



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP**

**Instituto de Química**



**CRISTIANA APARECIDA ITTNER MAZALI**

**“COMPÓSITOS DE RESINA ÉSTER VINÍLICA**

**E**

**ADITIVOS À BASE DE SILICONA”**

Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do  
título de Doutor em Ciências.

**Orientador: Prof. Dr. Maria Isabel Felisberti**

**Campinas, SP**  
**Fevereiro/2003**

---

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	T/unicamp M456c
V	EX
TOMBO BC/	54489
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/10/03
Nº CPD	

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

CM00186737-5

BIB ID 298330

M456c

Mazali, Cristiana A. Ittner  
Compósitos de resina éster vinílica e aditivos à  
base de silicona / Cristiana A. Ittner Mazali. --  
Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Tese (doutorado) – Universidade  
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Resinas termofixas. 2. Propriedades  
mecânicas. 3. Cinética de cura. I. Felisberti,  
Maria Isabel. II. Universidade Estadual de  
Campinas. III. Título.

---

“Te vi estranho, quando tentavas inventar um idioma para comigo falar.  
Te vi criança, quando fostes meu companheiro nas brincadeiras de infância.  
Te vi orgulhoso, quando dizias que eu era a tua semelhança.  
Te vi amigo, nas horas que encontrava tuas mãos a me amparar.  
Te vi adversário, quando teus cuidados fizeram algo me negar.  
Te vi alegre, quando compartilhamos vitórias e emoções.  
Te vi forte, para me incentivar quando a sua vontade era chorar.  
Te vi fraco, para me mostrar que às vezes caímos, mas o importante é ter forças para  
levantar.  
Te vi apreensivo, quando comecei a criar asas para vãos independentes alçar...  
E por tudo que eu vi, hoje posso afirmar que foi muito mais que um PAI...  
Um ser humano que sempre tentou acertar...  
Um grande e eterno amigo...  
O amigo que se quer ter,  
e em ti pude encontrar.  
E assim, onde quer que tu estejas agora, serás eternamente:  
**O MEU PAI...”**

**Dedico esta tese, em especial, ao meu PAI...**

---

“De tudo, ao meu amor serei atento,  
antes, e com tal zelo, e sempre e tanto,  
que nem mesmo em face do maior encanto,  
dele se encante mais meu pensamento.  
Quero vivê-lo em cada vão momento.  
E em seu louvor hei de espalhar meu canto,  
e rir meu riso,  
e derramar meu pranto  
ao seu pesar ou seu contentamento.  
E assim, quando mais tarde me procure,  
quem sabe a morte, angústia de quem vive,  
quem sabe a solidão, fim de quem ama.  
Eu possa dizer do meu amor (que tive):  
que não seja imortal, posto que é chama,  
mas que seja infinito enquanto dure.”

Vinícius de Moraes

Italo

**“Assim como viver sem ter amor não é viver,  
não há você sem mim e eu não existo sem você.”**

---

---

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças a colaboração direta ou indireta de inúmeras pessoas. Manifesto a minha gratidão a todas elas e em especial:

À **Professora Maria Isabel Felisberti**, pela oportunidade de fazer parte do grupo, pela confiança, pela orientação e acima de tudo pela amizade e carinho demonstrados todos esses anos.

À Professora **Inês Valéria Pagotto Yoshida** e **Maria do Carmo Gonçalves** pela amizade.

Ao Professor **Caio Glauco Sanches** pelo empréstimo do equipamento para realização dos ensaios de inflamabilidade

À todos os professores que durante o meu processo acadêmico foram sempre muito importantes.

Aos amigos do Laboratório I-102: **Cristina (Macê)**, **Clodoaldo**, **Lilian**, **Çiça**, **Renato**, **Silvia**, **Luis Eduardo**, **Rose**, **Antonio**, **Fabiana**, **Samanta**, **Simone**, **Marco**, **Cristina**, **Nádia Armelim**, **Vanessa** e **Diva**.

Aos amigos do Laboratório I-113: **Adair** e **Ricardo**.

Aos amigos que passaram pelo laboratório e que deixaram além de suas ricas contribuições, a sua grande amizade: **Valéria**, **Sandra**, **Helena**, **Silvana**, **Cleide**, **Nádia Mamede**, **Bete** e **Lucila**.

À todos os técnicos e funcionários do Instituto de Química, que auxiliaram direta ou indiretamente a realização deste trabalho.

À **REICHHOLD** e à **DOW CORNING** pelo fornecimento da resina éster vinílica e dos aditivos, respectivamente.

Ao Instituto de Química da **UNICAMP** pelas oportunidades...

À **FAPESP**, pelo financiamento deste trabalho.

---

---

## DADOS CURRICULARES

### DADOS PESSOAIS

#### **CRISTIANA APARECIDA ITTNER MAZALI**

Bacharel em Química (CRQ 4ª Região nº 04142199)

Filiação: João Ittner Neto e Aurea Zuim Ittner

Nascimento: 19 de maio de 1972

Naturalidade: Campinas, SP

Nacionalidade: Brasileira

Estado Civil: Casada

Documento de Identidade (RG): 21.819.579-5

### FORMAÇÃO ACADÊMICA

08/1998 – 02/2003

**Doutorado em Química**, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas.

Título: ***“Compósitos de Resina Éster Vinílica e Aditivos à Base de Silicona.”***

Área: Físico-Química

Apoio: FAPESP

Orientador: Prof. Dr. Maria Isabel Felisberti

03/1996 – 08/1998

**Mestrado em Química**, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas.

Título: ***“Morfologia de blendas de poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) e poli(éter metil vinílico).”***

Área: Físico-Química

Apoio: FAPESP

Orientadora: Prof. Dr. Maria do Carmo Gonçalves

03/1992 – 12/1995

**Bacharelado em Química**, Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

---

02/1991 – 12/1991

**Habilitação Profissional Plena de Auxiliar de Laboratório de Análises Químicas,**  
Escola Técnica Estadual Conselheiro Antonio Prado – ETECAP, Campinas.

02/1988 – 12/1990

**Habilitação Profissional Parcial de Auxiliar de Laboratório de Análises Químicas,**  
Escola Técnica Estadual Conselheiro Antonio Prado – ETECAP, Campinas.

### **PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO NACIONAL COM RESUMO**

ITTNER, C.A. DAVOLOS, M.R. Decomposição de oxalatos de estrôncio e de európio. Estudo preliminar de luminescência. In: VII Jornada de Iniciação Científica do Instituto de Química/UNESP, Araraquara, SP, Brasil, 1995. **Caderno de Resumos...**, Araraquara: UNESP, 1995, p.28.

ITTNER, C.A., PIRES, A.M., DAVOLOS, M.R. Estudo de precursores para materiais luminescentes. Luminescência dos produtos de decomposição do oxalato de európio. In: VII Congresso de Iniciação Científica da UNESP, Guaratinguetá, SP, Brasil, 1995. **Caderno de Resumos...**, Guaratinguetá: UNESP, 1995, p.35.

ITTNER, C.A., PIRES, A.M., DAVOLOS, M.R. Estudo da luminescência dos produtos de decomposição do oxalato de estrôncio dopado com Eu (III). In: 19º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, Brasil, 1996. **Livro de Resumos...** Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química, 1996, p.QI-114.

ITTNER, C.A., NUNES, S.P., GONÇALVES, M.C. Caracterização morfológica de blendas de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) e poli(vinil metil éter). In: 21º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, Brasil, 1998. **Livro de Resumos...** Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química, 1998, p.QM-102.

ITTNER, C.A., FELISBERTI, M.I. Otimização das condições de cura da resina éster vinílica modificada com sílica. In: 24º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de

---

Química, Poços de Caldas, MG, Brasil, 2001. **Livro de Resumos...** Poços de Caldas: Sociedade Brasileira de Química, 2001, p.QM138.

### **PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO NACIONAL COM TRABALHO COMPLETO**

- ITTNER, C.A., NUNES, S.P., GONÇALVES, M.C. Estudo da morfologia de blendas de copolímero tribloco poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) e homopolímero poli(vinil metil éter) (hPVME). In: 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, BA, Brasil, 1997. **Anais (CD-ROM)...**, Salvador, 1997.
- ITTNER, C.A., TORRIANI, I.L., NUNES, S.P., GONÇALVES, M.C. Espalhamento de raios X a baixo ângulo e microscopia eletrônica de transmissão de blendas de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) e poli(vinil metil éter). In: 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Curitiba, PR, Brasil, 1998. **Anais (CD-ROM)...**, Curitiba, 1998, p.3709-3718.
- ITTNER, C.A., FELISBERTI, M.I. Modificação da resina éster vinílica com aditivos à base de sílica. In: 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, Brasil, 1999. **Anais (CD-ROM)...**, Águas de Lindóia, 1999, CBPol143.
- ITTNER, C.A., FELISBERTI, M.I. Cinética de cura de compósitos à base de resina éster vinílica e sílica funcionalizada. In: 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, São Pedro, SP, Brasil, 2000. **Anais (CD-ROM)...**, São Pedro, 2000, 49301-49311.
- ITTNER, C.A., FELISBERTI, M.I. Propriedades mecânicas da resina éster vinílica modificada com aditivos à base de sílica. In: 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado, RS, Brasil, 2001. **Anais (CD-ROM)...**, Gramado, 2001, p.673-676.
- ITTNER, C.A., FELISBERTI, M.I. Utilização dos modelos de Ozawa e isoconversional de Ozawa no estudo da cinética da reação de cura de compósitos da resina éster vinílica. In: 15º Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais, Natal, RN, Brasil, 2002. **Anais (CD-ROM)...**, Natal, 2002.

---

## **PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO INTERNACIONAL COM TRABALHO COMPLETO**

ITTNER, C.A., FELISBERTI, M.I. Mechanical properties of vinyl ester resin modified with silicon based additives. In: VII Simpósio Latinoamericano de Polímeros, Havana, Cuba, 2000. **Libro de Resúmenes...**Havana: Sociedad Química del Havana, 2000, 11-C30, p.412.

## **PARTICIPAÇÃO EM CURSOS E EVENTOS CIENTÍFICOS**

Curso: "Análise de Resíduo de Pesticidas". XIII Semana da Química, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP. Outubro, 1993.

Curso: "Introdução à Cromatografia Líquida - HPLC". XIII Semana da Química, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP. Outubro, 1993.

Curso: "Os Materiais Luminescentes e suas Principais Aplicações". XIII ENEQUI, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP. Janeiro, 1994.

Curso: "Teorias e Técnicas em Cromatografia a Gás e Técnicas de Operação do Cromatógrafo SHIMAZU". Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP. Janeiro, 1997.

IV Jornada Científica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP, Maio, 1992.

V Jornada Científica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP, Maio, 1993.

IX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, RJ, Setembro, 1998.

IX Reunião Anual de Usuários do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Campinas, SP. Fevereiro, 1999.

X Reunião Anual de Usuários do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Campinas, SP. Fevereiro, 2000.

XI Reunião Anual de Usuários do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Campinas, SP. Fevereiro, 2001.

XII Reunião Anual de Usuários do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). Campinas, SP. Fevereiro, 2002.



---

**Tópicos Especiais em Físico-Química I – Análise Térmica de Polímeros**

Prof. Dr. Maria Isabel Felisberti Mestrado – IQ-UNICAMP-Campinas  
Carga Horária: 180h 2º Semestre/1996 Conceito: A

**Tópicos Especiais em Química Inorgânica IV**

Prof. Dr. E. Baeza Mestrado – IQ-UNICAMP-Campinas  
Carga Horária: 90h 1º Semestre/1998 Conceito: A

**Tópicos Especiais em Química Inorgânica IV – Química de Materiais Amorfos**

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves Doutorado – IQ-UNICAMP-Campinas  
Carga Horária: 90h 2º Semestre/1998 Conceito: A

**Tópicos Especiais em Química Interdisciplinar II – Processamento de Polímeros**

Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli Doutorado – IQ-UNICAMP-Campinas  
Carga Horária: 180h 2º Semestre/1998 Conceito: A

**Tópicos Especiais em Físico-Química XI - Física de Polímeros**

Prof. Dr. Maria Isabel Felisberti Doutorado – IQ-UNICAMP-Campinas  
Carga Horária: 180h 1º Semestre/1999 Conceito: A

**SEMINÁRIO DE PÓS-GRADUAÇÃO**

*“Técnicas para Preparar, Dispersar e Estabilizar Dispersões Sólido-Líquido em Meios com Elevada Viscosidade”*. Exame de Qualificação Geral de Doutorado, IQ-UNICAMP. Outubro, 1999.

**CRISTIANA APARECIDA ITTNER MAZALI**

---

## RESUMO

### “COMPÓSITOS DE RESINA ÉSTER VINÍLICA E ADITIVOS À BASE DE SILICONA”

Este trabalho objetivou a preparação e a caracterização de misturas de resinas éster vinílicas (REV) com três diferentes aditivos à base de silicona. Estes aditivos, na forma de pó finamente dividido, são constituídos de 50% em massa de elastômero à base de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e 50% em massa de sílica, apresentando dois deles grupos metacrílicos ou epoxídicos, além dos grupos silanóis. A REV na forma de solução em estireno, possui grupos hidroxilas, epoxídicos, acrílicos e vinílicos além dos grupos vinílicos do estireno, capazes de reagir com os diferentes grupos funcionais dos aditivos, possibilitando a ancoragem do aditivo durante a cura à matriz termofixa. Compósitos, obtidos a partir da cura de dispersões de REV e de 5% em massa dos diferentes aditivos sob diferentes condições, foram caracterizadas através de suas propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas, de intumescimento e de inflamabilidade. A cinética de formação dos compósitos também foi estudada em função das condições de cura. Os compósitos curam a temperaturas maiores e a taxas menores comparativamente à REV. Porém, quando se utiliza a N,N-dimetilanilina (DMA), que atua na etapa de iniciação da reação de cura, há uma acentuada aceleração da taxa e da entalpia de cura, sugerindo a ocorrência de reações entre os diferentes componentes do compósito. Os compósitos apresentam os aditivos dispersos homogeneamente e quimicamente ancorados na matriz termofixa, a qual apresenta microheterogeneidades decorrentes da separação de fases que ocorre durante a cura. O aumento da temperatura de cura dos compósitos minimiza as microheterogeneidades. O módulo dos compósitos é menor do que da REV curada, fato este atribuído à presença de uma fase elastomérica dispersa pela matriz. A queda do módulo é mais acentuada em compósitos curados em presença de DMA, como consequência da maior adesão entre as duas fases promovida por ligações químicas. A estabilidade térmica e termo-oxidativa dos compósitos são determinadas pela matriz de REV, entretanto, as propriedades de inflamabilidade parecem refletir a ação dos aditivos, retardando a combustão dos compósitos por ação física.

