

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

PG-CIMAT

**RETICULAÇÃO DE SISTEMAS EPÓXI: AVALIAÇÃO DE MÉTODOS
CINÉTICOS E CARACTERIZAÇÃO**

MARIA INEZ GRAF DE MIRANDA

Porto Alegre, 3 de setembro de 1998.

Trabalho de doutorado realizado no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular do Instituto de Química, de março de 1994 a julho de 1998, sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios e co-orientação da Profa. Dra. Clara Isméria Damiani Bica. A Banca Examinadora foi constituída pelos seguintes examinadores:

- Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr., DEMa, UFSCar
- Dr. Paulo Roberto Janissek, Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento (LAC) (Convênio COPEL/UFPR)
- Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, Escola de Engenharia, UFRGS
- Prof. Dr. César Liberato Petzhold, IQ/UFRGS

“...disciplina é liberdade
compaixão é fortaleza
ter bondade é ter coragem...”

Renato Russo

Dedico este trabalho a minha mãe e ao Thedy.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dimitrios Samios pela orientação, perseverança e amizade.

À Profa. Clara I. D. Bica pelo apoio inestimável que tornou este trabalho fonte de inspiração e prazer.

Ao Prof. Schifino pelo compartilhamento de idéias cinéticas e problemas computacionais.

À Profa. Liane L. L. Freitas pelo apoio nas análises de DMTA.

A Paulo Brenner/IQ e Paulo Gryp Júnior/IF.

À Nadya e Irene pelo exemplo de seriedade científica.

Aos bolsistas de iniciação científica que participaram em cada etapa deste trabalho: Cássia Tomedi, Fabrício Diel, Carmen Mittmann, Frederico Schmidt e Carlos Jacobs.

A todos os colegas do LINDIM pela participação nas discussões.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química.

Ao Sr. Manoel pelo apoio sincero.

Ao PG-CIMAT pelo apoio administrativo.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Às amigas do PG-CIMAT: Carmen, Irene e Silvia. Valeu.

TRABALHOS REALIZADOS

Congressos nacionais

M. I. G. de Miranda, C. Tomedi, C. Mittmann, C. I. D. Bica, D. Samios, *Efeito da adição de carga na cinética da reação de cura da resina epóxi (DGEBA+DDM)*, vol.1 p. 672-675, IV Seminário de Materiais no Setor Elétrico, Curitiba/PR (1994).

M. I. G. de Miranda, F. Diel, C. I. D. Bica, D. Samios, *Efeito de aminas terciárias no processo de reticulação de uma resina epóxi com anidrido maleico*, vol. único Q7 e Q9-254, XXXIV Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre/RS (1994).

M. I. G. de Miranda, I. C. Giugno, L. L. Freitas, D. Samios, *Estudo comparativo da cura de um sistema epóxi utilizando técnicas de análise térmica (DSC e DMTA)*, vol. único QM-076, 18ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú/MG (1995).

M. I. G. de Miranda, C. I. D. Bica, D. Samios, *Characterization of Epoxide Resin Hydroxypropyl cellulose networks by DSC*, Anais-trabalho 017, 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador/Bahia (1997).

M. I. G. de Miranda, I. C. Giugno, D. Samios, *Comparação de técnicas de análise térmica para a determinação da temperatura de transição vítrea de um sistema epóxi*, vol. único QM-014, 21ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG (1998).

Congressos internacionais

M. I. G. de Miranda, C. I. D. Bica, D. Samios, *Non-isothermal kinetics on crosslinking reaction of an epoxy resin with cyclic anhydrides: The effect of tertiary amines*, Proceedings of 6th International Macromolecular Colloquium, vol. i, p. 306, Gramado/RS (1994).

M. I. G. de Miranda, C. I. D. Bica, D. Samios, *Crosslinking kinetics of DGEBA with succinic anhydride as studied by half-width method*, Abstracts P-59 p. 97, 7th International Macromolecular Colloquium, Gramado/RS (1996).

M. I. G. de Miranda, I. C. R. Giugno, L. L. Freitas, D. Samios, *Application of the TTT superposition theory on cured epoxy systems studied by DSC and DMTA techniques*, Abstracts P-66 p.104, 7th International Macromolecular Colloquium, Gramado/RS (1996).

M. I. G. de Miranda, C. I. B. Bica, L. L. Freitas, D. Samios, *Semi-interpenetrating networks of epoxy-amine/hydroxypropyl cellulose studied via DMTA and DSC*, Polychar-5, Anais p-16, Denton/Texas-EUA, (1997).

Publicações

M. I. G. de Miranda, D. Samios, *Analysis and Comparison of the Barrett, Freeman-Carrol and the Time-Temperature-Transformation (TTT) Superposition Methods: The case of High Tg Diamine/Epoxy System*, European Polymer Journal, 33:3, 325 (1997).

M. I. G. de Miranda, C. Tomedi, C. I. D. Bica, D. Samios, *A DSC study on the effect of filler concentration on crosslinking of diglycidylether of bisphenol-A with 4,4'-diaminodiphenylmethane*, Polymer, 38, 5, 1017(1997).

M. I. G. de Miranda, C. I. D. Bica, D. Samios, *Application of half-width kinetic method on the amine-initiated crosslinking of an epoxy resin with cyclic anhydrides*, Polymer, 38, 19, 4843(1997).

RESUMO

Estudos de reações de cura de sistemas epóxi na ausência (diferentes anidridos) ou na presença de outros compostos, como o quartzo em pó e o derivado de celulose (hidroxipropilcelulose), foram realizados assim como a caracterização das propriedades dos produtos termofixos das misturas de sistema epóxi/hidroxipropilcelulose (HPC). As técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foram utilizadas para a caracterização da reação de cura/propriedades térmicas e propriedades dinâmico-mecânicas, respectivamente. Neste estudo utilizamos métodos cinéticos não isotérmicos clássicos como Kissinger, Osawa (múltiplas varreduras) e Barrett (uma única varredura). Propusemos a utilização do método empírico, por nós chamado Método da Meia Largura (múltiplas varreduras). A viabilidade da aplicação do método da Meia Largura foi demonstrada pela reação de cura de três sistemas epóxi com características diferenciadas (diferentes anidridos, incorporação de carga inorgânica do tipo quartzo em pó e pela incorporação da HPC), através da técnica de DSC, na determinação de energias de ativação. O método de Barrett mostrou-se útil na investigação dos diferentes estágios do processo da reação de reticulação (iniciação, gelificação e vitrificação), onde cada sistema estudado apresentou um processo reacional característico. Concluiu-se que a cinética da reação de reticulação do sistema epóxi utilizado sofre influência da presença da carga pela interação superficial que se estabeleceu sendo este estudo indispensável na previsão de condições de processamento de compósitos afins. No estudo da cinética da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) com a HPC o comportamento dos parâmetros térmicos T_{min} , T_{g0} e o calor (entalpia) total liberado durante a reação de reticulação deste sistema epóxi foi estudado para diferentes concentrações de HPC e diferentes velocidades de aquecimento. Pela aplicação do método de Barrett, se concluiu que a velocidade recomendada não deve ser maior que $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Uma análise geral da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) na presença de HPC pode ser feita em termos cinéticos concluindo-se que a HPC age na parte inicial da reação como um acelerador levando a reação a ocorrer em temperaturas mais baixas e diminuindo a E_a o que indica que a HPC atua como um catalisador da reação. Porém, analisando as constantes de velocidade na T_{min} , não há efeito da HPC e, após esta temperatura, a presença da HPC constitui um fator inibidor da reação. Este fato é evidenciado pelo resultado de acordo com o qual o calor envolvido na reação deste sistema ($\Delta H_{sis.epóxi}$) diminui além do esperado, pela composição da mistura reacional, mostrando que a HPC, além das características de catalisador, inibe a conversão total desta reação. Quanto aos estudos de

reticulados do sistema epóxi (DGEBA/DDM) na presença de hidroxipropilcelulose via DSC, podemos concluir que esta técnica permitiu a identificação de três transições: a transição vítrea da HPC ($T_{g_{HPC}}$), a transição vítrea da matriz epóxi ($T_{g_{epóxi}}$) e a transição líquido-cristalina da HPC (T_{LC}). Verificou-se que a $T_{g_{epóxi}}$ aumentou com o aumento da teor de HPC (de 0 até 10 % em massa) e da velocidade de aquecimento. Este aumento foi atribuído à natureza líquido-cristalina da HPC. A técnica de DMTA foi utilizada para a investigação das relaxações presentes em sistemas epóxi (DGEBA/DDM/HPC) e evidenciou as interações presentes entre matriz epóxi e HPC através das inflexões ($\log E'$) ou dos picos ($\log E''$) na região da transição vítrea. A presença da segunda T_g da matriz epóxi (ou α') comprovou a existência de interações moleculares entre matriz epóxi e HPC que podem levar a diferentes graus de conversão da reação de cura, reações secundárias e diferentes caminhos de reação. Estas interações moleculares entre matriz epóxi e HPC mostraram estar diretamente relacionadas - pelo comportamento dos parâmetros cinéticos E_a , $\ln A$ e do calor $\Delta H_{sis,epóxi}$ - com as características de catalisador e também de inibidor da HPC.

ABSTRACT

Studies on the curing reactions of epoxy systems were carried out either in the presence of compounds such as quartz flour and a cellulose derivative (hydroxypropyl cellulose (HPC)) or in the absence (different anhydrides) of these compounds. The techniques of differential scanning calorimetry (DSC) and dynamical-mechanical thermal analysis (DMTA) were applied in order to characterise the curing reactions/thermal properties and dynamic-mechanical properties, respectively. Classical non-isothermal kinetic methods (multiple-scan) as Kissinger and Osawa were applied as well as the Barrett method (single-scan). A new multiple-scan method was proposed which was called "Half-Width Method". The Half-Width Method was applied in three studies: the first one was conducted on the epoxy system DGEBA/cyclic anhydrides (succinic, 1,2-cyclohexanedicarboxylic (CH) and maleic) in the presence of triethylamine as initiator. The second study followed the kinetics of the crosslinking reaction of diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) with 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) in the presence of quartz flour as filler by applying the DSC technique for different scanning rates. It was found that for filler concentrations higher than 10 wt.% the reaction rate diminished in comparison to systems with zero and 10 wt.% filler. In the third study the reaction kinetics of the epoxy system (DGEBA/DDM) with hydroxypropyl cellulose (HPC) as well as the behaviour of the thermal parameters T_{min} , T_{g0} and total heat (enthalpy) evolved during the crosslinking reaction were studied for different scanning rates. The unusual decrease of $\Delta H_{epoxy\ sys.}$ with the increase of HPC content in the epoxy matrix may be associated to the diminishment of the reaction conversion degree due to a HPC hindrance acting as an inhibitor. In kinetic terms the effect of HPC inside epoxy matrix can be understood that on the beginning of the reaction HPC acts as an accelerator so that the reaction occurs at lower temperatures and as catalyst diminishes E_a . Above T_{min} it was concluded that HPC behaves as an inhibitor of the reaction. This fact was evidenced by the heat evolved in the reaction ($\Delta H_{epoxy\ sys.}$) which has decreased beyond the expected value. The values of E_a obtained by the Half-Width Method proposed by us are perfectly comparable with the ones evaluated by applying the classical methods. Therefore it was demonstrated that the Half-Width Method may be applied in the kinetic studies with quartz/DDM, different anhydrides and HPC/DDM. The Barrett method showed to be a very efficient tool for the investigation of the crosslinking reactions of these epoxy systems (with quartz/DDM, different anhydrides and HPC/DDM), since it allowed the comparison of the energy of activation to other methods and furnished information about the processes of

initiation, gelation and vitrification. In the study of the DGEBA/DDM/HPC cured mixture three transitions could be identified by DSC: the glass transition temperature of HPC ($T_{g_{HPC}}$), the glass transition temperature of the epoxy matrix ($T_{g_{epoxy}}$) and the liquid crystal transition of HPC (T_{LC}). It was found that $T_{g_{epoxy}}$ increased as the HPC content increased (from 0 to 10 wt.%) and with the increasing heating rate. This increase was attributed to the liquid crystal nature of HPC. For HPC concentrations higher than 10 wt. %, the behaviour of $T_{g_{HPC}}$ does not seem to suffer any influence from the epoxy matrix. The peak position of the liquid crystal transition (T_{LC}) of HPC does not suffer any significant influence, indicating that the liquid crystal behaviour was retained during the process formation of the epoxy network. The DMTA technique was very useful to the detailed investigation of the system (DGEBA/DDM/HPC). DMTA was used to improve the investigation on relaxation processes in the glassy region of the epoxy system (DGEBA/DDM/HPC) through the $\log E'$ and $\log E''$ behaviour in order to show the interactions between epoxy matrix and HPC. The presence of second highest- T_g (or α') of the epoxy matrix confirmed the existence of molecular interactions between epoxy matrix and HPC which may lead to different extents of curing reaction, secondary reactions and different pathways. These molecular interactions showed to be strictly related - analysing the kinetic parameters E_a and $\ln A$ and $\Delta H_{epoxy\ sys.}$ behaviours - with the catalyst-inhibitor characteristics of HPC.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

DSC → Calorimetria diferencial de varredura

MDSC → Calorimetria diferencial de varredura modulada

DMTA → Análise térmica dinâmico-mecânica

TBA → Torsional braid analysis

RMN → Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

IV → Espectroscopia no infravermelho

DGEBA → diglicidil éter do bisfenol A

DDM → 4,4'-diaminodifenilmetano

CH → anidrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico

HPC → hidroxipropilcelulose

ϕ → velocidade de varredura (ou de aquecimento) do experimento

T_g → temperatura de transição vítrea

T_{g0} → T_g característica da resina epóxi (DGEBA) não curada

<T_{g0}> → T_{g0} média em relação a diferentes concentrações de HPC, para uma determinada ϕ

T_{g_{epóxi}} → T_g da matriz epóxi (DGEBA/DDM)

T_{g_∞} → T_g do sistema epóxi (DGEBA/DDM) totalmente curado

T_{g_{HPC}} → temperatura de transição vítrea da HPC

T_m → temperatura de fusão

T_{min} ou T_{min} → temperatura do ponto de mínimo da curva de DSC durante a reação de cura

<T_{min}> → T_{min} média em relação a diferentes concentrações de HPC, para uma determinada ϕ

T_{LC} → temperatura de transição líquido cristalina da HPC

$\Delta H_{\text{sis. epóxi}}$ → calor (entalpia) total liberado durante a reação de reticulação do sistema epóxi (DGEBA/DDM)

< $\Delta H_{\text{sis. epóxi}}$ > → média do $\Delta H_{\text{sis. epóxi}}$, para diferentes ϕ , em uma determinada concentração de HPC

α → relaxação primária (atribuída à T_g) determinada por DMTA

β → relaxação secundária (atribuída a regiões c/ diferentes graus de reticulação) determinada por DMTA

γ → relaxação secundária (movimentos localizados na cadeia polimérica a baixas temperaturas) determinada por DMTA

$\alpha_{\text{epóxi}}$ → relaxação da matriz epóxi (T_{g_{epóxi}})

$\beta_{\text{epóxi}}$ → relaxação secundária da matriz epóxi (movimento da porção glicidil-amina)
 α_{HPC} → relaxação primária da HPC ($T_{g\text{HPC}}$)
 β_{HPC} → relaxação secundária da HPC (movimentos de grupos laterais e da cadeia)
 γ_{HPC} → relaxação da HPC (fase líquido cristalina induzida pelo solvente)
 α' → segunda relaxação primária da matriz epóxi, a temperaturas mais altas, induzida pela presença da HPC
 E' → módulo dinâmico ou de armazenamento
 E'' → módulo de perda ou de dissipação
 E^* → módulo complexo
 $\tan\delta$ → razão entre E'' e E' (tangente de perda)
 ω → frequência angular
 ε → deformação senoidal
 σ → tensão senoidal
 δ → ângulo de fase
 f → frequência (Hz)
 E_a ou E → energia de ativação
 $\langle E_a \rangle$ → E_a média para uma concentração de HPC, determinada para diferentes ϕ
 A → fator de frequência
 k → constante de velocidade
 R → constante universal dos gases ($8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 α → grau de conversão da reação
 α_{DSC} → grau de conversão da reação determinada por DSC
 α_{min} → grau de conversão da reação determinada à T_{min}
 n → ordem da reação
 n' → número de unidades repetitivas
 τ → tempo de relaxação
 $t_{1/2}$ → tempo de meia largura
 $H_{(t)}$ ou H → calor (entalpia) liberado no tempo t
 $H_{(0)}$ → calor (entalpia) liberado no tempo zero
 H_T → calor (entalpia) total da reação

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABELAS	6
1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	11
3. ASPECTOS DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO	14
4. MÉTODOS CINÉTICOS	22
4.1. Barrett ¹⁶	25
4.2. Kissinger ¹⁷	25
4.3. Osawa ¹⁸	27
4.4. Método cinético proposto	27
5. TÉCNICAS UTILIZADAS	31
5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	32
5.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	32
6. TRABALHO REALIZADO	39
6.1. Estudo da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/TRIETILAMINA) com diferentes anidridos	40
6.1.1. Parte experimental	40
6.1.2. Resultados	42

6.2. Estudo da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) com cargas inorgânicas.....	44
6.2.1. Parte experimental.....	45
6.2.2. Cura do sistema DGEBA/DDM/QUARTZO.....	46
6.2.3. Resultados	47
6.3. Estudo da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) com derivado de celulose.....	49
6.3.1. Parte experimental.....	50
6.3.2. Resultados	50
6.4. Estudo de reticulados de sistema epóxi (DGEBA/DDM) em presença de hidroxipropilcelulose.....	71
6.4.1. Parte experimental.....	71
6.4.2. Estudo via DSC	72
6.4.3. Estudo via DMTA	78
7. CONCLUSÕES.....	88
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
9. ANEXOS	96

Índice de Figuras

<i>Figura 1. Etapas para a aplicação do método da Meia Largura.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2. Comportamento do módulo E' como função de temperatura e da frequência para as diferentes regiões (vítrea, elastomérica e de escoamento)³⁷ de um material polimérico amorfo linear (a) e reticulado (b).</i>	<i>36</i>
<i>Figura 3. Representação esquemática da evolução do módulo E' e da $\tan\delta$ com a temperatura, para um sistema epóxi, medidos à 1 Hz.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4. Comportamento dos diferentes anidridos na reação com DGEBA/trietilamina com relação a $\ln k$ e grau de conversão para a velocidade de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 5. Representação esquemática bidimensional do sistema epóxi (DGEBA/DDM) totalmente curado⁴³</i>	<i>46</i>
<i>Figura 6. Comportamento do sistema epóxi (DGEBA/DDM) na presença de quartzo em pó com relação ao grau de conversão (a) e ao $\ln k$ (b).</i>	<i>49</i>
<i>Figura 7. Representação idealizada da estrutura molecular da hidroxipropilcelulose²⁴. .</i>	<i>50</i>
<i>Figura 8. Termogramas para a reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) em presença de hidroxipropilcelulose (HPC) a várias concentrações de HPC (0, 5, 10, 20, 30 % em massa de HPC) obtidos à velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 9. Comportamento dos parâmetros térmicos T_{\min} (a) e T_{g0} (b).....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 10. Comportamento do calor (entalpia) total liberado durante a reação de reticulação.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 11. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com relação às diferentes concentrações de HPC.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 12. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com relação às diferentes concentrações de HPC.....</i>	<i>59</i>

<i>Figura 13. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de 20 °C.min⁻¹, com relação às diferentes concentrações de HPC.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 14. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de 30 °C.min⁻¹, com relação às diferentes concentrações de HPC.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 15. Comportamento do sistema epóxi (DGEBA/DDM) puro e na presença de HPC com relação às velocidades utilizadas na cura deste sistema por DSC.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 16. Comportamento da Tg_{epóxi}, Tg_{HPC} e da temperatura da transição líquido-cristalina das misturas epóxi/HPC a 25 % em massa de HPC nas velocidades de aquecimento de 1(10 °C.min⁻¹), 2(20 °C.min⁻¹), 3(30 °C.min⁻¹) e 4(40 °C.min⁻¹).....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 17. Comportamento da Tg_{epóxi}, Tg_{HPC} e da temperatura da transição líquido-cristalina (T_{LC}) das misturas epóxi/HPC a 50 % em massa de HPC nas velocidades de aquecimento de 1(10 °C.min⁻¹), 2(20 °C.min⁻¹), 3(30 °C.min⁻¹) e 4(40 °C.min⁻¹).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 18. Comportamento da Tg_{HPC} e da transição líquido-cristalina (T_{LC}) das misturas epóxi/HPC a 75 % em massa de HPC nas velocidades de aquecimento de 1(10 °C.min⁻¹), 2(20 °C.min⁻¹), 3(30 °C.min⁻¹) e 4(40 °C.min⁻¹).....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 19. Comportamento da Tg_{epóxi}, Tg_{HPC} e da transição líquido-cristalina (T_{LC}) das misturas epóxi/HPC a diferentes concentrações de HPC e velocidades de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 20. Representação esquemática, de três diferentes concentrações de HPC, do comportamento de log E'' com a temperatura, para a frequência de 10 Hz.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 21. Comportamento das diferentes relaxações, com relação ao aumento da concentração de HPC, determinadas através das temperaturas de pico destas transições (Figura 21.a) e do módulo de perda (log E'') (Figura 21.b), para a frequência de 10 Hz.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 22. Comparação entre os sistemas com epóxi e a HPC pura pela evolução do módulo de perda E'' com a temperatura.....</i>	<i>83</i>

Figura 23. Comportamento do módulo de perda ($\log E''$), para as diferentes frequências utilizadas (0,3; 1, 3 e 10 Hz) neste estudo, com relação às transições presentes e à temperatura..... 84

Figura 24. Comportamento do módulo elástico ($\log E'$), para as diferentes frequências utilizadas (0,3; 1, 3 e 10 Hz) neste estudo, com relação às transições presentes e à temperatura..... 87

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1: Métodos usados na análise cinética não-isotérmica</i>	29
<i>Tabela 2: Características da ARALDITE-F</i>	41
<i>Tabela 3: Características dos anidridos e amina utilizados</i>	42
<i>Tabela 4: Características do HT-972</i>	45
<i>Tabela 5: Média dos parâmetros térmicos T_{min} e T_{g0}, para a reação de cura do sistema epoxi (DGEBA/DDM) em presença da HPC</i>	54
<i>Tabela 6: Resultados de E_a para o sistema (DGEBA/DDM/HPC) por Barrett, antes do ponto gel</i>	65
<i>Tabela 7: Resultados de E_a para o sistema (DGEBA/DDM/HPC) por Barrett, após ponto gel</i>	65
<i>Tabela 8: Resultados de $\ln A$ para o sistema (DGEBA/DDM/HPC) por Barrett, antes do ponto gel</i>	66
<i>Tabela 9: Resultados de $\ln A$ para o sistema (DGEBA/DDM/HPC) por Barrett, após ponto gel</i>	66
<i>Tabela 10: Resultados de E_a e $\ln A$ pela aplicação dos métodos múltiplas varreduras</i> ...	67
<i>Tabela 11: Resultados de k para o sistema (DGEBA/DDM/HPC), por Barrett, calculados na T_{min}</i>	69
<i>Tabela 12: Resultados de k para o sistema (DGEBA/DDM/HPC), pelo método da Meia Largura, calculados na T_{min}</i>	70
<i>Tabela 13: Valores de E_a, para a relaxação $\alpha_{epóxi}$, calculados para as diferentes frequências, em relação ao teor de HPC</i>	86

1. Introdução

Desde o final da década de 80 o Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM) do Instituto de Química da UFRGS vem realizando pesquisas em caracterização de sistemas epóxi comerciais. O projeto, do tipo empresa-escola, foi firmado entre o LINDIM/IQ/UFRGS e a TRAFÓ Equipamentos Elétricos S/A em 1991 a fim de caracterizar produtos termofixos, com e sem cargas, provenientes do processo de cura do sistema epóxi do tipo diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) com o agente reticulante diaminodifenilmetano (DDM) utilizados como matrizes poliméricas no encapsulamento de bobinas de transformadores. Estes reagentes são produzidos pela companhia Ciba-Geigy S/A e recebem a denominação comercial de ARALDITE-F (CY-205) para a resina DGEBA e endurecedor HT-972 para o agente reticulante DDM.

A partir deste projeto intensificaram-se estudos relativos à linha de pesquisa em reações de cura de sistemas epóxi motivada pela crescente necessidade de investigações mais criteriosas quanto ao processo de cura propriamente dito uma vez que a caracterização das propriedades dos produtos termofixos envolve diretamente o conhecimento destes processos.

Vários trabalhos de dissertação de mestrado já foram concluídos sobre o tema que abrange o *estudo da dinâmica do processo de cura de sistemas epóxi (resinas epóxi/aminas e ou anidridos), com e sem a presença de outros compostos, e dos produtos curados* através do uso de técnicas experimentais de análise térmica como DSC (calorimetria diferencial de varredura)^{1,2,3,4}. Esta técnica vem se consolidando e sendo incansavelmente utilizada ao longo dos últimos anos como uma ferramenta básica para a obtenção de informações térmicas durante a reação, necessárias à avaliação do processo de reticulação de sistemas epóxi e dos respectivos parâmetros cinéticos.

Neste sentido a calorimetria diferencial de varredura contribui na comparação com outras técnicas experimentais como a espectroscopia no infra-vermelho^{5,6}, análise dinâmico mecânica⁷ e dielétrica⁸ assim como *torsional braid analysis*^{9,10}. Dentro da técnica de DSC, é interessante citar também a recente calorimetria diferencial de varredura modulada (MDSC)¹¹. Ainda na caracterização de propriedades dos produtos termofixos, muito se investiga e se avança lançando mão da técnica de DSC^{12,13}.

Os processos de cura de sistemas epóxi envolvem, basicamente, a reação de abertura do anel epóxi pela ação de agentes de reticulantes com o crescimento da cadeia. Segue-se a ramificação das cadeias e ocorre o processo de reticulação (cura) entre as várias cadeias ramificadas. Estas reações químicas são acompanhadas por transformações de estado, onde um líquido de baixo peso molecular passa para um estado de gel (gelificação) e finalmente para um estado sólido vítreo (vitrificação). A gelificação e a vitrificação são os principais eventos que ocorrem durante a transformação química (cura) de um líquido termofixo reativo para um sólido vítreo.

Os processos de reticulação podem ser avaliados através de métodos cinéticos isotérmicos e não-isotérmicos fazendo-se uso de uma metodologia genérica para a caracterização destes sistemas epóxi complexos sem o conhecimento explícito dos mecanismos de reação envolvidos. Os métodos isotérmicos mais recentes^{9,11,14,15} monitoram a reação de cura através do acompanhamento da T_g (temperatura de transição vítrea), relacionada com o grau de conversão, para várias temperaturas e tempos de cura. Já os não-isotérmicos^{16,17,18,19} utilizam calores de reação (total e parcial), conversões parciais e diferentes velocidades de aquecimento, para um determinado intervalo de temperatura, em toda a extensão da reação de reticulação. A utilização de um tipo ou outro de método está diretamente relacionada com o tipo de investigação a ser feita. Na dissertação de mestrado “Sobre a relação da transição vítrea

de sistemas termofixos com o processo de cura de sistemas epóxi puro e compósitos”¹, foi estudada a cinética do processo de cura do sistema diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) com o agente reticulante diaminodifenilmetano (DDM) comparando-se métodos cinéticos clássicos não-isotérmicos (como Barrett¹⁶) com o método isotérmico da superposição tempo-temperatura-transformação (Wisanrakkit-Gillham¹⁴), os quais utilizam apenas uma velocidade de aquecimento. Um artigo deste estudo já foi publicado¹⁹.

Além disso, estudos adicionais também foram realizados na caracterização (T_g, densidade e coeficiente de expansão térmica) de produtos termofixos com cargas inorgânicas (compósitos) onde se verificou a necessidade da investigação do processo de cura do mesmo sistema epóxi com a presença da carga inorgânica (quartzo em pó). Este estudo foi proposto, na referida dissertação de mestrado¹ para trabalhos futuros, para complementar a caracterização dos produtos termofixos e ampliar as poucas investigações existentes nestes sistemas.

2. Objetivos do trabalho

A motivação preliminar para o início deste trabalho de doutorado foi a necessidade de maiores investigações quanto ao processo de cura de sistemas epóxi puros e na presença de cargas orgânicas e inorgânicas com características definidas (termodinâmicas e morfológicas) através da avaliação dos métodos cinéticos utilizados no tratamento de dados obtidos via DSC dos processos de cura em sistemas epóxi.

O primeiro estudo realizado foi em sistemas epóxi puros reticulados com diferentes anidridos objetivando a avaliação dos processos de cura através do uso do métodos cinéticos clássicos não-isotérmicos como Barrett o qual utiliza apenas uma varredura de DSC e compará-lo com métodos como o de Kissinger e Osawa que utilizam múltiplas varreduras de DSC. Como o processo de cura do sistema epóxi pode ser feito diretamente com a carga, tornou-se interessante a proposta de se avaliar o efeito da incorporação à matriz epóxi de outros compostos, como o caso de cargas inorgânicas e orgânicas.

O segundo estudo foi realizado com o uso de uma carga do tipo quartzo em pó, constituído basicamente de SiO_2 em escala micrométrica, onde se espera que a interação entre carga e matriz epóxi ocorra em função da área superficial da carga¹. Assim, o objetivo foi estudar o processo de reticulação de um sistema epóxi do tipo amina-epóxi na presença desta carga através do uso do métodos cinéticos clássicos não-isotérmicos como o de Barrett e compará-lo com métodos como o de Kissinger e Osawa. No primeiro estudo dos sistemas do tipo epóxi-anidridos foi proposto e utilizado o método cinético da Meia Largura sendo que neste segundo estudo também se objetivou a utilização deste método no sistema epóxi-carga inorgânica.

A partir destes estudos propusemos a utilização do derivado de celulose, a hidroxipropilcelulose (HPC), como carga orgânica a ser incorporada a um sistema epóxi. Esta idéia se justifica porque os derivados de celulose são compostos orgânicos-

diferentemente do quartzo em pó os quais podem apresentar interações moleculares - como por exemplo entre os grupos hidroxila presentes na HPC com o sistema epóxi - podendo ser avaliadas por estudos dos parâmetros cinéticos. Os objetivos foram, além do estudo minucioso das etapas desta reação através do método de Barrett e da avaliação dos parâmetros cinéticos pelos métodos cinéticos como Kissinger e Osawa, a verificação do efeito da velocidade de varredura no método de Barrett e a comparação entre os métodos cinéticos clássicos e o método da Meia Largura.

