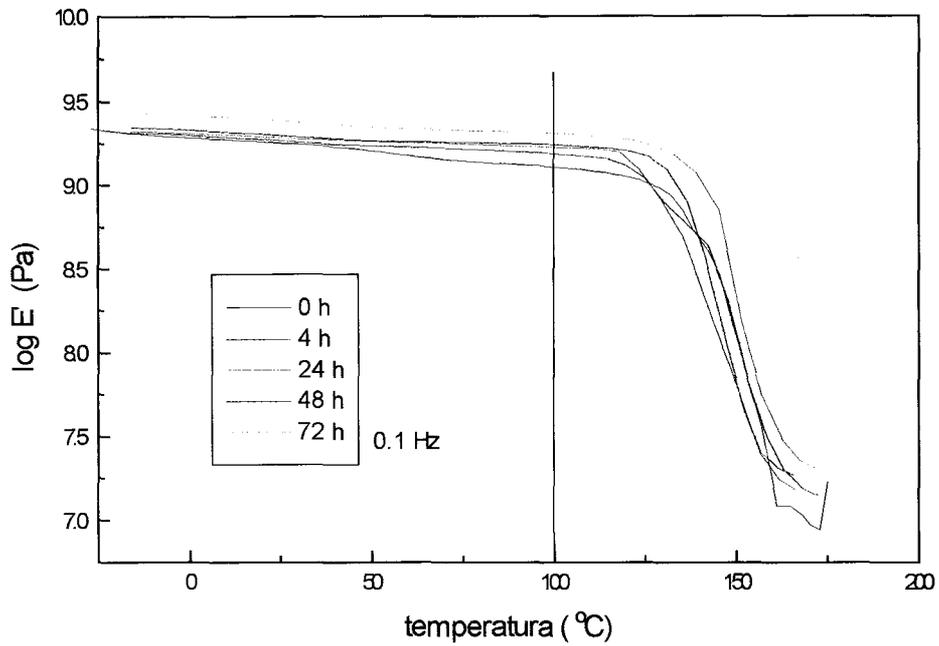


Figura 7.23c. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 45 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.

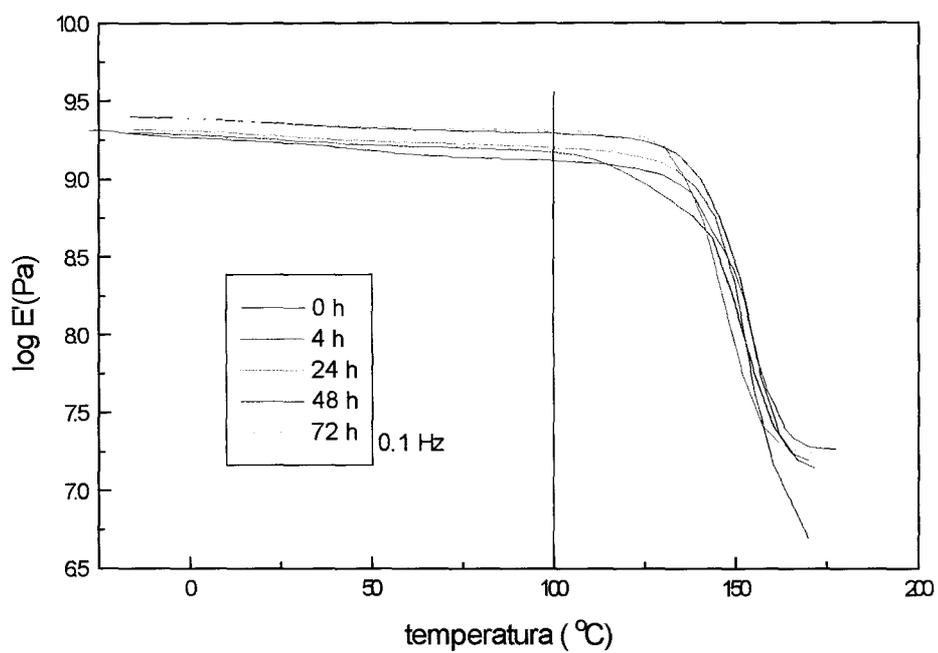


Figura 7.23d. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135°C e 60 min e envelhecido a 100°C pelos tempos indicados.

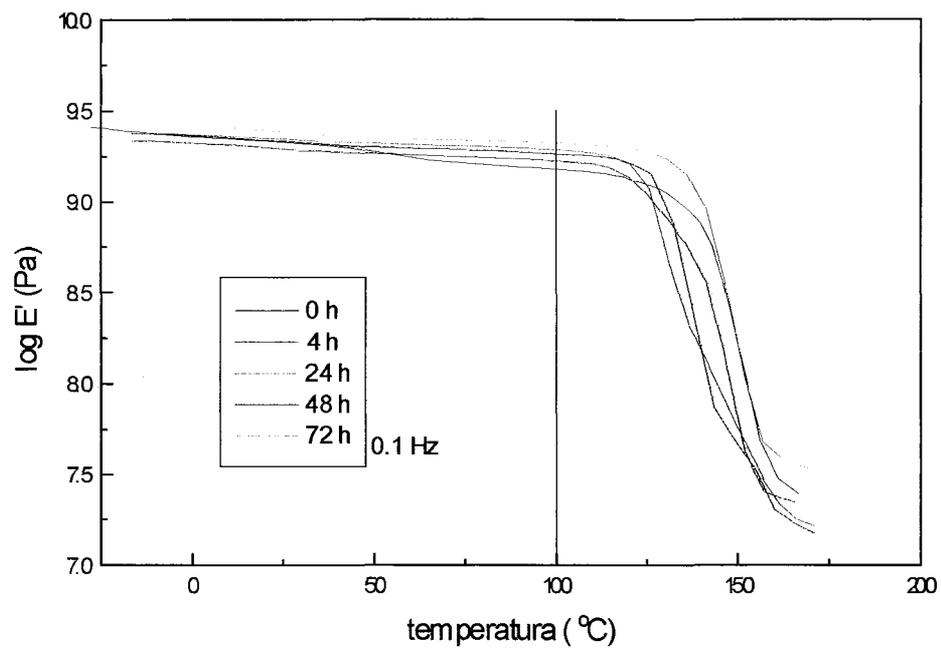


Figura 7.23e. Logaritmo do módulo de armazenamento E' em função da temperatura de envelhecimento para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 $^{\circ}\text{C}$ e 90 min e envelhecido a 100 $^{\circ}\text{C}$ pelos tempos indicados.

Tabela 15. Módulo de Armazenamento a 100 °C
log E' (Pa)
0,1 Hz

ta ^(a) (h)→	0	4	24	48	72
tc ^(b) (min)↓					
20	9,01	9,11	9,23	9,31	9,43
30	8,93	9,02	9,07	9,20	9,25
45	9,10	9,19	9,24	9,26	9,32
60	9,10	9,18	9,20	9,28	9,30
90	8,97	9,05	9,26	9,17	9,38

(a) ta é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) tc é o tempo de cura em minutos, a 135 °C.

