EFEITO DE DIFERENTES PERCENTUAIS DO N-FENILAMINOPROPIL – POSS COMO AGENTE DE CURA DA RESINA EPÓXI: AUMENTO DA PERCOLAÇÃO E INDÍCIOS DE UMA TRANSIÇÃO VÍTREA IDEAL

Vinicius Pistor[1]*, Bluma G. Soares[2], Raquel S. Mauler[1]

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre – PoA – pistorv@yahoo.com.br*
2 - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro - RJ

Resumo– As resinas termorrígidas são uma classe de polímeros que devido à reação de reticulação deveriam apresentar uma única cadeia molecular de peso infinito. No entanto, questionamentos sugerem que a formação da rede tridimensional não é homogênea. Atualmente, devido aos avanços obtidos pela nanotecnologia, torna-se possível uma abordagem diferenciada na modificação química de polímeros como a resina epoxídica. Neste trabalho, foram preparados nanocompósitos adicionando diferentes teores (1, 5 e 10 % em massa (%m)) do oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS) n-fenilaminopropil na resina epoxídica. Esta modificação foi realizada com o objetivo de promover maior concentração de interligações nas interfaces das regiões nodulares, descritas como imperfeições ou descontinuidades que ocorrem pela cura não homogênea da resina. Através da análise de calorimetria exploratória diferencial modulada verificou-se que a estrutura dos nanocompósitos se tornou mais homogênea. A determinação de parâmetros físico-químicos utilizando os conceitos do paradoxo de Kauzman e fragilidade cinética descrita por Angell foi constatada a existência de uma rede de ligações mais percolada que leva a uma transição vítrea contendo um mínimo de flutuações de energia potencial no sistema epoxídico.

Palavras-chave: *Nanocompósitos, resina epoxídica, POSS.*

Introdução

No desenvolvimento de nanocompósitos, diversas são as partículas em dimensões nanométricas empregadas para promover avanços nas propriedades e aplicações de materiais. A resina epoxídica é um dos materiais utilizados para a obtenção de nanocompósitos. A melhoria de suas propriedades térmicas e mecânicas vem sendo testadas utilizando oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) [1-3]. Após a reação de cura, a resina se torna um termorrígido formado por uma densa rede de ligações cruzadas [4], no entanto, esta reação de cura é caracterizada por apresentar flutuações na densidade de ligações cruzadas [5] e estas flutuações geram sua principal desvantagem que é a fragilidade, principalmente quando utilizados agentes de reticulação a base de amina [6]. A reação de cura da resina epoxídica foi descrita como uma reação não homogênea, onde através da microestrutura foi constatado que existem domínios de regiões com alta concentração de ligações cruzadas, *i.e.*, regiões nodulares, e interfaces contendo alta concentração de agente de reticulação promovendo uma interface "frágil" entre os nódulos (regiões reticuladas) [1,2,5,6]. Como a fragilidade da resina é um dos principais problemas para aplicações em termorrígidos, a tenacificação é uma característica almejada. A fragilidade, no contexto físico-químico, é uma característica da microestrutura do material e pode ser caracterizado pela formação de regiões de rearranjo cooperativo (CRR) [7-9]. Os CRRs são descontinuidades na periodicidade do arranjo estrutural do material [8,9] e, no caso da resina epoxídica, podem estar associados às flutuações na densidade de ligações cruzadas. Com a utilização da nanotecnologia, a modificação da resina se tornou possível utilizando um baixo percentual em massa de nanopartículas. Os monômeros POSS utilizados como nanopartícula apresentaram diferentes modificações na transição vítrea da resina epoxídica e foi evidenciado que estas modificações dependem dos grupos orgânicos presentes no POSS [1]. O objetivo deste trabalho foi utilizar um monômero POSS octafuncional capaz de substituir partes do agente de reticulação trietilenotetramina (TETA) e assim avaliar a influência desta nanopartícula na homogeneidade da resina epoxídica utilizando os conceitos do paradoxo de Kauzman [10] e o conceito de fragilidade cinética descrito por Angell [11].