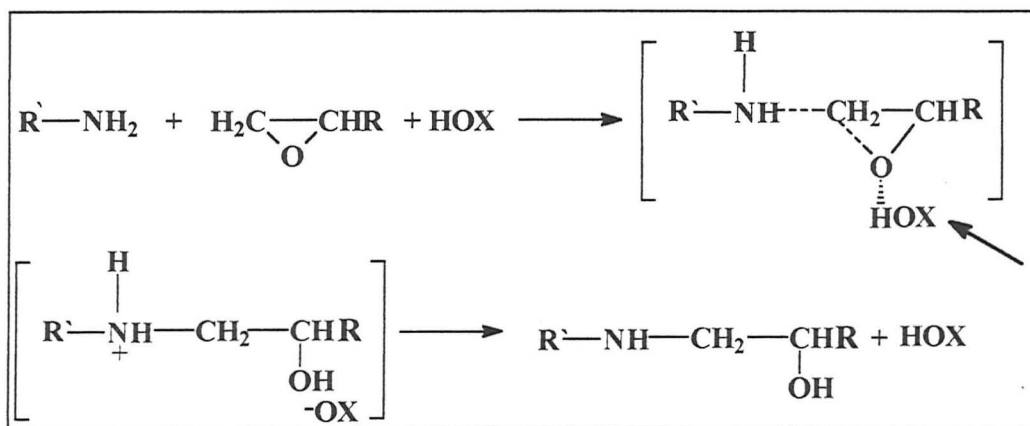
Estudos de modificação de propriedades de sistemas epóxi através da introdução de derivados de celulose despertam interesse sabendo-se que a combinação das características específicas de um polímero com as características anisotrópicas do estado líquido cristalino leva a novos materiais^{4,20-24}. Como objetivo final, estudou-se também a influência da HPC, nas propriedades dinâmico-mecânicas do sistema curado com técnicas como a DMTA, técnica esta muito sensível na determinação e avaliação de possíveis transições provenientes de interações moleculares entre a matriz epóxi e a HPC auxiliando na compreensão da reação de reticulação deste sistema.

3. Aspectos da reação de reticulação

As resinas epóxi compreendem uma família de materiais de alto peso molecular que podem ser polimerizados através de reagentes (agentes de cura) a fim de que se produzam polímeros termofixos. Apresentam alta resistência ao ataque de substâncias químicas e solventes e boas propriedades elétricas e adesivas. Durante a cura, as resinas epóxi passam de líquidos de baixa viscosidade para sólidos dielétricos com acompanhamento de um grande aumento na resistividade. São caracterizadas por apresentarem em sua estrutura molecular um ou mais grupamentos epóxi (anel oxirano). Estas resinas sofrem reações através da abertura do anel pela ação de uma variedade de reagentes podendo alterar a funcionalidade do anel epóxi de acordo com o agente de cura utilizado. Exemplificando: no caso das aminas, que possuem hidrogênio ativo, o grupamento epóxi possui monofuncionalidade e no caso dos anidridos cíclicos (succínico, maleico, etc...) o grupamento epóxi possui difuncionalidade. A adição dos átomos de hidrogênio ativo ocorre no carbono terminal do grupamento epóxi seguida da conversão do grupo epóxi em um grupo hidroxila.

Os agentes de cura mais utilizados são as aminas e os anidridos. As resinas epóxi e os agentes de cura normalmente contém mais que um sítio reacional por molécula, tanto que, durante o processo de cura, ocorre a formação de uma rede tridimensional. Teoricamente, se espera que o produto termofixo mais reticulado seja proveniente de uma reação com quantidades equimolares de resina epóxi e agente de cura. Esta reação pode sofrer a ação catalítica/aceleradora de grupos hidroxila formados durante a reação ou presentes quando do início desta. Estes grupamentos hidroxila presentes desde o início da reação podem ser provenientes de frações pré-polimerizadas da própria resina epóxi, bem como de outros componentes (cargas, impurezas) presentes na mistura reacional inicial. Em uma reação não catalisada pelos grupamentos hidroxila uma amina primária reage com

um grupo epóxi formando uma amina secundária e, conseqüentemente, uma amina terciária. Estas reações podem ser auto-catalisadas pelos grupos hidroxila formados durante a própria reação. O esquema abaixo mostra a atuação do grupamento hidroxila como um acelerador da reação de reticulação de uma resina epóxi e de uma amina.



Também para a reação de cura de uma resina epóxi com anidridos cíclicos e de trietilamina os grupos hidroxila presentes em resinas comerciais podem auxiliar na abertura do anel epóxi para a subsequente reação com o anidrido. Porém, sabe-se que estas reações são lentas em comparação com o efeito acelerador que a trietilamina tem sobre o anel epóxi, tornando esta reação bastante seletiva .

A cura de resinas epóxi envolve não apenas o aspecto químico, como a transformação de monômeros ou oligômeros em redes altamente reticuladas, mas também um processo de transformação física de líquidos de baixo peso molecular em resinas tridimensionais constituídas de polímeros sólidos e amorfos (vítreos ou elastoméricos). O processo de reticulação ocorre com o fornecimento de calor e/ou através da adição de um agente de cura. Os eventos térmicos que ocorrem durante esta reação podem ser caracterizados como endotérmicos ou exotérmicos: a transição vítrea, detectada antes da reação de cura e a transição vítrea do material completamente curado são eventos que

ocorrem na direção endotérmica, enquanto que a evolução da reação de reticulação, propriamente dita, se caracteriza por ser um evento exotérmico.

A reação de reticulação de um sistema epóxi ocorre com a liberação de calor e pode ser observada pelo pico exotérmico de uma análise de DSC²⁵. Quando a amostra é submetida a um programa de aquecimento a reação de reticulação pode ser representada por:



onde $Q = -\Delta H$; ΔH é o calor liberado na reação, à pressão constante; REi (resina epóxi) e Ai (agente de cura) são os reagentes, antes da conversão; REAj é o produto, após a conversão e k é a constante de velocidade. Para estudos cinéticos em sistemas epóxi é necessário supor que a evolução de calor monitorada por DSC é proporcional ao consumo de grupos funcionais epóxi da resina ou grupos funcionais do agente reticulante. As transformações físicas que ocorrem durante o processo químico de cura de um polímero termofixo envolve duas etapas. A primeira etapa ocorre com a formação de um gel elástico (gelificação), também denominada de rede molecular infinita reticulada, onde coexistem moléculas livres com moléculas interligadas da mesma espécie. A segunda etapa é caracterizada pela transformação de estado de gel para um estado vítreo e inelástico (vitrificação) onde, provavelmente, todas as moléculas livres são combinadas e formam uma rede densa com distâncias de reticulação bastante reduzidas. Tanto a gelificação como a vitrificação são considerados fenômenos macroscópicos que alteram fortemente o comportamento viscoelástico do material. Na gelificação ocorre um aumento drástico da viscosidade, ou seja, corresponde a um aumento no peso molecular médio ponderal e ao início da formação de moléculas ramificadas infinitas. O crescimento e a ramificação das cadeias poliméricas ocorrem no estado líquido onde o sistema reacional ainda é solúvel e a

reação não é controlada por difusão. Após o ponto gel ocorre a vitrificação onde a formação de reações intramoleculares das moléculas ramificadas produzem um estado de sólido reticulado. Estas mudanças (gelificação e vitrificação) nas propriedades reológicas dos sistemas epóxi podem perfeitamente ser avaliadas através de parâmetros como a rigidez e o amortecimento do material.

O parâmetro básico que determina o estado do material é o grau da conversão química. O conhecimento do processo cinético da reação de cura e de como este processo muda com a temperatura de cura é importante para prever o grau de conversão química a ser alcançada após um programa de temperatura. Contudo, a cinética química da maioria dos sistemas termofixos, em temperaturas próximas à $T_{g\infty}$ (temperatura de transição vítrea do material completamente curado), é complicada pelo fato de que as reações se tornam controladas pela difusão nos últimos estágios da cura, particularmente após a vitrificação onde as velocidades da reação química se tornam muito lentas. Este fato deve-se à restrição da mobilidade das cadeias principais e à inibição da difusão de grupos funcionais. A caracterização cinética completa em amplas faixas de temperatura e de tempo de cura, usando-se parâmetros convencionais para se acompanhar a reação de cura como bandas de absorção de IV dos reagentes e produtos e calores de reação, nem sempre é sensível a pequenas mudanças na conversão química, especialmente para conversões altas e regimes controlados pela difusão. Em sistemas que sofrem reticulação a T_g aumenta não linearmente com a conversão química e pode ser determinada ao longo de toda a extensão da reação de reticulação, até mesmo em velocidades de reação baixas (após a vitrificação).

Neste sentido pode ser utilizada com um indicativo de conversão química. As técnicas para se monitorar a reação de reticulação podem ser classificadas como; a) aquelas sensíveis às reações químicas envolvendo o acompanhamento do grau de conversão dos grupos reativos como a análise química, a calorimetria e as espectroscopias de infra-

vermelho, Raman, e RMN, e b) aquelas que avaliam as transformações físicas e reológicas como a densidade, viscosidade e propriedades mecânicas (análise dinâmico-mecânica) e elétricas (análise dielétrica).

Estas transformações irreversíveis do estado líquido para o estado gel e subseqüentemente para o estado vítreo ocorrem a diferentes velocidades de reação em função do grau de avanço da reação de cura, ou seja, a escala de tempo para a reação de reticulação completa é composta por uma soma do tempo para a difusão dos reagentes e o tempo necessário para a reação química propriamente dita. A cinética química da reação pode ser estudada através de uma aproximação do tipo Arrhenius calculando-se os parâmetros cinéticos correspondentes. Porém, quando a reação é controlada pela difusão, a própria difusão dos reagentes químicos é um fator limitante.

As propriedades mecânicas e elétricas de sistemas epóxi são totalmente dependentes do grau de conversão da reação bem como do teor e do tipo de carga empregadas. Neste sentido, a caracterização cinética destes sistemas, durante e após a cura, é importante para o entendimento das relações estrutura-propriedade entre a matriz epóxi e carga. As cargas podem influenciar na reação de reticulação através da ação de grupos reativos presentes na sua superfície. Esta influência pode ser observada através de parâmetros cinéticos como constantes de velocidade e energia de ativação, sendo que a interação entre cargas e matriz epóxi não está totalmente elucidada. Porém, sabe-se que poderá ocorrer interação entre cargas não inertes e os grupos funcionais da matriz diminuindo o grau de reticulação ou aumentando a rigidez e a Tg do compósito.

Existem muitos estudos avaliando o comportamento da Tg em compósitos de sistemas epóxi assim como existem resultados diferenciados, por vezes até conflitantes, com relação ao aumento ou a diminuição da Tg da matriz epóxi pela presença de outras partículas (cargas inorgânicas, polímeros termoplásticos) e o uso de agentes de

acoplamento (aminosilanos) entre carga e matriz¹. Sabe-se que estas variações estão associadas à formação de camadas limites em torno destas partículas, que diferem na sua estrutura e propriedades, das características do polímero situado fora da esfera de influência da superfície da partícula incorporada à matriz epóxi.

O aumento ou a diminuição da Tg, ou até mesmo o surgimento de uma segunda região vítrea com uma Tg característica, na matriz epóxi em presença de outras partículas (cargas inorgânicas, polímeros termoplásticos, etc...) pode ser entendido através da importância relativa dos efeitos de interação (tipos de ligações, de partículas e tamanhos). A presença destas partículas pode diminuir a mobilidade molecular e a flexibilidade das cadeias levando com o aumento da concentração da carga⁶ ao conseqüente aumento da Tg da matriz epóxi. Grupos hidroxila presentes nas partículas podem reagir/interagir com a resina epóxi ocasionando uma redução na quantidade de agente de cura consumido no próprio processo de cura. Este comportamento dificulta a reticulação, mesmo quando estequiométrica, promovendo assim o abaixamento da Tg da matriz epóxi²⁶ ou até mesmo o surgimento de uma segunda região vítrea, com uma Tg maior que a Tg da matriz epóxi, com diferente densidade de reticulação e morfologia. Sistemas heterogêneos desse tipo se caracterizam por apresentarem diferentes regimes de mobilidade de cadeias que se manifestam pela presença de duas Tgs²⁷. A segunda Tg já foi observada via DMTA em compósitos poliméricos que contém partículas inorgânicas de ordem nanométrica e em muitos ionômeros^{27,28}. Esta segunda Tg é atribuída à redução da mobilidade das cadeias poliméricas pela interação que ocorre na superfície das partículas presentes. Cabe salientar que nem sempre a técnica utilizada no estudo e determinação da Tg possibilita a detecção de duas regiões vítreas e suas respectivas Tgs quando estas diferenciam-se de poucos graus de temperatura. Esta dificuldade pode ser contornada com o uso de técnicas, como DMTA,

onde o efeito da tensão/deformação periódica aplicada diferencia através do módulo de perda picos bem definidos para as duas transições.

4. Métodos cinéticos

A diversidade de métodos matemáticos utilizados na avaliação de reações de reticulação e na determinação de parâmetros cinéticos pode ser verificada nas publicações recentes onde podemos destacar a edição especial de abril/1997 do Journal of Applied Polymer Science. A cinética de reação mede o grau de conversão α em função da temperatura T que aumenta de acordo com um programa de aquecimento linear (onde $\phi=dT/dt$). Assim, o método não-isotérmico ou método dinâmico (α em função da temperatura T) é a base da análise térmica. Os parâmetros cinéticos obtidos por métodos isotérmicos e não-isotérmicos são comparáveis sendo que os métodos dinâmicos requerem menos tempo de preparação e análise.

Na técnica experimental de DSC o grau de conversão é medido em termos de variação de entalpia, ou seja, de calor liberado sob pressão constante, portanto

$$\alpha = [H_{(t)} - H_{(0)}] / [H_{(f)} - H_{(0)}] \quad (1)$$

onde $H_{(t)}$ é o calor liberado no tempo t, $H_{(0)}$ é o calor liberado no tempo zero e $H_{(f)}$ é o calor total. No início da reação ($t=0$) e $H_{(0)}=zero$, portanto

$$\alpha_{DSC} = [H_{(t)} / H_{(f)}] \quad (2)$$

ou simplesmente,

$$\alpha_{DSC} = [H / H_T] \quad (3)$$

onde H é o calor liberado pela reação até o tempo t e H_T é o calor total da reação. Os resultados dinâmicos experimentais (α, T) podem ser estudados através de uma série de métodos (ou modelos) baseados em processos reacionais simplificados (nucleação, crescimento e difusão). Estes métodos podem ser expressos em sua forma integral (à T

constante) como $f(\alpha)=k(t-t_0)$ ou na sua forma diferencial $d\alpha/dt=k.g(\alpha)$ onde a constante de velocidade k é dada pela equação de Arrhenius ($k=A.e^{-E/RT}$), logo

$$\frac{d\alpha}{dt} = A.e^{\frac{-E}{RT}}.g(\alpha) \quad (4)$$

Os métodos aplicados em sistemas epóxi seguem, em grande parte, as seguintes premissas:

- i) Assume-se que: $g(\alpha)=(1-\alpha)^n$, onde n é a ordem da reação.
- ii) A dependência da temperatura é dada pela equação de Arrhenius.
- iii) O grau de conversão é proporcional ao calor envolvido.

Os métodos diferenciais são baseados na equação (4) e, de acordo com as premissas acima, esta equação fica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A.e^{\frac{-E}{RT}}.(1-\alpha)^n \quad (5)$$

ou na forma logarítmica,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = -\frac{E}{RT} + \ln A + n.\ln(1-\alpha) \quad (6)$$

Sabendo-se que $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T}$ onde dH/dt corresponde ao eixo das ordenadas da

curva de DSC (dH/dt vs. T), H_T é obtido da integração do pico da reação de cura e α é obtido através do cálculo das áreas parciais sob o pico de DSC, a equação (6) pode ser expressa por:

$$\ln\left(\frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T}\right) - n.\ln(1-\alpha) = -\frac{E}{RT} + \ln A \equiv \ln k \quad (7)$$

Portanto, se n for conhecido a equação (7) determina parâmetros cinéticos onde o gráfico de $\ln k$ vs. $1/T$ fornece uma reta de inclinação $-E/R$ e coeficiente linear de $\ln A$. Este método

foi adaptado por Barrett¹⁶ para reações de ordem um. Neste estudo utilizamos métodos cinéticos não-isotérmicos clássicos como Kissinger¹⁷, Osawa¹⁸ (múltiplas varreduras) e Barrett¹⁶ (uma única varredura). Propusemos também a utilização do método empírico, por nós chamado Método da Meia Largura^{29,30}, que também utiliza múltiplas varreduras e segue o comportamento *arrheniano*.

4.1. Barrett¹⁶

O método de Barrett é muito utilizado não apenas na determinação de parâmetros cinéticos como também avalia processos (gelificação e vitrificação) que estão ocorrendo durante a reação de reticulação. Este método considera a ordem da reação unitária e fornece a seguinte expressão para a constante de velocidade:

$$k = (dH / dt) / (H_T - H) \quad (8)$$

$$\text{ou, } k = (dH / dt) (1 / H_T) / (1 - \alpha) \quad (9)$$

$$\text{ou, } \ln k = \ln \left(\frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T} \right) - \ln(1 - \alpha) \quad (10)$$

a qual corresponde à equação (7) quando se considera $n=1$. Esta suposição ($n=1$) é aceita para reações de sistemas epóxi uma vez que vários trabalhos apontam como um valor bem aproximado dos valores calculados^{2,3}.

4.2. Kissinger¹⁷

Os dados da curva de DSC podem ser avaliados com diferentes velocidades de aquecimento sob condições de temperatura ou grau de conversão constante. Neste sentido o método desenvolvido por Kissinger utiliza a derivada segunda da equação (5) com

relação à temperatura. Usando-se a equação (5) e supondo ser verdadeira a relação $d\alpha/dt=(d\alpha/dT).(dT/dt)=(d\alpha/dT).\phi$, onde ϕ é a velocidade de aquecimento, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dT} = (A/\phi).e^{\frac{-E}{RT}}.(1-\alpha)^n \quad (11)$$

e derivando-se com relação à temperatura, obtém-se:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E}{RT^2} - \frac{(d\alpha/dT).n}{(1-\alpha)} \right] \quad (12)$$

Considerando-se que a derivada é igual a zero no ponto de mínimo do pico de DSC, tem-se:

$$E/(RT_{\min}^2) = (d\alpha/dT)_{\min} \cdot [n/(1-\alpha_{\min})] \quad (13)$$

Se T_{\min} , $(d\alpha/dT)_{\min}$ e α_{\min} são medidos e n é conhecido, então E pode ser calculado.

Combinando-se as equações (11) e (13) temos:

$$(A/\phi).e^{-E/RT_{\min}}.n(1-\alpha_{\min})^{n-1} = E/(RT_{\min}^2) \quad (14)$$

O produto $n(1-\alpha_{\min})^{n-1}$ é dependente de ϕ , porém pode ser aproximado da unidade, a equação (14) fica:

$$(A/\phi).e^{-E/RT_{\min}} = E/(RT_{\min}^2) \quad (15)$$

Fazendo o logaritmo desta equação e diferenciando-a em função de T , tem-se;

$$\ln \phi / T_{\min}^2 = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{\min}} \quad (16)$$

Assim, o método de Kissinger obtém o valor de E pelo gráfico de $\ln(\phi/T_{\min}^2)$ vs. $1/T_{\min}$ para uma série de varreduras a diferentes ϕ , onde $-E/R$ é a inclinação da reta.

4.3. Osawa¹⁸

Este método originalmente obtém a energia de ativação através da curva integral podendo também determinar a energia de ativação através da curva diferencial (termograma). Neste método, similar ao de Kissinger, o gráfico $\ln\phi$ vs. $1/T_{\min}$ é gerado para uma série de varreduras a diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação da reta obtida por este gráfico é novamente $-E/R$ e o ponto onde intercepta o eixo das ordenadas é igual a $\ln(AE/R) - \ln[g(\alpha_{\min})]$. A equação abaixo descreve este método.

$$\ln \phi = -\frac{E}{RT_{\min}} + \ln \frac{AE}{R} - \ln g(\alpha_{\min}) \quad (17)$$

4.4. Método cinético proposto

O método da Meia Largura, por nós aqui proposto, foi sugerido a partir de experimentos de espectroscopia em geral e de espalhamento de luz onde se utiliza a meia largura do pico de Rayleigh, determinada à meia altura, para a determinação do tempo de relaxação (τ)³¹ o qual está diretamente ligado à constante de velocidade k , através da relação $\tau = 1/k = 1/(A \cdot e^{-E/RT})$, do processo em estudo. Este método descreve dados experimentais dos sistemas por nós estudados^{29,30,32} com a técnica de DSC não possuindo ainda uma fundamentação teórica plenamente desenvolvida. Este método pode ser aplicado em resultados experimentais utilizando-se termogramas produzidos via DSC para diferentes velocidades de varredura. Como vantagens apresenta: a) sua simplicidade, inerente a todos os métodos múltiplas varreduras^{17,18}, onde a determinação da T_{\min} para diferentes

velocidades de aquecimento é o parâmetro principal desta avaliação; b) a exclusão de fontes de erro na determinação dos parâmetros como graus de conversão e ordem da reação eliminando, conseqüentemente, erros advindos da utilização de diferentes equipamentos e c) ainda com relação aos métodos de Kissinger e Osawa, o método da Meia Largura possui a vantagem de não utilizar diretamente as velocidades de aquecimento nos cálculos de E_a eliminando também a influência do equipamento neste parâmetro. A reação de cura de um sistema epóxi, seja ele na presença ou na ausência de outros compostos, produz termogramas que apresentam picos exotérmicos onde na temperatura do pico chamada T_{min} (temperatura onde $d^2\alpha/dT^2$ é zero), exatamente à meia altura da linha de base até a T_{min} , determina-se a meia largura (metade da largura da transição). A meia largura (em graus Celsius) pode ser convertida em unidades de tempo (minutos) através da relação $\phi = \Delta T/\Delta t$ que define a velocidade de varredura (ϕ). Para diferentes velocidades de varredura o tempo de meia largura ($t_{1/2}$) *versus* T_{min} ($^{\circ}C$), mostra um comportamento exponencial o qual pode ser estudado como uma aproximação de Arrhenius. A dependência da temperatura com a constante de velocidade (k) para um mecanismo de reação controlado pela cinética, como já mencionada anteriormente, é geralmente descrita pela relação de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (18)$$

e pode ser refeita por:

$$\ln(1/t_{1/2}) = \ln A - E/RT_{min} \quad (19)$$

ou como,

$$\ln t_{1/2} = E/RT_{min} - \ln A \quad (20)$$

onde todos os parâmetros têm o significado usual de Arrhenius e T é a temperatura absoluta. Desta maneira, usando-se o tempo de meia largura no método da Meia Largura, a equação (20) pode ser usada para se calcular a energia de ativação através do gráfico $\ln t_{1/2}$ vs. $1/T_{\min}$ para uma série de varreduras a diferentes velocidades de aquecimento. A inclinação da reta obtida por este gráfico é E/R. Um esquema sobre as etapas que envolvem a utilização deste método está mostrado na Figura 1. Os métodos utilizados nos estudos a serem discutidos a seguir estão listados, resumidamente, na Tabela 1.

Tabela 1: Métodos usados na análise cinética não-isotérmica (função linear: $y = mx + c$).

MÉTODO	Y	X	inclinação=m
Kissinger	$\ln(\phi/(T_{\min})^2)$	$1/T_{\min}$	$-E/R^a$
Osawa	$\ln\phi$	$1/T_{\min}$	$-E/R$
Meia Largura	$\ln t_{1/2}$	$1/T_{\min}$	E/R
Barrett	$\ln k^b$	$1/T$	$-E/R$

$a(R=8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$, $b(k = (dH/dt)/(H_T - H))$

Método da Meia Largura

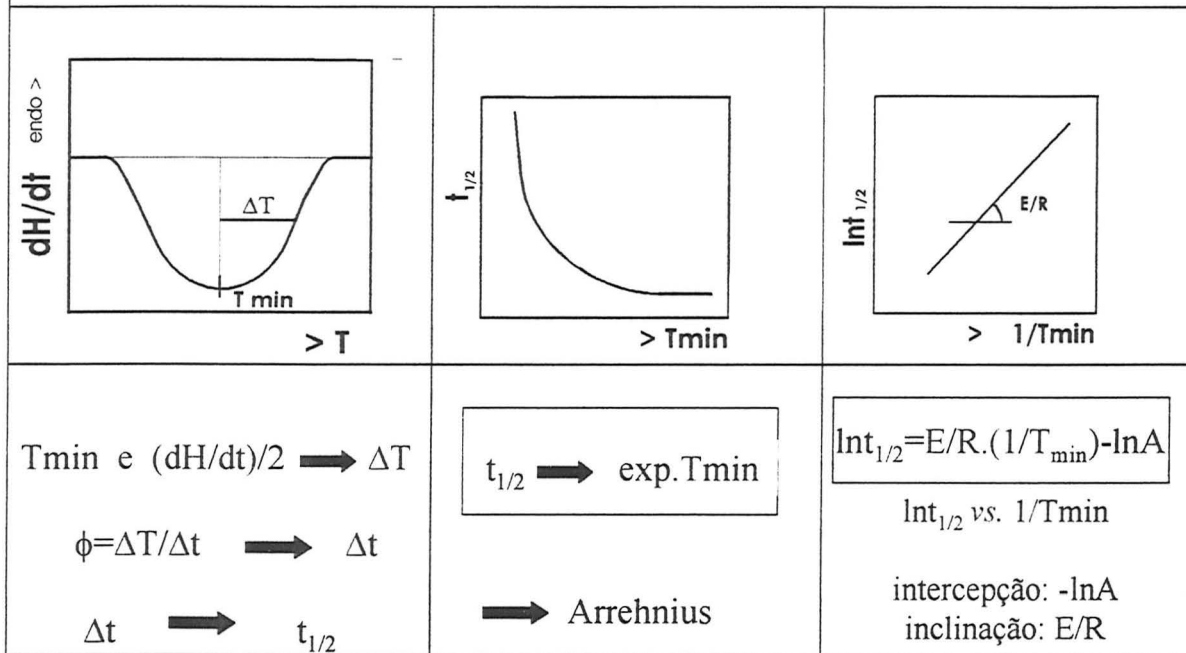


Figura 1. Etapas para a aplicação do método da Meia Largura.

5. Técnicas utilizadas

5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica baseia-se na determinação de eventos térmicos (exotérmicos ou endotérmicos) que ocorrem em determinados sistemas poliméricos quando submetidos a um programa de aquecimento. Neste experimento utiliza-se uma amostra e uma referência que são mantidas a mesma temperatura durante o aquecimento progressivo de ambas. Quando a temperatura de algum evento térmico na amostra é atingida uma quantidade de energia necessitará ser retirada ou fornecida à amostra, dependendo do tipo de evento térmico que ocorre, para que a mesma seja mantida na mesma temperatura da referência³³. O equipamento usado foi o DSC-4 da *Perkin-Elmer*. Na caracterização e na cura de misturas de resina epóxi/agente reticulante/HPC utilizaram-se velocidades de aquecimento de 5 a 40 °C.min⁻¹ em um intervalo de temperatura de -40 a 280 °C, dependendo do experimento.

5.2. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

O comportamento viscoelástico

Os materiais poliméricos apresentam um comportamento combinado entre um sólido elástico e um líquido viscoso chamado de comportamento viscoelástico. Na análise dinâmico-mecânica o polímero é submetido a uma tensão senoidal variável de frequência angular (ω). Para um material viscoelástico a deformação resultante será também senoidal porém estará fora de fase com a tensão aplicada devido à dissipação de energia, como o calor por exemplo, ou pelo amortecimento da amostra^{33,34,35}. O amortecimento depende do

estado físico da amostra. Em $T > T_g$ os polímeros dissipam a maioria da energia fornecida e o amortecimento é alto. Em $T < T_g$ o material armazena energia e o amortecimento é baixo. A geração interna de calor em polímeros é também a causa de mudanças estruturais. Assim, na determinação de propriedades dinâmicas, são utilizados baixos níveis de amplitude de deformação e baixas frequências. Esta amplitude de deformação baixa está na região linear da curva tensão-deformação. Quando uma alta amplitude de tensão ou deformação é aplicada em um material viscoelástico ele apresenta um aumento na geração de calor interno e um comportamento viscoelástico não-linear cujo entendimento é geralmente dificultado. Quando um material viscoelástico é submetido a uma tensão senoidal ele responderá como uma combinação de um corpo perfeitamente elástico com um corpo perfeitamente viscoso. Este comportamento fará com que a deformação resultante esteja defasada da tensão aplicada por algum ângulo(s) onde $\delta < 90^\circ$. A magnitude do ângulo de perda (δ) é dependente da quantidade de movimento interno que está ocorrendo na faixa de frequência em que a tensão está sendo submetida. Em um experimento dinâmico pode-se aplicar uma tensão ou uma deformação periódica no material e observa-se a resposta da deformação ou da tensão, respectivamente.

Uma deformação senoidal (ε) aplicada pode ser representada pela expressão:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen } \omega t$$

onde ω é a frequência angular e δ é o ângulo da fase.

Logo, a tensão σ estará defasada de ε e pode ser expressa como se segue³³:

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

A tensão pode ser considerada composta de dois termos, um em fase com a deformação ($\sigma_0 \cos\delta$) e outro 90° fora de fase ($\sigma_0 \text{sen}\delta$), representada por:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen } \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \text{sen } \delta$$

Dividindo-se estes termos pela deformação o módulo pode ser separado em dois componentes; um componente em fase (real) e um componente fora de fase (imaginário).

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \qquad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

sendo E' o componente real (módulo dinâmico ou de armazenamento) e E'' o componente imaginário (módulo de perda ou dissipação).

O módulo complexo pode ser expresso a partir das equações:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp i\omega t \qquad \sigma = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta)$$

então o módulo dinâmico complexo (E^* , para medidas de flexão ou tensão), que é definido como,

$$E^* = \text{amplitude de tensão/amplitude de deformação} = \sigma_0/\varepsilon_0$$

Pode ser obtido pelas equações abaixo:

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\omega} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''$$

Um parâmetro muito utilizado é $\tan \delta$, a qual é a razão entre a energia dissipada como calor E'' e a energia armazenada E' , por ciclo de deformação, ou seja, $\tan \delta = E''/E'$. As alterações nestes parâmetros (módulos) são estudadas como uma função da medida de temperatura e através de diferentes frequências impostas ao sistema.