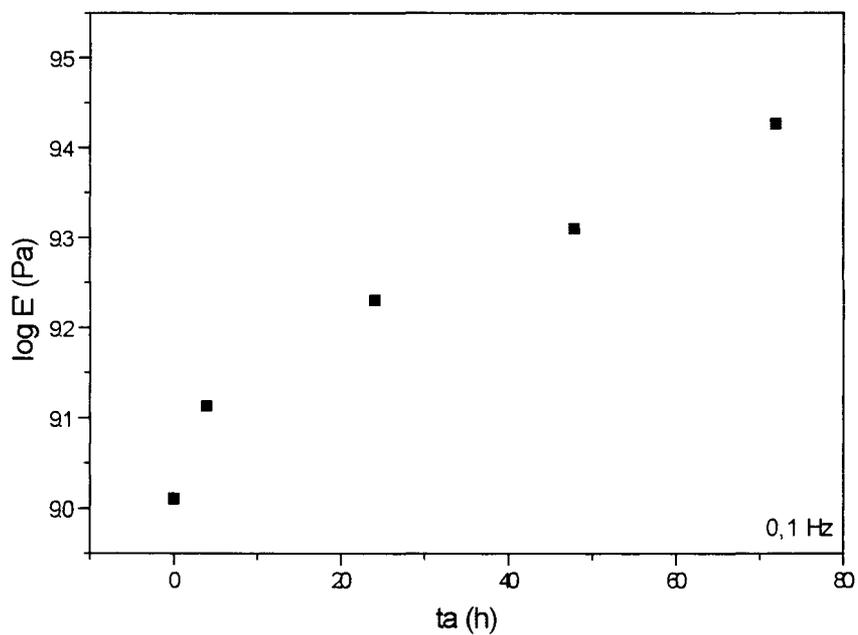


Figura 7.24a. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 20 min.

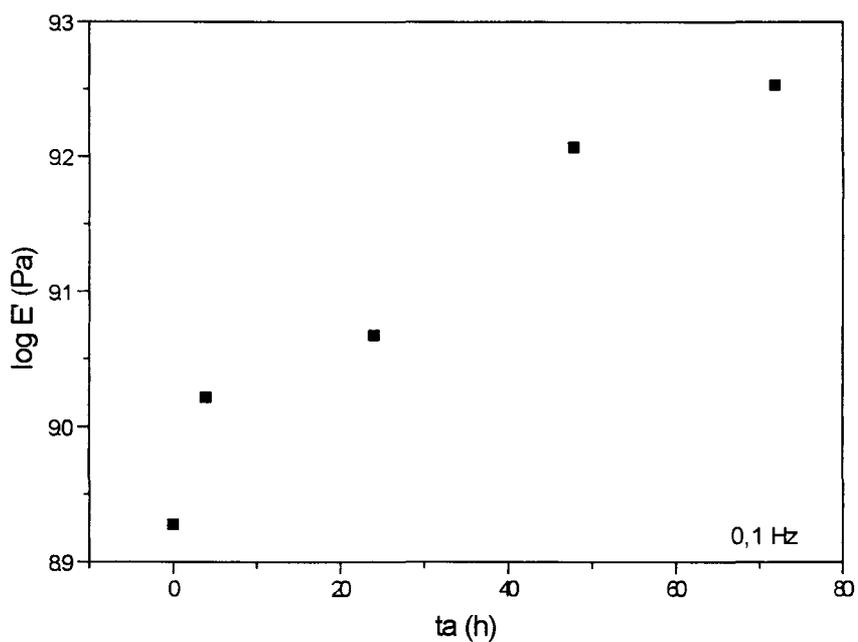


Figura 7.24b. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 30 min.

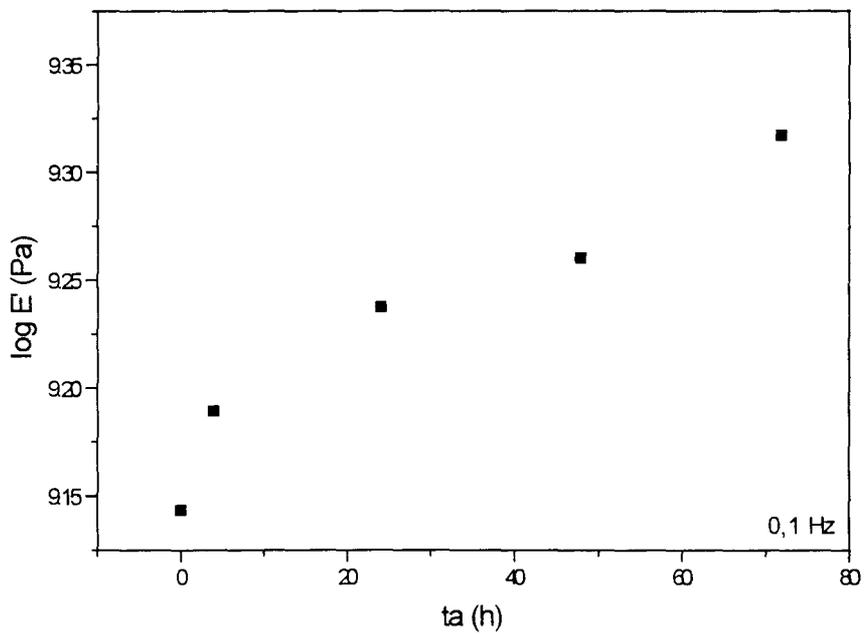


Figura 7.24c. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 45 min.

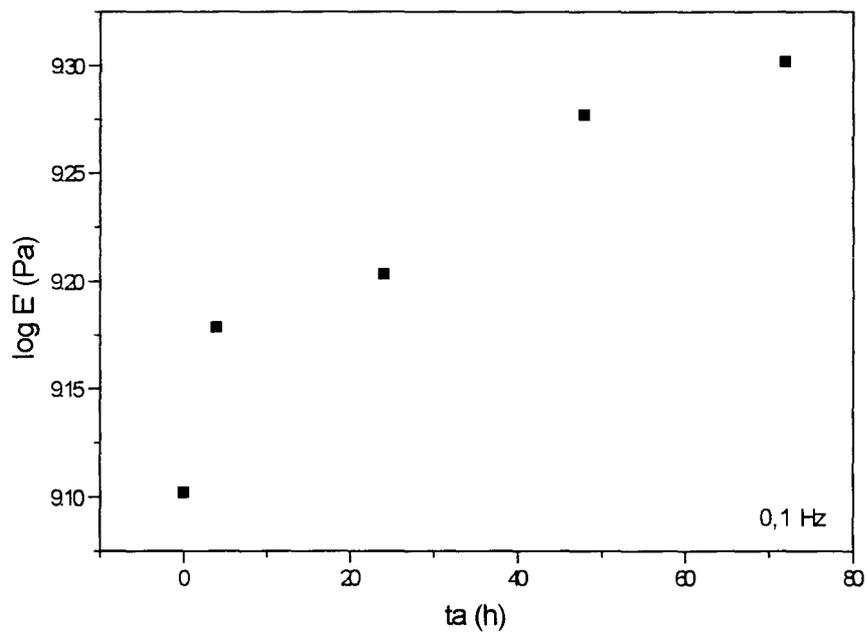


Figura 7.24d. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 60 min.

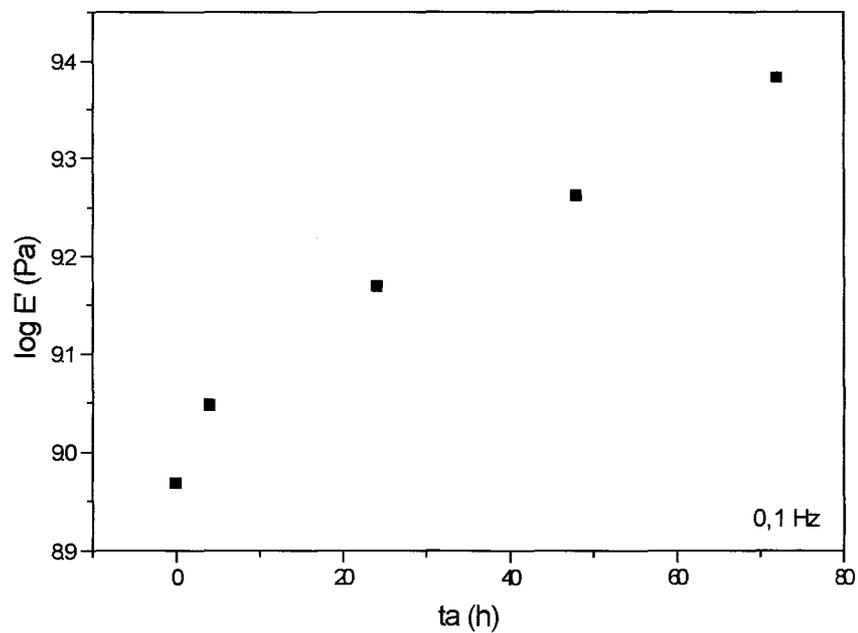


Figura 7.24e. Logaritmo do módulo de armazenamento a 100 °C versus tempo de envelhecimento, para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 90 min.