Experimental

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram à resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) Araldite Gy – 251, o agente de reticulação (trietilenotetramina – TETA) Ren Hy – 956 fornecidos pela empresa Hustman Advanced Materials. Foi utilizado o oligômero poliédrico de silsesquioxano n-fenilaminopropil – POSS (EP0408) [$((C_9H_{12}N)n(SiO_{1.5})n$; (n = 8, 10 and 12)] da Hybrid PlasticsTM.

Métodos

As amostras foram preparadas com base no equivalente de grupos reativos (g/eq.) de cada reagente utilizado. Tanto a razão entre o TETA e o DGEBA quanto à razão entre o DGEBA/ (TETA+POSS) foram mantidas em 1/1 (g/eq). Foi realizada uma pré-mistura entre o TETA, substituindo 1, 5 e 10 %m de TETA por n-fenilaminopropil – POSS. A pré-mistura foi realizada em temperatura de 50°C e 400rpm por 20 minutos para garantir a homogeneidade do sistema. Seguidamente, o DGEBA foi misturado com o complexo (TETA+POSS) na razão de 1/1 g/eq. de grupos reativos. A cura da resina foi realizada em temperatura de 25 ± 3°C por 24 horas. Após a cura as amostras foram pós-curadas em estufa com pressão reduzida (300 mm Hg) por 24 horas em temperatura de 100°C.

Foi realizada análise por microscopia de força atômica ( ) no modo ac s tico em um da gilent ec n ologies oram utili adas pontas convencionais de sil cio da marca ano orld o nforme o catálogo do fabricante, as hastes utilizadas neste trabalho apresentam frequ ncias de resson ncia de apro i madamente podendo oscilar entre e correspondendo a constante de mola das a stes variando entre m e m raio no ápice das pontas utili adas menor ue 10 nm. As imagens foram obtidas com frequências de varredura de 0,5 Hz de modo a minimizar os efeitos topográficos na imagem de contraste de fases. Foram realizadas pelo menos três varreduras sobre todas as amostras com áreas de 1 µm2 a 25µm2. A relação ajustada entre a amplitude de *set point* livre e de imagem foi de 90% de modo a minimizar quaisquer efeitos topográficos sobre a imagem de contraste de fase.

As análises de MDSC foram realizadas em um DSC Q2000 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas até 80°C em taxa de aquecimento de 10 °Cmin^{-1} com isoterma de 10 min e resfriadas até -20 °Cmin^{-1} em taxa de aquecimento de 50 °Cmin^{-1} e mantido em isoterma por 10 min. Em seguida as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 5 ºCmin^{-1} com amplitude de modulação de ±1ºC e período de modulação de 100s de -20 até 100°C. As análises foram realizadas em atmosfera de N_2 (50,0 ml/min) e a massa das amostras foi mantida em 5 mg.

Resultados e Discussão

A não homogeneidade de redes poliméricas, assim como ilustrado pela imagem de fase na **Fig. 1 (a)**, pode ser descrita pela formação permanente de flutuações na densidade de ligações cruzadas com tamanho variando entre 10 – 400 nm. Estas flutuações podem ser descritas como domínios de regiões reticuladas. As regiões descritas como nodulares são identificadas como as partes mais claras da imagem de fase, onde a dureza, em termos de rigidez superficial, é maior do que nas interfaces mais escuras (fronteiras entre regiões nodulares) que representam a região "macia" Vanlanding a m et al [6] descrevem que a região de interface pode ser rica em agente de reticulação não reagido devido ao efeito de confinamento pelo balanço de ligações entre os grupos epóxido e amina.

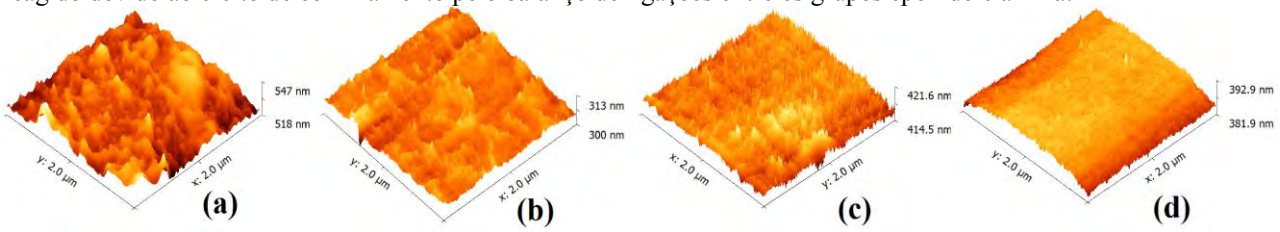

Figura 1 – Imagens de fase obtifas por AFM onde: (a) 0%m, (b) 1%m, (c) 5%m e (d) 10%m de POSS.