As propriedades dinâmico-mecânicas de polímeros são usualmente estudadas em uma ampla faixa de temperatura (-150 a +300 °C)³⁶. As transições ocorrem em intervalos

estreitos de temperatura e frequência e caracterizam-se pela mudança nas propriedades macroscópicas do polímero. Na região onde a curva temperatura versus módulo E' apresenta um ponto de inflexão a curva da $\tan \delta$ e E'' atinge um máximo. Esta dispersão é chamada de transição vítrea onde o módulo dinâmico E' muda aproximadamente de 10^9 Pa no estado vítreo para cerca de 10^5 Pa no estado elastomérico. A Figura 2 apresenta as várias regiões que um material polimérico apresenta quando submetido a um experimento dinâmico em função da temperatura e da frequência. Na região da transição vítrea o amortecimento alto é devido ao início do micromovimento browniano nas cadeias moleculares^{37,38}. Alguns dos segmentos da cadeia molecular estão livres para se movimentarem e outros não. Um segmento interno congelado pode armazenar muito mais energia em uma dada deformação que um segmento elastomérico livre.

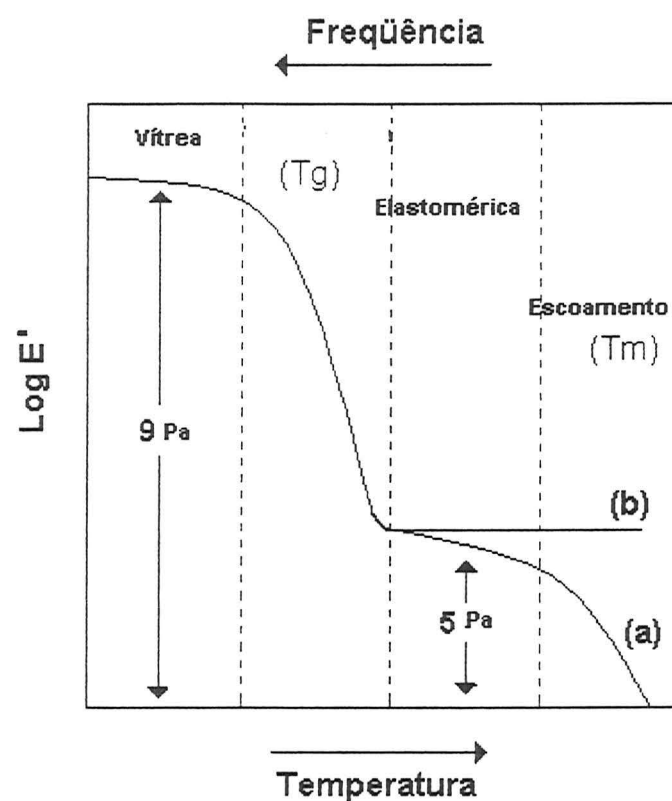


Figura 2. Comportamento do módulo E' como função de temperatura e da frequência para as diferentes regiões (vítrea, elástica e de escoamento)³⁷ de um material polimérico amorfo linear (a) e reticulado (b).

Assim, cada vez que um segmento congelado sofre uma deformação e movimenta-se, o seu excesso de energia é dissipado como calor. O micromovimento browniano está relacionado com o movimento difusional cooperativo dos segmentos da cadeia principal. Esta transição é chamada relaxação primária (pico α). O módulo de perda E'' apresenta um pico em uma temperatura levemente abaixo que a tangente de perda ($\tan\delta$). A dissipação de calor máxima por unidade de deformação ocorre em uma temperatura onde E'' é máximo. Para uma frequência de 1 Hz esta temperatura é muito próxima do valor da temperatura de transição vítrea (determinada através de medidas temperatura-volume).

Outras transições podem ser encontradas no estado vítreo, em temperaturas mais baixas, próximas à relaxação α . Estas relaxações são chamadas de secundárias e, usualmente, são designadas β , γ etc, em ordem decrescente de temperatura. A relaxação β , determinada através de estudos combinados de RMN e medidas dielétricas em polímeros similares, está associada com o movimento de grupamentos laterais das cadeias principais como o caso de grupamentos éster. A relaxação γ envolve movimentos de grupos laterais de fases amorfas e cristalinas, rotação de grupos de final de cadeia, defeitos cristalinos, separação de fase por impurezas ou diluentes e grupamentos metila ligados à cadeia principal. A energia de ativação destas relaxações secundárias é, geralmente, menor que a relaxação α uma vez que o movimento destes segmentos é menor que os micromovimentos brownianos da cadeia principal.

A Figura 3 ilustra o comportamento do módulo E' e da tangente de perda com relação às diferentes transições presentes, em função da temperatura, para um sistema epóxi do tipo amina-epóxi. A análise dos espectros de relaxação (fatores de perda ($\tan\delta$ e E'') *versus* temperatura) fornece muitas informações a respeito do movimento molecular e os espectros apresentam picos de amortecimento bem definidos^{35,37}. No caso de polímeros amorfos o pico β é bem largo e pode aparecer como um ombro do pico α (ver Figura 3). As respectivas posições dos máximos são diferentes quando diferentes frequências são utilizadas e parecem estar relacionadas com suas diferentes energias de ativação.

O experimento de DMTA

Os experimentos foram realizados em um analisador térmico dinâmico-mecânico, PL-DMTA, fabricado pela *Polymer Laboratories*. Este equipamento possibilita ensaios nos

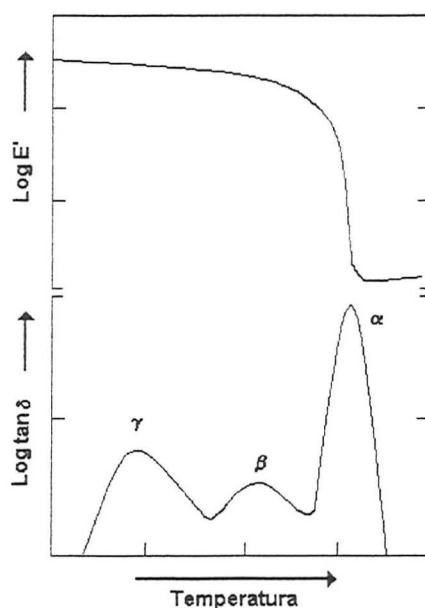


Figura 3. Representação esquemática da evolução do módulo E' e da $\tan\delta$ com a temperatura, para um sistema epóxi, medidos à 1 Hz.

modos flexão, alongação (tensão) e cisalhamento. Neste sentido a escolha de um destes modos é determinada pela faixa de módulo esperado e pelas características geométricas da amostra. As medidas são realizadas normalmente no intervalo de 0,1 a 30 Hz. Alguns aspectos devem ser considerados na escolha das freqüências. Quando se espera que ocorram múltiplas transições a escolha de freqüências baixas favorecem a resolução, ou seja, elas aparecem separadas por intervalos de temperatura maiores.

A escolha da faixa de temperatura do experimento está relacionada com a amostra e com os movimentos moleculares que se deseja investigar. Os experimentos que utilizam múltiplas freqüências são efetuados normalmente entre 0,5 a 2 °C.min⁻¹. Comparando-se DMTA à técnica de DSC, a técnica de DMTA apresenta a vantagem de ser mais sensível quando se investiga a temperatura de transição vítrea e a ocorrência de transições moleculares secundárias pois permite além da varredura de temperatura a varredura de freqüências^{37,38,39}.

6. Trabalho realizado

6.1. Estudo da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/TRIETILAMINA) com diferentes anidridos

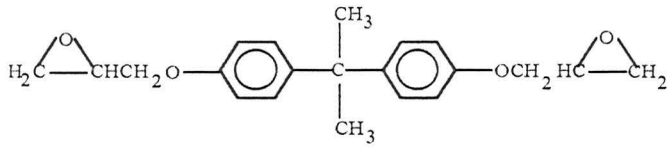
O primeiro estudo, envolvendo o método da Meia Largura^{31,40}, diz respeito à reação de cura do sistema epóxi DGEBA/trietilamina com diferentes anidridos. Estes sistemas epóxi/anidridos vêm sendo estudados em dissertações de mestrado^{2,3,4} e artigos³¹ publicados por este laboratório justificando assim a escolha destes sistemas para a aplicação do método da Meia Largura e a comparação deste com métodos clássicos. Neste estudo procurou-se avaliar a reação de reticulação de um sistema epóxi diglicidil éter do bisfenol-A com três anidridos diferentes iniciada por uma amina terciária onde a cinética da reação de cura foi acompanhada pela técnica de DSC em diferentes velocidades de varredura. Posteriormente métodos não-isotérmicos descritos no tópico 4 foram utilizados para se avaliar energias de ativação. Este estudo gerou um artigo³⁰ “ Application of the half-width kinetic method on the amine-initiated cross-linking of an epoxy resin with cyclic anhydrides” que consta em anexo a este trabalho.

6.1.1. Parte experimental

Os sistemas epóxi utilizados foram o DGEBA com três diferentes anidridos (succínico, cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (CH) e maleico) e trietilamina como iniciador da reação de reticulação. A resina epóxi (DGEBA) utilizada neste trabalho apresenta-se sob o nome comercial de ARALDITE-F e é produzida pela *Ciba-Geigy*. A ARALDITE-F possui um equivalente epóxi de 182 – 196 g.equiv.⁻¹ o que resulta em uma massa molar de 364 – 392 g.mol⁻¹. Estes dados indicam valores de 82 a 92% de material monomérico nesta resina. A


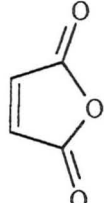
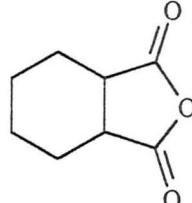
presença de oligômeros é verificada pela determinação de grupos hidroxila. A umidade presente (aspecto turvo) pode ser eliminada mediante aquecimento a 120 – 140°C por aproximadamente uma hora. As características técnicas da ARALDITE-F fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 2⁴¹.

Tabela 2: Características da ARALDITE-F

Estrutura	
Estado Físico	Líquido
Viscosidade	9000 – 13000 cP (25 ° C)
Cor	Transparente
Peso	1,15 – 1,20 g.cm ⁻³
Específico	
Teor Epóxi	182 – 196 g.equiv. ⁻¹

A Tabela 3 mostra as características principais dos anidridos e da trietilamina. Os anidridos e a trietilamina foram purificados (ver parte experimental do artigo correspondente) assim como o DGEBA foi seco antes da reação ser iniciada. O DGEBA e os anidridos foram misturados na razão molar de 1:1 e aquecidos até o ponto de fusão de cada anidrido para homogeneizar a mistura. Na temperatura ambiente foi adicionada a trietilamina na razão molar de 3,7% em relação ao DGEBA^{2,31}, razão esta que corresponde a 1% em massa de DGEBA.

Tabela 3: Características dos anidridos e amina utilizados.

Anidridos/Amina	succínico	maleico	cis-1,2-ciclohexanodi-carboxílico (CH)	trietilamina
Estrutura/Fórmula				$C_6H_{15}N$
PF (°C)	119-120	56-60	32-34	-114,7
PE (°C)	261	197-199	158	89,3
Massa Molar (g.mol ⁻¹)	100,07	98,05	154,17	101,19

6.1.2. Resultados

- 1) A utilidade da aplicação do método da Meia Largura foi demonstrada no estudo da reação de cura de três sistemas epóxi com diferentes anidridos, através da técnica de DSC, na determinação de energias de ativação. Os valores de energia de ativação (entre 60 e 100 kJmol⁻¹) calculados pelo método por nós proposto são comparáveis com aqueles determinados pelos métodos clássicos mostrando que o método da Meia Largura pode ser utilizado nestes estudos (ver Tabela 3 do referido artigo). Os valores de Ea obtidos pelo método da Meia Largura são sistematicamente menores quando comparados aos valores apurados por Kissinger e Osawa.
- 2) O método de Barrett mostrou-se uma ferramenta muito eficiente na investigação dos diferentes estágios do processo da reação de reticulação (ver Figuras 2 a 7 do referido artigo) contudo apresentou valores muito altos de energia de ativação quando comparado aos outros métodos (ver Tabela 2 do referido artigo). Este fato pode ser

atribuído à invalidade de se assumir ordem de reação igual à unidade nestes sistemas pois a literatura aponta ordens de reação entre 1 e 1,5^{2,4}. Por outro lado, pode também ser atribuído a efeitos difusionais presentes.

- 3) A Figura 4 apresenta uma comparação resumida entre os três anidridos para a velocidade de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Nesta figura podemos mostrar que cada anidrido apresenta um processo reacional diferenciado através da aplicação do método de Barrett. A reação epóxi com anidrido succínico apresenta apenas dois estágios, de iniciação (5 até 40 % de conversão) e de vitrificação (de 40 até cerca de 95%). Para a reação com o anidrido maleico três estágios são verificados: iniciação (5 até 40 % de conversão), gelificação (40 até cerca de 85%) e final onde a constante de velocidade sofre um decréscimo acentuado. Também para a reação com o anidrido CH três estágios são verificados bem como um decréscimo acentuado (para graus de conversão >50%) nas constantes de velocidade seguido de um platô. Este abaixamento das constantes de velocidade, para velocidades de aquecimento mais baixas, pode ser atribuído a efeitos difusionais.

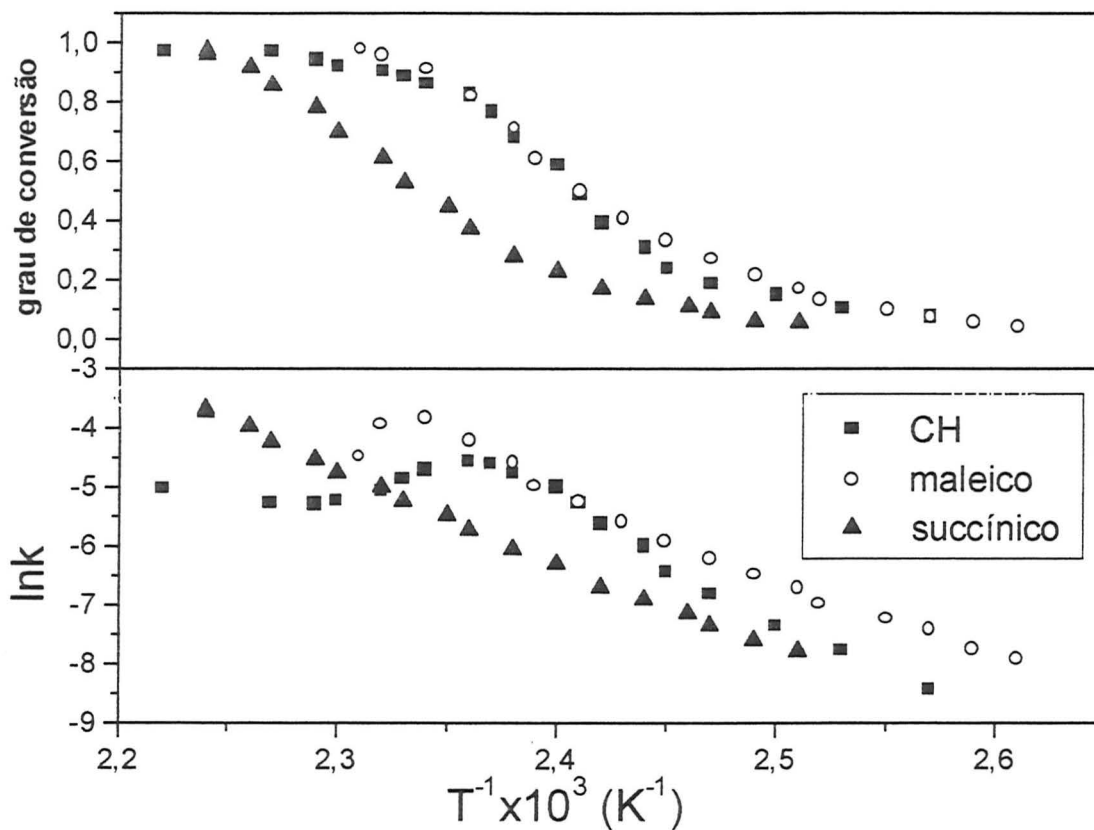


Figura 4. Comportamento dos diferentes anidridos na reação com DGEBA/trietilamina com relação a lnk e grau de conversão para a velocidade de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

6.2. Estudo da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) com cargas inorgânicas

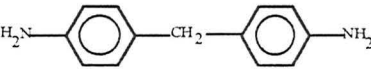
Neste estudo procurou-se avaliar a reação de reticulação de um sistema epóxi, já anteriormente estudado¹, em presença de uma carga inorgânica onde a cinética da reação de cura foi acompanhada pela técnica de DSC em diferentes velocidades de varredura.

Posteriormente métodos não-isotérmicos foram utilizados para se avaliar energias de ativação como no caso do método empírico proposto para o cálculo deste parâmetro.

6.2.1. Parte experimental

Neste trabalho foram utilizados a resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), como descrita no item 6.1.1, e o agente reticulante 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM) em presença da carga inorgânica quartzo em pó. A reação de reticulação ocorre à pressão atmosférica, somente por influência de calor, não havendo desprendimento de voláteis.

O agente de cura, ou agente reticulante (DDM), utilizado neste trabalho constitui uma diamina aromática tetrafuncional que se apresenta sob o nome comercial de Endurecedor HT-972 também produzido pela *Ciba-Geigy*. As características técnicas do Endurecedor HT-972 fornecidas pelo fabricante estão apresentadas na Tabela 4⁴².

Estrutura	
Massa Molecular	198 g. mol ⁻¹
Cor	amarelo claro
Estado Físico	Sólido
Ponto de Fusão	88 – 92 °C

A carga inorgânica quartzo em pó é comercializada pela Ciba-Geigy e é constituída de 99% de SiO₂ com um diâmetro aproximado de 17 µm. Este componente foi seco por 24h a 120°C antes de ser incorporado à mistura (DGEBA/DDM).

6.2.2. Cura do sistema DGEBA/DDM/QUARTZO

Misturas estequiométricas (2/1) de DGEBA e DDM foram preparadas mediante homogeneização dos reagentes a 90 °C, onde o DGEBA é pré-aquecido, para proporcionar a fusão e homogeneização da DDM. A DDM foi previamente triturada em gral de ágata. Após este procedimento, que resultou em um líquido viscoso e transparente, a mistura

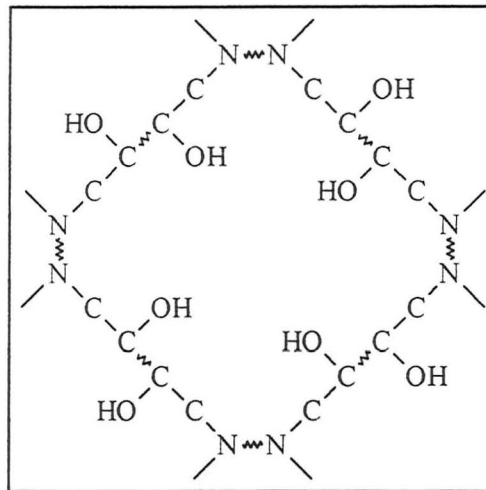



Figura 5. Representação esquemática bidimensional do sistema epóxi (DGEBA/DDM) totalmente curado⁴³. Obs.: O símbolo “” representa uma cadeia de longo comprimento.

reacional foi adicionado o pó de quartzo e a seguir a mistura foi submetida ao DSC para ser curada (massa de cerca de 5 mg). A Figura 5 mostra uma representação esquemática⁴³ da estrutura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) totalmente curado. Esta figura apresenta a estrutura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) reagido onde o agente de cura possui funcionalidade quatro e a resina dois. O produto mais reticulado é proveniente da reação de dois moles de resina para um mol de agente reticulante.

6.2.3. Resultados

Este estudo originou um artigo¹⁹ “A d.s.c. kinetic study on the effect of filler concentration on crosslinking of diglycidylether of bisphenol-A with 4,4'-diaminodiphenylmethane”, que se encontra em anexo, onde os pontos principais foram:

- 1) O estudo comparativo da reação de cura do sistema epóxi descrito acima com o uso da técnica de DSC, através dos métodos dinâmicos clássicos e do método da Meia Largura apresentou como energia de ativação média valores entre 54,2 e 62,7 kJmol⁻¹ independentemente do método utilizado e da concentração de quartzo utilizada. Os valores de energia de ativação, calculados pelo método por nós proposto, são comparáveis com os valores apurados pelos métodos clássicos mostrando que este método da Meia Largura pode ser utilizado nestes estudos (ver Tabelas 3 e 4 do referido artigo). Os valores de E_a obtidos pelo método da Meia Largura são sistematicamente menores quando comparados aos valores apurados por Kissinger e Osawa.
- 2) O método de Barrett mostrou-se uma ferramenta muito eficiente na investigação da reação deste sistema epóxi em presença do quartzo. Além da energia de ativação ser comparável aos outros métodos, para sistemas com ou sem carga, ainda se verifica que

para concentrações superiores a 10% de carga (em massa) ocorre uma diminuição da constante da velocidade ($\ln k$) da reação de reticulação em relação aos sistemas com 0 e 10% de carga (ver Figura 6).

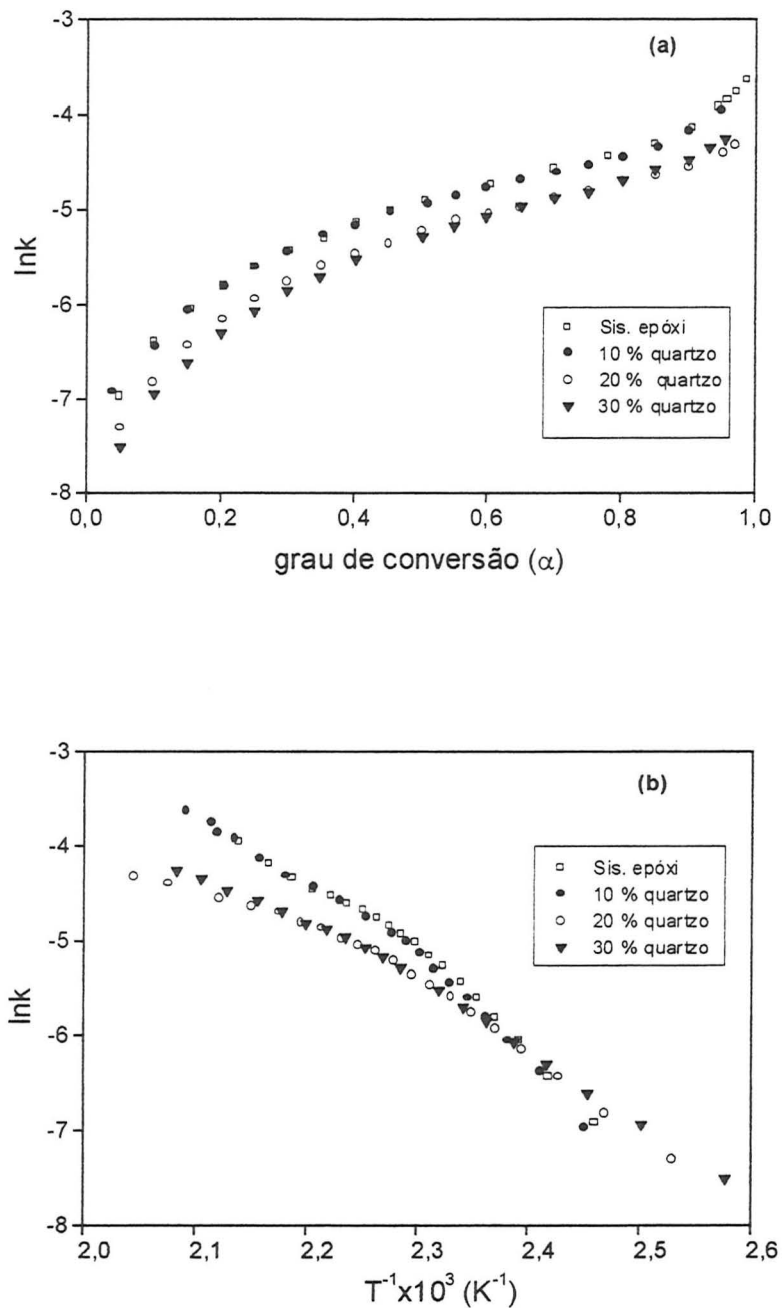


Figura 6. Comportamento do sistema epóxi (DGEBA/DDM) na presença de quartzo em pó com relação ao grau de conversão (a) e ao $\ln k$ (b).

3) Este estudo reforçou a idéia inicial de que a cinética da reação de reticulação do sistema epóxi utilizado sofre influência da presença da carga sendo o mesmo indispensável na previsão de condições de processamento de compósitos afins.

6.3. Estudo da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) com derivado de celulose

O sistema epóxi utilizado foi aquele anteriormente descrito no item 6.2.1 (6.1.1) em presença do derivado eterificado de celulose, a hidroxipropilcelulose (HPC), cuja estrutura idealizada está representada pela Figura 7. Este composto é conhecido por apresentar tanto o comportamento líquido cristalino termotrópico como o liotrópico. No comportamento termotrópico a fase líquido cristalina surge induzida pela variação da temperatura. No comportamento liotrópico surge induzida pela presença do solvente. A transição endotérmica termotrópica pode ser detectada via DSC na faixa de temperatura de 165 a 210°C²².

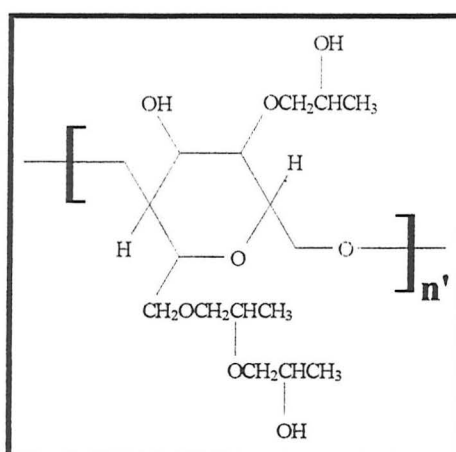


Figura 7. Representação idealizada da estrutura molecular da hidroxipropilcelulose²⁴.

6.3.1. Parte experimental

A HPC foi produzida pela Aldrich e possui massa molecular de $100.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Apresenta-se comercialmente na forma de um pó branco e a umidade presente pode ser eliminada mediante aquecimento a 110°C por aproximadamente uma hora. As amostras foram preparadas partindo-se da mistura estequiométrica de DGEBA/DDM, segundo procedimento descrito no item 6.2.2, tendo resultado em um líquido viscoso e transparente. A seguir à mistura reacional foi adicionada a HPC. Foram feitas amostras com diferentes teores de HPC (0, 5, 10, 20, e 30 % em massa) e preparadas cápsulas de DSC com cerca de 40 mg de mistura, as quais foram submetidas ao DSC a diferentes velocidades de aquecimento ($5, 10, 20$ e $30 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$) para serem curadas. Foram analisados os resultados aplicando-se o método de Barrett e os métodos múltiplas varreduras utilizados nos itens 6.1. e 6.2. e calculadas as energias de ativação correspondentes.

6.3.2. Resultados

A Figura 8 apresenta termogramas obtidos à $5 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ nas concentrações 0, 5, 10, 20 e 30 % em massa de HPC já normalizados em relação à massa total. Nesta figura podemos observar a presença da transição vítrea característica desta resina epóxi não curada (T_{g0}) seguida da reação exotérmica de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM). O comportamento dos parâmetros térmicos T_{min} , T_{g0} e o calor (entalpia) total liberado durante a reação de reticulação deste sistema epóxi foi estudado para diferentes concentrações de HPC (0, 5, 10, 20 e 30 % em massa) e diferentes velocidades de aquecimento ($5, 10, 20$ e $30 \text{ }^\circ\text{C.m}^{-1}$).

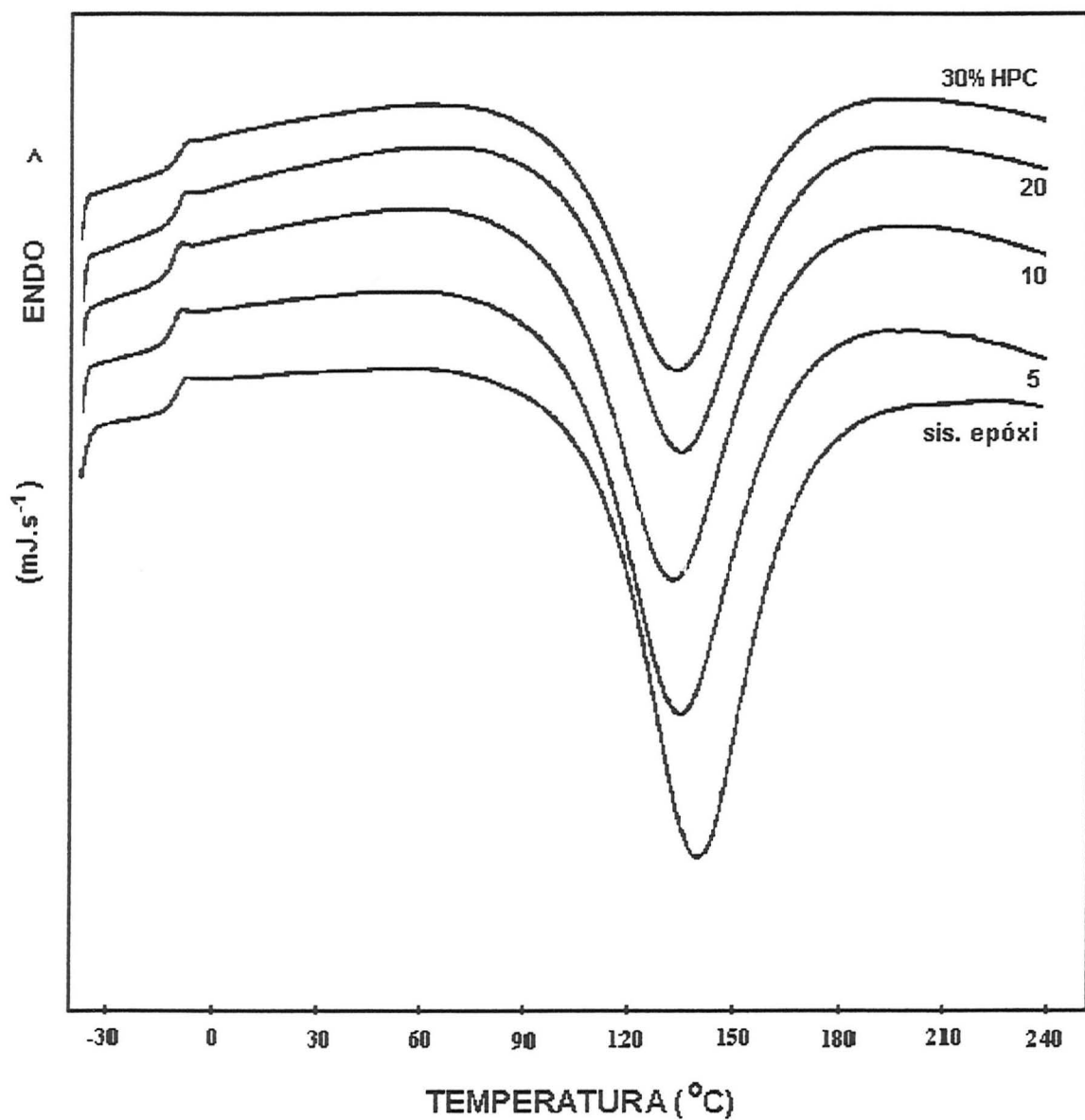


Figura 8. Termogramas para a reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) em presença de hidroxipropilcelulose (HPC) a várias concentrações de HPC (0, 5, 10, 20, 30 % em massa de HPC) obtidos à velocidade de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

As Figuras 9 (a e b) e 10 apresentam o comportamento dos parâmetros térmicos T_{min} , T_{g0} e o calor (entalpia) total liberado durante a reação de reticulação, respectivamente. Na Figura 9 observa-se que os parâmetros T_{min} (Fig. 9a) e T_{g0} (Fig. 9b) permaneceram praticamente constantes com o aumento da concentração de HPC, para cada velocidade de aquecimento.