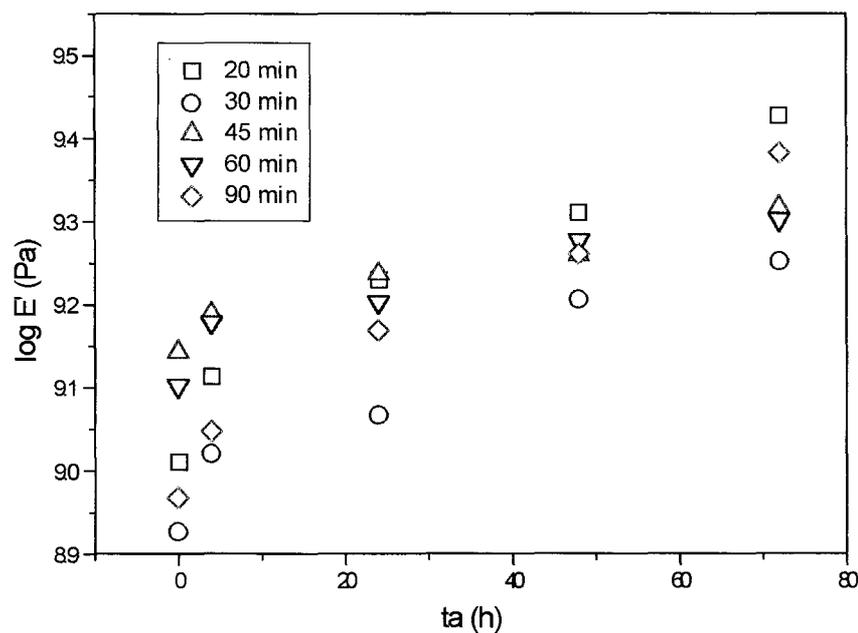


Figura 7.25. Evolução do módulo de armazenamento a 100°C do sistema DGEBA/DDM com o tempo de envelhecimento. Tempos de a 135°C cura indicados. Frequência 0,1 Hz.

4.2.2.3. EVOLUÇÃO DA TANGENTE DE PERDA (TAN δ)

O valor máximo da $\tan \delta$, lido no eixo das ordenadas, em função do tempo de envelhecimento, para todos os sistemas curados a 135 °C e obtidos a 0,1 Hz, está nas Figuras 7.26a até 7.26e sendo que estes valores podem ser conferidos na Tabela 16.

A amostra curada a 135 °C e 20 min apresenta um comportamento semelhante ao apresentado pelo sistema curada a 115 °C pelo mesmo tempo, ou seja, inicialmente um há decréscimo nos valores $\tan \delta$ (0 →24 h) sendo que, após 24 horas de envelhecimento este valor cresce. A amostra curada a 30 min apresenta um comportamento semelhante, porém, o decréscimo é mais brusco (menos tempo, 0 →4h) e, os sistemas curados nos demais tempos apresentam um comportamento similar : após o inicial decréscimo da $\tan \delta$ e posterior acréscimo, este valor volta a cair (efeito bem evidente na amostra curada por 60 min).

**Tabela 16. Pico Máximo da $\tan \delta$
0,1 Hz**

$t_a^{(a)}$ (h)→	0	4	24	48	72
$t_c^{(b)}$ (min)↓					
20	0,66	0,47	0,42	0,58	0,62
30	0,63	0,38	0,65	0,81	0,82
45	0,76	0,60	0,42	0,63	0,60
60	0,58	0,54	0,91	0,69	0,53
90	0,59	0,44	0,33	0,55	0,53

(a) t_a é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) t_c é o tempo de cura em minutos, a 135 °C.

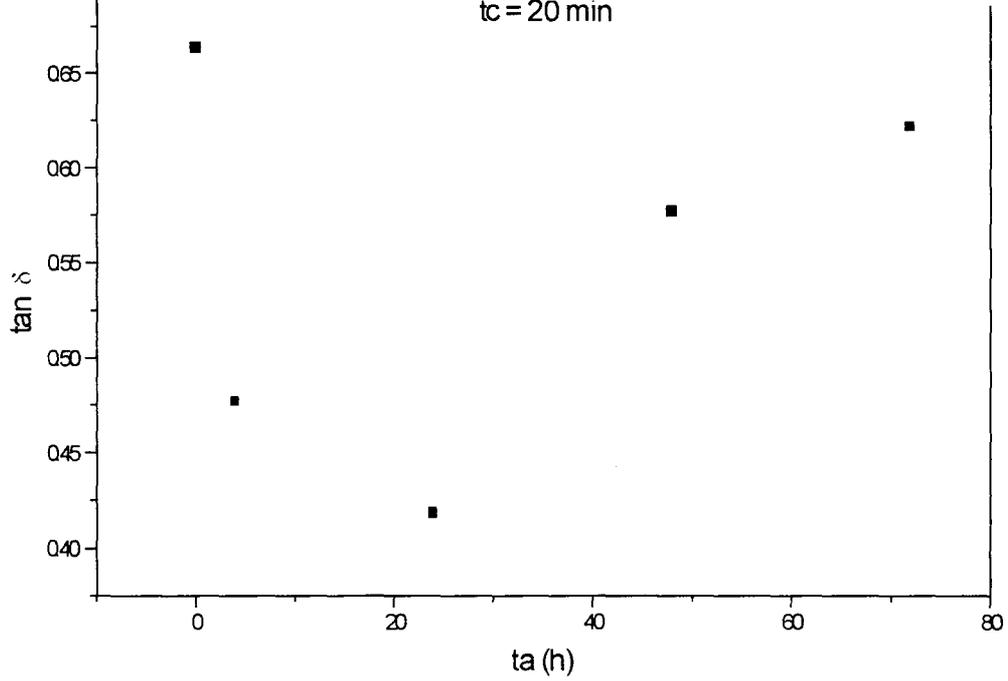


Figura 7.26a. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 20 min.

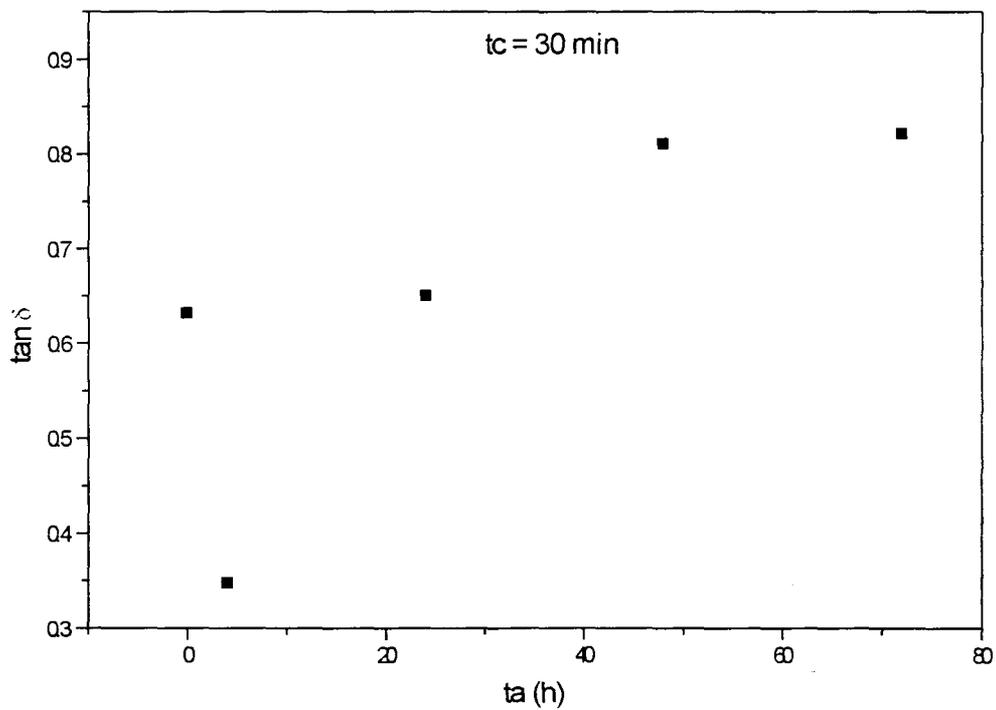


Figura 7.26b. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 30 min.