---

## ABSTRACT

### **“VINYL ESTER RESIN AND SILICONE BASED ADDITIVES COMPOSITES”**

The aim of this work was the preparation and characterization of composites containing vinyl ester resins (VER) and three different silicone-based additives. These finely powdered additives contain 50% (w/w) of silica and 50% (w/w) of polydimethylsiloxane (PDMS)-based elastomers presenting methacrylic or epoxy groups, in addition to the silanol groups. The VER dissolved in styrene contains hydroxyl, epoxy, methacrylic and vinylic groups, in addition to the vinyl groups from styrene. All of these groups are able to react with different functional groups, making possible the anchoring of the additives to the matrix during the curing process. Composites samples containing 5% (w/w) of different additives, obtained by curing of VER dispersions under different conditions, have been characterized with respect to their mechanical, dynamic-mechanical, swelling, and flammability properties. The kinetics of the composite formation was also studied as a function of the curing conditions. The composites undergo curing at temperatures higher than those observed for the VER and with comparatively minor rates. A pronounced acceleration of the curing process is observed when N,N-dimethylaniline (DMA) is used owing to its role in the initiation step of the process. The addition of DMA also increases the enthalpy of the curing process, suggesting the occurrence of reactions between the composite components. The additives are homogeneously dispersed in the bulk of the composites and can be found chemically anchored to the matrix, which presents microheterogeneities due to phase separations that occurs during the cure. The increase of the curing temperature for modified resin samples minimizes the presence of microheterogeneities. The composite modulus is lower than those found for cured VER samples owing to the presence of a elastomeric phase dispersed in the matrix. The decrease in the modulus is further pronounced for composite samples subjected to cure in the presence of DMA, as a consequence of the better adhesion of the two phases, promoted by chemical bonding. The properties of the VER matrix determine the thermal and thermooxidative stability of the composite samples but the flammability properties seem to reflect the role of the additives, retarding the combustion of the composites by physical action.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xxv
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xxix
<b>LISTA DE SÍMBOLOS ABREVIATURAS</b> .....	xxxiii
<b>I CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO</b> .....	1
I.1 Preliminares.....	1
I.2 Resina Éster Vinílica.....	2
I.3 Mecanismos da Reação de Reticulação.....	8
I.4 Cinética de Cura da Resina Éster Vinílica.....	12
I.4.1 Modelo de Ozawa e Modelo Isoconversional de Ozawa.....	15
I.5 Compósitos.....	18
I.6 Aditivos à Base de Silicona.....	23
I.7 Inflamabilidade de Materiais Poliméricos.....	26
I.7.1 Processo de Queima.....	26
I.7.2 Métodos de Redução da Inflamabilidade.....	27
I.7.3 Aditivos Retardantes de Chama.....	28
<b>II CAPÍTULO II: OBJETIVOS</b> .....	31
II.1 Objetivos Gerais.....	31
<b>III CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	33
III.1 Materiais e Métodos.....	33
III.2 Modificação da Resina Éster Vinílica com Aditivos à Base de Silicona.....	34
III.3 Caracterização da Resina Éster Vinílica, dos Aditivos à Base de Silicona e dos Compósitos.....	35
III.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Prótons.....	36
III.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono.....	36
III.3.3 Ressonância Magnética Nuclear de Silício.....	37
III.3.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	37

III.3.5	Cromatografia de Permeação em Gel .....	38
III.3.6	Determinação da Área Superficial .....	38
III.3.7	Determinação da Densidade .....	38
III.3.8	Granulometria por Peneiramento .....	39
III.3.9	Ensaio de Intumescimento .....	39
III.3.10	Análise Termogravimétrica .....	39
III.3.11	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	39
III.3.12	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.....	40
III.3.13	Ensaio de Flexão .....	40
III.3.14	Ensaio de Resistência ao Impacto .....	40
III.3.15	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
III.3.16	Cinética de Cura .....	41
III.3.17	Métodos para a Avaliação das Propriedades de Inflamabilidade .....	41
III.3.17.1	Pontos de Fulgor e de Ignição .....	41
III.3.17.2	Índice de Oxigênio .....	43
<b>IV</b>	<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
IV.1	Caracterização da Resina Éster Vinílica .....	45
IV.1.1	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons.....	45
IV.1.2	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono .....	46
IV.1.3	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho .....	49
IV.1.4	Cromatografia de Permeação em Gel .....	51
IV.1.5	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	51
IV.1.6	Análise Termogravimétrica .....	54
IV.2	Caracterização dos Aditivos à Base de Silicona .....	55
IV.2.1	Ressonância Magnética Nuclear de Silício.....	55
IV.2.2	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono .....	58
IV.2.3	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho .....	61
IV.2.4	Análise da Área Superficial e Determinação da Densidade .....	63
IV.2.5	Determinação Granulométrica por Peneiramento .....	64
IV.2.6	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	66

---

<b>IV.3</b>	<b>Caracterização dos Compósitos .....</b>	<b>67</b>
IV.3.1	Cinética de Cura .....	68
IV.3.2	Ensaio de Intumescimento .....	86
IV.3.3	Análise Termogravimétrica .....	92
IV.3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	102
IV.3.5	Ensaio de Inflamabilidade.....	105
IV.3.5.1	Temperatura de Pirólise.....	105
IV.3.5.2	Ponto de Fulgor e Ponto de Ignição.....	107
IV.3.5.3	Índice de Oxigênio .....	110
IV.3.6	Análise Térmica Dinâmico Mecânica.....	111
IV.3.7	Ensaio de Flexão .....	117
IV.3.8	Resistência ao Impacto .....	119
IV.3.9	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	121
<b>V</b>	<b>CAPÍTULO V: CONCLUSÃO .....</b>	<b>127</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>129</b>
<b>APÊNDICE I</b>	<b>Ajuste do fluxo de ar nos ensaios de Ponto de Fulgor e Ponto de Ignição.....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE II</b>	<b>Ajuste da vazão dos gás no ensaio de Índice de Oxigênio .....</b>	<b>143</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura I.1</b>	Representação esquemática das estruturas especulativas do pré-polímero e do polímero reticulado das resinas de poliéster insaturado e éster vinílico, com a adição de estireno <sup>[11, 12]</sup> .....	4
<b>Figura I.2</b>	Representação das reações químicas envolvendo as resinas (a) epoxídica bisfenol-A e (b) epoxídica novolac com o ácido metacrílico <sup>[6, 15, 22]</sup> .....	7
<b>Figura I.3</b>	Componentes de um compósito polimérico <sup>[51]</sup> .....	20
<b>Figura I.4</b>	Processo de queima <sup>[58]</sup> .....	26
<b>Figura III.1</b>	Equipamento utilizado na determinação dos pontos de fulgor e de ignição.....	42
<b>Figura III.2</b>	Equipamento utilizado na determinação do índice de oxigênio, durante o ensaio. ....	44
<b>Figura IV.1</b>	(a) Espectro de <sup>1</sup> H NMR da resina éster vinílico após extração do estireno e (b) microestrutura da resina com as respectivas atribuições.....	46
<b>Figura IV.2</b>	Espectro de <sup>13</sup> C NMR da resina éster vinílico, após extração do estireno. ....	47
<b>Figura IV.3</b>	Reação entre a resina epoxídica bisfenol-A e o ácido metacrílico, resultando nas formas $\alpha$ e $\beta$ <sup>[15, 22]</sup> .....	48
<b>Figura IV.4</b>	Espectros na região do infravermelho (a) da resina éster vinílico com estireno, (b) do destilado e (c) da resina éster vinílico, após remoção do estireno.....	49
<b>Figura IV.5</b>	Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para a resina com e sem estireno, referentes às: (a) primeira e (b) segunda corridas (taxa de aquecimento de 20 °C/min, atmosfera inerte).....	52
<b>Figura IV.6</b>	Curvas termogravimétricas para a resina éster vinílico: (a) após extração do estireno e (b) contendo estireno, em atmosfera de argônio (taxa de aquecimento de 10 °C/min).....	54

---

<b>Figura IV.7</b>	Espectros de $^{29}\text{Si}$ MAS-NMR dos aditivos: (a) 51, (b) 81 e (c) 05. ....	57
<b>Figura IV.8</b>	Espectros de $^{13}\text{C}$ MAS-NMR dos aditivos: (a) 51, (b) 81 e (c) 05. ....	60
<b>Figura IV.9</b>	Espectros na região do infravermelho dos aditivos 51, 81 e 05, obtidos a partir da dispersão em KBr. ....	61
<b>Figura IV.10</b>	Distribuição de tamanho de partículas dos aditivos à base de sílica: (a) 51, (b) 81 e (c) 05. ....	65
<b>Figura IV.11</b>	Distribuição de tamanho de partículas obtida a partir do ajuste de curvas, utilizando a função gaussiana. ....	66
<b>Figura IV.12</b>	Curvas de DSC para os aditivos à base de sílica referentes ao segundo aquecimento à taxa de 20 °C/min, em atmosfera inerte. ....	67
<b>Figura IV.13</b>	Fluxo de calor em função da temperatura para a cura da resina éster vinílica, nas taxas de: 5, 10, 15 e 20°C/min: (a) sem DMA e (b) com DMA. ....	70
<b>Figura IV.14</b>	Fluxo de calor em função da temperatura para a resina éster vinílica pura e modificada com os aditivos à base de sílica, na taxa de aquecimento de 5 °C/min: (a) sem DMA e (b) com DMA. ....	72
<b>Figura IV.15</b>	Grau de conversão ( $\alpha$ ) em função da temperatura para a resina éster vinílica pura e modificada com os aditivos à base de sílica, nas taxas de aquecimento: (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20°C/min. ....	77
<b>Figura IV.16</b>	Logaritmo $\beta$ em função de $1/T$ referente ao máximo do pico exotérmico das amostras curadas: (a) sem DMA e (b) com DMA. ....	78
<b>Figura IV.17</b>	Logaritmo de $\beta$ em função de $1/T$ para vários graus de conversão e taxas de aquecimento: (a) REV, (b) REV+5%51, (c) REV+5%81 e (d) REV+5%05, (i) sem DMA e (ii) com DMA. ....	81

<b>Figura IV.18</b>	Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão ( $\alpha$ ) para a resina éster vinílica pura e modificada com os aditivos à base de silicona, sem e com DMA.....	83
<b>Figura IV.19</b>	Taxa de conversão em função da conversão para a cura da resina éster vinílica e seus compósitos, (i) sem e (ii) com DMA: (a) 5°C/min, (b) 10 °C/min, (b) 15 °C/min, (b) 20 °C/min.....	85
<b>Figura IV.20</b>	Curvas termogravimétricas obtidas para a resina, para os aditivos e para os compósitos em atmosferas de: (a) argônio e (b) ar sintético.....	93
<b>Figura IV.21</b>	Curvas de $dm/dT$ em função da temperatura em atmosferas de argônio e de ar sintético, para amostras (a) sem DMA, (b) com DMA e (c) aditivos. ....	95
<b>Figura IV.22</b>	Curvas de $d\alpha/dT$ em função da conversão em atmosferas de argônio e de ar sintético, para amostras (a) sem DMA, (b) com DMA e (c) aditivos. ....	100
<b>Figura IV.23</b>	Curvas de DSC referentes às primeiras e segundas corridas, para os compósitos pós-curados: (a) e (c) método A e (b) (d) método B (taxa de aquecimento: 20°C/min). ....	103
<b>Figura IV.24</b>	Módulo de armazenamento em função da temperatura para amostras de resina e dos compósitos, pós-curados a: (a) e (d) 65°C sem DMA, (b) e (e) 130 °C sem DMA e (c) e (f) 130 °C com DMA, nas faixas de temperatura de -150 °C a 300 °C e 280 °C a 300 °C. ....	113
<b>Figura IV.25</b>	Módulo de perda em função da temperatura para amostras de resina e compósitos, pós-curadas: (a) 65°C e 130 °C, sem DMA e (b) 130°C, sem e com DMA. ....	115
<b>Figura IV.26</b>	Micrografias eletrônicas de varredura de amostras de resina éster vinílica, pós-curadas pelos métodos: (a) A e (b) B.....	122
<b>Figura IV.27</b>	(i) Micrografias eletrônicas de varredura e (ii) imagens de mapeamento, por EDS (elemento Si) dos compósitos contendo os aditivos (a) 51, (b) 81 e (c) 05, pós-curados pelo métodos A...	123

---

<b>Figura IV.28</b>	(i) Micrografias eletrônicas de varredura e (ii) imagens de mapeamento, por EDS (elemento Si) dos compósitos contendo os aditivos (a) 51, (b) 81 e (c) 05, pós-curados pelo métodos b... .	124
<b>Figura A.1</b>	Fotografia do equipamento utilizado na determinação dos pontos de fulgor e de ignição. ....	139
<b>Figura A.2</b>	Fotografia do equipamento utilizado na determinação do índice de oxigênio, durante o ensaio. ....	143