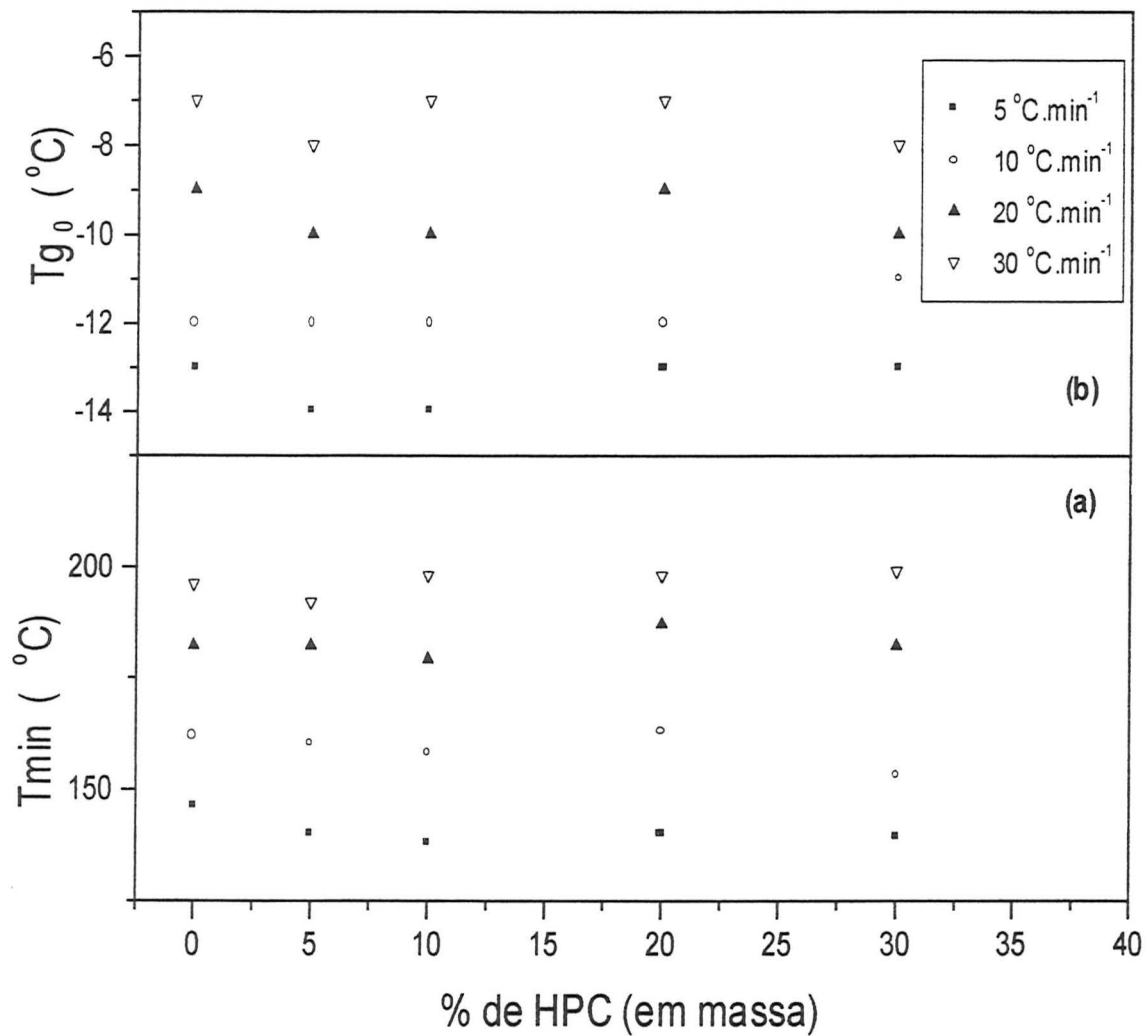


Figura 9. Comportamento dos parâmetros térmicos T_{min} (a) e T_{g0} (b).

A Tabela 5 apresenta os valores médios para os parâmetros T_{min} e T_{g_0} em cada velocidade de aquecimento utilizada.

Tabela 5: Média dos parâmetros térmicos T_{min} e T_{g_0} , para a reação de cura do sistema epoxi (DGEBA/DDM) em presença da HPC.

ϕ ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)	$\langle T_{min} \rangle$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\langle T_{g_0} \rangle$ ($^{\circ}\text{C}$)
5	$140,6 \pm 3,6$	$-13,4 \pm 0,6$
10	$159,2 \pm 4,6$	$-11,8 \pm 0,5$
20	$182,4 \pm 3,3$	$-9,6 \pm 0,6$
30	$196,6 \pm 3,2$	$-7,4 \pm 0,6$

A variação da $\langle T_{min} \rangle$ com relação ao aumento da velocidade de aquecimento (de $140,6$ até $196,6$ $^{\circ}\text{C}$) é significativamente maior, em valores absolutos, do que a variação da $\langle T_{g_0} \rangle$ de ($-13,4$ a $-7,4$ $^{\circ}\text{C}$), indicando que o parâmetro T_{min} é mais sensível à avaliação do efeito de diferentes velocidades na reação de cura destes sistemas. Pode-se verificar que o aumento destes parâmetros está apenas relacionado com o aumento da velocidade de aquecimento e não com o aumento da concentração de HPC. Na Figura 10 observa-se que o calor liberado, em relação ao sistema epóxi durante a reação de cura ($\Delta H_{\text{sis,epóxi}}$) corrigido em relação à massa do sistema epóxi, apresenta uma tendência (linha pontilhada) de diminuição para praticamente todas as velocidades de aquecimento utilizadas com o aumento da concentração de HPC. A linha pontilhada apresenta a média, para as diferentes velocidades, nas diferentes concentrações.

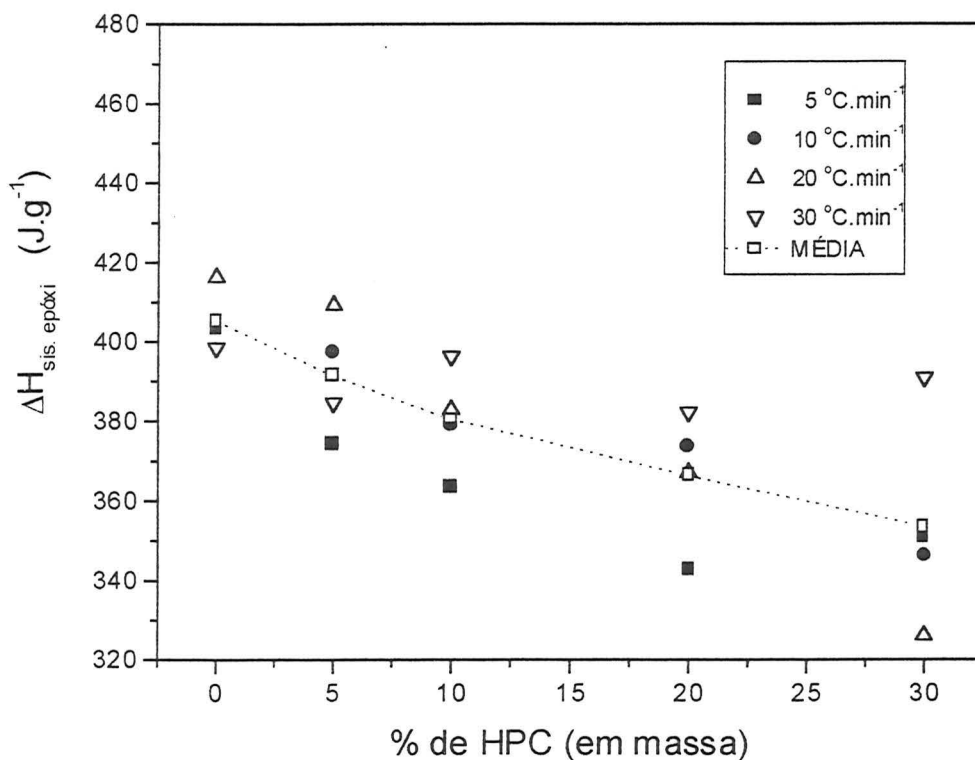


Figura 10. Comportamento do calor (entalpia) total liberado durante a reação de reticulação.

O decréscimo da $\Delta H_{\text{sis.epóxi}}$ pode estar relacionado a duas explicações: a primeira estaria associada à diminuição do grau de conversão da reação pelo impedimento da HPC, a qual apresenta natureza fibrosa e cadeia semi-rígida, levando a um impedimento parcial da reação. A segunda estaria relacionada à absorção de calor pela HPC que possui uma transição endotérmica líquido-cristalina²² na faixa de 160 a 205 °C com entalpia de transição²³ igual a 3,6 J.g⁻¹. Esta segunda hipótese não se justifica tendo em vista que o

decréscimo da $\langle \Delta H_{\text{sis.epóxi}} \rangle$ é da ordem de $50 \text{ J.g}^{-1}_{\text{sis.epóxi}}$ (ver Figura 10). Este comportamento é mais evidente para velocidades menores que $30 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

Aplicando o método de Barrett

O método de Barrett apresenta-se como uma ferramenta muito eficiente na investigação dos diferentes estágios do processo da reação de reticulação e nos cálculos dos parâmetros cinéticos. Além destas duas investigações, já realizadas em trabalhos anteriores^{29,30}, também foi estudado o efeito da variação da velocidade de aquecimento (5, 10, 20 e $30 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$) na aplicação do método de Barrett para diferentes concentrações de HPC (0, 5, 10, 20 e 30 % em massa). As Figuras 11(a e b), 12(a e b), 13(a e b) e 14(a e b) apresentam o comportamento da reação de reticulação, quanto aos diferentes estágios presentes, para diferentes velocidades de aquecimento 5, 10, 20 e $30 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, respectivamente.

Quanto ao efeito da variação da velocidade de aquecimento na sensibilidade do método de Barrett pode-se constatar que, à medida em que se aumenta a velocidade, o comportamento da matriz epóxi não apresenta diferenças na presença de diversas concentrações de HPC. Isto pode ser verificado pela tendência das curvas se sobreporem para as velocidades de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (Figura 13(a e b)) e, mais significativamente, para $30 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ (Figura 14(a e b)).

Em todas estas figuras podemos observar que a reação apresenta basicamente dois estágios: iniciação (5 até 45 % de conversão) e vitrificação (de 45 até cerca de 95%) o qual inclui o ponto de gel teórico. Este ponto constitui o início teórico da gelificação onde o grau de conversão teórico deste sistema epóxi puro⁴⁴ é de 0,58. Sabe-se que o ponto gel corresponde ao ponto em que há uma transformação de um líquido viscoso para um gel elástico e que a gelificação é dependente da estequiometria, da funcionalidade e da reatividade dos reagentes. Assim, com o aumento da velocidade de aquecimento, o ponto

gel teórico também se desloca para temperaturas mais altas independente da concentração de HPC. Estes pontos estão assinalados nas Figuras 11(b), 12(b), 13(b) e 14(b). A Figura 11(a e b) apresenta o comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com relação às diferentes concentrações de HPC. Estas curvas situam-se na faixa de temperatura de 115 a $177\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o sistema epóxi sem e com a HPC, no primeiro estágio (iniciação), os limites de temperatura são, respectivamente, (105 até $138\text{ }^{\circ}\text{C}$) e (115 até $145\text{ }^{\circ}\text{C}$). Com relação ao primeiro estágio existe uma sobreposição das curvas com HPC e para as concentrações acima de 5% não existe diferenciação entre elas.

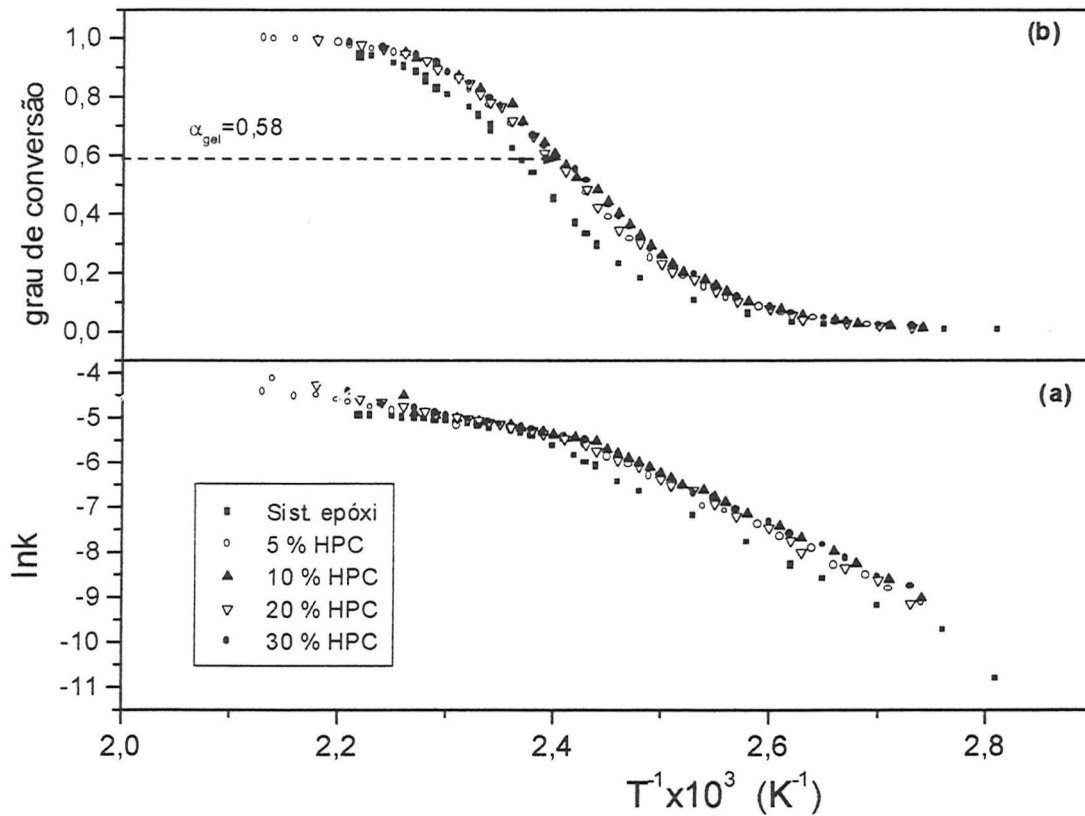


Figura 11. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com relação às diferentes concentrações de HPC.

Analisando apenas qualitativamente, o aumento dos valores das constantes de velocidade, com o aumento da concentração de HPC, sugere um leve efeito acelerador da HPC na reação de cura do sistema epóxi. No segundo estágio este efeito também é detectável para todas as curvas com HPC. Além disso, o ponto de gel teórico também decresce, em termos de temperatura, de 150 °C (0% de HPC) para um valor em torno de 143 °C (para as demais curvas com HPC).

A Figura 12(a e b) apresenta o comportamento da matriz epóxi para a velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ com relação às diferentes concentrações de HPC. Estas curvas situam-se na faixa de temperatura de 130 a 204 °C. Para o sistema epóxi sem a HPC e com a HPC (5 e 20%), no primeiro estágio (iniciação), os limites de temperatura são, respectivamente, (131 até 161 °C) e (127 até 162 °C). Para as concentrações de 10 e 30% o limite de temperatura é (117 até 158 °C). Com relação ao primeiro estágio, as curvas com HPC se deslocam para temperaturas menores sendo que para as curvas de concentrações 10 e 30% este efeito é ainda maior quando relacionado com a curva do sistema epóxi puro (0 % de HPC). Analisando nesta velocidade de aquecimento o aumento dos valores das constantes de velocidade com o aumento da concentração de HPC também verifica-se um efeito acelerador da HPC na reação de cura do sistema epóxi.

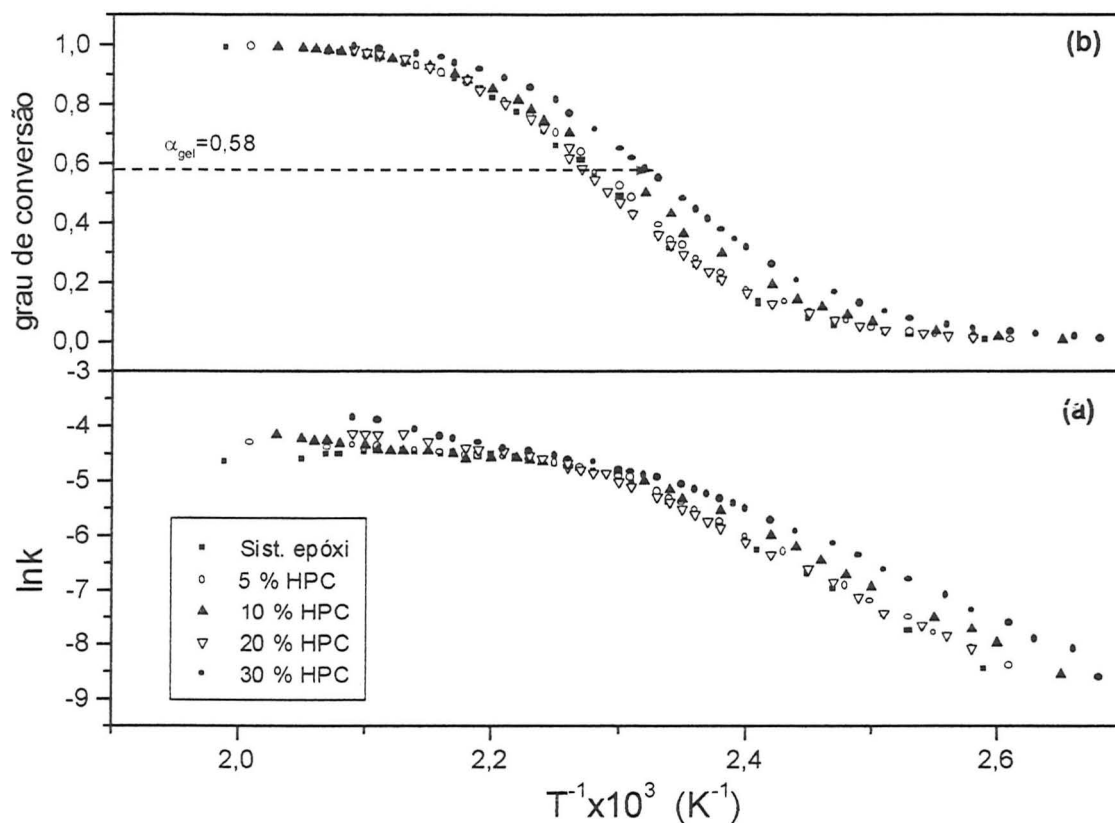


Figura 12. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com relação às diferentes concentrações de HPC.

No segundo estágio este efeito também é detectável significativamente apenas para as curvas de concentrações 10 e 30% de HPC. O ponto de gel teórico também decresce, em termos de temperatura, de $166 \text{ }^\circ\text{C}$ (0, 5 e 20% de HPC) para um valor em torno de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (apenas para as demais curvas com 10 e 30 % de HPC).

A Figura 13(a e b) apresenta o comportamento da matriz epóxi para a velocidade de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com relação às diferentes concentrações de HPC. Estas curvas situam-se na faixa de temperatura de 150 a $224 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta Figura apresenta um

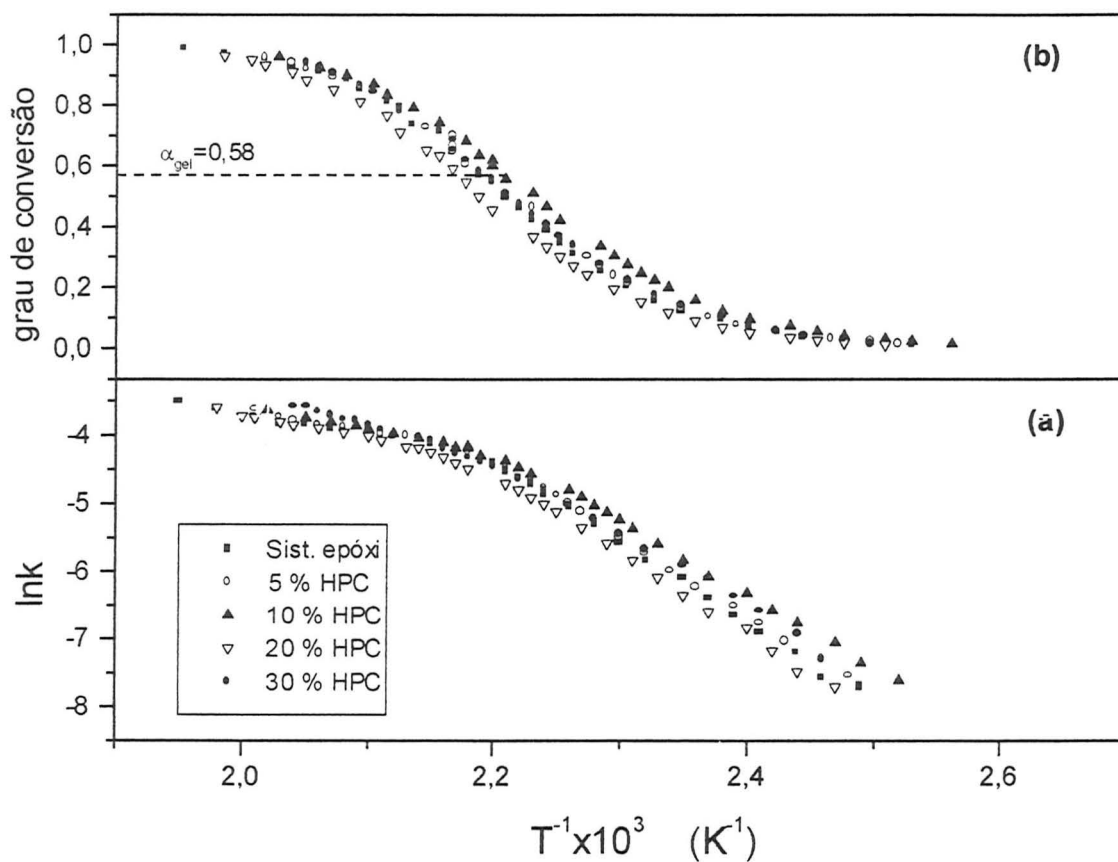


Figura 13. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com relação às diferentes concentrações de HPC.

comportamento diferenciado das demais pois a curva de concentração 20 % de HPC não se desloca para temperaturas mais baixas. Para o sistema epóxi sem a HPC e com a HPC (5 e 30%), no primeiro estágio (iniciação), o limite de temperatura é 144 até 180 $^\circ\text{C}$. Para as concentrações de 10 e 20% os limites de temperatura são (139 até 177 $^\circ\text{C}$) e (149 até 184 $^\circ\text{C}$). Com relação ao primeiro estágio não é possível definir uma relação direta com o

aumento da concentração de HPC. O mesmo comportamento foi detectado para o segundo estágio e o ponto de gel teórico decresce levemente de 187 °C (0 % de HPC) para um valor em torno de 184 °C (apenas para o sistema com 10 % de HPC).

Estes resultados para a velocidade de 20 °C.min⁻¹ sugerem uma condição de velocidade limite onde a partir desta velocidade o método perde sensibilidade na avaliação do efeito da presença da HPC na matriz epóxi. A Figura 14(a e b) apresenta o comportamento da matriz epóxi para a velocidade de aquecimento de 30 °C.min⁻¹ com relação às diferentes concentrações de HPC. Estas curvas situam-se na faixa de temperatura de 155 a 234 °C.

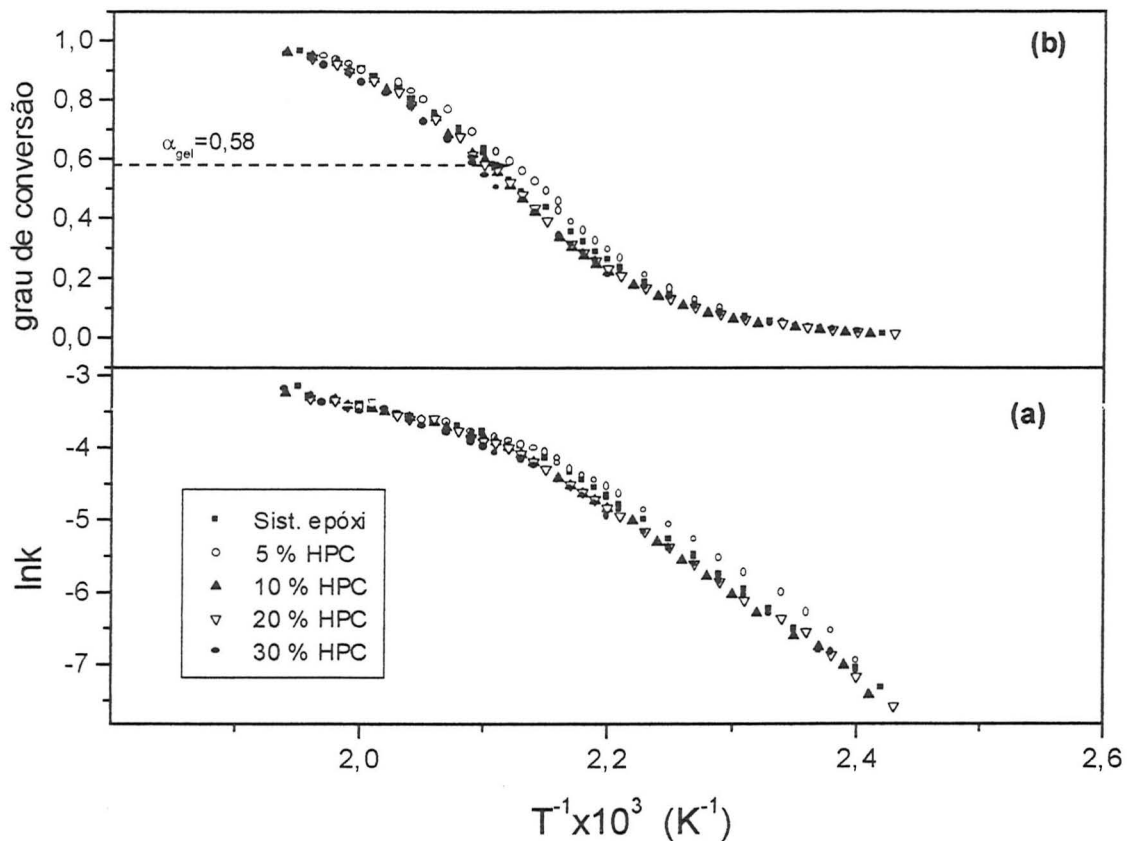


Figura 14. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de 30 °C.min⁻¹, com relação às diferentes concentrações de HPC.

Estes resultados para a velocidade de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sugerem uma condição de velocidade limite onde a partir desta velocidade o método perde sensibilidade na avaliação do efeito da presença da HPC na matriz epóxi. A Figura 14(a e b) apresenta o comportamento da matriz epóxi para a velocidade de aquecimento de $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com relação às diferentes concentrações de HPC. Estas curvas situam-se na faixa de temperatura de 155 a 234 $^{\circ}\text{C}$.

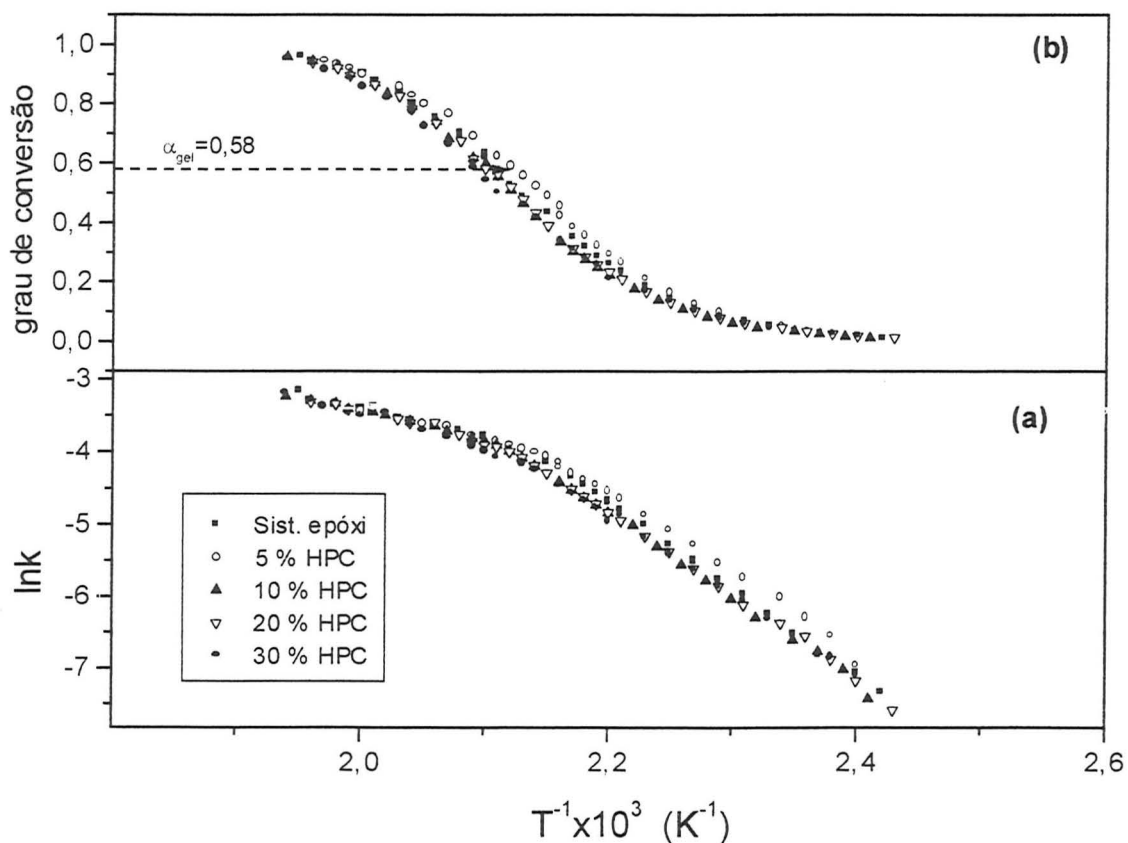


Figura 14. Comportamento da matriz epóxi, para a velocidade de $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com relação às diferentes concentrações de HPC.