Com o aumento do teor de POSS para as amostras contendo 1, 5 e 10 %m (**Fig. 1 (b), (c) e (d)**), nota-se a formação de uma fase cada vez mais contínua e mais homogênea ao longo da superfície analisada. Além disso, a mudança na intensidade do contraste de fase da amostra contendo 5 % para a amostra contendo 10 %m indica o aumento na rigidez da superfície do nanocompósitos. Esta característica indica que o POSS foi capaz de reduzir significativamente as flutuações da rede tridimensional não-homogênea da resina [1,2].

A interpretação dos termogramas de DSC é muitas vezes difícil, pois, diferentes transições podem estar associadas à mesma faixa de temperatura. Estes processos sobrepostos podem ser distinguidos por calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) uma vez que se podem separar os fluxos de calor reversível do não reversível [12]. A faixa de transição vítrea correspondente à resina epoxídica encotrada por MDSC está entre 40 - 70°C [2]. Os termogramas de fluxo de calor reversível não apresentaram modificações relacionadas à separação dos fenômenos e a parte não-reversível não apresentou nenhuma característica relacionada às transições de primeira ordem. Isto era esperado, pois as etapas de cura e pós-cura foram realizadas por 24 horas para garantir que as reações de cura fossem completas. A adição de POSS alterou a T_g da resina epoxídica (47,6°C) para 52,9, 56,5 e 58,0°C com a adição de 1, 5 e 10 %m de POSS, respectivamente. Os maiores valores de T_g podem estar relacionados com o aumento na densidade de ligação cruzada da resina [3]. Diferentes variáveis podem estar envolvidas com a presença da

nanopartícula de POSS dispersa na resina epoxídica, tais como tensão residual, efeito reforçante e efeitos de nanoconfinamento de movimentação segmentar das cadeias poliméricas. Entretanto, considerando que exista boa dispersão, às interligações entre as gaiolas poliédricas e à estrutura do epóxido pode favorecer na formação de uma estrutura mais estável dimensionalmente [2]. A **Fig. 2 (a)** e **(b)** apresentam a dependência da capacidade calorífica reversível (C_p') e não reversível (C_p'') em função da temperatura. A **Fig. 2 (a)** apresenta o aumento de C_p' com o aumento da temperatura. Como a cinética de movimentação molecular não é um processo homogêneo, nesta faixa de temperatura as moléculas vão desde o menor até um maior nível de energia através do aumento da temperatura fazendo com que ocorra um aumento na capacidade térmica [2]. O aumento de C_p esta associado aos patamares energéticos na curva de energia livre de hipersurfície [13]. Em outras palavras, o aumento progressivo de C_p é dependente das interfaces estruturais presentes na microestrutura do material. Ao avaliar as curvas de C_p'' foi observada uma transição correspondente à entalpia de relaxação molecular [12].

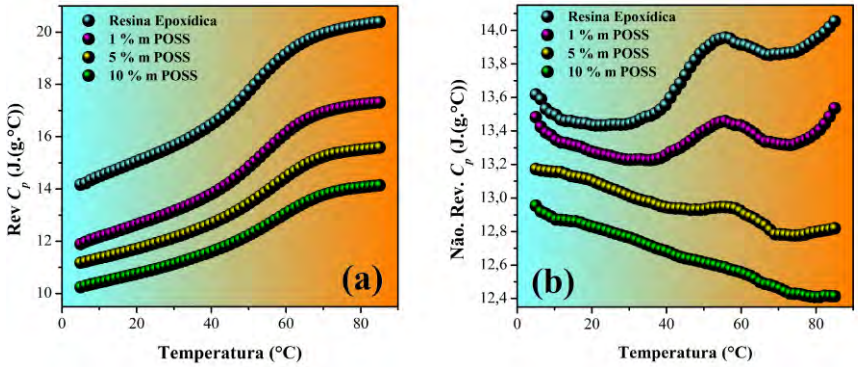

Figura 2 – Capacidade calorifica, (a) reversível (C_p') e (b) não-reversível (C_p'') obtidos por MDSC.