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.1</b>	Modelo utilizado no estudo cinético <sup>[50]</sup> .....	14
<b>Tabela I.2</b>	Compatibilidades dos aditivos com diferentes sítios organo-reativos <sup>[55]</sup> .....	24
<b>Tabela I.3</b>	Resistência ao impacto para o PPO puro e modificado com o aditivo 4-7051 <sup>[53, 55]</sup> .....	25
<b>Tabela I.4</b>	Liberação de calor, monóxido de carbono e fumaça para o PS, PC e PP modificado com o aditivo 4-7081 <sup>[57]</sup> .....	30
<b>Tabela III.1</b>	Características da resina éster vinílica e dos aditivos à base de sílica. ....	33
<b>Tabela III.2</b>	Metodologias utilizadas para obtenção da resina modificada. ....	35
<b>Tabela III.3</b>	Condições experimentais empregadas para a realização dos ensaios de ponto de fulgor e ponto de ignição.....	43
<b>Tabela IV.1</b>	Características da resina éster vinílica.....	45
<b>Tabela IV.2</b>	Principais bandas para a resina éster vinílica e para o monômero de estireno <sup>[14, 26, 33, 39, 62, 63]</sup> .....	50
<b>Tabela IV.3</b>	Valores de $\overline{Mn}$ , $\overline{Mw}$ e $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ da resina éster vinílica sem estireno. ....	51
<b>Tabela IV.4</b>	Entalpias de reação ( $\Delta H$ ), temperaturas de início de reação ( $T_I$ ), temperaturas correspondentes aos máximos dos picos exotérmicos de cura ( $T_M$ ), temperaturas de término de reação ( $T_F$ ), temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e larguras das transições vítreas ( $\Delta T$ ), para a resina curada sem e com estireno. ....	53
<b>Tabela IV.5</b>	Classificação das unidades de silício de acordo com o número de átomos de oxigênio ligados ao silício em cada unidade formadora <sup>[64]</sup> .....	56
<b>Tabela IV.6</b>	Composição de sítios D e Q dos aditivos, utilizando um tempo de relaxação de 100 segundos. ....	56

<b>Tabela IV.7</b>	Composição de sítios D e Q dos aditivos, utilizando um tempo de relaxação de 600 segundos. ....	58
<b>Tabela IV.8</b>	Principais deslocamentos químicos observados nos espectros de $^{13}\text{C}$ MAS-NMR. ....	59
<b>Tabela IV.9</b>	Área superficial ( $A_{\text{SBET}}$ ), densidade ( $d$ ) e tamanho médio de partícula ( $D_{\text{BET}}$ ) obtidos para os aditivos à base de silicona. ....	63
<b>Tabela IV.10</b>	Temperaturas máximas correspondentes aos máximos dos picos ( $T_{\text{max}}$ ) e entalpia de reação ( $\Delta H$ ) para a cura da resina e compósitos. ....	75
<b>Tabela IV.11</b>	Energia de ativação ( $E_a$ ) e fator freqüência ( $k_0$ ) para a reação de cura da resina éster vinílica e seus compósitos, obtidos através do modelo de Ozawa. ....	79
<b>Tabela IV.12</b>	Energia de ativação ( $E_a$ ) e fator freqüência ( $k_0$ ) para as reações de cura da resina éster vinílica e seus compósitos, obtidos através do modelo isoconversional de Ozawa. ....	82
<b>Tabela IV.13</b>	Parâmetros de solubilidade ( $\delta$ ) para a resina éster vinílica, para o poliestireno, para a mistura resina:poliestireno e para os solventes: etanol, clorofórmio, acetona e mistura etanol:acetona [73] .....	89
<b>Tabela IV.14</b>	Coefficiente de intumescimento ( $q$ ) e fração de material solúvel ( $f_s$ ) em etanol e mistura de etanol:acetona (1:1), para a resina pura e modificada com 5% em massa dos aditivos à base de silicona, obtidas pelos métodos A e B. ....	90
<b>Tabela IV.15</b>	Temperaturas de decomposição iniciais ( $T_{\text{DI}}$ ), temperaturas correspondentes às taxas máximas de decomposição ( $T_{\text{DM}}$ ) e temperaturas de decomposição finais ( $T_{\text{DF}}$ ) da resina éster vinílica, dos aditivos e dos compósitos. ....	94
<b>Tabela IV.16</b>	Porcentagens de resíduos obtidos experimentalmente a 900 °C e de resíduos calculados. ....	97

---

<b>Tabela IV.17</b>	Taxas máximas de decomposição para a resina e para os compósitos, na ausência e na presença de DMA, em atmosferas de argônio e de ar sintético. ....	102
<b>Tabela IV.18</b>	Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_{pT_g}$ ) para a resina pura e modificada na região de transição vítrea. ....	104
<b>Tabela IV.19</b>	Temperaturas de início de pirólise da resina e dos compósitos, obtidos pelos métodos A e B. ....	106
<b>Tabela IV.20</b>	Temperaturas de fulgor e de ignição referentes às amostras de resina e compósitos, obtidos pelos métodos A e B. ....	108
<b>Tabela IV.21</b>	Índices de oxigênio referentes às amostras de resina e compósitos, obtidos pelos métodos A e B. ....	110
<b>Tabela IV.22</b>	Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperaturas das relaxações secundárias ( $T_\beta$ ) obtidas dos máximos dos picos das curvas de módulo de perda em função da temperatura. ....	117
<b>Tabela IV.23</b>	Parâmetros mecânicos obtidos de ensaio de flexão dos compósitos obtidos pelos métodos A e B. ....	118
<b>Tabela IV.24</b>	Resistência ao impacto da resina e compósitos obtidos pelos métodos A e B. ....	120
<b>Tabela A.1</b>	Classificação dos corpos de prova. ....	144

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\overline{M}_w$ .....	Massa molar média em massa
$\overline{M}_n$ .....	Massa molar média numérica
$\overline{n}$ .....	Número de unidades repetitivas por segmento de cadeia efetivo do polímero
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ .....	Polidispersidade
%.....	Porcentagem
$\alpha$ .....	Conversão de reação
$\phi$ .....	Fração volumétrica
$\delta$ .....	Parâmetro de solubilidade
$\beta$ .....	Taxa de aquecimento
$\alpha^{(P)}$ .....	Número de agregação molecular
$^{\circ}\text{C}$ .....	Graus Celsius
$\Delta C_{pTg}$ .....	Variação da capacidade calorífica na região de transição vítrea
$\delta_D$ .....	Parâmetro de solubilidade com contribuição de forças de dispersão
$\Delta G_M$ .....	Variação da energia livre de mistura
$\Delta H$ .....	Variação da entalpia de reação
$\delta_H$ .....	Parâmetro de solubilidade com contribuição de ligações de hidrogênio
$\Delta H_{cor}$ .....	Variação da entalpia da reação de polimerização corrigida
$\Delta H_M$ .....	Variação da entalpia de mistura
$\Delta H_P$ .....	Calor liberado até uma dada temperatura
$\Delta H_T$ .....	Variação da entalpia total de reação
$\alpha_{max}$ .....	Conversões em que ocorrem as taxas máximas de decomposição
$\delta_P$ .....	Parâmetro de solubilidade com contribuição de forças polares
$\Delta S_M$ .....	Variação da entropia de mistura
$\Delta T$ .....	Largura da temperatura de transição vítrea

---

$\delta_T$	Parâmetro de solubilidade total
$\Delta T^{(P)}$	Fator de correção de Lyderson para a não linearidade
$^{13}\text{C}$ MAS-NMR	Ressonância magnética nuclear de carbono com rotação do ângulo mágico
$^{13}\text{C}$ NMR	Ressonância magnética nuclear de carbono
$^1\text{H}$ NMR	Ressonância magnética nuclear de prótons
$^{29}\text{Si}$ MAS-NMR	Ressonância magnética nuclear de silício com rotação do ângulo mágico
A	Ampére
Aditivo 05	Aditivo à base de silicona sem grupos funcionais adicionais
Aditivo 51	Aditivo à base de silicona fucionalizado com grupo epoxídico
Aditivo 81	Aditivo à base de silicona fucionalizado com grupo metacrílico
$A_{\text{BET}}$	Área superficial obtida pelo método de BET
B	Valor base
BET	Método de absorção de gás Brunauer, Emmet e Teller
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de cálcio
CO	Monóxido de carbono
CoOc	Octoato de cobalto II
d	Densidade
D	Unidade formadora com dois átomos de oxigênio ligados ao silício
$D_{\text{BET}}$	Tamanho médio de partícula
DMA	N,N-dimetilanilina
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
$E'$	Módulo de armazenamento
$E''$	Módulo de perda
$E_a$	Energia de ativação
$f(\alpha)$	Função dependente da conversão de reação
$f_s$	Fração de material solúvel
$F_T$	Função de atração molar
g	Grama
GPC	Cromatografia de permeação em gel

---

HDT	Temperatura de distorção térmica
HIPS	Poliestireno de alto impacto
Hz	Hertz
IR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
J	Joule
k(T)	Constante de velocidade de Arrhenius
$k_0$	Fator freqüência ou pré exponencial segundo o modelo de Ozawa
$k_0'$	Fator freqüência ou pré exponencial segundo o modelo isoconversional de Ozawa
KBr	Brometo de potássio
L	Litro
LPAs	Aditivos de baixa contração
m	Metro
M	Unidade formadora com um átomo de oxigênio ligado ao silício
MEKP	Peróxido de metiletilcetona
min	Minuto
N	Newton
n	Ordem de reação
P	Poise
Pa	Pascal
PC	Policarbonato
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PP	Polipropileno
ppm	Partes por milhão
PPO	Poli(óxido fenileno)
PS	Poliestireno
q	Coefficiente de intumescimento
Q	Unidade formadora com quatro átomos de oxigênio ligados ao silício
REV	Resina éster vinílica
rpm	Rotações por minuto

---

s	Segundos
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SMC	<i>Sheet molding compound</i>
T	Temperatura
t	Tempo
$T_{\beta}$	Temperatura da relaxação $\beta$
$T'$	Unidade formadora com três átomos de oxigênio ligados ao silício
$\tan\delta$	Fator de perda
$T_{DF}$	Temperatura de decomposição final
$T_{DI}$	Temperatura de decomposição inicial
$T_{DM}$	Temperatura correspondente à taxa máxima de decomposição
$T_F$	Temperatura de término de reação
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_I$	Temperatura de início de reação
$T_M$	Temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico de cura
$T_{max}$	Temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico
$T_P$	Taxa de propagação das trincas principais
$T_S$	Taxa de propagação das trincas secundárias
V	Volt
$V_M$	Volume molar

As frações decimais e múltiplos das quantidades físicas foram indicadas pelo uso dos prefixos: n (nano:  $10^{-9}$ ),  $\mu$  (micro=  $10^{-6}$ ), m (mili= $10^{-3}$ ), k (kilo= $10^3$ ) e M (mega= $10^6$ ).

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### I.1 - Preliminares

As resinas termofixas são compostos, cujas cadeias poliméricas são unidas quimicamente através de reações denominadas de reticulação ou de cura <sup>[1-3]</sup>. A reação de reticulação é característica das resinas termofixas, diferenciando-as dos demais polímeros devido à formação de uma rede polimérica tridimensional rígida com massa molar infinita e, com interconecções químicas que restringem a mobilidade molecular a longas distâncias <sup>[3]</sup>. No caso da rede polimérica formada apresentar uma alta densidade de reticulação, as resinas termofixas não podem ser fundidas e remoldadas sob calor e pressão. Entretanto, em alguns casos, quando a densidade de reticulação na resina é baixa, é possível o seu amolecimento a temperaturas elevadas <sup>[1,2]</sup>.

As resinas termofixas possuem várias vantagens em relação aos termoplásticos, tais como elevadas temperaturas de distorção térmica, boa resistência a solventes e módulo elevado, possibilitando a sua utilização em inúmeras aplicações <sup>[4]</sup>. Embora as resinas termofixas representem apenas 20% dos polímeros sintéticos, suas propriedades são ideais em colas e adesivos. De maneira geral, as resinas são usadas em áreas amplamente diferentes, por exemplo, desde em compósitos de madeira até em compósitos aeroespaciais <sup>[3]</sup>.

Historicamente, o uso dos termofixos como adesivos e compostos de moldagem ocorreu anteriormente aos termoplásticos. A maioria dos adesivos utilizados antes da Segunda Guerra Mundial eram baseados em produtos naturais. Um dos exemplos mais antigo conhecido é a escultura de Tebas gravada em um mural de madeira compensada, datado do reinado de Thothmes III, cerca de 1500 a.C.. Provavelmente, o adesivo, neste caso, consistiu em extratos à base de proteínas de resíduos animais ou amido de origem vegetal. A aplicação deste tipo de adesivo foi feita a partir de soluções básicas dos extratos espalhados sobre um compensado de madeira que foi, então, submetido à pressão. A água é absorvida pela madeira e as moléculas de proteína

reticulam através de ligações dissulfeto com entrelaçamento simultâneo entre as cadeias. Este processo não sofreu alterações até o início do século XX, com o advento das resinas modernas baseadas na química sintética [3].

Atualmente, o uso crescente e largamente difundido das resinas está relacionado, em grande parte, as suas boas propriedades, tais como: baixa massa molar, ampla faixa de cores, resistência química e ao calor, estabilidade dimensional, adaptabilidade ao método de produção e freqüentemente um custo baixo em relação a outros materiais [5].

## 1.2 - Resina Éster Vinílica

Dentre as várias resinas termofixas, as resinas de poliéster insaturado e as éster vinílicas são as mais utilizadas [6]. A resina éster vinílica é considerada superior comparada à resina de poliéster insaturado, principalmente devido as suas melhores propriedades de tenacidade e resistência química, além de sua menor contração volumétrica comparada à resina de poliéster insaturado [7].

Mesmo assim, a reduzida contração volumétrica da resina pode ser evitada durante a reação de cura, utilizando-se alguns aditivos, os quais agem como diluentes da mistura. Alguns termoplásticos, tais como o poli(acetato de vinila), o poli(metacrilato de metila), as poliuretanas, os copolímeros bloco constituídos por estireno e butadieno, dentre outros, também podem produzir o mesmo efeito, melhorando as propriedades mecânicas e de fratura. Estes aditivos são chamados como aditivos de baixo perfil (*low profile additives-LPAs*) ou aditivos de baixa contração [8].

Park e colaboradores [9] estudaram resinas de poliéster insaturado modificadas com fibra de vidro. Os compósitos obtidos pelo método SMC (*sheet molding compound*) contraíram de 7 a 10% em relação à resina pura, promovendo uma baixa qualidade superficial, com exposição das fibras de vidro. Adicionando 14% em massa de poli(acetato de vinila), considerado um dos aditivos de baixa contração mais efetivo, à resina de poliéster, observou-se a redução da contração volumétrica da resina e também da energia de fratura de 66,3 J/m<sup>2</sup> para 35,1 J/m<sup>2</sup>. Segundo os autores, ocorre a formação de uma rede nodular tridimensional, na qual os nódulos de poliéster

reticulados estão fracamente interconectados e recobertos por um filme fino de poli(acetato de vinila). A fratura do compósito ocorre através da ruptura destas ligações de poliéster fracas.