Com relação ao primeiro estágio as curvas com HPC não se deslocam para temperaturas menores sendo que não é possível detectar diferenças nas curvas com HPC da curva do sistema epóxi puro (0 % de HPC). Nesta velocidade de aquecimento o aumento dos valores

das constantes de velocidade, com o aumento da concentração de HPC, é levemente detectável apenas para a curva de concentração 5% de HPC para graus de conversão próximos ao do ponto gel teórico. No segundo estágio este efeito também é detectável para graus de conversão próximo ao ponto gel teórico significativamente apenas para a curva de 5% de HPC (em massa). O ponto de gel teórico decresce levemente de 203 °C (0 % de HPC) para 198 °C (5 % de HPC).

A partir destes estudos feitos a diferentes velocidades de aquecimento para se estudar a cinética da cura deste sistema epóxi na presença e sem HPC, pela aplicação do método de Barrett, se conclui que a velocidade recomendada não deve ser maior que 10 °C.min⁻¹ como mostram as Figuras 11 e 12. O efeito da velocidade na conversão da reação está apresentado, pelo gráfico gerado para as quatro diferentes velocidades utilizadas, na Figura 15. A energia de ativação foi avaliada pelo método de Barrett antes e após o ponto de gel teórico. As Tabelas 6 e 8 apresentam os valores de energia de ativação (E_a), da média $\langle E_a \rangle$ e do $\ln A$ (onde A é o fator de frequência), pela aplicação do método de Barrett para a região de conversão antes do ponto gel teórico, para diferentes velocidades de aquecimento (5, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹) e para diferentes concentrações de HPC (0, 5, 10, 20 e 30 % em massa). Quando se determina a E_a e $\ln A$ para uma mesma velocidade de aquecimento, se verifica um leve decréscimo nos valores de E_a e $\ln A$ à medida que aumenta a concentração de HPC. Quando se avalia a E_a para uma determinada concentração de HPC, para diferentes velocidades de aquecimento (5, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹), não se verifica uma variação significativa nestes valores. As médias dos valores de E_a para as diferentes velocidades de aquecimento (tomadas em relação a uma determinada concentração) apresentam uma tendência de decréscimo de 100 kJ.mol⁻¹ (0% de HPC) para 88 kJ.mol⁻¹ (30% de HPC). Estes valores de E_a são comparáveis aos obtidos através da aplicação do método da superposição tempo-temperatura-transformação¹⁴ utilizando

diferentes técnicas como DSC^{1,19} e TBA⁴⁵ onde a T_g é o parâmetro básico utilizado para os cálculos de E_a . A comparação entre os métodos citados é válida^{1,19} mesmo com a simplificação inerente ao método de Barrett (ordem da reação igual a 1 (um)) e sabendo-se que o cálculo de E_a é obtido apenas para o primeiro estágio (iniciação) onde teoricamente não temos efeitos difusionais e nem processos de vitrificação. As Tabelas 7 e 9 apresentam os valores de energia de ativação (E_a), da média $\langle E_a \rangle$ e do $\ln A$ pela aplicação do método de Barrett para a região de conversão (de 60 até 95 %) após o ponto gel teórico para diferentes velocidades de aquecimento (5, 10, 20 e 30 °C.min⁻¹) para diferentes concentrações de HPC (0, 5, 10, 20 e 30 % em massa). Quando se avalia a E_a e $\ln A$ para uma mesma velocidade de aquecimento, para diferentes concentrações de HPC, se verifica um leve acréscimo nos valores de E_a e $\ln A$. Porém, assim como ocorre para antes do ponto gel teórico verifica-se que a energia de ativação após o ponto gel também não depende da velocidade de aquecimento para uma mesma concentração de HPC. As médias dos valores de E_a para as diferentes velocidades de aquecimento (tomadas em relação a uma determinada concentração) apresentam uma tendência de acréscimo, de 30 kJ.mol⁻¹ (0% de HPC) para 37 kJ.mol⁻¹ (30% de HPC), com relação ao aumento da concentração da HPC na matriz epóxi. Este leve aumento, após o ponto gel, pode ser atribuído a um maior impedimento aos processos difusionais (vide Figuras 11, 12, 13 e 14).

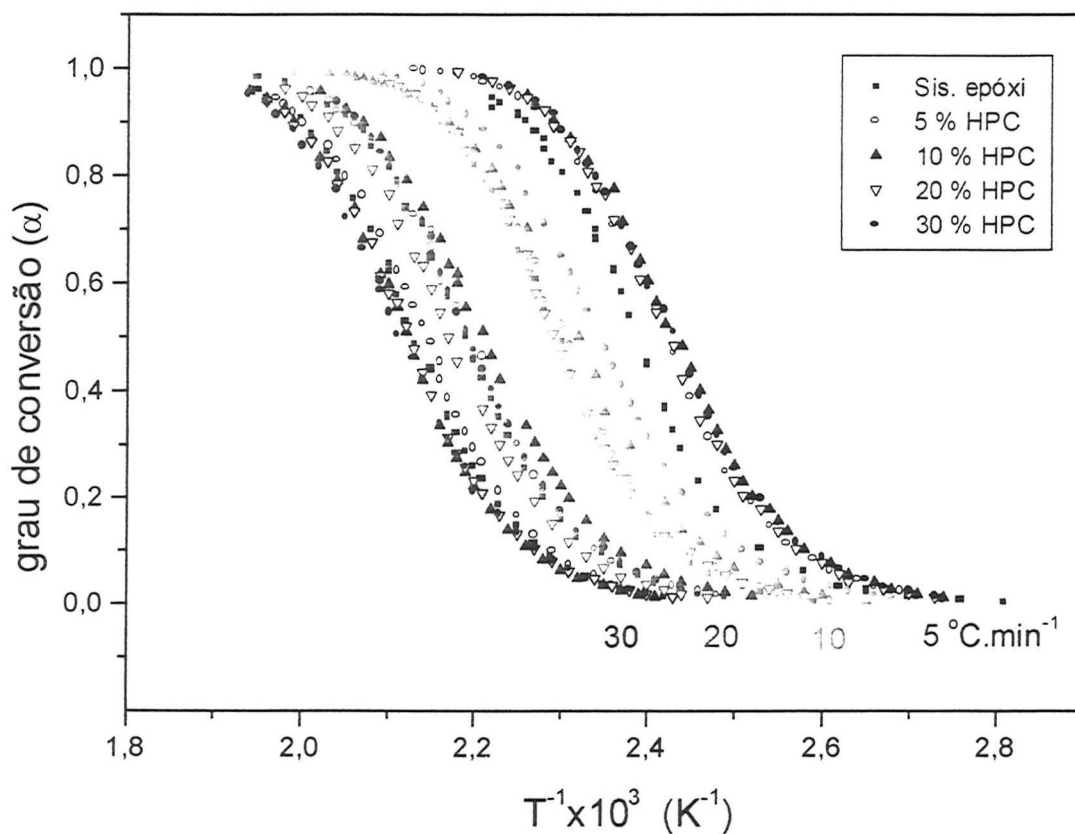


Figura 15. Comportamento do sistema epóxi (DGEBA/DDM) puro e na presença de HPC com relação às velocidades utilizadas na cura deste sistema por DSC.

Tabela 6: Resultados de Ea para o sistema (DGEBA/DDM/HPC) por Barrett, antes do ponto gel.

$\phi(^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1})$ ↓	% HPC (massa)				
	0	5	10	20	30
	Ea(kJ.mol ⁻¹)				
5	100 ± 2	93 ± 1	91 ± 1	95 ± 1	90 ± 1
10	103 ± 2	96 ± 1	91 ± 1	91 ± 2	88 ± 1
20	99 ± 0,1	96 ± 0,5	88 ± 0,5	95 ± 1	89 ± 1
30	96 ± 1	89 ± 1	96 ± 1	92 ± 1	86 ± 1
<Ea>	100 ± 1	93 ± 1	91 ± 1	93 ± 1	88 ± 1

Tabela 7: Resultados de Ea para o sistema (DGEBA/DDM/HPC) por Barrett, após ponto gel.

$\phi(^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1})$ ↓	%HPC (massa)				
	0	5	10	20	30
	Ea(kJ.mol ⁻¹)				
5	30 ± 3	29 ± 3	32 ± 2	37 ± 1	34 ± 2
10	34 ± 2	25 ± 2	22 ± 2	33 ± 2	39 ± 2
20	22 ± 2	26 ± 1	29 ± 1	29 ± 1	38 ± 3
30	34 ± 1	30 ± 1	31 ± 1	34 ± 1	37 ± 2
<Ea>	30 ± 2	27 ± 2	29 ± 1	33 ± 1	37 ± 2

Tabela 8: Resultados de lnA para o sistema (DGEBA/DDM/HPC) por Barrett, antes do ponto gel.

$\phi(^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1})$ ↓	% HPC (massa)				
	0	5	10	20	30
	lnA				
5	23 ± 0,6	21 ± 0,3	21 ± 0,3	22 ± 0,4	21 ± 0,3
10	23 ± 0,5	21 ± 0,3	20 ± 0,4	20 ± 0,7	20 ± 0,3
20	21 ± 0,2	21 ± 0,1	19 ± 0,1	20 ± 0,2	19 ± 0,4
30	20 ± 0,4	19 ± 0,4	20 ± 0,3	20 ± 0,3	18 ± 0,4

Tabela 9: Resultados de lnA para o sistema (DGEBA/DDM/HPC) por Barrett, após ponto gel.

$\phi(^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1})$ ↓	% HPC (massa)				
	0	5	10	20	30
	lnA				
5	3,1 ± 0,9	2,8 ± 0,8	6,1 ± 1,6	5,2 ± 0,3	4,7 ± 0,7
10	4,5 ± 0,5	2,0 ± 0,5	3,9 ± 0,5	4,4 ± 0,6	6,0 ± 0,5
20	1,7 ± 0,5	2,6 ± 0,3	3,4 ± 0,1	3,3 ± 0,2	5,8 ± 0,7
30	4,8 ± 0,3	3,7 ± 0,4	4,1 ± 0,3	4,7 ± 0,9	5,5 ± 0,5

Aplicando os métodos de Kissinger, Osawa e Meia Largura

A utilidade da aplicação do método da Meia Largura foi demonstrada no estudo da reação de cura do sistema epóxi com diferentes concentrações de HPC, através da técnica de DSC, na determinação de energias de ativação. A Tabela 10 apresenta os valores de E_a para os diferentes métodos aplicados, em diferentes concentrações de HPC, onde se verifica um leve decréscimo nos valores de E_a com o aumento da concentração de HPC. Além disso, os valores de energia de ativação (entre 38 e 49 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) calculados pelo método por nós proposto, são comparáveis com aqueles determinados pelos métodos clássicos (entre 39 e 59 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mostrando que este método da meia largura pode ser utilizado nestes estudos. Os valores de E_a obtidos pelo método da Meia Largura são sistematicamente menores quando comparados aos valores apurados por Kissinger e Osawa. Os valores de fator de frequência ($\ln A$) calculados apenas para o método da Meia Largura, em diferentes concentrações de HPC, mostraram também um leve decréscimo com o aumento da concentração de HPC (Tabela 10).

Tabela 10: Resultados de E_a e $\ln A$ pela aplicação dos métodos múltiplas varreduras.

% de HPC (massa)	Kissinger	Osawa	Meia Largura	
			E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\ln A$
0	51 ± 2	59 ± 2	49 ± 1	$8,6 \pm 0,3$
5	47 ± 2	54 ± 2	44 ± 1	$7,6 \pm 0,2$
10	41 ± 2	49 ± 2	39 ± 2	$6,0 \pm 0,1$
20	42 ± 2	50 ± 2	40 ± 2	$6,4 \pm 0,7$
30	39 ± 4	47 ± 4	38 ± 3	$5,7 \pm 0,9$

Estudos isotérmicos, feitos tanto por Zukas⁴⁵ (utilizando TBA) como Núñez⁴⁶ (utilizando DMA e teste de solubilidade), calcularam energias de ativação utilizando o ponto gel (tempo) e obtiveram valores da ordem de 50 kJ.mol⁻¹ e 52 kJ.mol⁻¹, respectivamente. Estes valores foram obtidos durante o processo de gelificação e estão associados com a reação inicial, e mais rápida, de adição da amina ao epóxi. Em sistemas onde ocorre a subsequente eterificação (reação epóxi-hidroxil) após um certo grau de conversão para a reação amina-epóxi, foi observado um acréscimo na T_g e na E_a pois esta reação é mais lenta que a reação anterior⁴⁵. A partir destes estudos pode-se concluir que os valores de E_a fornecidos pelos métodos múltiplas varreduras estão relacionados mais significativamente com o processo de gelificação uma vez que nestes métodos se utiliza o parâmetro T_{min} que é determinado para um grau de conversão em torno do ponto gel.

Uma análise geral da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) na presença de HPC pode ser feita em termos cinéticos incluindo energias de ativação (E_a) e fatores de frequência (lnA), determinados pelos métodos de Barrett e Meia Largura, através das Tabelas 6, 8 e 10. Como foi observado na Figura 8 a avaliação de T_{min} não varia significativamente em relação à presença de HPC. Porém, a avaliação de E_a e lnA, para todas as velocidades de aquecimento utilizadas, mostrou claramente que o aumento do teor de HPC causa a diminuição da E_a e do fator de frequência (lnA). Este fato não levou a nenhum efeito no que se refere à velocidade da reação. Quando analisamos as constantes de velocidade calculadas na T_{min} (velocidade máxima de reação), utilizando os valores de E_a e lnA obtidos experimentalmente, ocorre que as constantes de velocidade de reação não se modificam significativamente (Tabela 11 e 12) com o acréscimo do teor de HPC na matriz epóxi. Conclui-se então que a HPC age na parte inicial da reação como um acelerador levando a reação a ocorrer em temperaturas mais baixas e diminuindo a E_a

indicando que a HPC atua como um catalisador da reação. Analisando as constantes de velocidade na T_{min} , não há efeito da HPC e, após esta temperatura, a presença da HPC constitui um fator inibidor da reação. Este fato é evidenciado pelo resultado de acordo com o qual o calor envolvido na reação (Figura 9) deste sistema ($\Delta H_{sis,epóxi}$) diminui além do esperado pela composição da mistura reacional mostrando que a HPC inibe a conversão total desta reação. A razão deste comportamento não está totalmente esclarecida mas pode estar associada ao caráter líquido cristalino da HPC, uma vez que a transição líquido líquido cristalina da HPC encontra-se na faixa que corresponde às conversões após o ponto gel.

Tabela 11: Resultados de k para o sistema (DGEBA/DDM/HPC), por Barrett, calculados na T_{min} .

$\phi(^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1})$	%HPC (massa)				
	0	5	10	20	30
↓	$k.10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$				
5	3,6	3,9	4,1	3,9	4,0
10	7,4	7,1	6,7	7,7	9,1
20	12,2	12,5	12,4	12,1	11,5
30	18,7	17,1	18,4	18,2	16,4

Tabela 12: Resultados de k para o sistema (DGEBA/DDM/HPC), pelo método da Meia Largura, calculados na T_{min} .

$\phi(^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1})$	%HPC (massa)				
	0	5	10	20	30
↓	$k.10^3 (\text{s}^{-1})$				
5	4,0	5,3	4,4	5,1	4,4
10	6,9	9,6	7,4	9,7	6,4
20	12,4	17,2	14,4	17,3	12,6
30	18,9	22,4	19,0	22,0	18,2

6.4. Estudo de reticulados de sistema epóxi (DGEBA/DDM) em presença de hidroxipropilcelulose

Neste estudo procuramos investigar misturas poliméricas com um componente líquido-cristalino (HPC) em relação as suas propriedades termo-dinâmico-mecânicas através da avaliação das transições presentes nestes reticulados. Tanto as transições provenientes da matriz epóxi como as da HPC, assim como as possíveis alterações provocadas nestas transições pela presença de um e/ou outro componente, podem ser detectadas por DSC e DMTA. A limitação está na disponibilidade de condições necessárias para as medidas em cada equipamento. As propriedades das redes termofixas dependem não apenas das condições de análise selecionadas (velocidade de aquecimento/resfriamento, faixa de frequências etc...) mas também das condições de preparação destas amostras (condições reacionais e processos de relaxação termicamente ativados dentro da matriz polimérica)^{7,13,19,29}. Estas peculiaridades podem estar relacionadas com o método de preparação das amostras (em massa, por evaporação de solvente) e pela presença de outro componente²⁹ como é o caso da hidroxipropilcelulose.

6.4.1. Parte experimental

As amostras estudadas foram preparadas por evaporação de solvente de soluções de DGEBA/DDM e HPC pela necessidade da obtenção de filmes para as medidas de DMTA e, conseqüentemente, de DSC. As características dos componentes desta mistura estão descritos nos itens 6.1.1 e 6.2.1. Quantidades estequiométricas de DGEBA/DDM foram solubilizadas em clorofórmio até a completa dissolução para uma concentração de 250g.l⁻¹ assim como a HPC foi solubilizada para uma solução de 25g.l⁻¹. As soluções foram postas

em contato para as concentrações desejadas de mistura (de 0 a 100% em massa de HPC) e submetidas a agitação magnética, à temperatura ambiente, por quatro horas. As soluções foram vertidas sobre placas de alumínio tendo-se deixado evaporar o excesso de solvente por sete dias nas condições ambientais. Em seguida foi feito vácuo por dez horas e, finalmente, foram curadas em estufa por 60 minutos à 120°C. As amostras curadas com até 10 % de HPC em massa não apresentaram turbidez mas, acima desta concentração as amostras apresentaram-se opacas.

6.4.2. Estudo via DSC

As amostras (com cerca de 10 mg) foram submetidas, no DSC, a um pré-aquecimento de -40 até 230°C, para todas as velocidades de aquecimento escolhidas (10, 20, 30 e 40°C.min⁻¹) e resfriadas rapidamente até -40°C. Este procedimento foi realizado para eliminar tensões armazenadas durante a cura. A segunda varredura foi feita nas mesmas condições da primeira e registrada. Este procedimento foi realizado uma vez que, em trabalhos anteriores^{1,12} observou-se que a reação de cura deste sistema epóxi (DGEBA/DDM) realizada à 120 °C e 1h leva a altos graus de conversão (>99 %) evidenciado a ausência de pós-cura pela não alteração dos valores da Tg determinados na primeira varredura em relação aos valores de Tg determinados na segunda varredura. As temperaturas de transição vítrea (Tg) foram determinadas no ponto médio da transição e os valores de temperatura da transição líquido-cristalina (T_{LC}) são os valores máximos do pico nesta região. No equipamento Perkin Elmer DSC-4 utilizado, a temperatura mais baixa de análise é -40°C e nesta faixa de temperatura (de -40 até 230°C) três transições podem ser detectadas. A primeira transição está na faixa dos 10 a 30 °C e é atribuída à transição vítrea da HPC (T_{gHPC}). A segunda transição encontra-se na faixa de 140 a 170°C e é devido à

transição vítrea da matriz epóxi ($T_{g_{epóxi}}$). A terceira transição, que se encontra na faixa de 185 a 200°C, corresponde à transição líquido cristalina da HPC (T_{LC}).

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam o comportamento da $T_{g_{epóxi}}$, $T_{g_{HPC}}$ e da transição líquido-cristalina (T_{LC}) das misturas epóxi/HPC a 25, 50 e 75 % em massa de HPC nas velocidades de aquecimento de 1(10 °C.min⁻¹), 2(20 °C.min⁻¹), 3(30 °C.min⁻¹) e 4(40 °C.min⁻¹), respectivamente. Na Figura 16 podemos notar que a $T_{g_{epóxi}}$ é detectável para todas as velocidades de aquecimento enquanto que a $T_{g_{HPC}}$ e T_{LC} são detectadas apenas para as velocidades mais altas. Na Figura 17 podemos notar que não apenas a $T_{g_{epóxi}}$ é detectável para todas as velocidades de aquecimento mas a T_{LC} também enquanto que a $T_{g_{HPC}}$ é detectada apenas para as velocidades mais altas (20, 30 e 40 °C.min⁻¹). Na Figura 18, para a mistura com 75% de HPC, podemos notar que a $T_{g_{epóxi}}$ não é detectável em nenhuma velocidade de aquecimento enquanto que a T_{LC} é detectável em todas as velocidades. A $T_{g_{HPC}}$ só é detectada para as velocidades mais altas.

A Figura 19 apresenta os resultados obtidos para diferentes concentrações de HPC (0, 2, 4, 6, 8, 10, 25, 50, 75, 90, e 100% em massa) e diferentes velocidades de varredura (10, 20, 30 e 40°C.min⁻¹). A posição do pico da transição líquido-cristalina (T_{LC}) da HPC não sofre nenhuma mudança significativa indicando que o comportamento líquido-cristalino pode ser mantido durante o processo de formação da rede epóxi. Também verificou-se que a $T_{g_{epóxi}}$ aumentou com o aumento do teor de HPC (de 0 até 10 % em massa) e com o aumento da velocidade de aquecimento. O deslocamento da $T_{g_{epóxi}}$ para temperaturas mais altas pode ser explicado em função do caráter líquido cristalino da HPC^{5,13}.

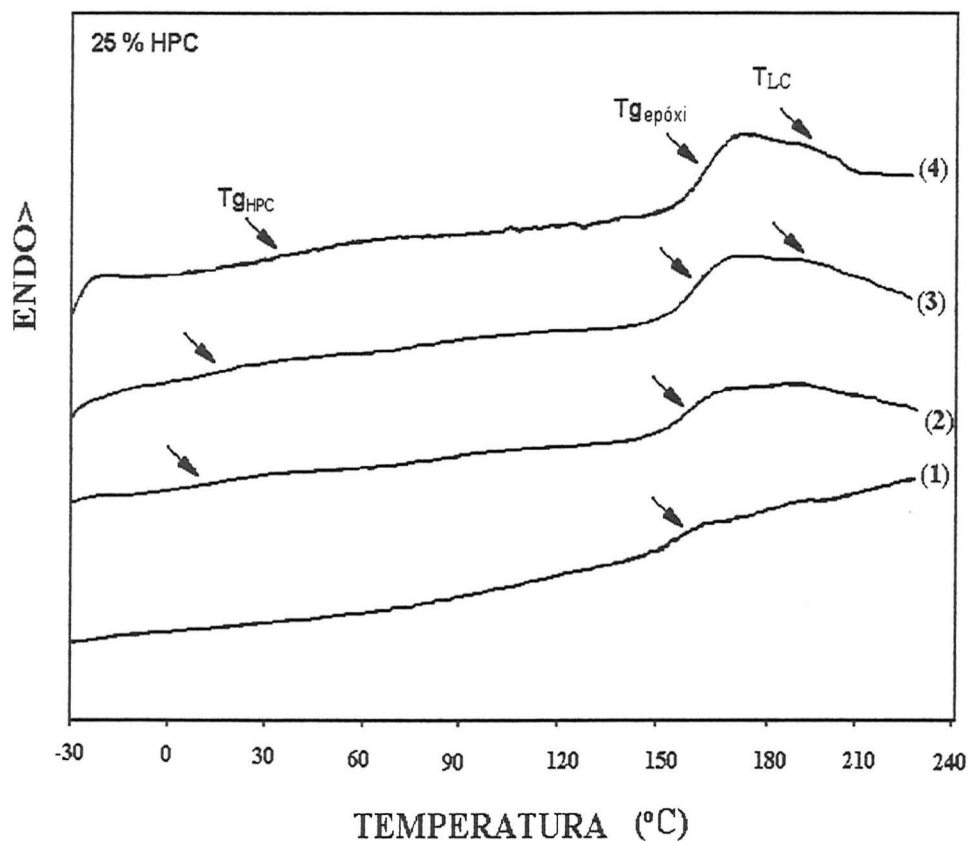


Figura 16. Comportamento da $T_{g_{\text{épóxi}}}$, $T_{g_{\text{HPC}}}$ e da temperatura da transição líquido-cristalina das misturas epóxi/HPC a 25 % em massa de HPC nas velocidades de aquecimento de 1(10 °C.min⁻¹), 2(20 °C.min⁻¹), 3(30 °C.min⁻¹) e 4(40 °C.min⁻¹).

As forças interativas entre o sistema epóxi e a HPC podem ser atribuídas as associações do tipo pontes de hidrogênio pelos grupos hidroxila da HPC. É sabido que durante o estado de transição da reação de cura os grupos hidroxila auxiliam na abertura do anel epóxi através de pontes de hidrogênio⁵. O comportamento da transição vítrea da HPC ($T_{g_{\text{HPC}}}$) parece não ter nenhuma influência da presença da matriz epóxi para concentrações maiores que 10% de HPC.