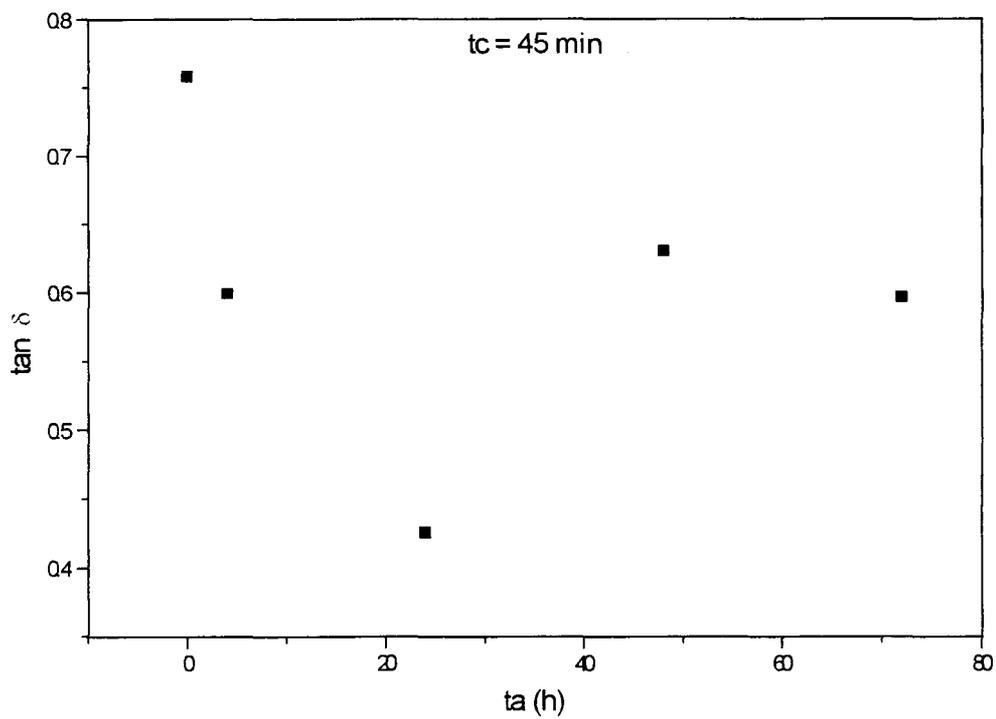


Figura 7.26c. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 45 min.

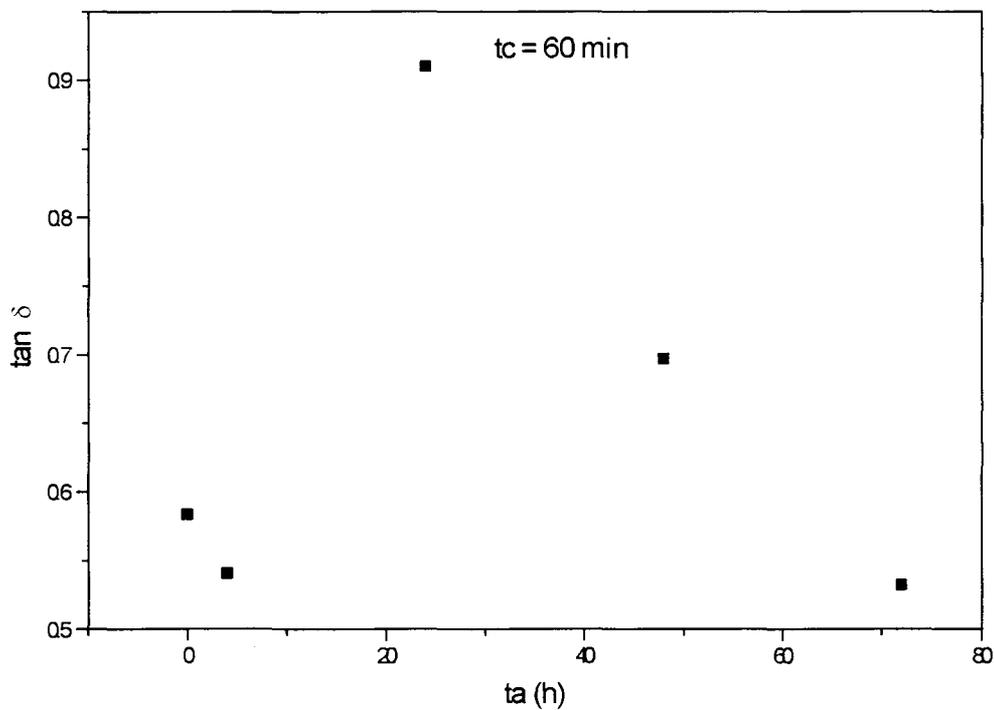


Figura 7.26d. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 60 min.

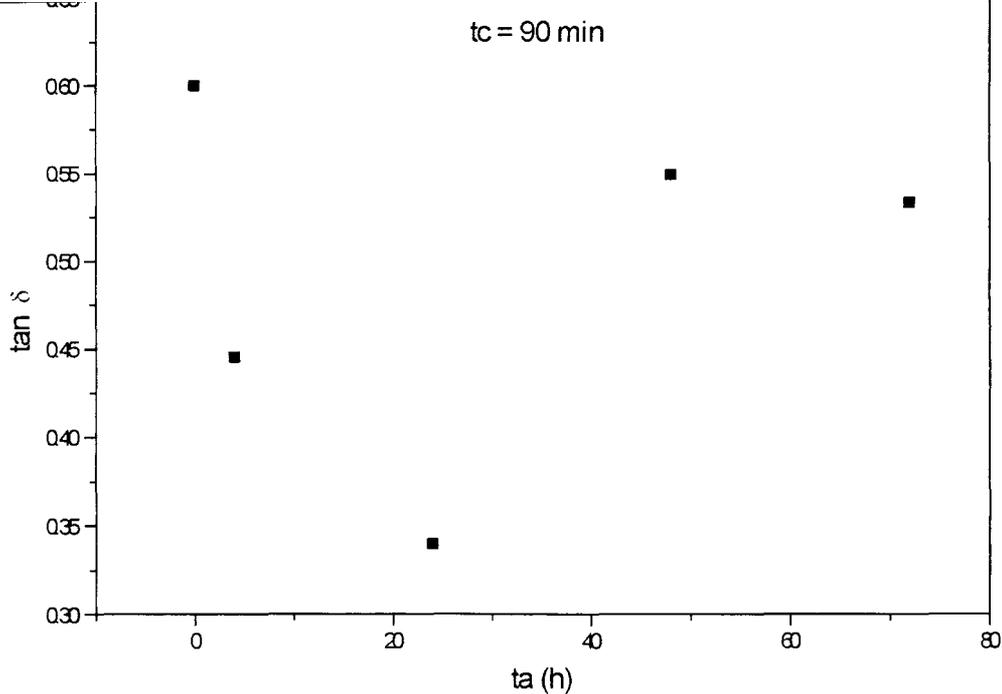


Figura 7.26e. Evolução do pico da $\tan \delta$ em função do tempo de envelhecimento (t_a) para o sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 90 min.