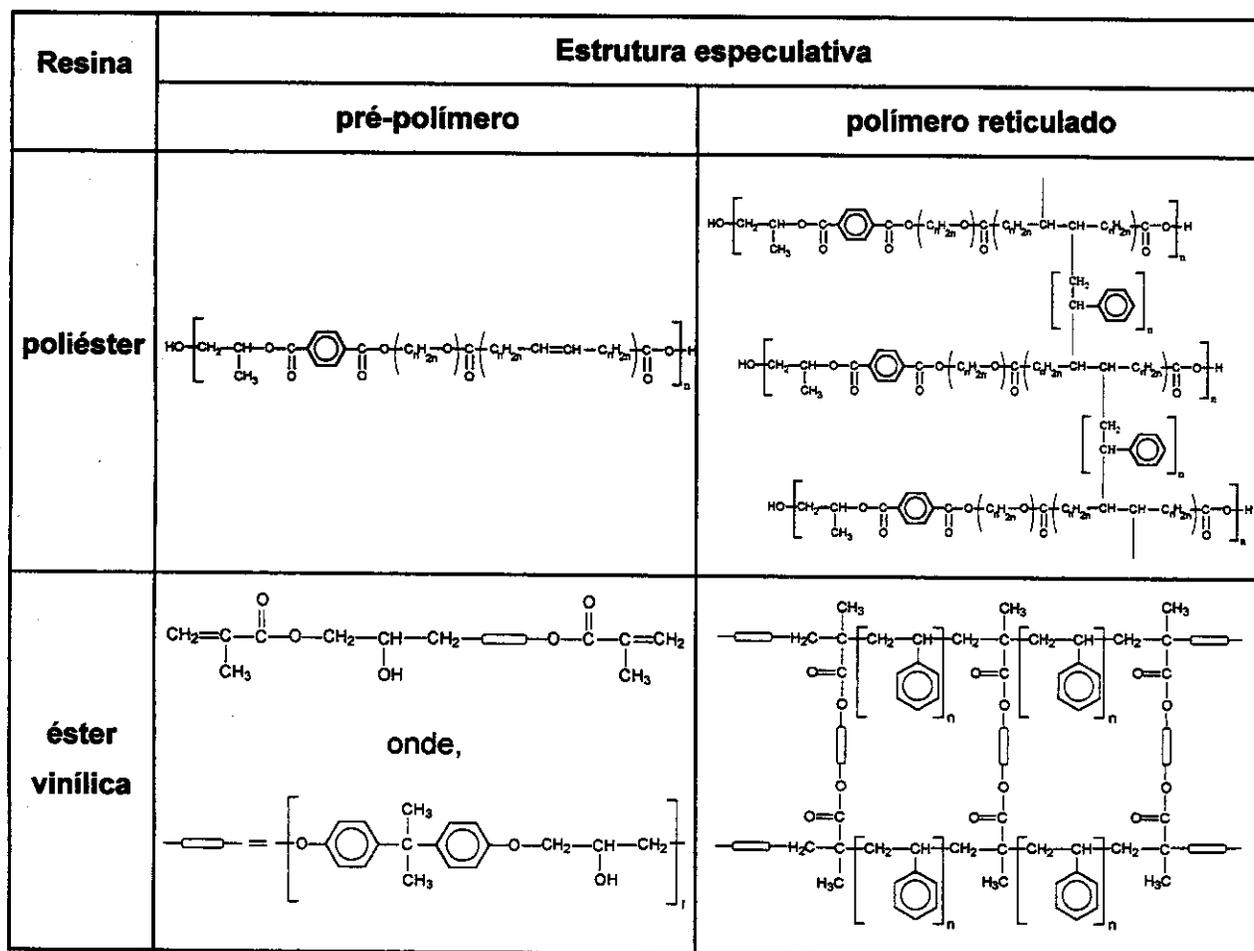
Os mesmos autores estudaram também compósitos constituídos pela resina de poliéster insaturado, fibra de vidro e um aditivo de baixa contração, o qual consistiu em uma mistura de copolímeros dibloco e tribloco de estireno e butadieno, com um compatibilizante polibutadieno contendo grupos anidrido. A redução da contração volumétrica, observada neste caso, foi equivalente à observada quando se adicionou poli(acetato de vinila) ao compósito, mas a energia de fratura aumentou de 66,3 J/m<sup>2</sup> para 70,7 J/m<sup>2</sup>.

Chung e colaboradores <sup>[8]</sup> analisaram a cinética de cura da resina éster vinílica contendo dois aditivos de baixa contração: poli(metacrilato de metila) e poli(acetato de vinila). Os autores verificaram que a adição destes aditivos afetam os processos de gelificação e de vitrificação. No caso do poli(acetato de vinila), o qual é miscível com a resina, observou-se uma gelificação mais vagarosa comparada à resina contendo o poli(metacrilato de metila), o qual é um aditivo imiscível com a mesma.

Além da contração volumétrica, a baixa resistência ao impacto é outro fator limitante da utilização das resinas termofixas. Neste sistema, esta limitação pode ser contornada, ou pelo menos minimizada, aumentando-se a tenacidade das mesmas através da utilização de cargas, o que por sua vez não é facilmente alcançada devido à dificuldade em se obter reforços que apresentem boa adesão à matriz <sup>[10]</sup>.

Guhanathan e colaboradores <sup>[10]</sup> investigaram a resistência ao impacto de resinas de poliéster insaturado modificadas com 40% em massa de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) com granulometria de 120-150 µm e de cinza de baixa densidade (*flyash*) com granulometria de 120-150 µm. Os autores observaram que as resistências ao impacto dos compósitos modificados com CaCO<sub>3</sub> e *flyash* foram inferiores àquelas da resina de poliéster não modificada. Este resultado está associado à pobre adesão interfacial entre a carga inorgânica e a matriz orgânica.

Na Figura I.1 são apresentadas as estruturas especulativas do pré-polímero e do polímero reticulado das resinas de poliéster insaturado e éster vinílica <sup>[11, 12]</sup>.



**Figura I.1-Representação esquemática das estruturas especulativas do pré-polímero e do polímero reticulado das resinas de poliéster insaturado e éster vinílica, com a adição de estireno [11, 12].**

As resinas éster vinílicas e as de poliéster insaturadas diferem entre si, principalmente, em relação à posição das insaturações e dos grupos ésteres [6]. Na resina de poliéster convencional os grupos ésteres e as insaturações fazem parte da unidade repetitiva, ou seja, estão localizadas ao longo da cadeia polimérica, distribuindo-se aleatoriamente na rede após sua reticulação com estireno, fornecendo sítios para ataques hidrolíticos, oxidação e halogenação. A existência desses sítios torna a resina curada incapaz de ser utilizada em ambientes agressivos. Apesar disso, estas resinas curadas são rígidas, estáveis ao calor e apresentam boa resistência química a maioria dos ácidos orgânicos, inorgânicos e a uma ampla faixa de solventes

orgânicos. Por outro lado, a resina éster vinílica possui insaturações e grupos ésteres localizados nas extremidades da cadeia polimérica, ou seja, fora da unidade repetitiva, de maneira que após a reticulação da resina, estes grupos encontram-se distribuídos regularmente na rede polimérica, proporcionando ao material curado propriedades físicas superiores em relação às resinas de poliéster convencionais, particularmente resistência à corrosão. Portanto, as diferenças nas aplicações das duas resinas se devem às diferenças no número e no arranjo dos grupos polares, tais como grupos ésteres, hidroxilas e insaturações presentes nas cadeias poliméricas [6, 11, 13].

As resinas éster vinílicas combinam as excelentes propriedades térmicas, mecânicas e físicas, resistência à hidrólise e a intempéries, além da resistência a solventes característica da resina epoxídica, com o fácil processamento, em uma ampla faixa de temperatura, e a rápida cura das resinas de poliéster insaturado [14, 15]. Além disso, a resina éster vinílica possui baixa massa molar, estrutura controlada e uniformemente curada, com baixo índice de tensões, e finalmente, contém grupos hidroxilas e acrílicos, os quais permitem boa molhabilidade e adesão a materiais polares [16].

A resistência dessa resina à degradação por ambientes quimicamente agressivos e corrosivos possibilita-lhe inúmeras aplicações, como por exemplo, a confecção de revestimentos para piscinas, tubulações, tanques para dessulfurilação de gás combustível e para armazenamento de solventes, e acessórios reforçados com fibras de vidro moldados em processo aberto [17, 18]. Esta resina é utilizada também em reservatórios ou equipamentos que estarão em contato com produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos ou água potável e na confecção de laminados para a área naval [19-21].

O emprego da resina éster vinílica em tanques para armazenamento de solventes e em tubulações está associado a sua inércia química a um grande número de solventes. Contudo, alguns fatores devem ser considerados, como por exemplo, a compatibilidade da resina com o líquido a ser estocado, a temperatura e o tempo de armazenamento, sendo que este último fator muitas vezes não é levado em consideração, resultando em inúmeros problemas durante a vida útil do tanque. Em algumas técnicas de moldagem, a peça não é pós-curada eficientemente, resultando

em materiais parcialmente reticulados, os quais são mais susceptíveis a ataques pelos líquidos em contato <sup>[18]</sup>.

As resinas éster vinílicas podem ser obtidas utilizando-se dois tipos de pré-polímeros: a resina epoxídica bisfenol-A e a resina epoxídica novolac. As resinas éster vinílicas preparadas a partir da resina epoxídica bisfenol-A são as mais comuns, pois sua cura é mais rápida, o material curado apresenta alta resistência a ácidos e a solventes e um custo mais baixo <sup>[19]</sup>. Os dois tipos de pré-polímeros podem ser quimicamente modificados com a adição de ácidos monocarboxílicos insaturados, tais como os ácidos metacrílico ou acrílico, através de uma reação de esterificação catalisada por uma base <sup>[15, 19]</sup>. Na **Figura 1.2** são apresentadas as reações químicas envolvendo a resina epoxídica bisfenol-A e a resina epoxídica novolac com o ácido metacrílico <sup>[6, 15, 22]</sup>.

De acordo com o ácido utilizado, os produtos finais da reação de esterificação são denominados ésteres diacrilato ou dimetacrilato <sup>[19, 23, 24]</sup>. Segundo a literatura <sup>[19]</sup>, os ésteres diacrilato reagem mais rapidamente em relação aos correspondentes ésteres dimetacrilato. Além disso, as propriedades da resina éster vinílica dependem da fonte de insaturação vinílica (acrílica ou metacrílica), do tipo e da massa molar do esqueleto da resina e da quantidade e tipo de co-reagente <sup>[24]</sup>.

O processo industrial de obtenção da resina éster vinílica consiste na reação do ácido monocarboxílico com a resina epoxídica à 150 °C, obtendo-se ésteres com a insaturação reativa como grupo terminal do polímero <sup>[25]</sup>. O éster obtido é reativo até mesmo na ausência de monômeros e a viscosidade da resina éster vinílica é alta, dificultando o processamento <sup>[8]</sup>.

A resina éster vinílica pode ser utilizada sem diluentes, ou pode ser diluída com um diluente reativo do tipo vinílico (estireno ou vinil tolueno) ou com um diluente não-reativo (metiletilcetona ou tolueno) <sup>[24, 26]</sup>. A resina sem diluente varia de semi-sólida a sólida, e a presença de diluentes (reativos ou não-reativos) resulta em uma solução, cuja viscosidade lhe permite a manipulação e, no caso do diluente reativo, garante a reatividade <sup>[24]</sup>. Portanto, a viscosidade da resina pode ser controlada ajustando a massa molar do pré-polímero e também o conteúdo de diluente.

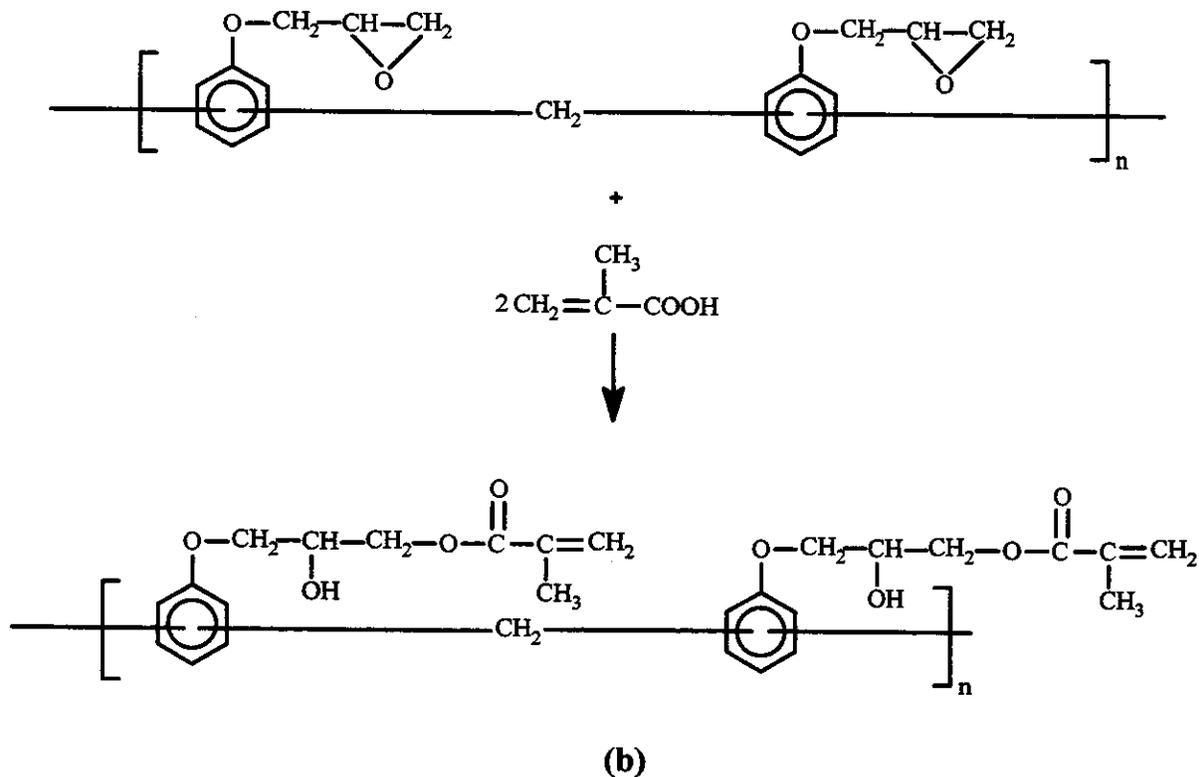
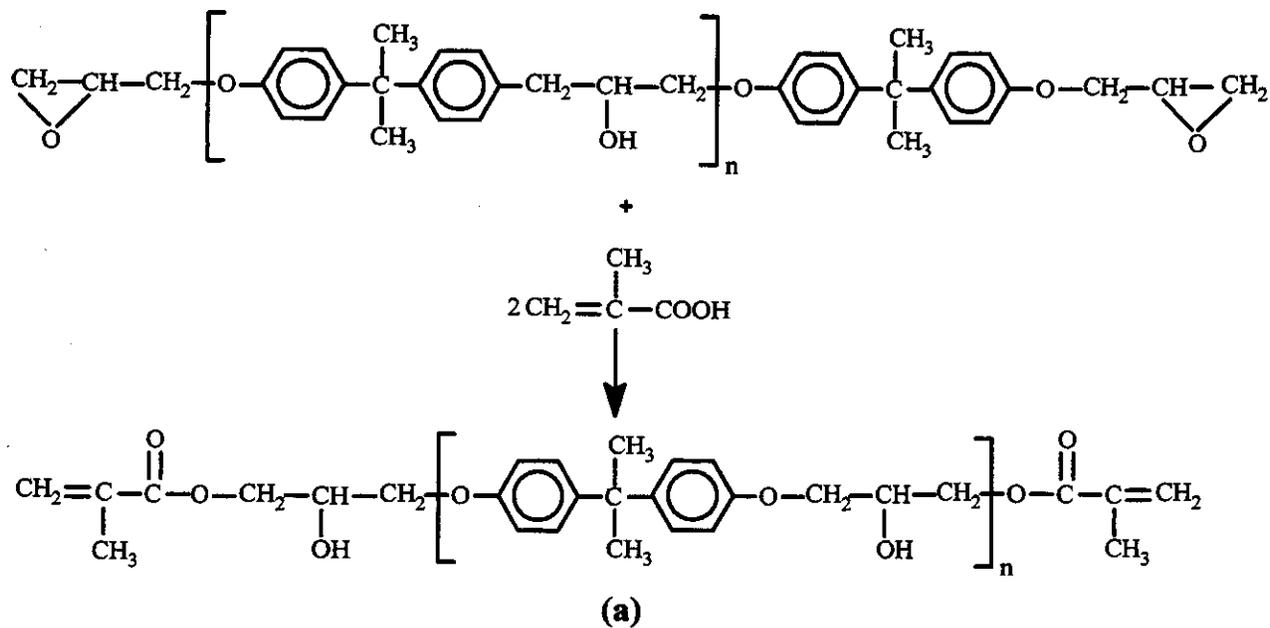