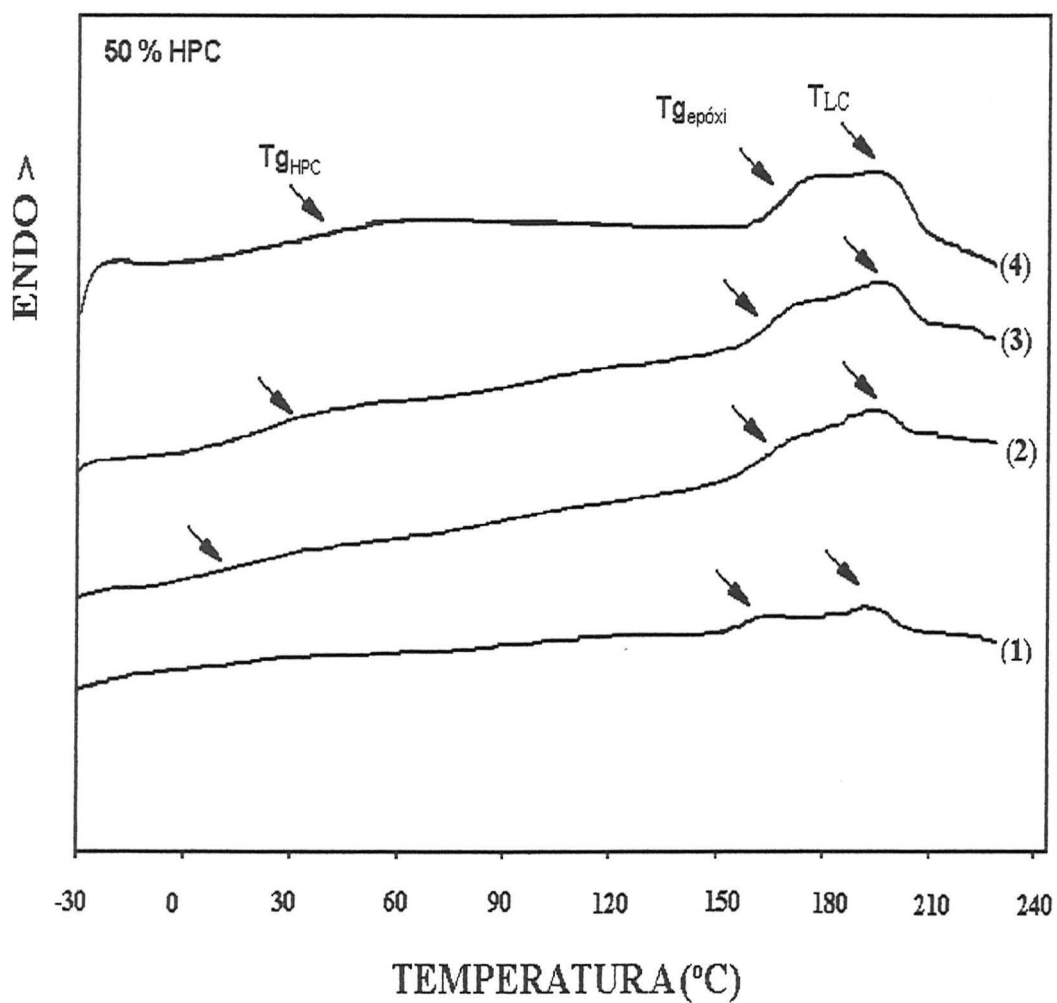


Figura 17. Comportamento da $T_{g_{epóxi}}$, $T_{g_{HPC}}$ e da temperatura da transição líquido-cristalina (T_{LC}) das misturas epóxi/HPC a 50 % em massa de HPC nas velocidades de aquecimento de 1($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 2($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 3($30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e 4($40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

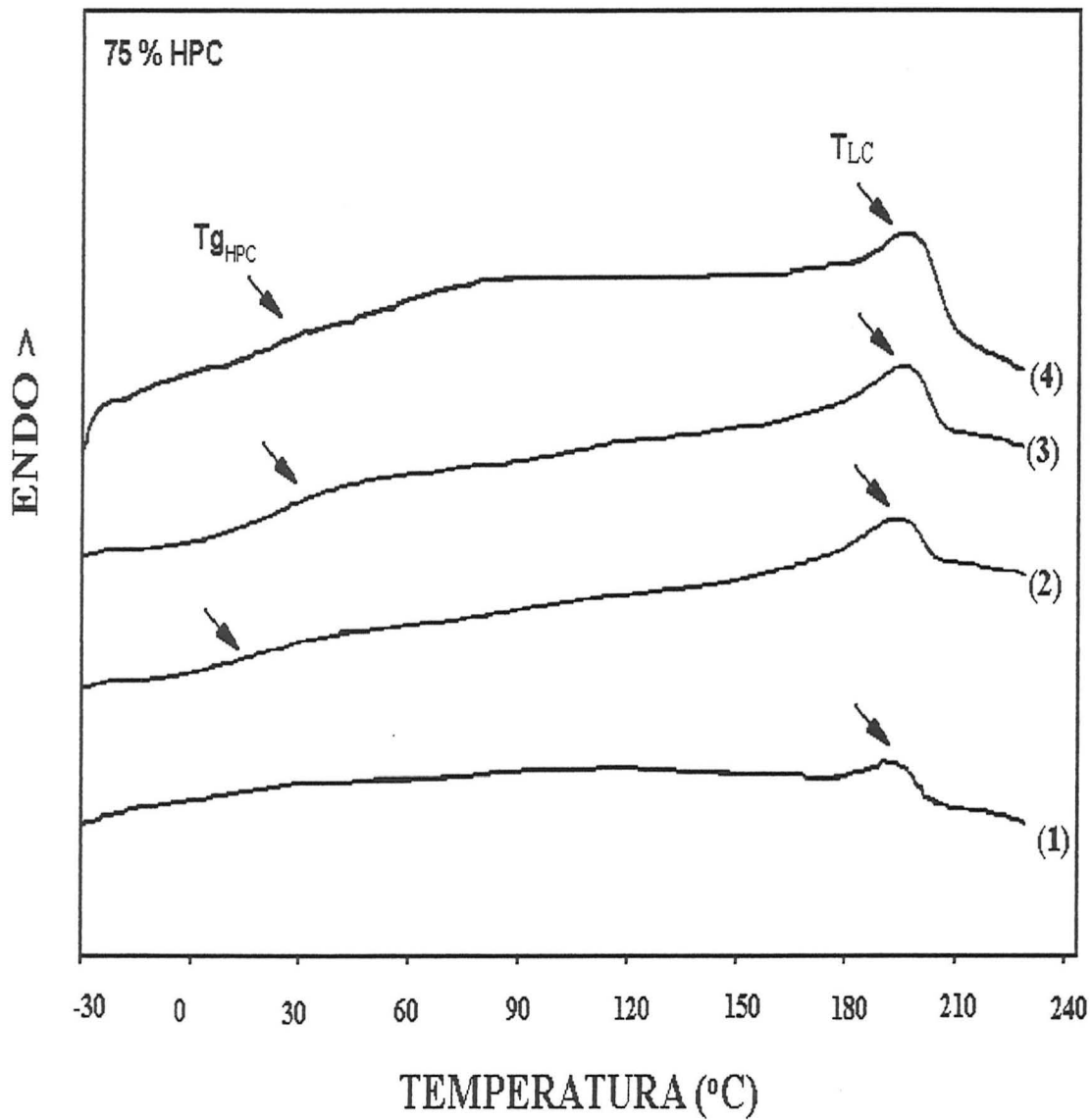


Figura 18. Comportamento da $T_{g_{HPC}}$ e da transição líquido-cristalina (T_{LC}) das misturas epóxi/HPC a 75 % em massa de HPC nas velocidades de aquecimento de 1($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 2($20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 3($30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e 4($40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

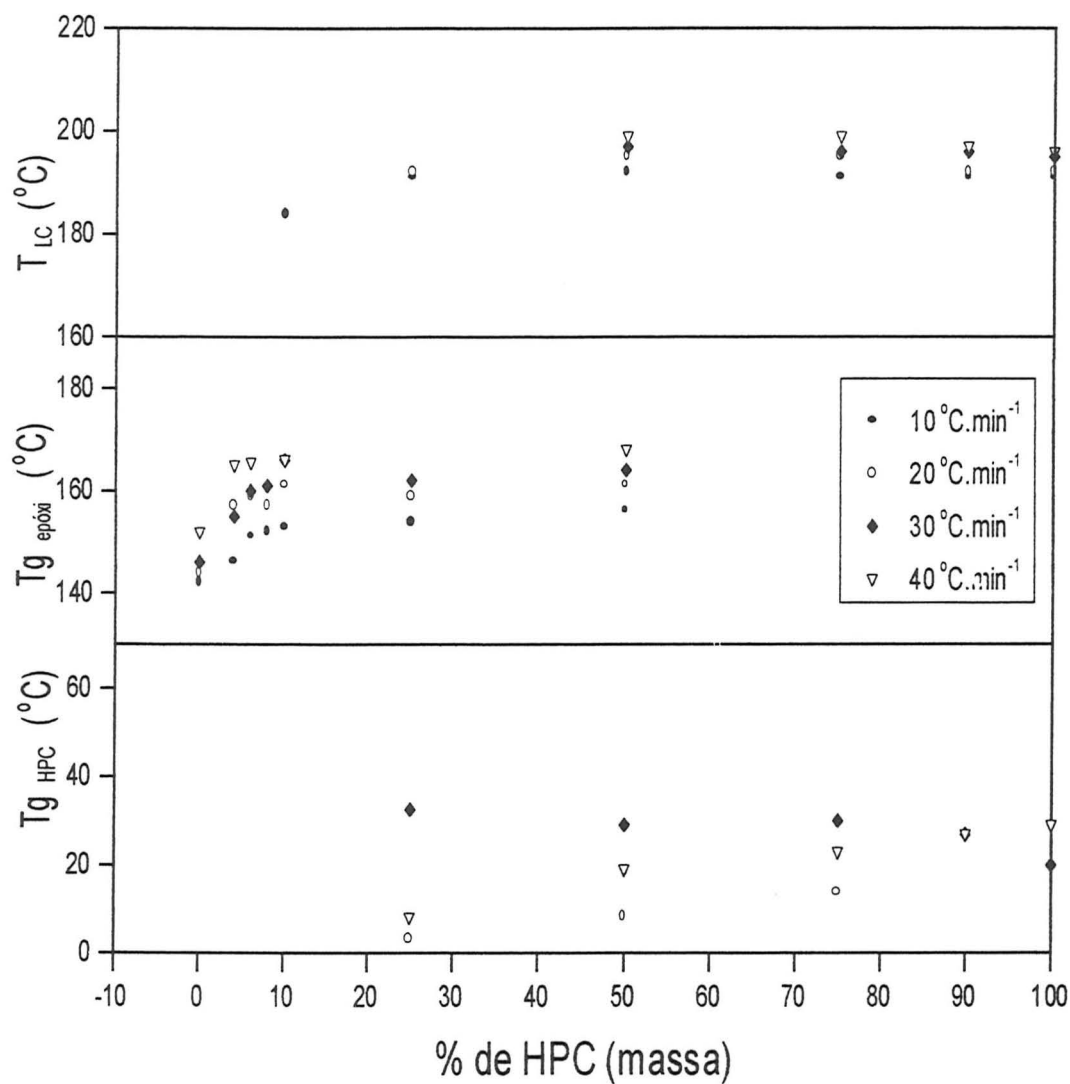


Figura 19. Comportamento da $Tg_{epóxi}$, Tg_{HPC} e da transição líquido-cristalina (T_{LC}) das misturas epóxi/HPC a diferentes concentrações de HPC e velocidades de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹.

6.4.3. Estudo via DMTA

Esta técnica foi utilizada para estudar processos de relaxação que são detectados em sistemas poliméricos, como o caso de sistemas epóxi, quando submetidos a um experimento dinâmico-mecânico. As relaxações presentes neste sistema epóxi (DGEBA/DDM)³⁷ são denominadas, genericamente, em ordem decrescente de temperatura: relaxação α (movimentos de longo alcance da rede polimérica, atribuída à temperatura de transição vítrea), β (associada a segmentos parcialmente reagidos e/ou heterogeneidades da amostra, provenientes de regiões com diferentes graus de reticulação, em torno de +30 °C) e γ (para movimentos localizados da cadeia polimérica, no caso deste sistema epóxi, atribuída ao movimento da porção glicidil-amina, em torno de -80 °C)^{47,48}. A Figura 20 ilustra uma representação esquemática de três diferentes concentrações de HPC, do comportamento de $\log E''$ com a temperatura, para a frequência de 10 Hz. A presença das diferentes relaxações para o sistema epóxi (0 % de HPC) é mostrada. Nas condições em que foi realizado este estudo foi verificada apenas a presença de duas relaxações: a relaxação α (aqui denominada de $\alpha_{\text{epóxi}}$) e a relaxação γ (denominamos de $\beta_{\text{epóxi}}$ por termos apenas duas relaxações). $\beta_{\text{epóxi}}$ corresponde à região de temperatura mais baixa. A relaxação β , associada a segmentos parcialmente reagidos e/ou heterogeneidades da amostra, não foi detectada. Na Figura 20 também vemos as relaxações presentes na HPC 100% em massa. São elas: a relaxação α_{HPC} (aqui correspondente à região da transição vítrea da HPC), a relaxação β_{HPC} (atribuída aos movimentos de grupos laterais e da cadeia principal da HPC) e a relaxação γ_{HPC} (atribuída por Glasser²² à presença de ordem supermolecular devida à formação de fase líquido-cristalina induzida pelo solvente).

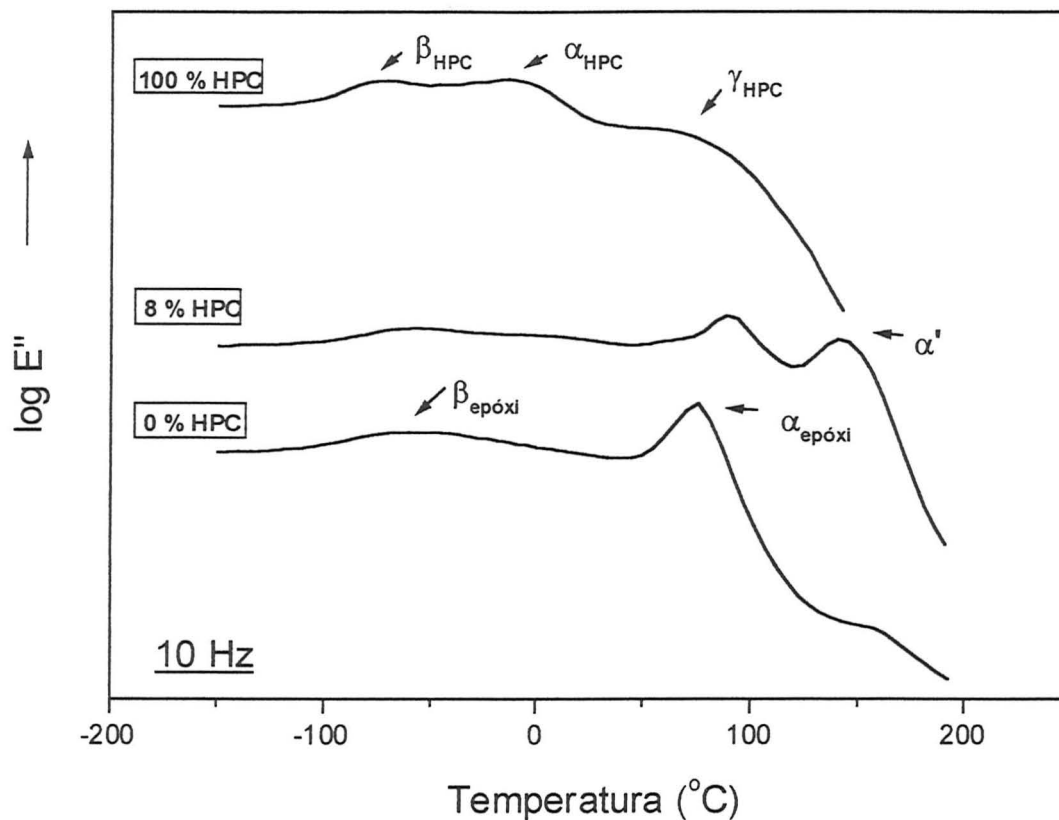


Figura 20. Representação esquemática, de três diferentes concentrações de HPC, do comportamento de $\log E''$ com a temperatura, para a frequência de 10 Hz.

Ainda na Figura 20, para o sistema epóxi (8 % de HPC) podemos observar uma nova relaxação que denominamos de α' (a qual aparece levemente já na curva à 0% de HPC, na temperatura de cerca de 150 °C) além das demais relaxações já comentadas (α_{epoxi} , β_{epoxi} , α_{HPC} e β_{HPC}). As amostras foram preparadas segundo a descrição no item 6.4.1.. Após a cura na estufa elas foram cortadas na forma retangular com as dimensões aproximadas de 2x0,5 cm e espessura de 0,6 mm. As misturas curadas foram medidas por DMTA no modo alongação (tensão) na faixa de temperatura de -150 até 200°C com velocidade de aquecimento de 2°C.min⁻¹ em frequências de 0,3; 1; 3 e 10 Hz. Uma vez que o estudo realizado em DSC indicou que, em concentrações maiores que 10 % em massa de HPC

temos separação de fases (item 6.4.1 e Figura 19), selecionamos a faixa de concentração abaixo de 25 % de HPC para avaliarmos mais detalhadamente as relaxações já mostradas na Figura 20. A Figura 21 apresenta o comportamento das diferentes relaxações, com relação ao aumento da concentração de HPC, determinadas através das temperaturas de pico destas transições (Figura 21.a) e do módulo de perda ($\log E''$) (Figura 21.b), para a frequência de 10 Hz. A Figura 21.a mostra o leve acréscimo da $T_{g_{epóxi}} (\alpha_{epóxi})$ com o aumento de HPC na matriz epóxi já verificado também por DSC. Já α' sofre um leve decréscimo com o aumento de HPC na matriz epóxi. A $T_{g_{HPC}} (\alpha_{HPC})$ pura possui um valor em torno de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver Figura 20) quando na presença da matriz epóxi, só é detectável para concentrações acima de 4 % de HPC e decresce com o aumento da concentração de HPC. A relaxação β (-150 a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), chamada de $\beta_{epóxi}$ (0% de HPC) ou β_{HPC} (100 % de HPC), apresenta um acréscimo na temperatura de pico para concentrações de 0 até 4 % de HPC (de -70 até $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) seguido de um decréscimo na temperatura para concentrações maiores que 4 % de HPC. Para as relaxações $\alpha_{epóxi}$, $\beta_{epóxi}$ e α_{HPC} , na Figura 21.b, os respectivos valores de $\log E''$ permanecem constantes e para α' ocorre um acentuado acréscimo de 5,75 a 7,50 Pa (de 0 a 6 % de HPC). Para concentrações maiores o valor de $\log E''$ permanece constante. Os resultados correspondentes às frequências 0,3; 1 e 3 Hz apresentaram o mesmo comportamento. A $T_{g_{epóxi}} (\alpha_{epóxi})$ do sistema epóxi puro, aqui determinada em amostras obtidas via evaporação do solvente, apresentam valores menores (cerca de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$) quando comparados com Tgs obtidas via DSC para o sistema epóxi puro em massa (cerca de 125°C)¹² nas mesmas condições experimentais de cura. A literatura mostra uma diferença de até $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ quando comparados sistemas do tipo amina-epóxi produzidos nestas duas condições⁴⁷. Ou seja, os valores de Tg, obtidos de sistemas em massa, são de até $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ maiores que aqueles obtidos em sistemas epóxi por evaporação do solvente. Esta diferença pode ser justificada através de duas hipóteses. A primeira hipótese

considera que a presença de resíduos do solvente pode atuar como um plastificante diminuindo a Tg.

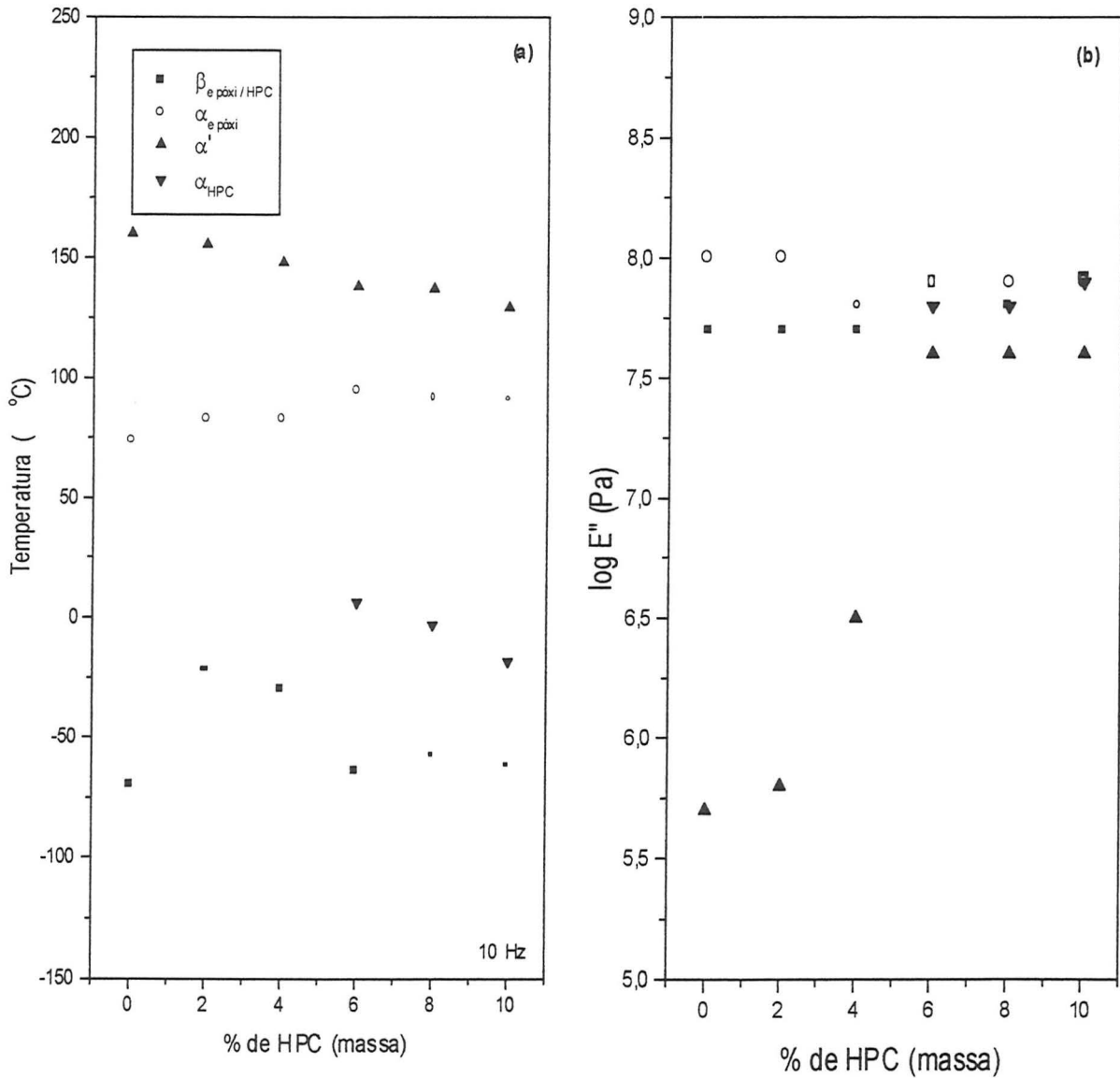


Figura 21. Comportamento das diferentes relaxações, com relação ao aumento da concentração de HPC, determinadas através das temperaturas de pico destas transições (Figura 21.a) e do módulo de perda ($\log E''$) (Figura 21.b), para a frequência de 10 Hz.

Sabe-se, porém, que apenas para resíduos em torno de 10% se verifica esta diminuição tão acentuada na T_g ⁴⁷. Medidas de IV não detectaram a presença de solvente, nestes índices, no material final, antes das análises de DSC e DMTA. A segunda hipótese está relacionada com a influência do solvente durante a reação de cura do material. Esta interpretação considera que a influência do solvente faz decrescer a probabilidade da ligação química do DDM com o DGEBA na medida em que deve aumentar a probabilidade de associação entre as próprias moléculas de DGEBA⁴⁷ ou a associação das moléculas do DGEBA com o solvente diminuindo assim a densidade de reticulação. Cabe lembrar que estas amostras foram mantidas à temperatura ambiente por sete dias e este fator tempo-temperatura também pode ser o responsável pelo decréscimo da T_g em relação aos trabalhos anteriores^{12,47} e à separação de fases.

A Figura 22 apresenta uma comparação entre os sistemas epóxi e a HPC pura pela evolução do módulo de perda E'' com a temperatura. A curva de HPC 100% apresenta módulo mais alto, em relação às relaxações α_{HPC} e β_{HPC} , quando comparados aos sistemas epóxi, ou seja, a HPC pura dissipa mais calor (associado ao E'') que os sistemas epóxi. A influência da HPC na relaxação $\alpha_{epóxi}$ pode ser visualizada pelo aparecimento de uma segunda transição α' . Neste caso a influência da relaxação γ_{HPC} na matriz epóxi gera uma região com características de relaxação do tipo vítrea e com temperaturas de pico maiores que as T_g s determinadas na relaxação $\alpha_{epóxi}$.

A Figura 23 mostra o comportamento do módulo de perda ($\log E''$), para as diferentes frequências utilizadas (0,3; 1, 3 e 10 Hz) neste estudo, com relação às transições presentes e à temperatura. Com o aumento da frequência estas transições são detectadas em temperaturas mais elevadas. Para as frequências 0,3 e 1 Hz, na concentração de 10 % em massa de HPC, há indícios da presença de uma relaxação próxima à temperatura de 200 °C

a qual pode ser atribuída à transição líquido-cristalina da HPC. Estes indícios são evidenciados pelo súbito aumento do log do módulo de E'' em relação às demais concentrações mostradas. Esta transição ainda não havia sido detectada por DMTA no modo elongação (tensão).

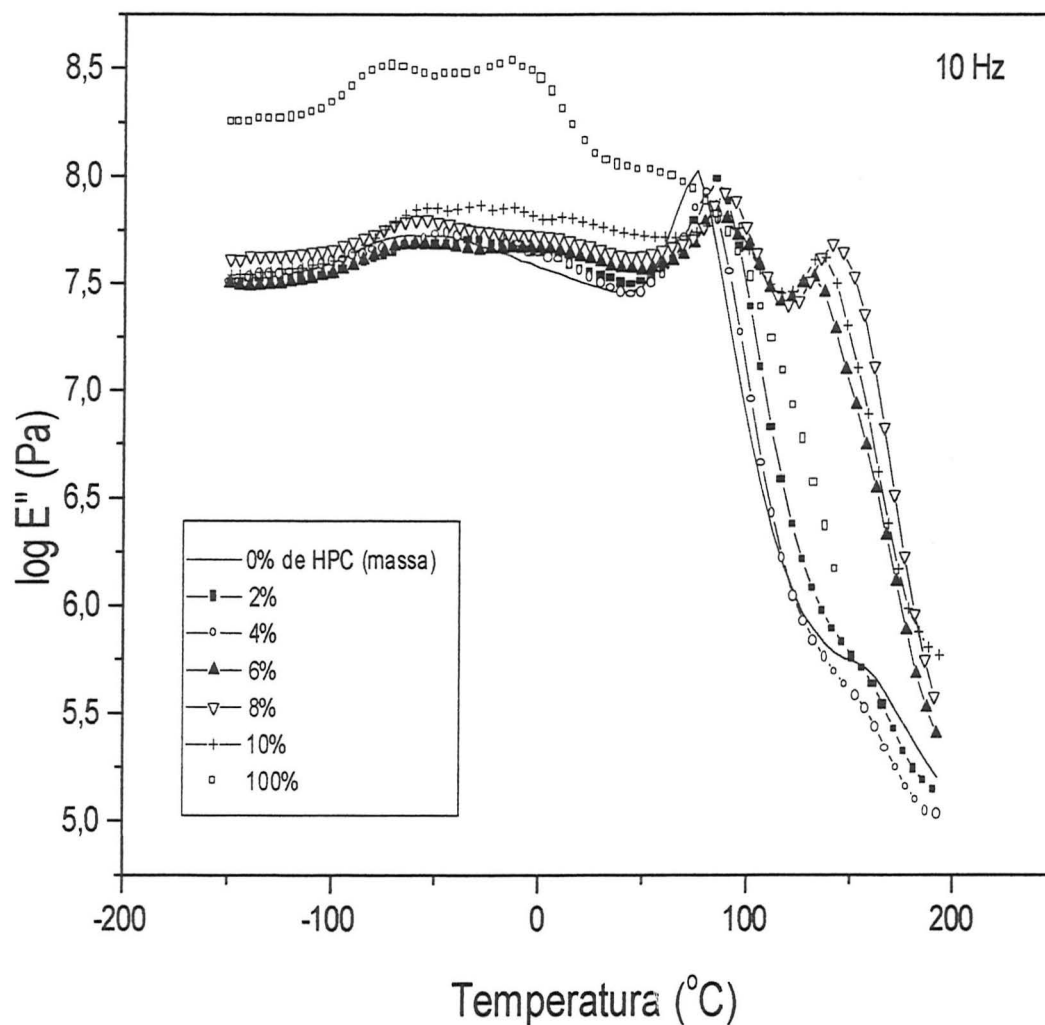


Figura 22. Comparação entre os sistemas com epóxi e a HPC pura pela evolução do módulo de perda E'' com a temperatura.

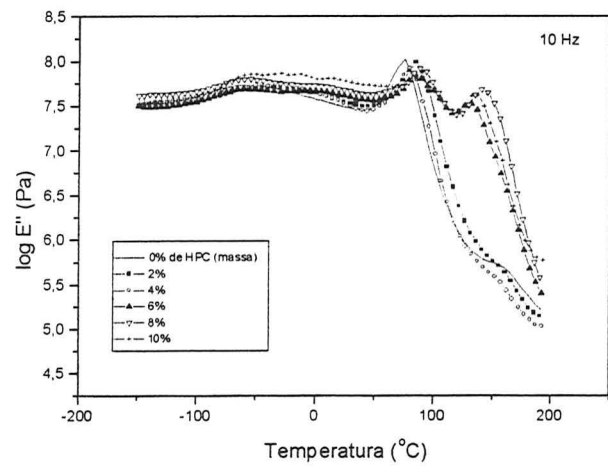
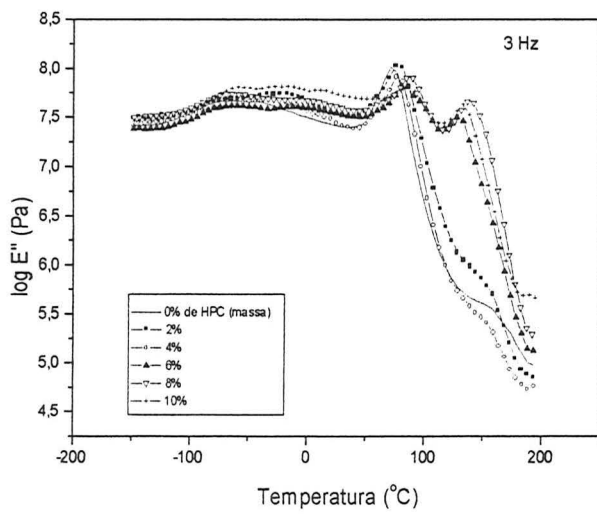
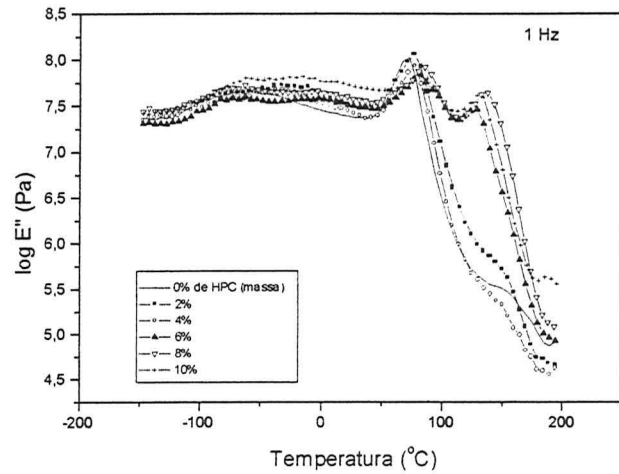
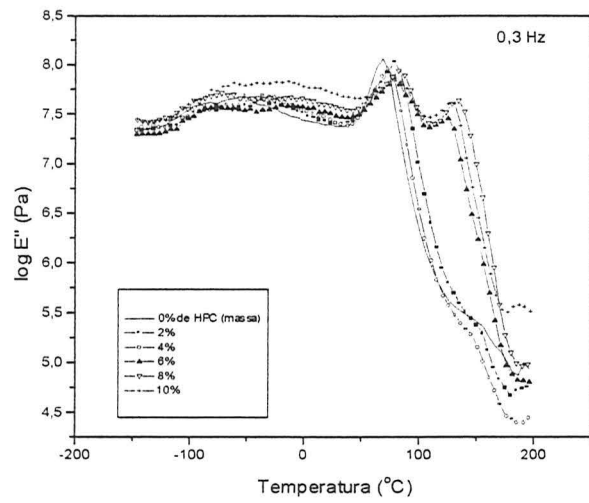


Figura 23. Comportamento do módulo de perda ($\log E''$), para as diferentes frequências utilizadas (0,3; 1, 3 e 10 Hz) neste estudo, com relação às transições presentes e à temperatura.

Como este estudo dinâmico-mecânico foi realizado num intervalo de temperaturas e em várias frequências podemos calcular a energia de ativação da relaxação $\alpha_{\text{epóxi}}$. Esta relaxação, detectada como um pico no módulo de perda (E''), ocorre quando a frequência do movimento segmental coincide com a frequência imposta experimentalmente. Aumentando-se a frequência o processo de perda se dará em temperaturas maiores onde o movimento molecular é mais rápido e esta mudança na posição das transições, em função da frequência está associada à energia de ativação de cada transição. Logo, em processos onde a constante da velocidade $k(T)$ pode ser descrita pela equação de Arrhenius

$$k(T) = A_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$$

ou analogamente esta equação pode ser escrita em função da frequência

$$\ln(f) = \ln A_0 - E_a/RT$$

onde f é a frequência em Hz, E_a a energia de ativação da transição em energia/mol e T é a temperatura máxima da transição ($T_{g_{\text{epóxi}}}$ ou $\alpha_{\text{epóxi}}$) em K. A inclinação da reta resultante do gráfico $\ln(f)$ versus $1/T$ é igual à E_a/R . A Tabela 13 apresenta os resultados para as diferentes concentrações de HPC. Observa-se um decréscimo da E_a com o aumento do teor de HPC na matriz epóxi.