4.2.2.4. CÁLCULO DA VELOCIDADE DE ENVELHECIMENTO

Para os sistemas curados a 135 °C, também foi observado um aumento na rigidez como denota a Figura 7.25. A Figura 7.27 apresenta o módulo de armazenamento normalizado em função do tempo de envelhecimento (t_a) para os sistemas curados a 135 °C e envelhecidos a 100 °C. Esta relação apresenta-se linear.

O módulo de armazenamento normalizado, $\log E' / \log E'_0$ consiste no módulo de armazenamento, E' em um tempo de envelhecimento, t_a , dividido pelo módulo de armazenamento em $t_a = 0$, E'_0 . Este procedimento é o mesmo realizado na série de amostras curadas a 115 °C.

A velocidade de envelhecimento pode ser calculada a partir da inclinação das retas da Figura 7.27 segundo a equação:

$$Ra_{E'} = [d (\log E' / \log E'o)] / d (ta) \quad (7.8)$$

Na Figura 7.28 estão plotados os valores da velocidade $Ra_{E'}$ em função do tempo de cura, t_c . Pode-se observar que o valor da velocidade passa por um mínimo. Os valores de $Ra_{E'}$ podem ser verificados na Tabela 17.

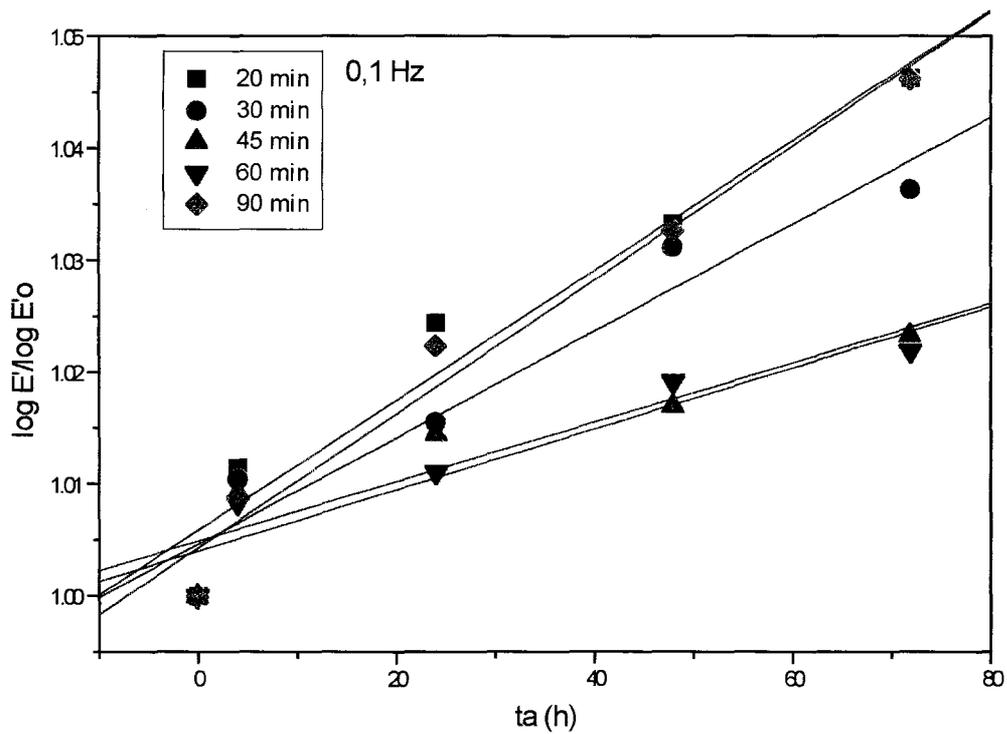


Figura 7.27. Módulo normalizado para sistemas DGEBA/DDM curados a 135 °C pelos tempos indicados e envelhecidos a 100 °C. Frequência 0,1 Hz.

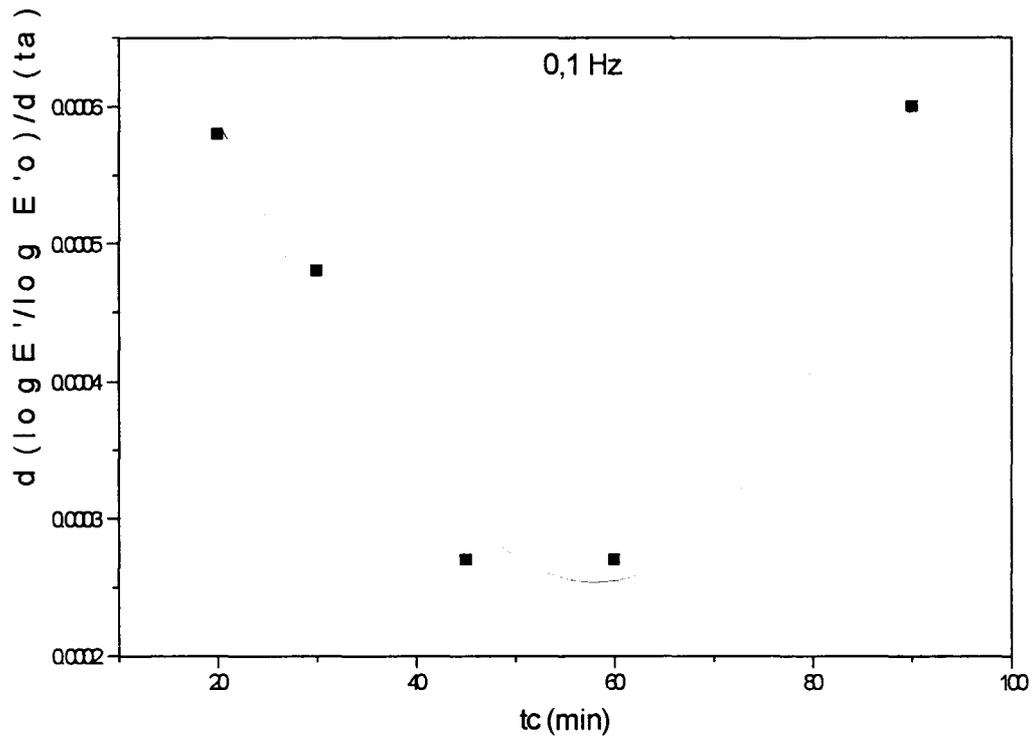


Figura 7.28. Velocidades de envelhecimento baseadas no módulo normalizado em função da temperatura de cura.

Tabela 17. Valores da Velocidade de Envelhecimento Ra

$$Ra_{E'} = [d(\log E' / \log E'o)] / d(ta)$$

$$T_c = 135 \text{ }^\circ\text{C}$$

Tempo de Cura (min)	20	30	45	60	90
Ra _{E'}	0,00058	0,00048	0,00027	0,00027	0,00060

4.2.2.5. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

As mesmas considerações feitas para o cálculo da energia de ativação da transição α da série de amostras curadas a 115 °C valem, agora, para as amostras curadas a 135 °C. Da mesma forma, estabelece-se a equação que relaciona as frequências experimentais e os valores das temperaturas da transição α :

$$\ln (f) = \ln A_0 - E/RT \quad (7.6)$$

onde f é a frequência em Hz, E a energia de ativação da transição em cal/mol e T a temperatura da transição em K. Em ambos os casos, R é a constante universal dos gases.

Lembra-se que, no presente estudo, foram usadas 3 frequências (0,1; 1,0 e 10 Hz) e a temperatura tomada refere-se a temperatura da transição α , ou seja, trata-se da temperatura de transição vítrea.

A inclinação das retas resultantes do gráfico $\ln (f)$ versus $1/T$ será igual a $(-E/R)$. Os valores calculados para a energia de ativação estão na Tabela 18 e um exemplo do gráfico está mostrado na Figura 7.29. Observa-se que a energia de ativação tende a valores crescentes com o aumento do tempo de envelhecimento, evidenciando a maior dificuldade em ocorrer a transição na medida que o sistema encontra-se mais envelhecido.