Figura 1.2—Representação das reações químicas envolvendo as resinas (a) epoxídica bisfenol-A e (b) epoxídica novolac com o ácido metacrílico [6, 15, 22]

Os diluentes não contribuem apenas com o processamento, mas também fornecem propriedades, tais como: a resistência química e a redução do custo da resina [20]. Portanto, é importante considerar que as propriedades da resina podem ser alteradas em função da concentração do diluente [26].

Comercialmente, a resina éster vinílica contém de 35 a 50% em massa de estireno [27]. Segundo a literatura [28], a resina éster vinílica convencional contendo estireno como diluente reativo apresenta duas grandes desvantagens. A primeira delas consiste no fato de que a reação de reticulação ocorre a altas temperaturas e a altas velocidades. De maneira geral, baixas temperaturas de cura são desejáveis em aplicações, nas quais grande quantidade de resina é curada e a dissipação de calor torna-se um problema. Altas temperaturas de cura resultam na erosão e ondulações da superfície, bem como na deformação da peça. A segunda desvantagem refere-se ao curto tempo de armazenamento da resina.

### 1.3 - Mecanismos da Reação de Reticulação

A reação de cura ou de reticulação de uma resina termofixa é definida como uma mudança irreversível nas propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação resina/iniciador/promotor ocasionada por uma reação química [8, 29-31].

A reação de reticulação é altamente exotérmica, promovendo inicialmente uma queda da viscosidade do meio, devido ao aumento da temperatura interna da formulação e em seguida, o aumento da viscosidade, devido ao aumento da massa molar [31].

A reação de reticulação da resina éster vinílica ocorre através da copolimerização radicalar entre os grupos vinílicos reativos provenientes da resina e aqueles do monômero de estireno, resultando em uma rede tridimensional pela conexão de moléculas adjacentes [8, 32, 33]. Os radicais livres são gerados pela decomposição de iniciadores, como por exemplo, o peróxido de metiletilcetona (MEKP). A rápida decomposição dos iniciadores e o aumento da taxa de produção dos radicais livres pode ocorrer a temperaturas elevadas, sem o uso de promotores, ou à temperatura ambiente, utilizando promotores como um sal de cobalto bivalente (octoato

de cobalto II) e a N,N-dimetilanilina (DMA). O papel dos radicais livres é o de unir duas moléculas éster vinílicas adjacentes, via reações intermoleculares, visando aumentar o tamanho da cadeia <sup>[14]</sup>.

A etapa de iniciação é complexa. O iniciador é o elemento ativo e o promotor apenas catalisa o processo de iniciação, uma vez que este não exerce nenhum efeito na resina. Normalmente, o sistema mais utilizado à temperatura ambiente emprega o MEKP (iniciador) e o octoato de cobalto II (CoO<sub>8</sub>) (promotor). O segundo sistema mais utilizado a temperatura ambiente, emprega o peróxido de benzoíla em combinação com DMA <sup>[8, 16, 29-31, 34-37]</sup>. A razão apropriada entre o iniciador e o promotor é muito importante, pois a razão incorreta entre estes componentes pode resultar numa reação de cura incompleta <sup>[16]</sup>.

Silva e colaboradores <sup>[38]</sup> verificaram que a utilização de naftanato de cobalto:DMA:MEKP:fibra de vidro, em proporções de 0,2:0,05:4,5:5% na resina éster vinílica, não foi suficiente para promover a reticulação completa, resultando em uma baixa rigidez e alta tenacidade, devido à alta mobilidade das cadeias. O emprego de naftanato de cobalto:DMA:MEKP, em proporções de 0,5:0,05:1,0%, levou a desativação das espécies reativas provenientes do MEKP, resultando em baixa densidade de reticulação e refletindo novamente em uma baixa rigidez e alta tenacidade. A utilização de MEKP:naftanato de cobalto:DMA, em proporções de 1,0:0,2:0,05%, promoveu um bom nível de reticulação, resultando em materiais com alta rigidez.

Uma vez estabelecidas as concentrações de iniciador (responsável pela geração de radicais livres) e promotor (promove a geração de radicais livres a temperatura ambiente), a reação de cura pode ser facilmente controlada ajustando o ambiente de cura, o que é realizado conhecendo-se a entalpia e a cinética de cura do sistema <sup>[35]</sup>.

A escolha das condições de cura baseia-se, principalmente, nas condições econômicas e de processamento. É importante ressaltar que as condições de cura afetam o comportamento mecânico, sendo necessário conhecer os fatores que interferem no processo de cura destes materiais para utilizá-los de maneira eficiente <sup>[39]</sup>. É bem estabelecido, por exemplo, que o uso de temperaturas de pós-cura maiores do que a sua temperatura de transição vítrea resulta em um material totalmente curado, embora se saiba que, em inúmeras aplicações comerciais, estas resinas são curadas a

temperaturas inferiores a 100 °C <sup>[40]</sup>. Além das condições de cura, a presença de cargas ou reforços também pode influenciar o comportamento de cura dessas resinas, sugerindo que as propriedades interfaciais são afetadas por interações carga-resina <sup>[39]</sup>.

Lee e colaboradores <sup>[32]</sup> estudaram o mecanismo da formação de microestruturas durante a reação de cura da resina de poliéster insaturado e verificaram a formação de microgéis, os quais exercem um grande efeito na cinética de reação dessa resina. Segundo esses autores, na copolimerização entre o poliéster insaturado e o estireno há três possíveis reações: formação de ligação estireno-estireno, ligação estireno-poliéster e poliéster-poliéster.

Segundo a literatura <sup>[32, 41]</sup>, a reação de cura entre a resina éster vinílica e o estireno baseia-se na formação de um novelo (*coil*) polimérico. A reação química entre os grupos vinílicos provenientes da resina e do monômero pode ocorrer dentro, fora ou na superfície deste novelo.

Na superfície do novelo ocorre a reação de reticulação intermolecular. Esta reação consiste na formação de uma rede macroscópica através da conexão de moléculas éster vinílicas adjacentes, sendo que o estireno atua como agente reticulante. Portanto, a reação de reticulação intermolecular favorece o aumento do tamanho do novelo <sup>[29, 32, 33, 41, 42]</sup>.

No interior do novelo ocorre a reação de reticulação intramolecular, ou ciclização intramolecular, a qual é responsável pelo aumento da densidade de reticulação, mas não contribui para o aumento do novelo polimérico. Na verdade, a ciclização intramolecular de longas cadeias contrai o novelo polimérico, formando estruturas esféricas, denominadas como microgéis. Os microgéis são domínios, da ordem de submicrômetro (cerca de 100 nm), de alta densidade de reticulação dispersos na matriz constituída pela resina e monômeros não reagidos. O aumento contínuo da concentração dos microgéis origina um fenômeno denominado macrogelificação, ou seja, formação, crescimento e coagulação dos microgéis, formando "clusters", os quais se ligam para formar a rede tridimensional final da resina curada. A intensa compactação dos microgéis impede a difusão do monômero de estireno para o interior das partículas de microgel, resultando no aprisionamento de grupos vinílicos não reagidos e de radicais livres no interior dos mesmos, com conseqüente redução da

concentração efetiva de vinil éster para posterior reação de reticulação, o que leva ao término da reação [14, 32, 39, 41-43]. Desta forma, ao término da reação podem ser encontradas quantidades significativas de grupos metacrílicos não reagidos [17].

Além destas duas reações, há também as reações de ramificação das cadeias de vinil éster pelo estireno, as quais aumentam ligeiramente o tamanho do novelo polimérico, porém com pouco efeito na formação da rede, e as reações de homopolimerização do estireno, as quais produzem um segmento polimérico solúvel que também não participa da formação da rede polimérica [32].

Embora todas as etapas afetem a cinética de cura, apenas as duas primeiras contribuem para a formação da rede tridimensional [32, 41]. Em tais reações é muito importante favorecer a ocorrência de cura completa, pois a presença de insaturações residuais é considerada como sítios para degradação e halogenação [14].

Além dos fenômenos microscópicos, durante o processo de cura isotérmica de uma resina termofixa ocorrem dois fenômenos macroscópicos muito importantes. Estes fenômenos macroscópicos são a gelificação e a vitrificação [30, 31].

A gelificação corresponde à formação irreversível de uma rede de massa molar infinita, para a qual a viscosidade, a uma taxa de cisalhamento tendendo a zero, também torna-se infinita; assim, o sistema deixa de ser um líquido viscoso e passa a ser um gel elástico [8, 29-31]. No processamento, o ponto de gel representa o estado a partir do qual nenhum material flui, tornando-o incapaz de ser processado [30].

Segundo os modelos de polimerização, a gelificação ocorre em um determinado tempo (tempo de gel) e a um valor fixo de conversão (ponto de gel), o qual é independente da temperatura de cura e dependente da funcionalidade, reatividade e estequiometria das espécies reativas [30]. Após a ocorrência da gelificação, a cura prossegue mais lentamente, uma vez que a mobilidade do sistema torna-se mais restrita, devido ao aumento da densidade de reticulação [31].

A vitrificação consiste na mudança do estado líquido ou elástico para o estado vítreo, devido ao aumento da densidade de reticulação e da massa molar do material durante o processo de cura. Na etapa de vitrificação, a reação química é retardada devido à baixa mobilidade difusional dos grupos reativos, resultando em uma resina parcialmente curada. Em outras palavras, a vitrificação ocorre quando a temperatura de

transição vítrea do material coincide com a temperatura de cura. Nesta situação, a cura no estado vítreo torna-se extremamente lenta e o processo reativo, até então controlado quimicamente, passa a ser controlado difusionalmente. A vitrificação não indica necessariamente o término da reação [8, 14, 30, 31].

#### **1.4 - Cinética de Cura da Resina Éster Vinílica**

A cinética da reação de reticulação via radicais livres é complexa e difícil de simular, pois deve-se considerar a ocorrência de reações competitivas entre iniciadores, inibidores e comonômeros, além da formação dos microgéis (microheterogeneidades), efeitos de substituições e limitações difusionais [8, 27]. Deve-se considerar ainda, a influência da variação das propriedades físicas decorrentes da reação de cura na cinética [8]. O conhecimento da cinética de cura é útil na compreensão da estrutura, da extensão da segregação de fases e da morfologia dos materiais. Além disso, o conhecimento do processo de cura é considerado o pré-requisito mais importante na otimização de compósitos [44].

Como a resina éster vinílica solidifica-se muito rapidamente, as mudanças de estado físico que ocorrem durante a reação de cura são responsáveis pela transição da cinética de cura controlada pela natureza da reação, composição e temperatura para a cinética controlada por mecanismos difusionais em um meio semi-sólido [14]. Esta transição é atribuída ao aumento da densidade de reticulação, devido aos fenômenos de gelificação e vitrificação, os quais reduzem a mobilidade molecular [45, 46].

As técnicas geralmente utilizadas na avaliação da cinética da reação de reticulação em sistemas poliméricos são as de análise térmica, as quais medem uma propriedade física de um material em função do tempo ou da temperatura. Dentre estas técnicas, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) é geralmente a mais utilizada, pois fornece informações quantitativas e qualitativas em relação às mudanças químicas e físicas relacionadas a processos endotérmicos, exotérmicos e às variações na capacidade calorífica dos materiais. Por meio do DSC é possível observar perfis de cura de sistemas reagentes (calores de reação), temperatura de transição vítrea e a determinação das melhores condições de preparação de compósitos [31].