Samios e Giugno¹² obtiveram um valor de cerca de 630 kJ.mol^{-1} para o mesmo sistema epóxi puro em massa, mostrando que em termos cinéticos, ou de E_a , o sistema epóxi puro (0% HPC), obtido via evaporação de solvente, não apresenta diferenças significativas (624 kJ.mol^{-1}) em relação a esta transição. A maior diferença realmente parece estar na $T_{g_{\text{epóxi}}}$ (ver Figuras 21(a) e (b)).

Tabela 13: Valores de E_a , para a relaxação $\alpha_{\text{epóxi}}$, calculados para as diferentes frequências, em relação ao teor de HPC.

% de HPC (massa)	0	2	4	6	8	10
E_a (kJ.mol ⁻¹)	624 ± 12	562 ± 28	543 ± 46	482 ± 14	513 ± 15	474 ± 14

A Figura 24 apresenta o comportamento do módulo de armazenamento (E') para as quatro diferentes frequências com relação ao acréscimo de HPC na matriz epóxi. O módulo E' apresenta duas inflexões na região da transição vítrea evidenciando a presença da segunda T_g , como já discutido no capítulo 3, característica de regiões de diferente grau de mobilidade de cadeia restringida pela maior interação (proximidade) da matriz epóxi com a HPC. Comparando-se as Figuras 23 e 24, as curvas de módulo de perda (E'') na região da transição vítrea, apresentam picos com um máximo (Fig. 23) nas mesmas regiões onde o módulo de armazenamento (E') apresenta pontos de inflexão (Fig. 24). O módulo E'' apresenta picos nas regiões destas transições o que faz com que a análise destes picos seja mais adequada e sensível aos movimentos moleculares do que as inflexões que o módulo de armazenamento (E') apresenta nestas transições.

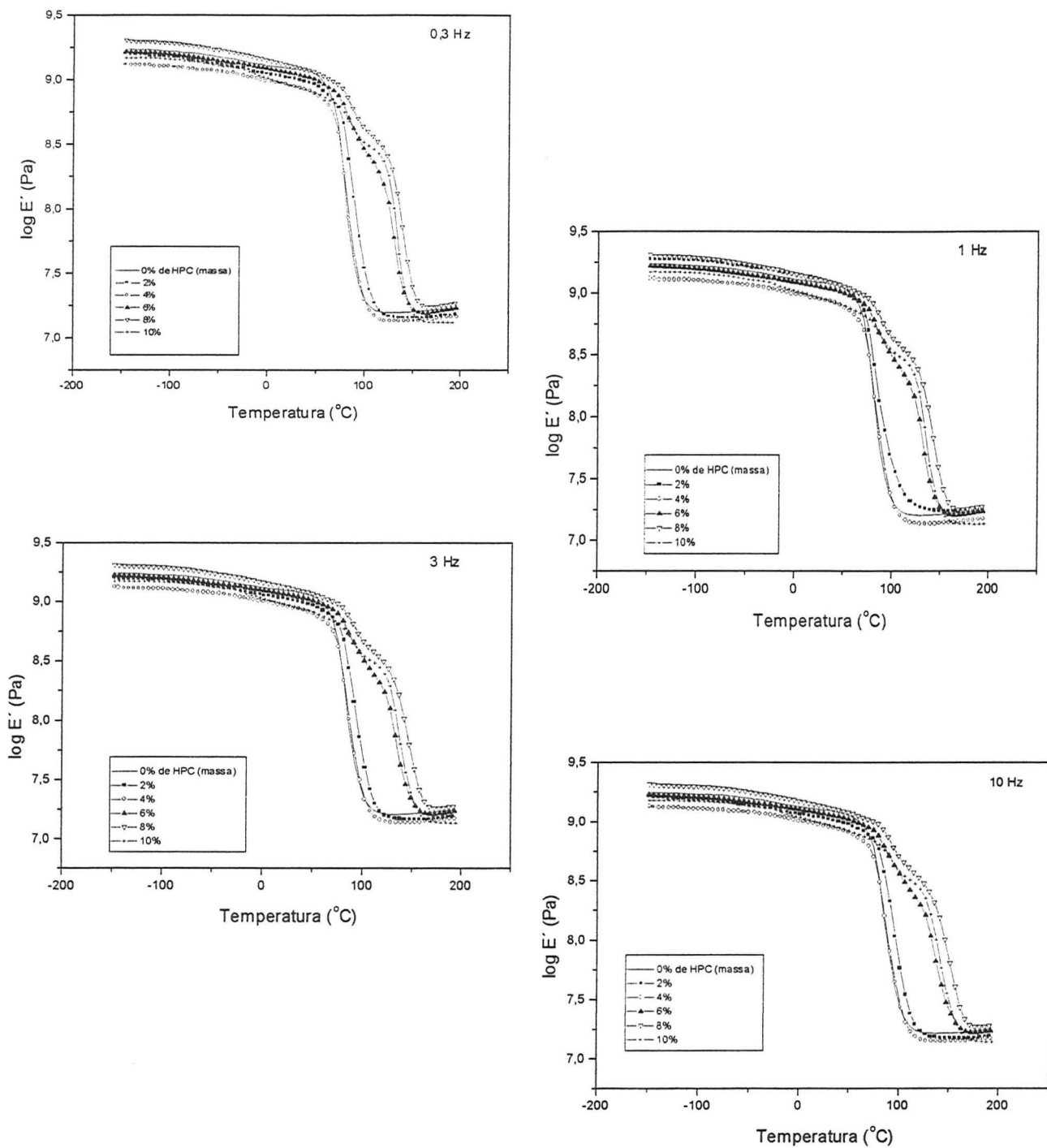


Figura 24. Comportamento do módulo elástico ($\log E'$), para as diferentes frequências utilizadas (0,3; 1, 3 e 10 Hz) neste estudo, com relação às transições presentes e à temperatura.

7. Conclusões

A viabilidade da aplicação do método da Meia Largura foi demonstrada pela reação de cura de três sistemas epóxi com diferentes anidridos, através da técnica de DSC, na determinação de energias de ativação. Os valores de energia de ativação calculados pelo método por nós proposto são comparáveis com aqueles determinados pelos métodos clássicos o que mostra que este método pode ser utilizado no estudo deste tipo de sistema.

Os valores de E_a obtidos pelo método da Meia Largura são sistematicamente menores quando comparados aos valores apurados por Kissinger e Osawa.

O método de Barrett mostrou-se útil na investigação dos diferentes estágios do processo da reação de reticulação destes sistemas com diferentes anidridos, onde cada anidrido apresenta um processo reacional diferenciado. A reação epóxi com anidrido succínico apresenta dois estágios: iniciação e de vitrificação. Para as reações com os anidridos maleico e CH três estágios foram verificados: iniciação, gelificação e final.

O estudo da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) na presença de quartzo, através da técnica de DSC, os métodos dinâmicos clássicos e o método da Meia Largura apresentaram valores de energia de ativação perfeitamente comparáveis. Isto mostra que o método da Meia Largura por nós proposto é adequado à determinação da energia de ativação. O método de Barrett foi também utilizado na investigação da reação deste sistema epóxi em presença do quartzo. Foi possível observar que além da energia de ativação ser comparável aos outros métodos, tanto para o sistema com ou sem carga, ainda se verifica que para concentrações superiores a 10% de carga (em massa) ocorre uma diminuição da velocidade da reação de cura. Concluiu-se que a cinética da reação de reticulação do sistema epóxi utilizado sofre influência da presença da carga pela interação superficial que se estabeleceu, sendo este estudo indispensável na previsão de condições de processamento de compósitos afins.

No terceiro estudo da cinética da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) com a HPC o comportamento dos parâmetros térmicos T_{min} , T_{g0} e o calor (entalpia) total liberado durante a reação de reticulação deste sistema epóxi foram estudados para diferentes concentrações de HPC e diferentes velocidades de aquecimento. A partir destes estudos feitos a diferentes velocidades de aquecimento, pela aplicação do método de Barrett, se concluiu que a velocidade recomendada não deve ser maior que $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Concluiu-se também que os valores de energia de ativação calculados pelo método da Meia Largura são perfeitamente comparáveis com aqueles determinados pelos métodos clássicos mostrando que este método pode ser utilizado também neste tipo de estudo.

Uma análise geral da reação de cura do sistema epóxi (DGEBA/DDM) na presença de HPC pode ser feita em termos cinéticos incluindo energias de ativação (E_a) e fatores de frequência ($\ln A$) determinados pelos métodos de Barrett e Meia Largura. Através de Barrett vimos que o acréscimo da HPC desloca a reação para temperaturas mais baixas (antes do ponto gel) e aumenta as constantes de velocidade. A avaliação de E_a e $\ln A$, para todas as velocidades de aquecimento utilizadas, mostrou claramente que o aumento do teor de HPC causa a diminuição da E_a e do fator de frequência ($\ln A$). Este fato não levou a nenhum efeito no que se refere à velocidade da reação. Concluiu-se então que a HPC age na parte inicial da reação como um acelerador levando a reação a ocorrer em temperaturas mais baixas e diminuindo a E_a indicando que a HPC atua como um catalisador da reação. Analisando, porém, as constantes de velocidade na T_{min} não há efeito da HPC e, após esta temperatura, a presença da HPC constitui um fator inibidor da reação. Este fato é evidenciado pelo resultado de acordo com o qual o calor envolvido ($\Delta H_{sis,epóxi}$) na reação deste sistema diminuiu além do esperado pela composição da mistura reacional mostrando que a HPC além das características de catalisador, inibe a conversão total desta reação.

Quanto aos estudos de reticulados do sistema epóxi (DGEBA/DDM) na presença de hidroxipropilcelulose via DSC, podemos concluir que esta técnica permitiu a identificação de três transições: a transição vítrea da HPC ($T_{g_{hpc}}$), a transição vítrea da matriz epóxi ($T_{g_{epóxi}}$) e a transição líquido-cristalina da HPC (T_{LC}). Verificou-se que a $T_{g_{epóxi}}$ aumentou com o aumento da teor de HPC (de 0 até 10 % em massa) e da velocidade de aquecimento. Este aumento foi atribuído à natureza líquido-cristalina da HPC. A técnica de DMTA mostrou-se útil na investigação detalhada destas misturas com até 10% de HPC. Finalmente, a técnica de DMTA utilizada para a investigação das relaxações presentes em sistemas epóxi (DGEBA/DDM/HPC), evidenciou as interações presentes entre matriz epóxi e HPC através das inflexões ($\log E'$) ou dos picos ($\log E''$) na região da transição vítrea. A presença da segunda T_g da matriz epóxi (ou α') comprovou a existência de interações moleculares entre matriz epóxi e HPC que podem levar a diferentes graus de conversão da reação de cura, reações secundárias e diferentes caminhos de reação. Estas interações moleculares entre matriz epóxi e HPC mostraram estar diretamente relacionadas - pelo comportamento dos parâmetros cinéticos E_a , $\ln A$ e do calor $\Delta H_{sis,epóxi}$ - com as características de catalisador e também de inibidor da HPC.

8. Referências bibliográficas

1. 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.
2. 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.
3. Rodrigues, M.R.A.; “*Estudo da Reação de Cura da Resina Epóxi (Araldit F) com Anidrido Ftálico e Trietilamina como Iniciador*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1992. Dissertação de Mestrado.
4. 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.
5. Mondragon, I. et al, *J. Appl. Polym. Sci.* , 64, 1, 4 (1997).
6. Abuin, S. P., *Polym. Communications*, 38, 12, 3117(1997).
7. Sanz, G.; Garmendia, J.; Andres, M.A.; Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.* ,55, 75 (1995).
8. Rolla, P. A. et al, *J. Appl. Polym. Sci.* ,65, 1, 17 (1997).
9. Parodi, F.; DeMeuse, M. T.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.* ,64, 1, 15 (1997).
10. Vallely, A.S., Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.* ,64, 39 (1997).
11. Venditti, R. A ; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.* , 64, 1, 4 (1997).
12. Giugno, I. R.; “*Estudo do envelhecimento físico de sistemas epoxidílicos estequiométricos DGEBA/DDM através de análise térmica*”. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS, 1997. Dissertação de Mestrado.
13. Tarifa, S.; Bouazizi, A., *J. of Therm. Analysis*, 48, 297 (1997).

14. Wisanrakkit, G.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2885 (1990).
15. Matsuoka, S.; Hale, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 77 (1997).
16. Barrett, K. E. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, II, 1617 (1967).
17. Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, 1702 (1957).
18. Osawa, T., *Bulletin of Chem. Society of Japan*, 38,1881(1965) and *J. of Therm. Analysis*, 2, 301 (1970).
19. Miranda, M.I.G.; Samios, D.; *Eur. Polym. J.*, 33:3, 325 (1997).
20. Sixum, Z.; Naibin, Z.; Xiaolie, L.; Dezhu, M., *Polymer*, 36, 3609(1995).
21. Szczepaniak, B.; Frisch, K.; Penczek, P. et all, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 1276 (1995).
22. Rials, T.; Glasser, W., , *J. Appl. Polym. Sci.*, 36, 749 (1988).
23. Dave, V.; Tamagno, M.; Focher, B.; Marsano, E., *Macromolecules*, 28, 3531(1995).
24. Gray, D. G., *J. Appl. Polym. Sci., Applied Polym. Symp.*, 37, 179(1983).
25. Haines, P.J., *Thermal Methods of Analysis-principles, applications and problems*, Chapman & Hall, Great Britain, 1995.
26. Filyanov, Ye. M., *Polymer Science U.S.S.R*, 20, 2074 (1979).
27. Tsagaropoulos, G., Eisenberg, A., *Macromolecules*, 28, 396 (1995).
28. Fitzgerald, J. J., Landry, C. J. T., Pochan, J. M., *Macromolecules*, 25, 3715 (1992).
29. Miranda, M. I. G.; Bica, C. I. D.; Tomedi, C.; Samios, D., *Polymer*, 38, 5, 1017 (1997).
30. Miranda, M. I. G.; Bica, C. I. D.; Samios, D., *Polymer*, 38, 19, 4843 (1997).
31. Samios, D., Castiglia, S., Silveira, N. P., Stassen, H. *J. Polym. Sci.: Part b: Polymer Physics*, 33, 1857 (1995).
32. Ojeda, T.; Liberman, S.; Amarin, R.; Samios, D.; *J. Polym. Eng.*, 16, 105(1996).
33. Brown, M.; *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall, New York, 1988.

34. P. G. Howgate, R. A. Brown et. alli., *Comprehensive Polymer Science*, v.2, p. 533, Polymer Properties, Pergamon Press, 1989.
35. I. M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, New York, 1971.
36. T. Murayama, *Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, John Wiley and Sons, v. 5, p. 299, 1986.
37. Murayama, T.; *Dynamic Mechanical Analysis of Polymer Materials*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
38. McCrum, N.G.; *Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids*, Dover Publications, New York, 1991.
39. Manual do Equipamento PL- DMTA e Catálogo *Polymer Laboratories Inc., Thermal Science Division – PL – DMTA MkII – Dynamic Mechanical Thermal Analyser*.
40. Bica, C. I. D., Samios, D., Miranda, M. I. G. et al., *Proceedings of 6th International Macromolecular Colloquium, 2nd Ibero-American Polymer Symposium and 4th Latin-American Polymer Symposium 1994*, Gramado/RS-Brasil, vol.i, p. 306.
41. Catálogo Ciba – Geigy S.A. – *Plásticos e Aditivos – Araldit F*.
42. Catálogo Ciba – Geigy S.A. – *Plásticos e Aditivos – HT – 972*.
43. Maddox, S.L.; Gillham, J.K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 55 (1997).
44. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
45. Zukas, W. X., *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 429 (1994).
46. Núñez, L.; Taboada, J.; Fraga, F.; Núñez, M. R.Z, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1377 (1997).
47. Johari, G. P.; Mikolajczak, G.; Cavaille, J. Y., *Polymer*, 28, 2023 (1987).
48. Mangion, M. B. M.; Wang, M.; Johari, G. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 445 (1992).

9. Anexos

A d.s.c. kinetic study on the effect of filler concentration on crosslinking of diglycidylether of bisphenol-A with 4,4'-diaminodiphenylmethane

Maria Inez G. de Miranda, Cassia Tomedi, Clara I. D. Bica and Dimitrios Samios*

Instituto de Química-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Cx. Postal 15003, 91501-970, Porto Alegre, Brazil

(Received 26 February 1996)

The kinetics of formation of epoxy resin composites was studied using an epoxy matrix of diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) and 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) as curing agent in the presence of quartz flour as filler. The curing reactions of these systems were kinetically followed by differential scanning calorimetry (d.s.c.) at different scanning rates. The activation energies of the curing reactions were obtained using non-isothermal methods: the single scanning rate method of Barrett as well as the multiple scanning rate methods of Kissinger, Osawa and half-width. The crosslinking process is characterized by an average activation energy of 54.2–62.7 kJ mol⁻¹ despite different methods or filler concentrations being used to obtain it. The reaction rate for the systems with filler concentrations higher than 10 wt% showed a considerable decreasing at higher temperatures at conversions higher than 50%. © 1997 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

(Keywords: epoxy systems; inorganic filler; crosslinking)

INTRODUCTION

Many theoretical and experimental studies of the network formation of epoxy resins have been published by several authors: on crosslinking diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) either with an aromatic amine (DDM)^{6,7} or with an aliphatic amine^{8,9}, on the effect of tertiary amines as accelerators in crosslinking of DGEBA with DDM^{10,11} on the crosslinking of epoxy resins with anhydrides in the absence^{12,13} or in the presence of tertiary amine^{14–16}.

The knowledge of the kinetics of curing reactions of epoxy resins is very important for the processing of composite materials¹³ since for example the highest possible processing time is determined by the gel point⁷. However, to our knowledge, there are only a few studies which treated the reaction kinetics in the presence of fillers: Antoon and Koenig¹⁶, for example, reported silica filler had a slight accelerating effect whereas a high-surface-area E-glass seemed to retard the reaction rate. The technique employed was Fourier transform infrared spectroscopy (FTi.r.). Unfortunately the authors did not mention which concentration of filler was used in their work.

This study intends to systematically examine the effect of filler concentration on the crosslinking kinetics of DGEBA with DDM by means of differential scanning calorimetry (d.s.c.) in the non-isothermal mode through the use of differential methods of Barrett¹, Kissinger²,

Osawa³ and half-width^{4,5}. In our laboratory the former method has been used systematically in order to achieve information on the behaviour of the matrix system, i.e. without the presence of filler^{15,17}. The latter one was recently introduced and applied to d.s.c. measurements^{4,5}.

EXPERIMENTAL

The epoxy system in this study is diglycidylether of bisphenol-A, DGEBA(CY-205, Ciba-Geigy) cured with a stoichiometric amount of a tetrafunctional aromatic diamine, 4,4'-diaminodiphenylmethane, DDM (HT-972, Ciba-Geigy). The chemical structures of both reactants are shown in *Figure 1*. The epoxy monomer is a viscous resin with an epoxide equivalent weight (EEW) of 182–196 g eq⁻¹ and $n' = 0.14$ (data furnished by manufacturer). The amine curing agent is a crystalline solid (melting point of 90°C) with an amine equivalent weight of 99 g eq⁻¹. The diamine (DDM) was added in the liquid epoxy (DGEBA, pre-heated at 90°C) in a molar ratio 2/1 (DGEBA/DDM).

The quartz flour (99 wt% SiO₂, 200 mesh, mean diameter 17 μm, commercialized by Ciba-Geigy) was oven dried for 24 h at 120°C prior to the mixing procedure. It was added in the epoxy system at concentrations 2, 4, 6, 8, 10, 20 and 30 wt% and mixtures were obtained. Accurately weighed samples were cured in aluminium pans by submitting them to a d.s.c. temperature scan from 50 to 300°C at temperature scanning rate (ϕ) of 10°C min⁻¹ under dry N₂ flux.

* To whom correspondence should be addressed

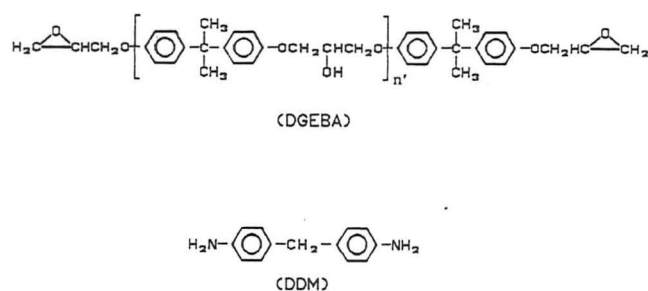
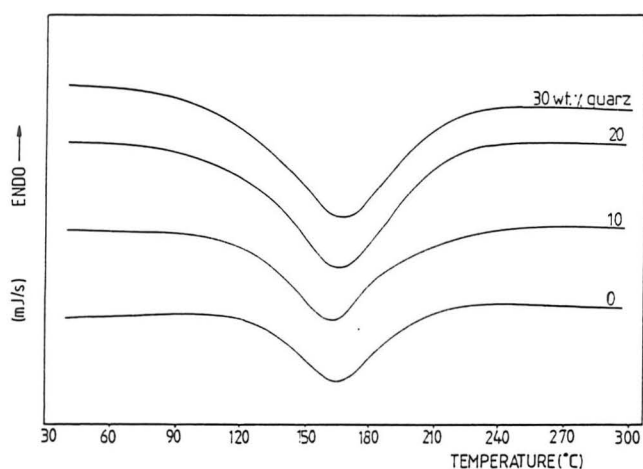


Figure 1 Chemical reactants

Additionally the unfilled and the 10 wt% samples were studied at different temperature scanning rates (ϕ : 5, 7.5, 10, 20 and 30°C min⁻¹) in order to apply multiple scanning rate methods. The d.s.c. scanings were obtained using a Perkin-Elmer DSC-4 differential scanning calorimeter. The minimum temperature (T_{\min}), the total and partial areas under the peaks were obtained using the standard Perkin-Elmer DSC-4 software.

RESULTS AND DISCUSSION

The behaviour of two thermal parameters T_{\min} were studied experimentally of these composites (for 2, 4, 6, 8, 10, 20 and 30 wt%) and the total enthalpy evolved in the curing process. Both parameters remained practically

Figure 2 D.s.c. curves of cured filled (10, 20 and 30 wt%) and unfilled epoxy systems measured at 10°C min⁻¹Table 1 T_{\min} and ΔH characteristics of cured filled and unfilled epoxy systems

$\phi = 10^\circ\text{C min}^{-1}$		
wt% quartz	ΔH (J g ⁻¹ epoxy sys.)	T_{\min} (°C)
Unfilled	301	161.5
2	326	164.3
4	301	163.3
6	347	164.1
8	326	164.9
10	330	163.7
20	343	165.3
30	301	165.3
$(\Delta H) = 322 \pm 21$		$(T_{\min}) = 164.5 \pm 1$

constant with increasing filler concentration in the matrix. Figure 2 shows a thermogram for the unfilled and the 10, 20 and 30 wt% samples. T_{\min} shows an average value of $164.5 \pm 1^\circ\text{C}$ and total enthalpy an average value ((ΔH_T)) of $322 \pm 21 \text{ J g}_{\text{epoxy sys}}^{-1}$. The values of T_{\min} and ΔH can be seen in Table 1. Thus, T_{\min} seems to be better than ΔH as a prior parameter to follow the effects of filler concentrations in the matrix and, at least at low concentrations, the presence of filler unaffected kinetically the curing reaction studied.

Applying the Barrett method

In order to obtain kinetic parameters such as activation energies (E_a) and study the crosslinking reaction behaviour we used relations, where a single scanning rate is necessary (Barrett method), as well as multiple scanning rates are required (Kissinger, Osawa and half-width methods). The activation energies were estimated using these methods mentioned above and their respective equations are listed in Table 2. The Barrett method was applied to determine the activation energies in the epoxy system when filler concentration was varied (10, 20 and 30 wt%) and unfilled with a single temperature scanning rate (10°C min⁻¹). Table 3 shows the results obtained. It was observed that at filler contents higher than 10 wt% the activation energy data behave constantly and the average value is $53.5 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Furthermore the Barrett method provides additional information about network formation, i.e. on initiation, gelation and vitrification processes. As shown in Figures 3 and 4 the system with 10 wt% filler concentration behaves in the same way as the unfilled one. An initiation stage can be identified from 135°C until ca. 152°C; this temperature range corresponds to extents of reaction between 0.05 and 0.25. A second stage can be seen until 170°C (extent of reaction 0.60). According to Flory's theory of gelation¹⁸, the gel point for a diepoxide and a tetrafunctional diamine occurs at the extent of reaction 0.58. Since there is a good agreement between the experimental and theoretical gel points, the observed second stage can be assigned to gel formation. At temperatures higher than 170°C the rate constant increases again. If the line of second stage is extended up to this high temperature region, one sees that the rate constants observed experimentally show lower values. This means the reaction suffers a slowdown and this third stage can be assigned to vitrification. For the 20 and 30 wt% filler concentrations the cure reactions show clearly only two stages. The first stage extends until about 167°C (extent of reaction 0.54). For temperatures higher than 167°C the rate constant increases with values markedly smaller than those of the unfilled and of the 10 wt% samples.

Table 2 Parameters plotted in the ordinate (y) and abscissa (x) axis and slope (m) of the straight line for different non-isothermal methods (ϕ , scanning rate; T_{\min} , peak temperature; $t_{1/2}$, half-width time; linear plots. $y = mx + c$)

Method	Y	X	Slope = m	Reference
Kissinger	$\ln[\phi/(T_{\min})^2]$	$1/T_{\min}$	$-E/R^a$	2
Osawa	$\ln \phi$	$1/T_{\min}$	$-E/R$	3
Half-width	$\ln t_{1/2}$	$1/T_{\min}$	E/R	4, 5
Barrett	$\ln k^b$	$1/T$	$-E/R$	1

^a $R = 8.3 \times 10^{-3} \text{ J K mol}^{-1}$

^b $k = dH/dt (H_T - H)$

Table 3 Activation energy characteristic of cured filled and unfilled epoxy systems applying the Barrett method ($\phi = 10^\circ\text{C min}^{-1}$)

wt% of quartz flour	Unfilled	10	20	30
Activation energy (kJ mol^{-1})	60.2 ± 2	54.2 ± 2.5	51.4 ± 2.9	55.1 ± 1.7

This means that at higher filler concentrations (20 and 30 wt%) a more accentuated reaction slowdown arises at higher temperatures. Therefore in the high temperature range, where the vitrification process takes place and diffusional effects arise, the curing rate constant is deeply affected by the high amount of quartz flour present in the matrix. On the other hand in *Figure 4* it can be seen that the systems with high filler concentrations (20 and 30 wt%) always show a lower reaction rate constant than the unfilled and 10 wt% filled systems, if equal conversions are considered. These behaviours suggest that structural and morphological differences must be present in the epoxy matrix when high-filled composites are carried out.

Applying Kissinger, Osawa and half-width methods

The determination of the activation energies at

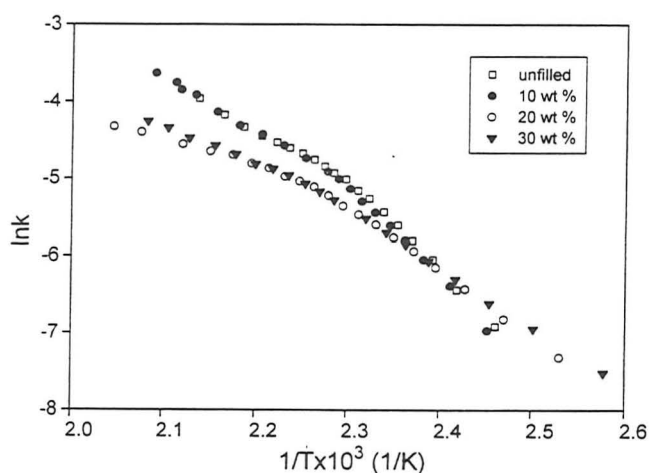


Figure 3 Plot of $\ln k$ vs T^{-1} (K^{-1}) (Barrett method) for the cured filled (10, 20 and 30 wt%) and unfilled epoxy systems measured at $10^\circ\text{C min}^{-1}$

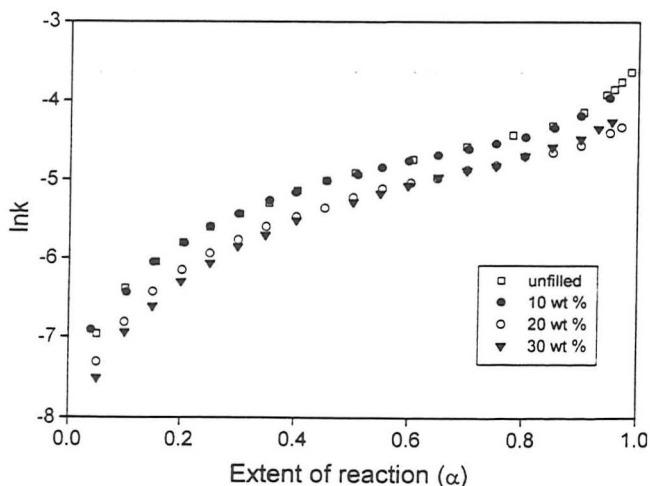


Figure 4 Plot of $\ln k$ vs extent of conversion (Barrett method) for the cured filled (10, 20 and 30 wt%) and unfilled epoxy systems measured at $10^\circ\text{C min}^{-1}$

different scanning rates was carried out using the methods of Kissinger, Osawa and half-width analysis. These non-isothermal multiple scanning methods can be summarized in *Table 3*. The scanning rates (5, 7.5, 10, 20 and $30^\circ\text{C min}^{-1}$) were used for the unfilled and 10 wt% quartz flour concentrations. *Figure 5* shows the typical thermograms for the different temperature scanning rates of 10 wt% filled systems.