Tabela 18. Energia de Ativação da Transição α

E (Kcal/mol)

$t_a^{(a)}$ (h)→	0	4	24	48	72
$t_c^{(b)}$ (min)↓					
20	116	112	108	206	206
30	71	206	203	121	214
45	170	138	108	233	188
60	114	199	177	134	176
90	155	147	251	202	232

(a) t_a é o tempo de envelhecimento em horas, a 100 °C;

(b) t_c é o tempo de cura em minutos, a 135 °C.

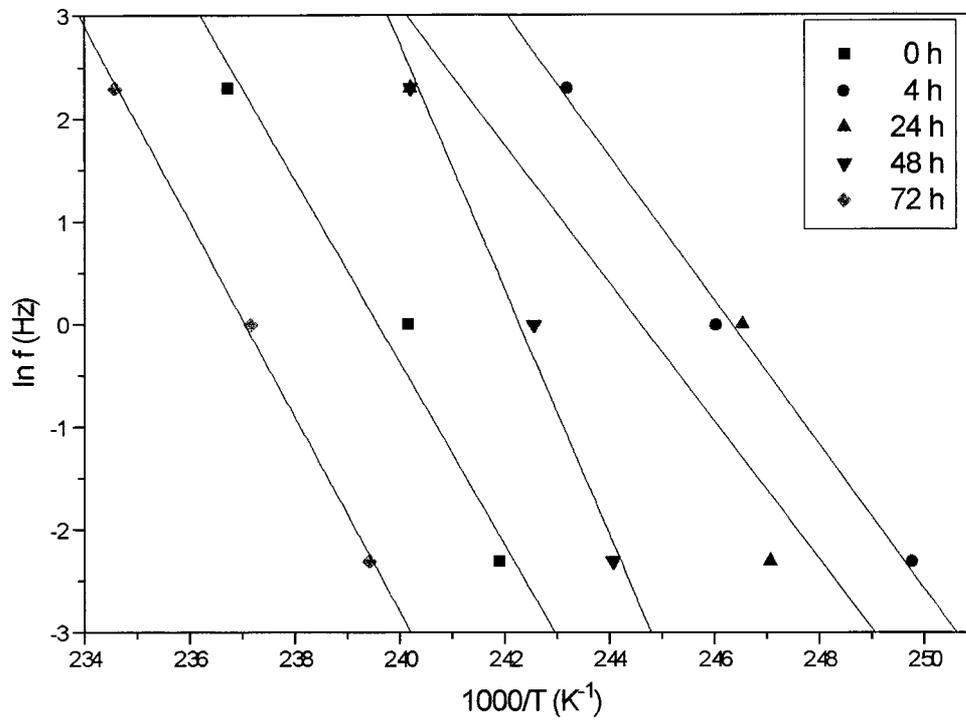


Figura 7.29. Gráfico de Arrhenius para a transição α do sistema DGEBA/DDM curado a 135 °C e 45 min e envelhecido a 100 °C pelos tempos indicados.

5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais e as discussões apresentadas no capítulo anterior, deste trabalho de dissertação, nos permitem fazer uma série de conclusões.

1. A entalpia de relaxação de sistemas DGEBA/DDM, curados a 115°C e apresentando diferentes graus de reticulação, foi estudada após estes sistemas serem submetidos ao envelhecimento físico isotérmico a 100 °C por períodos que variaram de 4 a 72 horas. Observou-se que a entalpia de relaxação, a qual apresenta-se como um pico endotérmico nos termogramas de DSC das amostras envelhecidas, aumenta com o tempo de envelhecimento, bem como a temperatura máxima de ocorrência (T_m). Este efeito denota o avanço do processo de envelhecimento físico realizado, no qual maiores tempos produziram maiores relaxações de entalpia. Através da análise dos valores da T_g destes sistemas, determinados por DMTA, nota-se que a entalpia de relaxação ocorreu na região da transição vítrea, em todos os sistemas investigados.

2. O acompanhamento do processo de envelhecimento físico (100 °C de 4 a 72 horas) realizado em sistemas DGEBA/DDM, curados a 115 °C e 135 °C de forma a apresentarem diferentes características químicas e morfológicas, foi realizado através de análise térmica dinâmico-mecânica podendo-se concluir, a este respeito, que:

- ◆ os parâmetros dinâmico-mecânicos E' , E'' e $\tan \delta$ mostraram-se muito sensíveis às condições iniciais dos sistemas epoxidílicos (conversão química e morfologia) e também às alterações estruturais decorrentes do processo de envelhecimento;
- ◆ todos os sistemas curados a 115 °C apresentaram no mínimo uma relaxação abaixo da transição vítrea, sendo que , a relaxação mais pronunciada (transição β) ocorre a aproximadamente – 80 °C e é característica das resinas epoxidílicas;

- ◆ a posição de ocorrência do máximo da relaxação β (na curva $\log E''$) não se altera significativamente em consequência do envelhecimento físico, enquanto que, a semi-lagura tende a valores crescentes;
- ◆ o valor da temperatura de transição vítrea de todos os sistemas é afetado tanto pelo processo de cura quanto pelo processo de envelhecimento, mostrando uma tendência crescente a qual pode ser relacionada com o grau de cura e com as condições morfológicas do sistema;
- ◆ o valor do módulo de armazenamento isotérmico, E'_{100} , aumenta progressivamente devido ao processo de envelhecimento, para todos os sistemas estudados, evidenciando um aumento na rigidez do material;
- ◆ para os sistemas curados a 115 °C, a velocidade do envelhecimento físico decresce na medida que a T_g do sistema inicial aumenta, ou seja, quanto maior for o grau de reticulação, menor será a velocidade calculada tanto através do $\log E'$ quanto através da T_g , isto devido a menor mobilidade molecular das estruturas mais reticuladas;
- ◆ para os sistemas curados a 135 °C, a velocidade de envelhecimento passa por um mínimo quando relacionada com a conversão química;
- ◆ nas curvas $\log E''$ versus temperatura das amostras curadas a 135 °C há fortes indícios da existência de inhomogeneidades na morfologia da estrutura reticulada formada, devido ao desdobramento do pico da T_g . Estas inhomogeneidades possivelmente constituem nódulos altamente reticulados imersos em uma matriz de menor densidade de reticulação;