O estudo cinético das reações de cura por DSC baseia-se na medida da taxa em que o calor é gerado numa reação química exotérmica <sup>[47]</sup>. A suposição de que o calor gerado é proporcional à extensão da reação, permite determinar os parâmetros cinéticos a partir da análise dos resultados obtidos em experimentos isotérmicos (fluxo de calor em função do tempo) ou não-isotérmico (fluxo de calor em função da temperatura) <sup>[29, 44, 47, 48]</sup>.

Nos experimentos conduzidos isotermicamente a diferentes temperaturas, o processo de cura pode ser acompanhado através da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e pela conversão da reação ( $\alpha$ ). Por outro lado, nos experimentos conduzidos dinamicamente, o processo de cura pode ser estudado através da entalpia de reação ( $\Delta H$ ) (total ou parcial) e através das conversões parciais da reação <sup>[49]</sup>. A vantagem do método dinâmico consiste na possibilidade da cura alcançar conversão 100%, a altas temperaturas <sup>[30]</sup>.

Durante muito tempo existiram controvérsias em relação ao estudo da cinética de cura sob condições não-isotérmicas. Entretanto, foi demonstrado que as equações até então aplicadas aos dados obtidos através de medidas isotérmicas, podem ser também aplicadas aos dados obtidos por medidas não isotérmicas. As análises conduzidas sob condições isotérmicas apresentam o inconveniente de consumirem muito tempo de análise e, de acordo com a literatura, os métodos isotérmicos impossibilitam trabalhar a temperaturas muito altas, pois parte do calor de reação não pode ser adequadamente monitorado durante a estabilização de temperatura. A temperaturas muito baixas, parte do calor é igualmente perdido, uma vez que está abaixo do limite de sensibilidade do equipamento. Os métodos dinâmicos não apresentam estes inconvenientes, mas em alguns casos, os resultados podem não ser equivalentes àqueles obtidos através dos métodos isotérmicos <sup>[30]</sup>. Apesar disso, as medidas dinâmicas são as mais utilizadas no controle de qualidade de processos em indústrias e até mesmo na própria pesquisa <sup>[44]</sup>.

A reação de cura se manifesta nas curvas de DSC na forma de um pico endotérmico ou exotérmico, sendo que a área sob o pico é uma medida da variação da entalpia de reação. Independentemente do modelo a ser utilizado, o estudo da cinética de cura de resinas termofixas, consiste primeiramente em obter uma curva experimental

da taxa de reação e em seguida adaptar os dados experimentais a um modelo válido para reações homogêneas <sup>[45]</sup>.

Várias tentativas têm sido feitas no sentido de estimar os parâmetros cinéticos fazendo uso dos dados obtidos por DSC, de maneira que, uma variedade de modelos têm sido introduzidos. Os modelos cinéticos descrevem a variação de alguma propriedade macroscópica com o tempo ou com a temperatura. O conhecimento da taxa de reação e o entendimento de como a taxa varia com a temperatura são de extrema importância em muitos sistemas poliméricos. O estudo cinético utilizando as técnicas de análise térmica envolve muitos cálculos que são realizados de acordo com o modelo adequado ao experimento que está sendo aplicado. As condições experimentais, vantagens e desvantagens, e as aplicações do modelo de Ozawa estão descritas na Tabela I.1 <sup>[50]</sup>.

**Tabela I.1—Modelo utilizado no estudo cinético <sup>[50]</sup>.**

	<b>Modelo de Ozawa</b>
<b>Condições Experimentais</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•dinâmico</li> <li>•três análises (a três taxas de aquecimento diferentes)</li> </ul>
<b>Vantagens</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•fornece a energia de ativação</li> <li>•não há necessidade de se conhecer os mecanismos de cura</li> </ul>
<b>Desvantagens</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•não considera efeitos difusionais</li> <li>•não fornece informações sobre o mecanismo de reação</li> </ul>
<b>Aplicações</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•cura de termofixos</li> <li>•polimerização de termoplástico</li> <li>•decomposição química</li> </ul>

De maneira geral, o mecanismo de reação de cura de termofixos obedece a duas categorias gerais: a de ordem  $n$  ou a autocatalítica. A cura de uma resina termofixa não se limita apenas a uma única reação química específica, mas a várias. Com isto, a

cinética química pode obedecer a uma ou a ambas ordens de reação simultaneamente, dependendo da faixa de conversão analisada <sup>[31]</sup>.

Em sistemas que obedecem a cinética de reação de ordem  $n$ , a taxa de conversão é função da concentração do reagente consumido durante a reação. As reações de cura autocatalíticas caracterizam-se por apresentar um máximo na taxa de reação entre 30 e 40% da reação total de cura <sup>[31]</sup>.

Existem vários modelos teóricos e empíricos que representam as transformações observadas. Para cada modelo, a velocidade de reação pode ser expressa matematicamente por uma função  $f(\alpha)$ , dependente da conversão da reação. Contudo, não há uma correspondência direta de uma determinada equação matemática com um modelo, já que mais de um modelo pode ser descrito pela mesma função matemática.

Na prática, a reação de cura de resinas termofixas pode ser descrita em função destes modelos cinéticos simples <sup>[31]</sup>.

#### **1.4.1 - Modelo de Ozawa e Modelo Isoconversional de Ozawa**

Ozawa <sup>[50]</sup> introduziu um modelo para estimar os parâmetros cinéticos através dos dados obtidos por meio de medidas não-isotérmicas em um DSC. O método de Ozawa assume que a extensão da reação na temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico da curva de DSC é constante e independente da taxa de aquecimento. Este método fornece a energia de ativação sem qualquer informação sobre o mecanismo da reação de cura <sup>[44]</sup>.

Segundo Ozawa <sup>[50]</sup>, a equação também é válida para a cura não-isotérmica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T).f(\alpha) \quad (1)$$

onde  $t$  é o tempo,  $k(T)$  é a constante de velocidade de Arrhenius, que depende da temperatura,  $f(\alpha)$  é uma função dependente da conversão e  $\alpha$  é a extensão da reação de conversão.

O termo  $d\alpha/dt$  também pode ser escrito:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \cdot \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \quad (2)$$

onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento.

Combinando-se a equação de Arrhenius,

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3)$$

com a equação (1), obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left[ k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R.T}\right) \right] \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

onde  $k_0$  é o fator freqüência e  $Ea$  é a energia de ativação.

Finalmente combinando a equação (4) com a equação (2), tem-se:

$$\beta \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) = \left[ k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R.T}\right) \right] \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

Rearranjando e integrando a equação (5) chega-se à equação:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \cdot \int_0^T \exp\left(\frac{Ea}{R.T}\right) \cdot dT \quad (6)$$

O termo do lado esquerdo da equação (6) pode ser expresso utilizando a aproximação de Doyle para a função polinomial, a uma conversão constante:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \cdot \left( \frac{Ea}{R} \right) P\left( \frac{Ea}{R.T} \right) \quad (7)$$

onde  $P(Ea/RT)$  é a função definida por Doyle ( $20 < E/RT < 60$ ).

A função de Doyle corresponde à equação:

$$\log P\left( \frac{Ea}{R.T} \right) = -0,4567 \cdot \frac{Ea}{R.T} - 2,315 \quad (8)$$

Aplicando-se o logarítmo na equação (7) e substituindo (8) em (7), tem-se:

$$\log \beta = \log \left( \frac{k_0 \cdot Ea}{v(\alpha) \cdot R} \right) - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{Ea}{R.T} \quad (9)$$

A equação (9) é, para um dado grau de conversão, uma relação linear entre o  $\log \beta$  e o inverso da temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico de cura.

De acordo com a equação (9), a energia de ativação e a constante  $\log \left( \frac{k_0 \cdot Ea}{v(\alpha) \cdot R} \right)$

podem ser determinados da inclinação e da intersecção da curva  $\log \beta$  em função do inverso da temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico, respectivamente. A partir dos valores de  $E_a$  é possível determinar  $k_0$ , para cada taxa de aquecimento, utilizando a equação abaixo:

$$k_0 = \frac{\beta \cdot E_a \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)}{R \cdot T^2} \quad (10)$$

Segundo a literatura <sup>[30]</sup>, dentre os métodos cinéticos utilizados, os isoconversionais são aqueles que apresentam os resultados mais coerentes, uma vez que revelam as mudanças na cinética de cura em função da conversão para todo o processo.

Para a análise cinética do processo de cura, a equação (9) pode ser aplicada para diferentes graus de conversão. Então, a equação (9) pode ser expressa como <sup>[30]</sup>:

$$\log \beta = k_0' - 0,4567 \cdot \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (11)$$

onde  $k_0'$  é a constante  $\left[ \log\left(\frac{k_0 \cdot E_a}{v(\alpha) \cdot R}\right) - 2,315 \right]$ .

É interessante ressaltar que o  $k_0'$  está diretamente relacionado ao  $k_0$ , da análise isotérmica <sup>[30]</sup>. Integrando a equação (10) para um tempo de cura de  $t=0$ , onde  $\alpha=0$  a um tempo  $t$ , com um grau de cura  $\alpha$ :

$$v(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t \quad (12)$$

Para determinar os parâmetros cinéticos em experimentos isotérmicos, as equações (3) e (12) podem ser combinadas e rearranjadas como:

$$\ln t = \ln \left[ \frac{v(\alpha)}{k_0} \right] + \left( \frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad (13)$$

onde  $\ln \left[ \frac{v(\alpha)}{k_0} \right]$  é a constante  $k_0$ .

Para a análise cinética do processo de cura, a equação (13) pode ser aplicada a diferentes graus de conversão, com o objetivo de verificar como a reação evolui ou se a energia de ativação muda com o grau de conversão. Como  $k_0 = \ln \left[ \frac{v(\alpha)}{k_0} \right]$ , equação (13) pode ser expressa como:

$$\ln t = k_0 + \left( \frac{Ea}{R.T} \right) \quad (14)$$

Tendo em vista essas equações e fazendo uso dos valores de  $k_0'$  e  $Ea$  determinados das curvas de  $\log \beta$  versus o inverso da temperatura absoluta, é possível

determinar a constante  $\left[ \ln \left( \frac{v(\alpha)}{k_0} \right) \right]$ , através da equação (14):

$$k_0' = \log \left( \frac{k_0 \cdot Ea}{v(\alpha) \cdot R} \right) - 2,315 \quad (15)$$

A constante  $k_0'$  está diretamente relacionada através de  $Ea/R$  à constante  $k_0$  do ajuste isotérmico (13).

Na prática, o progresso das reações de cura da maioria das resinas termofixas pode ser adequadamente descrito em função desses modelos cinéticos relativamente simples. Com base nos modelos, pode-se concluir que as reações de reticulação são basicamente controladas pela taxa de cura, e que a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, segundo a equação de Arrhenius (3) [31]

Na área de compósitos, a cinética de cura é fundamental, pois esta irá delinear as condições de cura a serem utilizadas durante a confecção dos compósitos.

## 1.5 - Compósitos

Com o advento da crise do petróleo, nas décadas de 60 e 70, os materiais poliméricos alcançaram preços exorbitantes. Com o objetivo de reduzir os custos de produção, utilizou-se um meio de viabilização econômica, ou seja, a utilização de cargas minerais de baixo custo, como aditivos sem fins reforçantes. A necessidade

despertou o interesse maior pelo uso de cargas, de maneira que atualmente há um grande desenvolvimento nesta área. A visão de servir apenas como “enchimento” ficou ultrapassada, devido a possibilidade de grandes alterações nas propriedades dos materiais, no caso de serem adicionadas cargas corretas em concentrações apropriadas <sup>[51]</sup>.

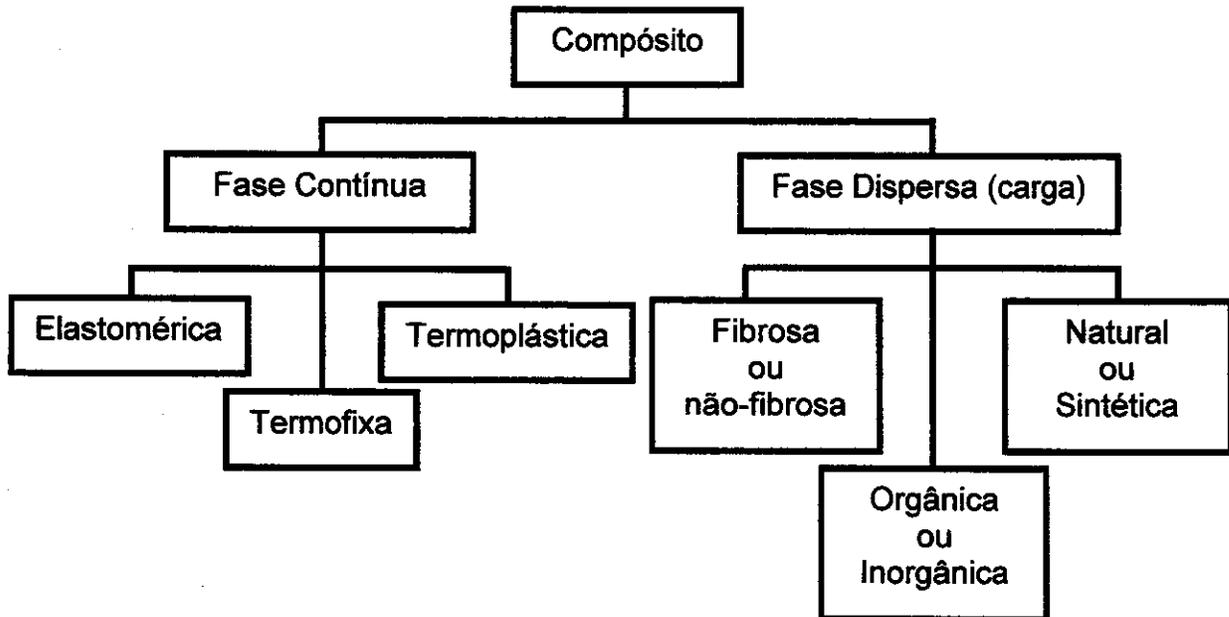
As cargas são definidas como materiais sólidos e insolúveis, as quais podem ser adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para reduzir os custos e alterar as suas propriedades físicas, além de reduzir a contração volumétrica no resfriamento ou na cura. Entretanto, a presença de cargas em um material polimérico causa alguns inconvenientes, como por exemplo, o aumento da viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, a redução da resistência ao impacto e o favorecimento da propagação de trincas <sup>[51]</sup>.