Considerando a adição de POSS, nota-se uma dependência do teor da nanopartícula com a redução nos valores de C_p' e uma redução significativa na área das curvas de C_p''. Esta redução indica que a presença do POSS pode estar reduzindo significativamente a quantidade de interfaces estruturais da resina epoxídica [1,2,14]. Esta restrição no caso do desaparecimento dos nódulos pode estar ocorrendo nas interfaces dos CRRs. Em outras palavras, as mudanças de C_p com a adição de POSS estão diretamente relacionadas com a característica típica da microestrutura da resina epoxídica, *i.e.*, as flutuações na densidade de ligações cruzadas [5,6]. Como os valores de C_p estão associados a flutuações na curva de energia livre de hipersurfície, a **Fig. 3** apresenta um comportamento hipotético sobre a energia livre de hipersuperf cie (μ) como função de uma determinada coordenada de configuração espacial (Z^*).

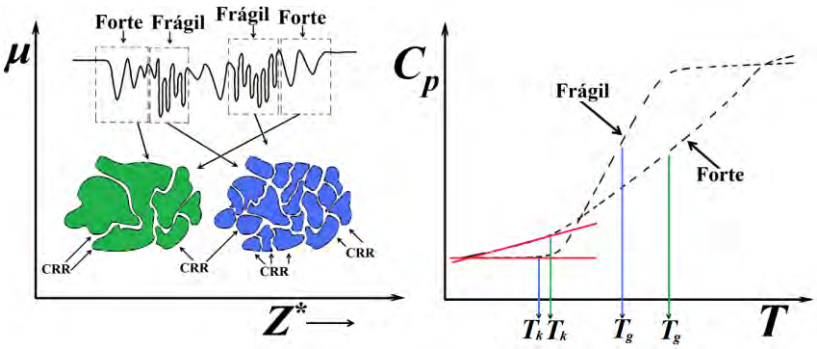

Figura 3 – Representação hipotetica da curva de energia potencial de hipersuperfície (μ) e tependência de C_p com a característica forte e fraca dos materiais com diferênças na quantidade de domínios metaestaveis ou flutuações de hipersuperfície.

A representação de μ foi utilizada para fazer uma correlação das flutuações de energia potencial com os domínios nodulares da resina epoxídica. Para esta suposição foi considerado que a mobilidade molecular é dependente dos graus de liberdade das interfaces estruturais [2], que a microestrutura da resina epoxídica é formada por uma reação não-homogênea [5,6] e que o C_p é dependente das imperfeições de hipersuperfície descrita como regiões de rearranjo cooperativo (CRR). Os fenômenos cooperativos de relaxação e os efeitos de conformação ocorrem quando o material possui energia suficiente para superar os domínios ergódicos (estatísticos) da curva de energia potencial de hipersuperfície. Estes domínios existem pela presença de defeitos de superfície que causam perturbações (flutuações) na capacidade calorífica através de regiões com diferentes amplitudes de vibração molecular. As flutuações de energia potencial estão associadas aos CRR e caracterizam os materiais como fortes e fracos, *i.e.*, quanto maior o número de flutuações em μ mais frágil termodinamicamente será o material [13] e maior será a variação no gradiente de C_p pelo aumento da temperatura. Então, a redução no gradiente de variação do C_p com a adição de POSS está relacionada com a

redução da interface dos domínios nodulares da resina epoxídica. Para corroborar a evidência do desaparecimento do CRR para os nanocompósitos a **Fig. 4** apresenta os valores da temperatura Kauzman (T_k) e do tamanho médio dos CRR ($Z(T)$) obtidos através das análises de MDSC.