- ◆ nos primeiros estágios do envelhecimento físico, as inhomogeneidades produzidas no material, em virtude do processo de cura, se acentuam devido ao aumento da diferença entre as densidades de reticulação da matriz polimérica e dos nódulos altamente reticulados, sendo que, após um certo tempo de envelhecimento, a estrutura como um todo se contrai, originando um material mais homogêneo e denso;
- ◆ através da análise comparativa das curvas $\log E''$ dos sistemas curados a 115 °C e 135 °C, conclui-se que menores temperaturas de cura favorecem a formação de uma matriz polimérica mais homogênea;
- ◆ os valores calculados para a energia de ativação da transição α de todas as espécies demonstraram a tendência crescente dos mesmos, com o aumento do grau de envelhecimento.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da análise dos resultados e das conclusões, oriundas deste trabalho de dissertação, podemos fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- ◆ Segundo a literatura ⁸³, um material amorfo atingirá seu estado de equilíbrio estrutural a um temperatura de envelhecimento de aproximadamente $T_g - 10\text{ }^\circ\text{C}$, em um tempo de envelhecimento designado t^* . Este tempo, t^* , pode ser determinado através da entalpia de relaxação (ΔH), quando este parâmetro atinge um valor de equilíbrio. Sugerimos tomar uma espécie (determinar T_g) e submetê-la ao envelhecimento por uma faixa mais ampla de tempos e, assim, determinar t^* . Com estes dados também é possível realizar estudos cinéticos do processo de relaxação ^{84,85}.
- ◆ Realizar o envelhecimento a outras temperaturas e comparar os resultados obtidos para as velocidade de envelhecimento.
- ◆ Ampliar o intervalo de tempos de envelhecimento para as amostras curadas a $135\text{ }^\circ\text{C}$ e analisá-las por ambas as técnicas (DSC e DMTA). Comparar os resultados na tentativa de esclarecer os dois processos concomitantes no decorrer do envelhecimento físico: um que tende a levar o sistema para o equilíbrio termodinâmico e o outro que tende a levá-lo ao equilíbrio morfológico.
- ◆ Complementar os dados do item anterior utilizando-se microscopia eletrônica (TEM).
- ◆ Realizar medidas dielétricas (DETA) em todos os sistemas e acompanhar as relaxações.
- ◆ Realizar um estudo similar adicionando cargas (fibra de vidro, quartzo) à matriz polimérica .
- ◆ Fazer investigações no sentido de determinar a temperatura de apagamento ($T_{\text{deaging}} < T_g$) dos efeitos do envelhecimento físico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Soprana, J.C.; “*Estudo da Reação de Cura de resinas Epóxi com Anidrido Carboxílico e Amina Terciária como Iniciador*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1990. Dissertação de Mestrado.
2. Rodrigues, M.R.A.; “*Estudo da Reação de Cura da Resina Epóxi (Araldit F) com Anidrido Ftálico como Iniciador*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1992. Dissertação de Mestrado.
3. Fidalski, G.; “*Estudo da Reação de Cura da Resina Epóxi/Anidrido Succínico/Trietilamina na Presença de Poliestireno*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1992. Dissertação de Mestrado.
4. 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*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1993. Dissertação de Mestrado.
5. Miranda, M.I.G.; “*Sobre a Relação da Transição Vítreia de Sistemas Termofixos com o Processo de Cura de Sistemas Epóxi Puro e Compósitos*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1993. Dissertação de Mestrado.
6. Netz, P.A.; “*Simulação Computacional de Processos de Agregação: Aplicação do Método de Monte Carlo no Estudo da Cura de Resina Epóxi com Anidrido e Amina Terciária como Iniciador*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1992. Dissertação de Mestrado.
7. Ferrão, M.F.; “*Aplicação do Método de Simulação Monte Carlo ao Estudo dos Mecanismos de Cura co-reativa de Resinas Epóxi com Anidridos dicarboxílicos em Presença de Amina Terciária*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1992. Dissertação de Mestrado.
8. Miranda, M.I.G.; Samios, D.; *Eur. Polym. J.*, 33:3, 325 (1997).

9. Odian, G.; *Principles of Polimerization*, Jonh Wiley and Sons,1991.
10. May, C.A.; *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, 1988.
11. McAdams, L.V.; Gannon, J.A.; Epoxy Resins em *Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*, John Wiley and Sons,1986.
12. Lee, H.; Naville,K., *An Introduction to Epoxy Resins em Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, 1967.
13. Bauer, R.S.; *Chemtech*, novembro(1980).
14. Stevens, M.P.; *Polymer Chemistry: An Introduction*, Oxford University Press, 1990.
15. Mangion, M.B.; Vanderval, J.J.; Walton,D.; Johari,G.P.; *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.*,**29**, 723 (1991).
16. Apicella, A.; Beretta, C.A.; Castiglione, M.A., Nobile, M.R., *J. Thermal Anal.*,**30**, 1349 (1985).
17. Flory, P.J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Coenell University Press, 1953.
18. Schechter, L.; Wynstra,J., *Ind. and Eng. Chem.*,**48**, 86 (1956).
19. Eisenberg, A., *Physical Properties of Polymers*, American Chemical Society, 1993.
20. Mark, J.E.; *Physical Properties of Polymers Handbook*, American Institute of Physics,1996.
21. Gibbs, J.H.; DiMarzio,E.A., *J. Chem. Phys.*, **28**, 373 (1958).
22. Bair, H.E.; *Glass Transition Measurements by DSC*, American Society of Testing Materials, 1994.
23. Roe, R.J.; Glass Transition em *Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*, John Wiley and Sons,1986.
24. Struik, L.C.E.; Aging,Physical em *Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*, John Wiley and Sons,1986.
25. Murayama, T.; *Dynamic Mechanical Analysis of Polymer Materials*, Elsevier,1978.
26. Hiemenz, P.C.; *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, 1984.
27. Blinder, S.M.; *Advenced Physical Chemistry: A Survey of Modern Theoretical Principles*, McMillan, 1969.

28. Aklonis, J.J.; McKnight, W.J.; *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, John Wiley and Sons, 1976.
29. Cowie, J.M.G.; *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Billing and Sons, 1973.
30. Godovsky, K.G.; *Thermophysical Properties of Polymers*, Springer-Verlag, 1992.
31. McCrum, N.G.; *Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids*, Dover Publications, 1991.
32. Wang, X.; Gillham, J.K, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 25 (1993).
33. Wetton, R.E.; Corish, P.J.; *Polym. Testing*, **8**, 303 (1989).
34. Biolley, N.; Pascal, T.; Sillion, B.; *Polymer*, **35**, 558 (1994).
35. Wisanrakkit, G.; Gillham, J.K, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2453 (1991).
36. Ferry, J.; *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, 1960.
37. Schwarzl, F.R.; Viscoelasticity em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, 1986.
38. Matsuoka, S.; *J. Thermal Anal.*, **46**, 985 (1996).
39. Sperling, L.H.; *Physical Polymer Science*, John Wiley and Sons, 1986.
40. Matsuoka, S.; Hale, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 77 (1997).
41. Murayama, T.; Dynamic Mechanical Properties em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, 1986.
42. Billmeyer, *Text Book of Polymer Science*, John Wiley and Sons, 1984.
43. Kubát, J.; Rigdahl, M.; *Failure of Plastic*, Cap. 4, Ed. por Brostow, W. e Corneliussen, Oxford University Press, 1989.
44. Bendler, J.T.; Transition and Relaxation em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, 1986.
45. Mangion, M.B.; Wang, M.; Johari, G.P.; *J. Appl. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **30**, 445 (1992).
46. Schönhals, A.; Guigner, D.; Brostow, W., *Macromolecules*, 29(14), 5017 (1996).
47. Jho, J.Y.; Yee, A.F.; *Macromolecules*, 24, 1905 (1991).

48. Ochi, M.; Ikegawa, K.; *J. Appl. Polym. Sci*, **54**, 1893 (1994).
49. Mikolajczak, G.; Cavaille, J.Y.; *Polymer*, **28**, 2023 (1987).
50. Charati, S.G.; Jog, J.P.; *J. Appl. Polym. Sci*, **54**, 1093 (1994).
51. Struik, L.C.E.; *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, 1978.
52. Catálogo Ciba – Geigy S.A. – Plásticos e Aditivos – Araldit F.
53. Catálogo Ciba – Geigy S.A. – Plásticos e Aditivos – HT – 972.
54. Klöpffer, W.; *Introduction to Polymer Spectroscopy*, Springer- Verlag, 1994.
55. Brown, M.; *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, 1988.
56. Manual do Equipamento PL- DMTA.
57. Catálogo Polymer Laboratories Inc., Thermal Science Division – PL – DMTA MkII – Dynamic Mechanical Thermal Analyser.
58. Ophir, Z.H.; *J. Appl. Polym. Sci*, **49**, 5032 (1978).
59. Kreibich, U.T.; Shmid, R.; *J. Polym. Sci.; Symp.*, **53**, 177 (1975).
60. McKenna, G.B.; Lee, A.; *Polymer*, **29**, 1812 (1988).
61. McKenna, G.B.; Lee, A.; *Polymer*, **31**, 423 (1990).
62. McKenna, G.B.; G'Sell, C.; *Polymer*, **33**, 2103 (1992).
63. McKenna, G.B.; Waldron, W.K.; *J. Rheol.*, **39(2)**, 471 (1995).
64. McKenna, G.B. et al.; *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 403 (1995).
65. Montserrat, S.; ; *J. Appl. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **32**, 509 (1994).
66. Venditti, R.A.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1501 (1992).
67. Sasuga, T.; Udagawa, A.; *Polymer*, **32**, 402 (1991).
68. Boyer, R.F.; *Polym. J.*, **17**, 997 (1976).
69. Yee, A.F.; Smith, S.A.; *Macromolecules*, **14**, 54 (1981).
70. Sanz, G.; Garmendia, J.; Andres, M.A.; Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 75 (1995).
71. Grillet, A.C.; Galy, J.; Gérard, J.F.; *Polymer*, **32**, 1885 (1991).
72. Wisanrakkit, G.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2465 (1991).