É bem descrita na literatura a diferenciação entre carga e reforço. Carga, geralmente de origem mineral, é utilizada apenas como “enchimento”. Já o reforço é um material geralmente em forma de fibra que melhora as propriedades mecânicas do polímero. Com a evolução dos estudos nesta área verificou-se que em alguns casos as cargas atuavam como reforço ao polímero, enquanto que algumas fibras atuavam como “enchimento”. Com isso, adotou-se uma classificação considerando apenas a forma física <sup>[51]</sup>:

- carga fibrosa: apresenta elevada razão entre comprimento e diâmetro;
- carga não-fibrosa ou particulada: apresenta-se na forma de escamas (*flakes*) ou de partículas mais ou menos anisométricas.

Em função da capacidade de reforço, as cargas foram classificadas como: carga ativa ou reforçante e carga inerte ou “de enchimento”. Com o avanço dos estudos, assumiu-se que, em muitos casos, a carga não atua simplesmente como uma carga inerte no polímero. Neste caso, têm-se um compósito polimérico, o qual pode ser definido como a combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas, as quais podem ter ação reforçante ou não <sup>[51]</sup>.

O esquema da **Figura 1.3** ilustra os possíveis componentes de um compósito polimérico <sup>[51]</sup>.



**Figura 1.3—Componentes de um compósito polimérico** <sup>[51]</sup>.

O emprego de uma carga inerte em um polímero resulta em uma maior estabilidade dimensional, menor contração volumétrica na moldagem, menor dependência das propriedades com a temperatura, acabamento superficial inferior, menor resistência à tração, maior rigidez, maior dureza, maior densidade, maior temperatura de distorção ao calor (HDT), menor fluência e menor custo. Por outro lado, a presença de cargas reforçantes melhora a resistência à tração e, no caso de cargas fibrosas, tornam o produto anisotrópico, como resultado da orientação preferencial das fibras. A resistência ao impacto pode ser bastante variada, mas em geral a presença de cargas rígidas em matrizes dúcteis reduz a tenacidade do material, enquanto que cargas em matrizes frágeis pode resultar em resistência ao impacto superior <sup>[10]</sup>.

As propriedades dos compósitos dependem das propriedades dos componentes individuais, do grau de interação entre as fases, da razão de aspecto e rugosidade da carga e do grau de mistura entre os componentes. Em geral, quando se adiciona uma carga a um polímero espera-se que as propriedades finais do material sejam pelo menos intermediárias àquelas dos dois componentes <sup>[51]</sup>.

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um compósito moldado utilizando o ensaio de tração. Se a resistência à tração for superior àquela do polímero puro, significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa (assumindo-se que esta seja mais resistente do que o polímero), através da região de contato entre o polímero e a carga (interface). Portanto, a interface assume um papel importante nas propriedades mecânicas finais do material, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas <sup>[51]</sup>.

A adesão entre as fases está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como com as conformações moleculares e com a constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material <sup>[51]</sup>.

Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente os seguintes <sup>[51]</sup>:

- adsorção e molhabilidade: a molhabilidade eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as suas protuberâncias. Este mecanismo, que depende das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de água na superfície da carga, o que é bastante comum em cargas hidrofílicas. A adsorção e a molhabilidade da carga pelo polímero também interferem no estado conformacional das macromoléculas (alterando a Tg) e na cristalização do polímero.
- interdifusão: é possível formar uma ligação entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para a outra. Em compósitos, isto pode ocorrer quando as fibras são previamente tratadas com um polímero antes de serem incorporadas pela matriz. A adesão depende do grau de entrelaçamento molecular gerado.
- atração eletrostática: ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como no caso de interações ácido-base e iônicas. A adesão é diretamente dependente da densidade das cargas elétricas. Embora este não seja um mecanismo decisivo, tem importância em alguns tipos de tratamentos superficiais da carga.
- ligação covalente: é considerada a forma mais eficiente de adesão em compósitos. A ligação química ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na

superfície da carga, que atuam como ponte entre o polímero e o reforço. Neste caso, a carga apresenta dupla funcionalidade. A resistência da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.

- ancoragem: é resultado do preenchimento das protuberâncias da superfície da carga, tais como rugosidades, cantos vivos e cavidades pelo polímero.

Dentre as formas de adesão expostas as duas formas mais significativas de se obter reforço são: a adsorção e a ligação química <sup>[51]</sup>.

Em muitos casos, há uma baixa afinidade entre a matriz polimérica (orgânica) e a carga (geralmente inorgânica), de maneira que a modificação da superfície da carga com agentes de acoplamento tem se revelado como um fator importantíssimo no desenvolvimento do compósito <sup>[51]</sup>.

O agente de acoplamento promove a união química entre as fases ou altera a energia superficial da carga para permitir uma molhabilidade eficiente. Um dos agentes de acoplamento mais eficientes é um organossilano, o qual possui uma parte inorgânica que se une ao reforço e uma parte orgânica que reage ou é compatível com a matriz. A parte inorgânica usualmente é um alcóxissilano, que sofre reações hidrolíticas, formando grupos silanóis, os quais por sua vez reagem com grupos hidroxilas presentes na superfície da carga. A parte orgânica é geralmente um grupo organo-funcional <sup>[51]</sup>.

A força de adesão entre o silano e a carga depende dos seguintes fatores <sup>[51]</sup>:

- natureza do organossilano: afeta as características de molhabilidade da carga e a velocidade da reação.
- grupo organo-funcional: define o tipo de união carga-polímero, podendo ser através de ligações covalentes, interação polar, molhabilidade ou formação de retículo polimérico interpenetrante.
- aditivos, como solventes, catalisadores, etc.
- secagem, a qual é empregada para remover excesso de água e completar as reações funcionais.
- natureza da carga: a reatividade da carga ao grupo silano depende de suas características superficiais, variando de altamente reativa (vidro, sílica, mica) até pouco reativa.

Além disso, os silanos melhoram as propriedades adesivas entre polímeros e outros tipos de superfícies, conferem uma camada hidrofóbica em vidro e concreto e podem alterar os mecanismos de cura de determinados tipos de polímeros (poliuretanas, epóxi, polietileno e polésteres, entre outros) [51].

Em relação à razão de aspecto e rugosidade da carga, a transferência de tensões é mais eficiente quando a razão de aspecto é alta. Com base nesta informação, pode-se dizer que um reforço mais eficiente poderia ser alcançado utilizando cargas fibrosas, seguido de escamas e, finalmente, de partículas esféricas, cuja razão de aspecto é igual a 1. No caso das partículas, o tamanho destas é importante, pois define a área de contato com a matriz. Em geral, a resistência do material aumenta com a diminuição do tamanho da partícula anisométrica. Além disso, uma boa dispersão das partículas na matriz é fundamental para se obter um produto final com boas propriedades mecânicas [51].

Segundo a literatura [52], uma maneira de fornecer resistência à resina epoxídica inclui a adição de uma fase rígida, como por exemplo, sílica, caulim, gotas de vidro e  $\text{CaCO}_3$ .

## 1.6 - Aditivos à Base de Silicona

Os aditivos sólidos à base de silicona são obtidos da combinação de um poli(dimetilsiloxano) (PDMS) de massa molar ultra-alta com sílica aerossol e, eventualmente outros componentes. O aditivo resultante é um aglomerado *free-flowing*, com uma faixa de tamanho de partícula de 6 a 600  $\mu\text{m}$  (em média 35  $\mu\text{m}$ ), podendo chegar a 5  $\mu\text{m}$  durante o processamento, em uma extrusora dupla rosca, por exemplo [53].

O PDMS, o polímero de silicona mais comum, consiste em um esqueleto polimérico contendo átomos de silício e oxigênio alternados (estrutura do siloxano) com grupos metila ligados ao silício. Os grupos metilas do PDMS podem ser substituídos por sítios organo-reativos, tais como os epoxídicos e metacrílicos (ligados ao grupo propil), com o objetivo de proporcionar a compatibilidade entre o pó e a resina orgânica e a mobilidade, favorecendo o desempenho dos pós em aplicações específicas [54].

Na Tabela I.2 são apresentadas as compatibilidades dos aditivos à base de PDMS e sílica fumê funcionalizados com diferentes polímeros <sup>[55]</sup>.

**Tabela I.2–Compatibilidades dos aditivos com diferentes sítios organo-reativos**  
<sup>[55]</sup>.

<b>Aditivos</b>	<b>Funções</b>	<b>Matrizes poliméricas</b>
<b>4-7051</b>	epoxídica	poli carbonato, poli(óxido fenileno), poli(etileno tereftalato), elastômeros e termoplásticos
<b>4-7081</b>	metacrílica	polipropileno, polietileno, poliestireno, poliestireno de alto impacto
<b>4-7105</b>	nenhuma	polipropileno, polietileno, poliestireno, poliestireno de alto impacto, resinas de engenharia

Os aditivos à base de sílica foram desenvolvidos com o objetivo de alterar as propriedades de inflamabilidade dos materiais poliméricos (à níveis de até 1% em massa), através da redução da taxa de liberação de calor, de geração de monóxido de carbono e de evolução de fumaça, sem afetar suas características de processamento e propriedades mecânicas, tais como a resistência ao impacto, resistência à tração e os módulos, freqüentemente afetados por alguns dos atuais aditivos retardantes de chama comerciais <sup>[53, 56]</sup>.

Estes aditivos também podem ser utilizados com o objetivo de melhorar o processamento e as propriedades físicas dos materiais poliméricos, além de serem utilizados como absorvedores de impacto, redutores do coeficiente de fricção, dentre outros benefícios <sup>[54]</sup>. Segundo a literatura <sup>[55, 57]</sup>, a modificação de resinas orgânicas (termoplásticas ou termofixas) com aditivos à base de sílica, na faixa de 1 a 5% em massa, já fornecem melhorias nas propriedades descritas.

Ryan e colaboradores <sup>[54]</sup> demonstraram o efeito dos aditivos à base de sílica no processamento do polipropileno (PP) através de medidas de torque na extrusora. Segundo estes autores, quando o PP é misturado com alguns retardantes de chama comerciais torna-se muito difícil o seu processamento, principalmente quando se

mistura um alto teor de aditivos, devido à natureza não lubrificante dos mesmos. A adição de 1% em massa do aditivo 4-7081 (aditivo contendo grupos metacrílicos), reduziu o torque cerca de 50%, além de aumentar a resistência ao impacto do PP em aproximadamente 100%.

É conhecido, que o poli(óxido fenileno) (PPO) é difícil de ser processado, sendo que para aplicações comerciais, este é comumente misturado com o poliestireno de alto impacto (HIPS) visando, entre outros motivos, torná-lo processável e com propriedades físicas interessantes. Se o HIPS for substituído por 1% em massa do aditivo à base de sílica 4-7051 (aditivo contendo grupos epoxídicos), o PPO pode então ser processado facilmente, fornecendo melhores propriedades mecânicas e aumento da estabilidade térmica. A boa dispersão do aditivo 4-7051 no PPO pode ser atribuída à reatividade dos grupos epoxídicos presentes no aditivo 4-7051 com os grupos fenóis do PPO <sup>[55]</sup>. Verificou-se ainda uma resistência ao impacto elevada, em amostras entalhadas, quando adicionou-se 15% em massa do aditivo 4-7051 ao PPO <sup>[55]</sup>. A **Tabela I.3** apresenta os valores de resistência ao impacto para amostras de PPO sem e com o aditivo 4-7051 <sup>[53, 55]</sup>.

**Tabela I.3—Resistência ao impacto para o PPO puro e modificado com o aditivo 4-7051 <sup>[53, 55]</sup>.**

<b>Amostras</b>	<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>
<b>65% PPO/35% HIPS</b>	133-161
<b>99% PPO + 1% aditivo 4-7051</b>	54-75
<b>95% PPO + 5% aditivo 4-7051</b>	99-147
<b>85% PPO+ 15% aditivo 4-7051</b>	423-460

Gardiner e colaboradores <sup>[57]</sup> estudaram o efeito do aditivo à base de sílica com funcionalidade metacrílica (4-7081) sobre a inflamabilidade de um poliestireno de alto impacto modificado com hidrocarboneto cíclico clorado. Os autores concluíram que o poliestireno de alto impacto queima muito rapidamente e que a presença do hidrocarboneto cíclico clorado reduz a taxa de queima, contudo as quantidades de

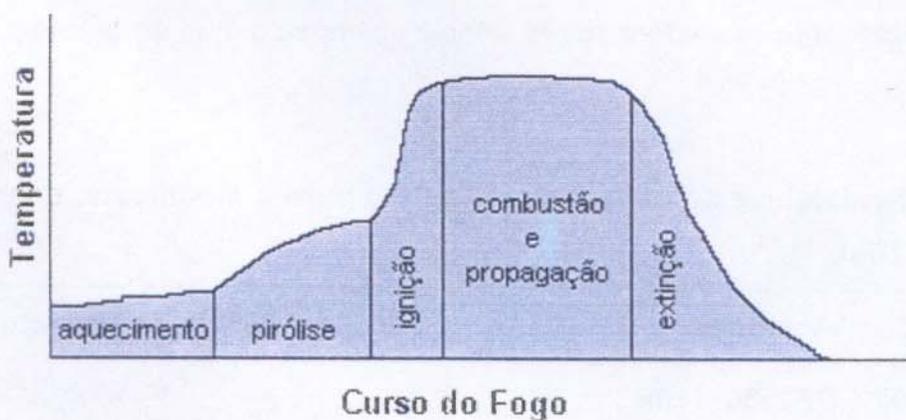
monóxido de carbono e fumaça aumentam muito. Segundo estes autores, a adição de apenas 1% em massa do aditivo 4-7081 já foi suficiente para reduzir consideravelmente a evolução de fumaça, de monóxido de carbono e a taxa de liberação de calor.

## 1.7 - Inflamabilidade de Materiais Poliméricos

### 1.7.1 - Processo de Queima

Os polímeros são, em maior ou menor grau, inflamáveis, uma vez que durante o aquecimento ocorre a liberação de pequenas moléculas, as quais podem atuar como combustíveis na presença de chama <sup>[51]</sup>.

O processo de queima de um material polimérico pode ser dividido em cinco etapas, como ilustrado na **Figura I.4** <sup>[58]</sup>.