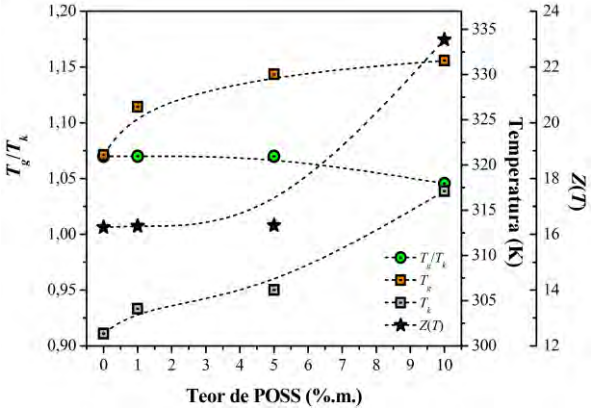

Figura 4 – Valores de T_g, temperatura T_k, razão T_g/T_k e ($Z(T)$) determinados por MDSC [2].

Os valores de T_k foram obtidos pela extrapolação de C_p [2] como ilustrado na F**ig. 3** através das curvas de C_p. Fazendo uso dos valores de T_k , o $Z(T)$ foi definido através da relação ($Z(T) = T_g/(T_g\text{-}T_k)$) [9]. A adição de POSS tendeu a aproximar os valores de T_g e os valores de T_k pela razão ($T_g/T_k \approx 1$), assim como foi observado pelos valores determinados por DMA na tabela 5. A aproximação destas temperaturas corrobora com a redução do C_p uma vez que a adição de POSS pode estar reduzindo a entropia residual do sistema. A adição de POSS também apresentou o aumento do $Z(T)$. Do ponto de vista energético, quanto maior o tamanho médio de um CRR na transição vítrea, menor será a altura da barreira potencial que uma hipersuperfície do CRR precisa superar durante o processo de relaxação [9]. A redução da entropia residual e o aumento do CRR sugerem que a incorporação do POSS como agente de reticulação torna a resina epoxídica mais forte estruturalmente. Em outras palavras, o aumento do tamanho dos CRR pode estar associado à menor quantidade de interfaces estruturais que atuam como barreiras capazes de causar flutuações na curva de C_p. À redução destas flutuações explica a redução no gradiente de variação de C_p' para os nanocompósitos.

Conclusão

O POSS deslocou a Tg da resina epoxídica para temperaturas maiores porque atuou como reforço e aumentou a concentração homogeneidade vista por AFM uma vez que a elevada funcionalidade pôde promover o aumento da concentração local de ligações, principalmente entre as regiões nodulares. Houve aproximação da T_g experimental com o valor de transição teórica (T_k) sugerindo um sistema mais homogêneo devido a menores flutuações de energia potencial. A determinação do tamanho médio ($Z(T)$) das regiões de rearranjo cooperativo (CRR) suporta a aproximação da T_g e da T_k. O POSS foi capaz de minimizar as flutuações térmicas mostradas pelas curvas de Cp, reduzir a entropia em excesso que descreve os CRR e as flutuações de energia potencial descritas pelas teorias de Kauzman e Adam Gibbs.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PRONEX/FAPERGS e FAPERJ pelo suporte financeiro.

Referências

1. V. Pistor; L. G. Barbosa; B. G. Soares; R. S. Mauler *Polym*. 2012, 53, 5798.
2. V. Pistor; B. G. Soares; R. S. Mauler *Polym*. 2013, http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.022.
3. B. X. Fu; M. Namani; A. Lee *Polym*. 2003, 44, 7739.
4. J. H. Hodgkin; G. P. Simon; R. J. Varley *Polym. Adv. Technol*. 1998, 9, 3.
5. H. S. Pascault; J. Verdu; R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 2002.
6. M. R.Vanlandingham; R. F. Eduljee; J. W. Gillespie Jr. *J. Appl. Polym. Sci*.1999, 71, 699.
7. G. Adam; J. H. J Gibbs *Chem. Phys*. 1965, 43, 139.
8. C. A. Solunov *Eur. Polym. J.* 1999, 35, 1543.
9. A. Saiter; J. M. Saiter; J. Grenet *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 213.
10. C. A. Angell *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*. 1997, 102, 171.
11. C. A. Angell *J. Non-Cryst. Solids* 1985, 73, 1.
12. E. Verdonck; K. Schaap; L. C. Thomas *Int. J. Pharmac*. 1999, 192, 3.
13. C. A. Angell *Physica D* 1997, 107, 122.
14. V. Pistor; F. G. Ornaghi; H. L. Ornaghi Jr.; A. J. Zattera *Mater. Sci. Eng. A* 2012, 532, 339.