73. Belleger, V.; Dhaoui, W.; Verdu, J.; *Polym. Eng. Sci*, **30**, 321 (1990).
74. Wisanrakkit, G.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990).
75. Valleley, A.S.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 39 (1997).
76. Maddox, S.L.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 55 (1997).
77. Wang, X.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 447 (1993).
78. Brennan, A.B.; Feller, F.; *J. Rheol.*, **39(2)**, 453 (1995).
79. Andrews, D.H.; *Introductory Physical Chemistry*, McGraw – Hill, 1970
80. Mijóvic, J.; Tsay, L.; *Polymer*, **22**, 902 (1991).
81. Mijóvic, J.; Lin, K.F.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3211 (1986).
82. Callen, H.; *Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics*, John Wiley and Sons, 1985.
83. Grenet, J.; Saiter, J.M.; Vautier, C.; *J. Therm. Anal.*, **38**, 557 (1992).
84. Saiter, J.M.; Hamou, A.; Vautier, C.; *J. Non-Crystall. Solids.*, **172-174**, 580 (1994).
85. Godard, M.E.; Saiter, J.M.; *Polym. Eng. Sci*, **36 (24)**, 2978 (1996).

8. APÊNDICES

- APÊNDICE A -

CARACTERIZAÇÃO DOS REAGENTES POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A1 – CARACTERIZAÇÃO DO DIGLICIDIL ÉTER DO BISFENOL-A (DGEBA)

Bandas Características:

O – H ; deformação axial ; 3500 cm^{-1}

C – H anel epóxi; estiramento; $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ (+ 40 – 30)

C – H aromático; banda aparece como um ombro fraco da banda principal CH alifático; $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$

CH₃ , CH₂ ; estiramento axial; $\sim 3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$

CH₃ , deformação angular simétrica (δ_s) e assimétrica (δ_{as}) , 1460, 1380 cm^{-1}

C – C aromático ; núcleo fenila ; 1500 (1450) , 1600 (1580) cm^{-1} , 1500 mais forte que 1600 ; deformações angulares no plano, 1225 – 950 cm^{-1}

A2 – CARACTERIZAÇÃO DO DIAMINODIFENILMETANO

Bandas Características:

N – H , estiramento axial simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}), $\sim 3350, 3170\text{ cm}^{-1}$

C – H aromático; $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$

CH₃; estiramento axial; $\sim 3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$

CH₃ , deformação angular simétrica (δ_s) e assimétrica (δ_{as}) , 1460, 1380 cm^{-1}

C – C aromático ; núcleo fenila ; 1500 (1450) , 1600 (1580) cm^{-1} , 1500 mais forte que 1600 ; deformações angulares no plano, 1225 – 950 cm^{-1}

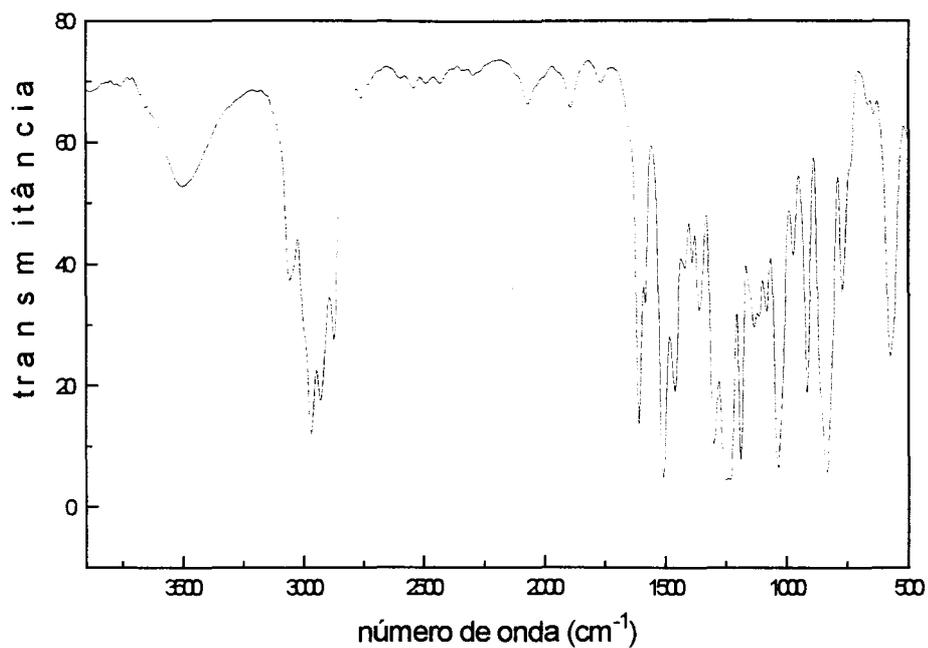


Figura A₁ – Espectro no infravermelho, em placas de NaCl, do DGEBA.

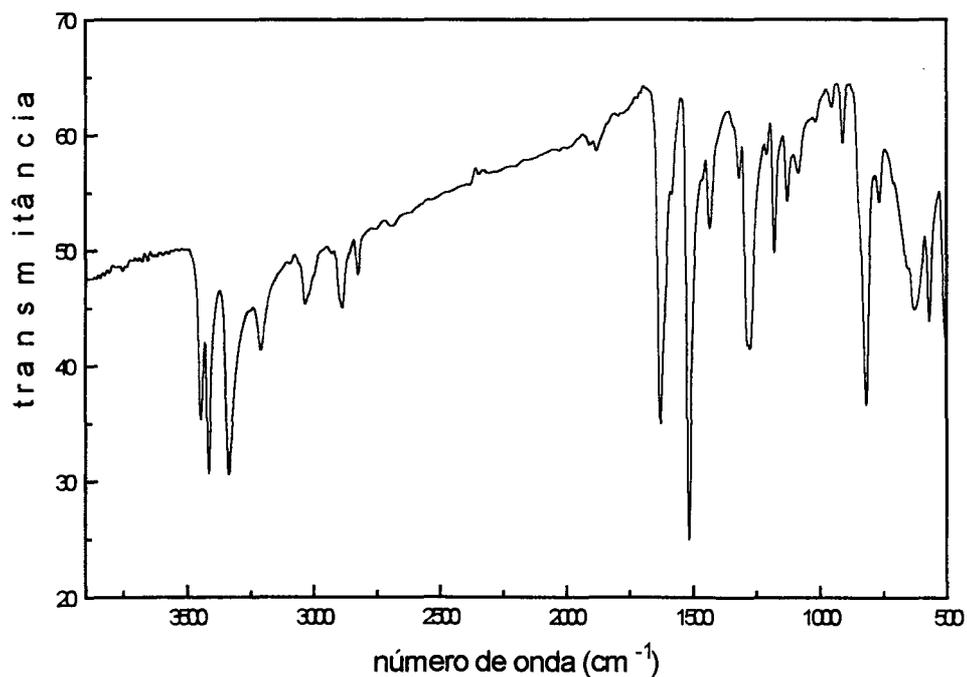


Figura A₂ – Espectro no infravermelho, em KBr, do DDM.