The half-width method can be experimentally obtained when at each different scanning rate a thermogram is carried out through d.s.c. experiments. A curing reaction of an epoxy composite gives thermograms with exothermic peaks characterized by the temperature minimum (T_{min}) at half-height. The half-width at the half-height of the thermogram can be experimentally determined. *Figure 6* shows the behaviour of half-width (in minutes), converted from Celsius degree ($^\circ\text{C}$) to

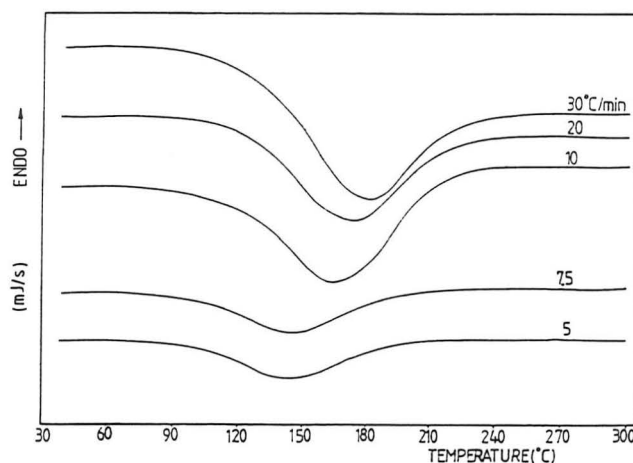


Figure 5 D.s.c. curves of cured filled (10 wt%) epoxy systems at 5, 7.5, 10, 20 and $30^\circ\text{C min}^{-1}$

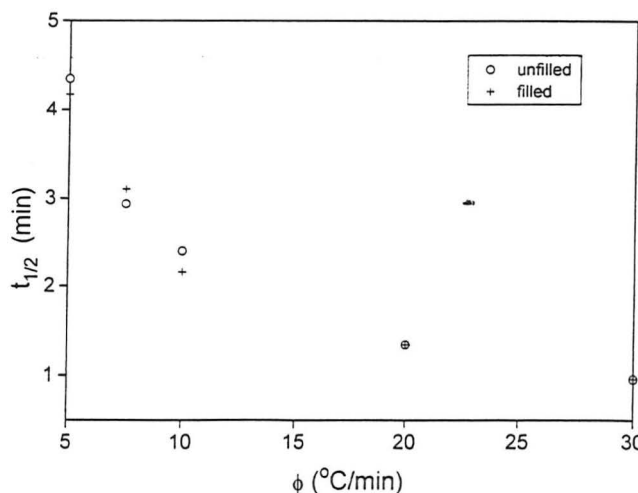


Figure 6 Half-width time ($t_{1/2}$) vs different scanning rates (ϕ) for filled (10 wt% quartz flour) and the unfilled system

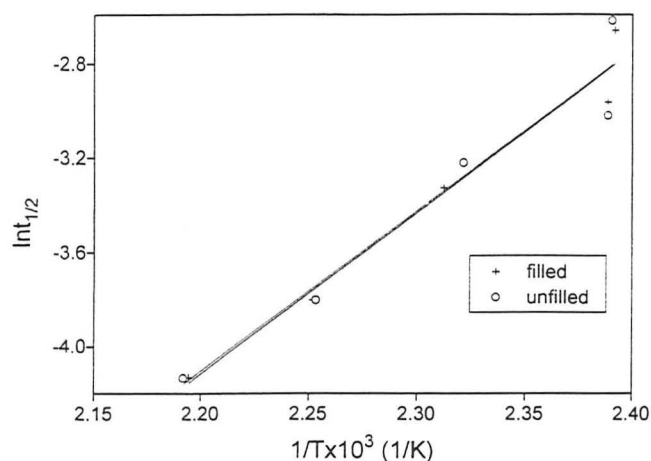


Figure 7 Plot of $\ln t_{1/2}$ vs T^{-1} (K^{-1}) for filled (10 wt% quartz flour) and the unfilled system applying half-width method

Table 4 Activation energy characteristic of cured filled (10 wt% quartz) and unfilled epoxy systems applying different kinetic methods

Method	Unfilled activation energy (kJ mol^{-1})	Filled (10 wt%) activation energy (kJ mol^{-1})
Kissinger	61.0 ± 7.9	62.7 ± 8.4
Osawa	65.2 ± 7.9	65.2 ± 3.8
Half-width	56.8 ± 7.9	56.8 ± 5.4
Barrett	60.2 ± 2.1	54.2 ± 2.5

minutes by using the relation (ϕ) by $\phi = \Delta T / \Delta t$ where ϕ is the temperature scanning rate, ΔT is the temperature interval and Δt is the time interval at different scanning rates for the systems filled (10 wt%) and unfilled. At higher heating rates, an exponential behaviour arises and the half-width becomes considerably shorter.

For an activation controlled reaction mechanism, the temperature dependence of the rate constant is generally given by an Arrhenius relationship

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (1)$$

and which can be rewritten as

$$\ln(1/t_{1/2}) = \ln A - E/RT \quad (2)$$

as well as

$$\ln t_{1/2} = E/RT - \ln A \quad (3)$$

where all parameters have the usual Arrhenius significance and T is the absolute temperature. In this way equation (3) can be used to calculate the Arrhenius activation energy using half-width time ($t_{1/2}$) after the half-width method. Figure 7 shows a linear regression in order to obtain the activation energies by half-width method for filled (10 wt% quartz flour) and for the unfilled systems. An advantage of this method over the Barrett one is the fact it circumvents difficulties which arise from vitrification processes. The obtained activation energies are shown in Table 4 where the half-width method provides similar results to the usual non-isothermal methods of Kissinger, Osawa and Barrett

and seems to be an excellent method for calculating activation energies.

CONCLUSIONS

Filler presence in diamine-cured epoxy systems at higher concentrations affects the reaction rate constant of the network formation, which is found to follow in good agreement with the kinetic methods, both single scanning and multiple scanning rate. At filler concentrations lower than 10 wt% the d.s.c. technique did not detect any significant effect. At 20 and 30 wt% filler concentrations a marked reaction slowdown arises suggesting structural and morphological differences in epoxy matrix. The half-width, a new non-isothermal kinetic method, has been applied. The half-width follows an Arrhenius-type kinetics and furnished expected results of activation energy in the range 54.2 – 62.7 kJ mol^{-1} . Having in mind kinetic data are important for the manufacturing of composites, the present study demonstrates that the simple application of reaction parameters obtained without the presence of fillers may lead to unsatisfactory predictions for the optimization of processing conditions. The classical kinetic Barrett method and the new half-width method seem to be excellent ways to investigate crosslinking epoxy processes in the presence of fillers.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Paulo Brenner for his help in d.s.c. measurements. The authors are grateful to CNPq/CAPES and TRAF0 S/A for financial support.

REFERENCES

- Barrett, K. E. J. *J. Appl. Polym. Sci.* 1967, **11**, 1617
- Kissinger, H. E. *Anal. Chem.* 1957, 1702
- Osawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965, **38**, 1881
- Bica, C. I. D., Samios, D., Miranda, M. I. G. et al. 'Proceedings of 6th International Macromolecular Colloquium, 2nd Ibero-American Polymer Symposium and 4th Latin-American Polymer Symposium 1994', Gramado/RS-Brasil, vol. i, p. 306
- Ojeda, T., Liberman, S., Amorim, R. and Samios, D. *J. Polym. Eng.* 1996, **16**, 105.
- Dusek, K. and Ilasky, M. *Colloid Polym. Sci.* 1980, **258**, 605
- Strehmel, V., Fryauf, K., Sommer, C., Arndt, K. F., Fedtke, M. *Angew. Makromol. Chem.* 1992, **196**, 195
- Pascual, J. P. and Williams, R. J. J. *Macromolecules* 1990, **23**, 725
- Yilgör, I., Yilgör, E., Bantia, A. K., Wilkes, G. L. and McGrath, J. E. *Polym. Bull.* 1981, **4**, 323
- Fryauf, K., Strehmel, V. and Fedtke, M. *Polym. Bull.* 1993, **31**, 183
- Fryauf, K., Strehmel, V. and Fedtke, M. *Polymer* 1990, **34**, 2, 323
- Stevens, G. C. *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, **26**, 4259
- Woo, E. M. and Seferis, J. C. *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **40**, 1237
- Netz, P. A. and Samios, D. *Macromol. Theory Simul.* 1993, **3**, 607
- Samios, D., Castiglia, S., Silveira, N. P. and Stassen, H. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1995, **33**, 1857
- Antoon, M. K. and Koenig, J. L. *J. Polym. Sci.* 1981, **19**, 549
- Miranda, M. I. G. and Samios, D. *Eur. Polym. J.* in press
- Flory, P. J. 'Principles of Polymer Chemistry', Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953

Application of the half-width kinetic method on the amine-initiated cross-linking of an epoxy resin with cyclic anhydrides

Maria Inez G. de Miranda, Clara I. D. Bica and Dimitrios Samios*

Instituto de Química-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Cx. Postal 15003,
 91501-970-Porto Alegre/RS, Brasil

(Received 11 December 1996)

The utility of a non-isothermal kinetic method—the half-width method—is demonstrated in the determination of the activation energy for amine-initiated cross-linking reactions of the epoxy resin diglycidylether of bisphenol-A with three different cyclic anhydrides: succinic, maleic and *cis*-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydrides. Triethylamine was employed as an initiator. The cross-linking reactions were kinetically followed by differential scanning calorimetry at various temperature scanning rates. The half-width method furnished values for the energy of activation in the range 60–100 kJ mol⁻¹. These values are similar to those obtained by applying the well-known non-isothermal multiple-scanning rate methods of Kissinger and Osawa but differ significantly from the ones obtained by applying the single-rate method of Barret. © 1997 Elsevier Science Ltd.

(Keywords: epoxy system; half-width method; curing processes)

INTRODUCTION

Over a long period much controversy on the validity of non-isothermal kinetics arose in the thermal analysis literature¹⁻⁶. Criticism was mainly focused on the mathematical description of non-isothermal kinetic rate equations. On the other hand it was clearly demonstrated that isothermal kinetic equations can be extended to non-isothermal reactions³. From the practical standpoint, the determination of kinetic parameters implies the application of a convenient model and that of Arrhenius has been the most frequently applied one. In the field of epoxy resins, non-isothermal kinetics has found widespread use due mainly to the convenience of rapid access to kinetic parameters, as for example the energy of activation which can be determined by carrying out a single kinetic run. Recent implications of non-isothermal kinetics in the study of epoxy resins can be found in various journals⁷⁻¹¹.

This work intends to show the application of the half-width method^{7,8,12}, a non-isothermal method, to the study of the cross-linking kinetics of diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) with three different cyclic anhydrides: succinic, maleic and *cis*-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydrides in the presence of triethylamine as initiator.

EXPERIMENTAL

Maleic and succinic anhydrides were both purified by recrystallization in chloroform. *cis*-1,2-cyclohexanedicarboxylic (CH) anhydride was distilled under vacuum.

Triethylamine was refluxed under potassium hydroxide and distilled under an inert atmosphere. The epoxy resin DGEBA (Ciba-Geigy) had an epoxy equivalent of 190 with 82–92% of monomeric material (data furnished by the supplier). Prior to the measurements, DGEBA was dried at 130°C. Epoxy resin and anhydride were mixed in a 1:1 molar ratio, then heated to the melting point of the anhydride and again homogenized. After cooling to room temperature, triethylamine was added in the molar ratio 3.7% (with respect to the epoxy resin). Subsequently about 5 mg of the samples was accurately weighed into small d.s.c. aluminium pans. The d.s.c. thermograms were obtained from 50 to 300°C using Perkin Elmer DSC-4 equipment. The temperature scanning rates employed were 5, 10, 20 and 30°C min⁻¹.

RESULTS AND DISCUSSION

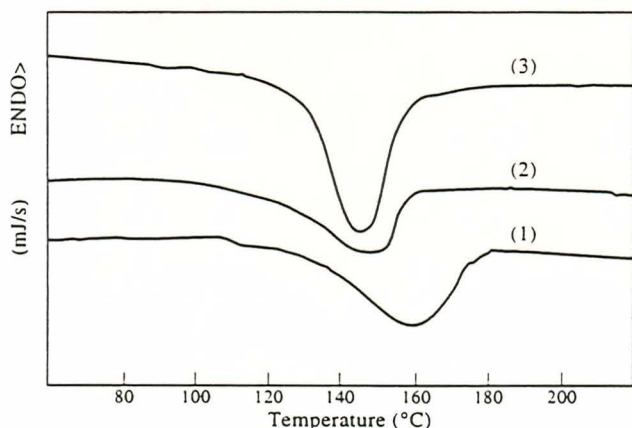
The activation energy of the cross-linking reactions of the epoxy resin DGEBA with the three different anhydrides in the presence of triethylamine was determined by applying the multiple scanning-rate methods of Kissinger¹³, Osawa¹⁴, half-width^{7,8,12} as well as the single rate method of Barret¹⁵. The basic equations of each method are collected in Table 1. Figure 1 shows typical thermograms for all three systems studied at the same scanning rate. Heat is evolved during the curing reaction of an epoxy resin, and the exothermic peaks shown in Figure 1 are characterized by a minimum temperature T_{\min} . It was observed that T_{\min} values increase with the scanning rate for all systems under investigation. Similar behaviour was previously reported for other epoxy systems¹⁶⁻¹⁸.

* To whom correspondence should be addressed

Table 1 Differential methods used in non-isothermal kinetic analysis (linear plots: $y = mx + c$)

Method	y	x	Slope (m)	Ref.
Kissinger	$\ln[\phi/(T_{\min})]^2$	$1/T_{\min}$	$-E/R$	13
Osawa	$\ln \phi$	$1/T_{\min}$	$-E/R$	14
Half-width	$\ln t_{1/2}$	$1/T_{\min}$	E/R	7, 8, 12
Barret	$\ln k^a$	$1/T$	$-E/R$	15

$$^a k = dH/dt(H_T - H)$$

**Figure 1** D.s.c. typical thermograms of all three systems cured with (1) succinic, (2) maleic and (3) CH anhydrides measured at 5°C min^{-1}

Application of the Barret method

The classical kinetic Barret method¹⁵ constitutes a useful way to investigate the cross-linking epoxy process and calculate kinetic parameters. This method assumes a first-order reaction. For amine-initiated epoxy-anhydride reactions, it was verified that the order of reaction varies between 1.0 and 1.5¹⁹⁻²¹. When deviations from linearity occur in the plot $\ln k$ versus $1/T$, Barret method provides additional information about network formation, i.e. on initiation, gelation and vitrification processes. When the behaviour is linear, activation energies can be estimated using the Barret method. However, it has often been verified that single-rate methods provide superestimated values for the energy of activation^{20,22}. In this work the Barret method was applied to determine the activation energies for the three systems studied at all temperature scanning rates measured. Table 2 shows the results obtained. One can observe that for different temperature scanning rates the activation energy behaves nearly constantly for each epoxy system. When CH anhydride is used as the curing agent, the energy of activation is considerably higher than in the case of maleic or succinic anhydride. This behaviour suggests that structural peculiarities with respect to each anhydride influence the reactivity

towards the cross-linking process. The values obtained by multiple scanning-rate methods are also higher for CH (Table 3), although the increase in this case is not so accentuated. Literature data for the same systems are available only for the cross-linking with CH: Patel *et al.*¹⁹ report a value for the energy of activation of 116 kJ mol^{-1} obtained by applying the Barret method at a scanning rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. This value lies near those obtained by multiple-scanning methods (Table 3) but it is approximately half of that obtained by applying the Barret method (Table 2). Except for the fact that the sample prepared by Patel *et al.* was obtained by solvent casting while ours was prepared in bulk, we see no explanation for this discrepancy. On the other hand, our results also indicate that the anhydride structure affects the cross-linking reaction mentioned by Patel *et al.*¹⁹.

In Figure 2 the system cured with succinic anhydride demonstrates similar behaviour with increasing temperature scanning rate. A shift of the $\ln k$ values to higher temperatures (lower T^{-1} values) is observed. However, the $30^\circ\text{C min}^{-1}$ curve shows two different stages. The same behaviour is obtained in Figure 3, where an initiation stage can be identified from 0.05 until about 0.40 extent of reaction; this part of the reaction range is displaced to higher temperatures at higher temperature scanning rates. The second, where the vitrification process occurs, includes until about 0.95 extent of reaction. The obtained rate constant values show that the smaller the temperature scanning rates the smaller the rate constant values, if the same extent of reaction is taken into account.

In Figures 4 and 5 it can be seen that the system cured with maleic anhydride behaves differently from the system cured with succinic anhydride, when the temperature scanning rate is varied; the cure reactions show three stages. The first stage can be identified from 0.05 until about 0.40 extent of reaction; this range corresponds to the initiation cure process. The second stage, identified from 0.40 until about 0.85, can be assigned to the gelation process. At extents of reaction higher than 0.90, the last stage, the rate constants suffer a deeply accentuated decrease. In this range the vitrification process takes place, and this behaviour is more evident at small temperature scanning rates such as 5°C min^{-1} where the diffusional effects are marked by d.s.c. measurements.

In Figures 6 and 7, the system cured with CH anhydride behaves qualitatively differently from the previous systems, when the temperature scanning rate is varied. However, the cure reactions show again three stages: initiation, gelation and vitrification processes. The difference between the system cured with maleic anhydride and the system cured with CH anhydride can be noticed in the shape of the curves in the Barret

Table 2 Energies of activation for the cross-linking reactions of DGEBA with three different cyclic anhydrides in the presence of triethylamine as determined by the single-rate method of Barret at various scanning rates (calculations were performed for the linear part of the plot, where diffusional effects are not detectable)

Anhydride	Energy of activation (kJ mol^{-1})			
	5°C min^{-1}	$10^\circ\text{C min}^{-1}$	$20^\circ\text{C min}^{-1}$	$30^\circ\text{C min}^{-1}$
Succinic	121 ± 2	146 ± 1	121 ± 1	114 ± 2
Maleic	111 ± 3	100 ± 4	88 ± 4	92 ± 4
cis-1,2-Cyclohexane dicarboxylic	192 ± 7	224 ± 5	212 ± 1	205 ± 3

Table 3 Energies of activation for the cross-linking reactions of DGEBA with three different cyclic anhydrides in the presence of triethylamine as determined by Kissinger¹³, Osawa¹⁴ and half-width^{7,8,12} multiple scanning-rate methods

Anhydride	Energies of activation (kJ mol ⁻¹)		
	Kissinger	Osawa	Half-width
Succinic	73 ± 3	80 ± 3	60 ± 6
Maleic	64 ± 10	72 ± 10	58 ± 5
cis-1,2-Cyclohexane dicarboxylic	95 ± 12	102 ± 12	97 ± 11

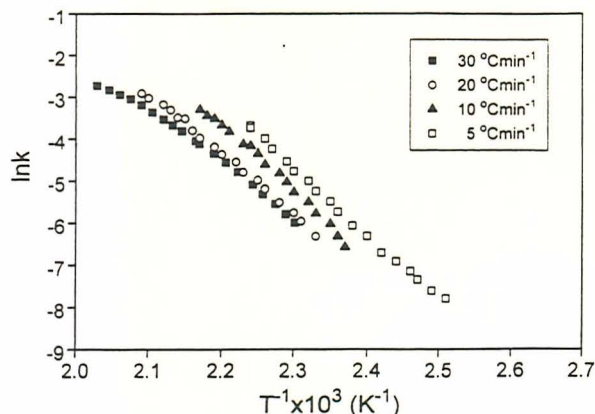


Figure 2 Plot of $\ln k$ versus T^{-1} (K⁻¹) (Barrett method) for the system cured with succinic anhydride at 5, 10, 20 and 30°C min⁻¹

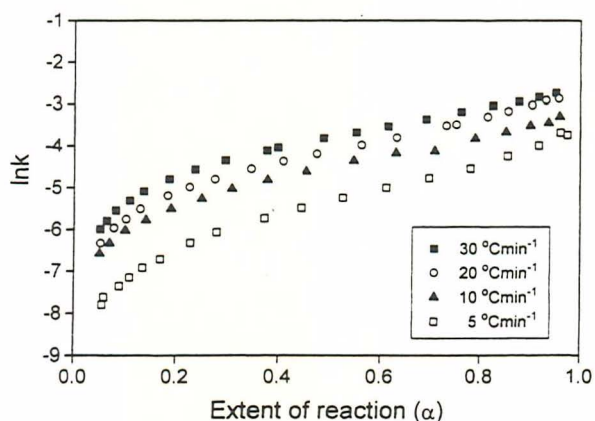


Figure 3 Plot of $\ln k$ versus extent of conversion (Barrett method) for the system cured with succinic anhydride at 5, 10, 20 and 30°C min⁻¹

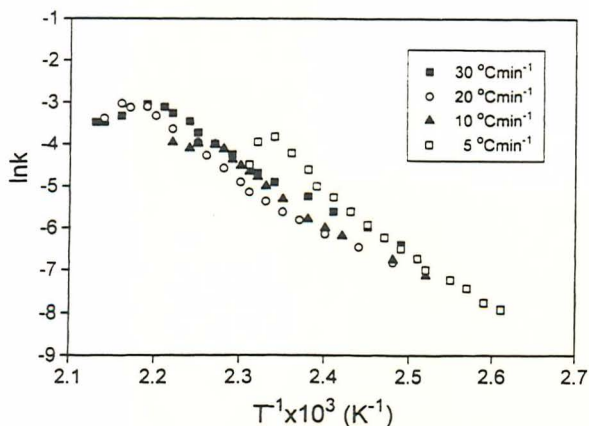


Figure 4 Plot of $\ln k$ versus T^{-1} (K⁻¹) (Barrett method) for the system cured with maleic anhydride at 5, 10, 20 and 30°C min⁻¹

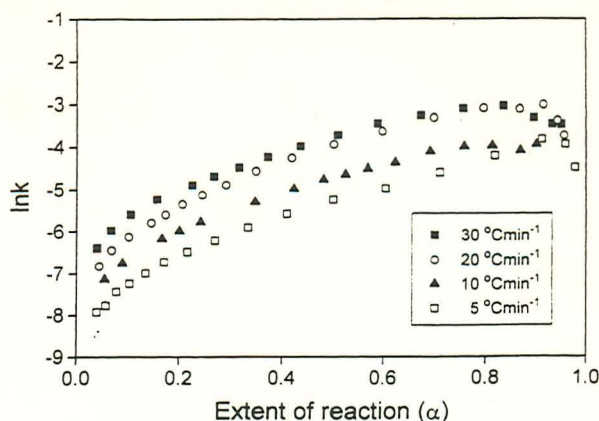


Figure 5 Plot of $\ln k$ versus extent of conversion (Barrett method) for the system cured with maleic anhydride at 5, 10, 20 and 30°C min⁻¹

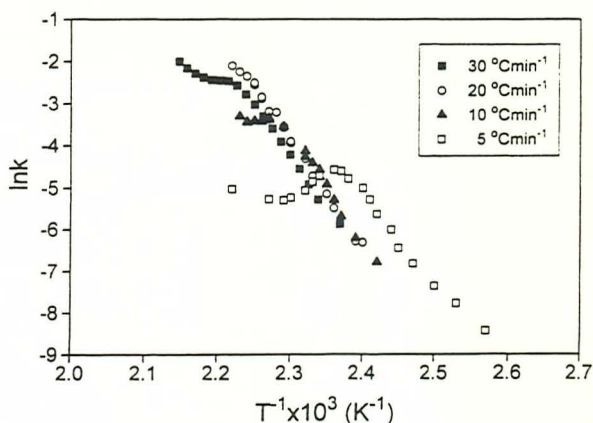


Figure 6 Plot of $\ln k$ versus T^{-1} (K⁻¹) (Barrett method) for the system cured with CH anhydride at 5, 10, 20 and 30°C min⁻¹

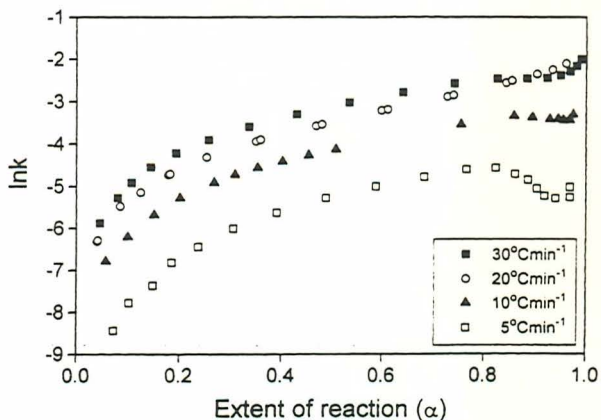


Figure 7 Plot of $\ln k$ versus extent of conversion (Barrett method) for the system cured with CH anhydride at 5, 10, 20 and 30°C min⁻¹

studies. In the gelation–vitrification path, at extents of reaction higher than 0.50, a maximum in the constant rate is followed by a deep decrease, and finally the vitrification process tends smoothly to a constant rate plateau. This behaviour is more accentuated at smaller temperature scanning rates such as 5°C min⁻¹ where diffusional effects are more noticeable by d.s.c. measurements. In the system cured with CH anhydride the singular gelation–vitrification processes can not be described through Arrhenius-type kinetics.

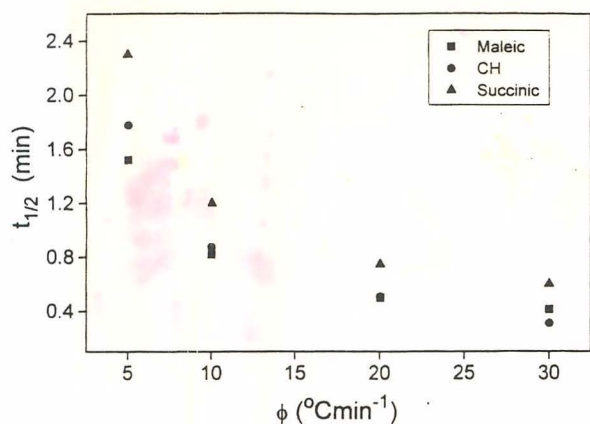


Figure 8 Half-width time ($t_{1/2}$) versus scanning rate ϕ ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) for all three systems cured with succinic, maleic and CH anhydrides at 5, 10, 20 and $30^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

The fact that the Barret method furnishes values too high for the energy of activation may be assigned to the invalidity of assuming the order of reaction as 1.0, but it may also have its origin in the difficulties of excluding the influence of diffusional effects. The half-width method circumvents these difficulties.

Application of Kissinger, Osawa and half-width methods

The half-width method consists of plotting the natural logarithm of the half-width time versus the inverse of T_{min} (see Table 1). The half-width time is obtained from the d.s.c. thermogram as follows. At the peak temperature T_{min} one locates the half-height. At the half-height, the half-width is measured in temperature units. By multiplying this half-width by the scanning rate one obtains the half-width in time units, i.e. the 'half-width time'. Figure 8 shows the behaviour of the half-width time. If the scanning rate is increased, the half-width time becomes shorter. An exponential dependence is observed. Similar behaviour was reported recently⁸ for the cross-linking reaction of the same epoxy resin with 4,4'-diaminodiphenylmethane. Taking into account the Arrhenius equation for the temperature dependence of the rate constant of an activation controlled reaction,

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (1)$$

one assumes an inverse proportionality between the rate constant and the half-width time $t_{1/2}$. So the equation above can be rewritten as

$$\ln(1/t_{1/2}) = \ln A - E/RT \quad (2)$$

or simply as

$$\ln t_{1/2} = E/RT - \ln A \quad (3)$$

where all parameters have the usual Arrhenius significance and T is the absolute temperature. Table 3 lists the results of the energy of activation (E) by the half-width method, which are comparable to those furnished by the Osawa and Kissinger methods with the exception of the reaction with succinic anhydride, whose value of E as determined by the half-width method differs by about

20% in comparison with E determined by the Osawa method.

CONCLUDING REMARKS

The Barret method provided values too high for the energy of activation. This fact may be assigned to the invalidity of assuming the order of reaction as 1.0 but it may also have its origin in the difficulties of excluding the influence of diffusional effects. However, the Barret method provided information on the different stages of the network formation. By applying the half-width method, the difficulties mentioned above can be circumvented. The half-width method furnished values for the energy of activation in the range 60–100 kJ mol^{-1} . These values are similar to those obtained by applying the well-known non-isothermal multiple-scanning rate methods of Kissinger and Osawa.

ACKNOWLEDGEMENTS

M. I. G. de Miranda acknowledges a Ph.D. fellowship from CAPES and expresses her thanks to F. Diel and C. Tomedi for their help in the preparation of the samples. P. Brenner helped in the d.s.c. measurements. Financial support from CNPq is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Holba, P. and Sesták, J., *Z. Phys. Chem.*, 1972, **80**, 1.
- Simmons, E. L. and Wendlandt, W. W., *Thermochim. Acta*, 1972, **3**, 498.
- Sesták, J., *J. Thermal Anal.*, 1979, **16**, 503.
- Criado, J. M., *Thermochim. Acta*, 1981, **43**, 111.
- MacCallum, J. R., *Thermochim. Acta*, 1982, **53**, 375.
- Blazejowski, J., *Thermochim. Acta*, 1984, **76**, 359.
- Ojeda, T., Liberman, S., Amorim, R. and Samios, D., *J. Polym. Eng.*, 1996, **16**, 105.
- Miranda, M. I. G., Tomedi, C., Bica, C. I. D. and Samios, D., *Polymer*, 1997, **38**, 1017.
- Samios, D., Castiglia, S., Silveira, N. P. and Stassen, H., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 1995, **33**, 1857.
- Miranda, M. I. G. and Samios, D., *Eur. Polym. J.* (in press).
- Parekh, J. K. and Patel, R. G., *Angew. Makromol. Chem.*, 1995, **227**, 1.
- Bica, C. I. D., Samios, D., Miranda, M. I. G., Tomedi, C. and Diel, F., *Proceedings of 6th International Macromolecular Colloquium, 2nd Ibero-American Polymer Symposium and 4th Latin American Polymer Symposium, Gramado-RS, Brasil*, 1994, vol. 1, p. 306.
- Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 1702.
- Osawa, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, **38**, 1881.
- Barret, K. E. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11**, 1617.
- Fava, R. A., *Polymer*, 1968, **9**, 137.
- Yilgör, I., Yilgör, E., Banthia, A. K., Wilkes, G. L. and McGrath, J. E., *Polym. Bull.*, 1981, **4**, 323.
- Shim, J. S., Lee, W. and Jang, J., *Polym. Bull.*, 1991, **25**, 669.
- Patel, R. D., Patel, R. G. and Patel, V. S., *Angew. Makromol. Chem.*, 1987, **155**, 57.
- Soprana, J., M.Sc. thesis, Porto Alegre, 1990.
- Fidalsky, G., M.Sc. thesis, Porto Alegre, 1992.
- May, C. A., (ed.), *Epoxy Resins—Chemistry and Technology*. Marcel Dekker, New York, 1988.