**Figura I.4-Processo de queima** <sup>[58]</sup>.

Na etapa de aquecimento, a temperatura do material aumenta progressivamente, sendo que a taxa de aquecimento é dependente da intensidade térmica da fonte externa (chama ou gases quentes), da condutividade térmica e da entalpia de combustão <sup>[58, 59]</sup>.

A etapa seguinte do processo é denominada decomposição ou pirólise. Esta etapa ocorre por um mecanismo via radicais livres iniciado por traços de oxigênio ou por

outras impurezas oxidantes, que foram incorporadas aos polímeros durante o processamento. Quando os diferentes componentes do material polimérico atingem suas temperaturas de decomposição, os mesmos começam a degradar, liberando substâncias, as quais darão origem à fumaça <sup>[58]</sup>: gases combustíveis (alcanos, alcenos, formaldeídos e monóxido de carbono), gases não combustíveis (vapor d'água e dióxido de carbono), gases corrosivos (ácido clorídrico e ácido bromídrico), líquidos (geralmente fragmentos de cadeias poliméricas), partículas sólidas (fuligem, fibra de vidro e cargas minerais) e radicais livres ( $H\bullet$  e  $HO\bullet$ ) provenientes da decomposição de hidroperóxidos.

Na etapa de ignição, os produtos da pirólise difundem para a superfície do material polimérico e se encontram com o oxigênio, que está difundindo em sentido contrário, numa região denominada região de queima gasosa. Nessa região, as condições de temperatura e as concentrações de gases combustíveis e de oxigênio alcançam níveis que possibilitam a ignição por meio de uma fonte externa de calor (ponto de fulgor), ou se a temperatura estiver suficientemente alta, a ignição pode ocorrer através da auto-ignição (ponto de ignição) <sup>[58, 59]</sup>.

Os radicais livres gerados na pirólise desempenham um importante papel na etapa de ignição, pois desencadeiam reações de combustão altamente exotérmicas, as quais dão início a um processo denominado retroalimentação térmica. Este processo sustenta a pirólise e a ignição, enquanto houver material combustível disponível <sup>[58]</sup>.

Durante a combustão e a propagação, o fogo se propaga por toda a superfície do material, resultando num processo de queima totalmente irreversível. À medida que o fogo se alastra pelo polímero, as quantidades de material combustível e de oxigênio (caso o sistema seja fechado) vão diminuindo até um ponto em que o calor gerado pelas reações de combustão por si só não é mais suficiente para sustentar o mecanismo de retroalimentação térmica. Com isso, o processo de queima entra em seu estágio de extinção <sup>[58]</sup>.

### ***1.7.2 - Métodos de Redução da Inflamabilidade***

A inflamabilidade dos materiais poliméricos pode ser reduzida utilizando retardantes de chama reativos (modificação química), retardantes de chama aditivos, revestimentos anti-chama e combinando os vários métodos <sup>[58]</sup>.

A modificação química de polímeros consiste na incorporação de determinados grupamentos químicos (retardantes de chama reativos) na estrutura da macromolécula, durante sua síntese. Este método apresenta vantagens quanto à estabilidade do sistema polimérico resultante, uma vez que impede que os retardantes de chama sejam eliminados, tornando sua ação mais consistente e duradoura <sup>[58]</sup>.

Os aditivos retardantes de chama, por sua vez, são incorporados fisicamente durante alguma etapa de processamento do polímero. Este método tem a vantagem de não estar diretamente ligado ao processo de manufatura do polímero, o que aumenta consideravelmente as possibilidades de busca por novos materiais. Além disso, em relação ao método de modificação química, o uso dos aditivos também apresenta vantagens quanto aos custos de matérias-primas e de processamento. Por esses motivos, atualmente é o método mais utilizado <sup>[58]</sup>.

Os revestimentos anti-chama encontram aplicação na produção de artigos, tais como tintas, correias transportadoras, derivados de madeira e outros. Contudo, este método não apresenta a mesma eficiência das técnicas anteriores <sup>[58]</sup>.

### ***1.7.3 - Aditivos Retardantes de Chama***

Um retardante de chama efetivo é aquele capaz de inibir ou suprimir o processo de combustão. Além disso, o retardante deve apresentar uma estabilidade térmica maior comparada àquela do polímero, para que não seja eliminado antes do polímero <sup>[58, 60]</sup>.

A escolha do retardante de chama deve basear-se na natureza do material polimérico, no método e nos custos do processamento a ser utilizado <sup>[60]</sup>. Segundo a literatura <sup>[60]</sup>, o aditivo retardante de chama ideal deve apresentar algumas características, tais como: alta resistência à ignição e à propagação da chama, baixa combustibilidade e toxicidade dos gases produzidos, aceitabilidade quanto ao aspecto e às propriedades do produto final, seguro ao meio ambiente e economicamente favorável.

O retardante de chama pode atuar quimicamente, fisicamente ou de ambas as formas nas fases sólida, líquida ou gasosa, interferindo diretamente na combustão <sup>[58]</sup>.

As reações químicas mais significativas que interferem no processo de combustão ocorrem na fase de vapor e na fase condensada. Na fase de vapor ocorrem reações responsáveis pela formação e propagação da chama e na fase condensada são produzidos gases combustíveis para as reações gasosas. A adição do retardante promove a modificação de uma ou de ambas as fases <sup>[60]</sup>.

O retardante que opera através do mecanismo de fase de vapor é dissociado em espécies capazes de remover os radicais livres intermediários da reação, ou ainda, de substituir espécies de maior propagação por aquelas que não propagam tão facilmente. Os fenômenos exotérmicos são interrompidos, causando o resfriamento do sistema, diminuindo a evolução de gases inflamáveis até a completa extinção. Por outro lado, o retardante que atua pelo mecanismo de fase condensada pode acelerar o processo de fragmentação do polímero, causando um fluxo pronunciado dos fragmentos para fora da região de influência da chama, a qual se reduz ou é extinta por falta de combustível. Além disso, o retardante que atua por esse mecanismo altera a composição química dos materiais poliméricos, favorecendo a formação de um resíduo de carbono na superfície do polímero durante a etapa de pirólise. O resíduo de carbono protege o substrato bloqueando o acesso do oxigênio e, portanto, reduzindo a formação de inflamáveis <sup>[58, 60]</sup>.

Segundo a literatura <sup>[60]</sup>, a espessura da camada de carbono está diretamente relacionada à estrutura polimérica. Quanto maior a aromaticidade do polímero maior será a quantidade de resíduo gerado. Além disso, a presença de grupos substituintes e de ramificações no polímero também influenciam a quantidade de resíduo, dependendo do grupo funcional e da posição do substituinte. De qualquer maneira, quanto maior a quantidade de resíduo de carbono formado menor será a inflamabilidade do material.

O processo de combustão também pode ser retardado por ação física. Uma das maneiras consiste no resfriamento do material à temperaturas inferiores às necessárias para a ocorrência da pirólise, devido à decomposição endotérmica do retardante (hidróxido de alumínio ou alumina tri-hidratada). No segundo modo de ação física, a fase condensada do material combustível é isolada da fase gasosa por meio de uma camada protetora sólida ou gasosa. A retroalimentação térmica é retardada ou interrompida, resultando no resfriamento da fase condensada e conseqüente inibição

da pirólise (borato de zinco ou polifosfato de amônio). Finalmente, o terceiro modo de ação física, consiste na incorporação de aditivos que liberam gases inertes quando decompostos, os quais diluem o suprimento de oxigênio e a concentração de gases combustíveis, que sustentam a chama (hidróxido de magnésio) <sup>[58]</sup>.

Além dos mecanismos citados acima, o retardante de chama também pode atuar por um terceiro mecanismo denominado miscelânea. A combinação dos retardantes de chama com diferentes modos de ação pode resultar em efeitos complementares, sinérgicos ou antagônicos. O efeito complementar é a soma das ações individuais e os efeitos sinérgicos e antagônicos são maiores ou menores que suas ações isoladas, respectivamente <sup>[58, 60]</sup>. É conhecido o efeito sinérgico dos aditivos à base de sílica funcionalizados (4-7051 e 4-7081) com produtos retardantes de chama halogenados e produtos retardantes de chama endotérmicos, como por exemplo, o hidróxido de magnésio <sup>[57]</sup>.

Na Tabela I.4 estão dispostos alguns dados sobre a liberação de calor, de monóxido de carbono (CO) e de fumaça para poliestireno (PS), policarbonato (PC) e PP modificado como o aditivo 4-7081 <sup>[57]</sup>.

**Tabela I.4—Liberação de calor, monóxido de carbono e fumaça para o PS, PC e PP modificado com o aditivo 4-7081 <sup>[57]</sup>.**

Amostras	% de liberação		
	calor x controle	CO x controle	fumaça x controle
PS (controle)	100	100	100
85% PS + 15% 4-7081	30,0	21	35
PC (controle)	100	100	100
99% PC + 1% 4-7081	57,2	40,9	38,4
PP (controle)	100	100	100
99% PP + 1% 4-7081	100	89,6	85,5
95% PP + 5% 4-7081	55,4	39,6	77,4
92 % PP + 8% 4-7081	53,5	31,8	67,7

---

## CAPÍTULO II

### OBJETIVOS

#### II.1 – Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho consistiu na modificação da resina éster vinílica com aditivos reativos e não-reativos à base de sílica em pó, constituídos por poli(dimetilsiloxano) e sílica, visando a obtenção e caracterização de compósitos.

O desenvolvimento do projeto foi dividido nas seguintes etapas:

- II.1.1 Caracterização da resina éster vinílica e dos aditivos à base de sílica.
- II.1.2 Estudo detalhado sobre as técnicas de modificação da resina éster vinílica, visando otimizar o processo e garantir a homogeneidade da mistura constituída pela resina, aditivos, promotores e iniciadores.
- II.1.3 Estudo da cinética de cura da resina pura e modificada.
- II.1.4 Caracterização dos compósitos.
- II.1.5 Otimização do processo de obtenção dos compósitos através da aceleração da reação de cura, utilizando a N,N-dimetil anilina (DMA).

## CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

## III.1 – Materiais e Métodos

Os materiais utilizados neste trabalho foram a resina éster vinílica (Resapol 10-500) e os aditivos reativos e não-reativos à base de sílica. Na Tabela III.1 são apresentadas as características físicas e químicas, bem como os fornecedores desses materiais.

Tabela III.1–Características da resina éster vinílica e dos aditivos à base de sílica.

Materiais	Código	Composição	Grupo reativo	Fornecedor
Resina Éster Vinílica	REV	Obtida a partir da resina epoxídica bisfenol-A <sup>(a)</sup> , contendo 35% em massa de estireno e $\overline{Mn}=1160$ g/Mol <sup>(a)</sup>	metacrílico	Reichhold
Aditivo 4-7105	05	Poli(dimetil-co-metilvinilsiloxano) com grupos hidroxilas terminais e sílica aerosol <sup>(b)</sup>	vinílico <sup>(b)</sup>	Dow Corning
Aditivo 4-7081	81	Poli(dimetil-co-metilvinilsiloxano) com grupos vinílicos terminais e poli(dimetil-co-metil-co-metilvinil, fenilsiloxano) e sílica aerosol <sup>(b)</sup>	vinílico <sup>(b)</sup>	Dow Corning
Aditivo 4-7051	51	Poli(dimetil-co-metilvinilsiloxano) com grupos vinílicos terminais e sílica tratada <sup>(b)</sup>	vinílico e epoxídico <sup>(b)</sup>	Dow Corning

(a) determinado por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (<sup>1</sup>H NMR) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (<sup>13</sup>C NMR)

(b) fornecido pelo fabricante.

O grupo reativo indicado na **Tabela III.1** representa apenas os grupos químicos adicionalmente inseridos nos aditivos que possuem grupos hidroxilas, vinílicos e possivelmente outros grupos em sua estrutura.

### **III.2 - Modificação da Resina Éster Vinílica com Aditivos à Base de Silicona**

Para a modificação da resina éster vinílica com 5% em massa dos aditivos à base de silicona, procedeu-se a mistura dos componentes com um agitador mecânico MARCONI, ao qual acoplou-se um disco dispersor, por 4 horas a cerca de 2300 rpm. A partir deste ponto adotou-se dois procedimentos: A) adicionou-se 0,5% em massa de solução de octoato de cobalto II (CoOc) (carboxilatos de cobalto, provenientes de ácidos carboxílicos contendo de 8 a 10 carbonos, em óleo mineral) e B) adicionou-se 0,5% em massa de CoOc e 0,05% em massa de N,N-dimetilanilina (DMA). As amostras preparadas pelos dois métodos foram agitadas por mais 15 minutos a 2300 rpm e então a velocidade foi reduzida a aproximadamente 140 rpm e a mistura foi sonicada por 30 minutos, com o objetivo de eliminar as bolhas de ar. Em seguida, adicionou-se 1% em massa de solução de peróxido de metiletilcetona (MEKP) e agitou-se por alguns minutos. As misturas foram transferidas para moldes apropriados e curadas, sendo que os métodos de cura empregados foram diferentes para as amostras obtidas pelos dois métodos descritos anteriormente. As amostras obtidas pelo método A foram curadas a 25 °C por 24 horas, pós-curadas a 65 °C por 48 horas e secas sob vácuo a 25 °C por 2 horas. As amostras obtidas pelo método B foram curadas a 25 °C por 24 horas e pós-curadas a 130°C por 4 horas, sob vácuo. A **Tabela III.2** resume os dois métodos empregados.

As amostras obtidas pelo método A (pós-curadas a 65 °C por 48 horas) foram pós-curadas novamente a 130 °C por 4 horas, para caracterização por análise térmica dinâmico-mecânica.

**Tabela III.2–Metodologias utilizadas para obtenção da resina modificada.**

Métodos	Modificação da resina	Condições	
		cura	pós-cura
A	5% em massa dos aditivos (51, 81, 05)	25 °C/24 horas	65 °C/48 horas
	0,5% CoOc		vácuo/2 horas
	1,0% MEKP		130 °C/4 horas*
B	5% em massa dos aditivos (51, 81, 05)	25 °C/24 horas	130 °C/4 horas
	0,5% CoOc		
	0,05% DMA		
	1,0% MEKP		

\* Algumas amostras foram submetidas também a pós-cura a 130 °C, isto é, além da pós-cura a 65°C/48 horas.

### III.3 - Caracterização da Resina Éster Vinílica, dos Aditivos à Base de Silicona e dos Compósitos

Para a caracterização estrutural da resina éster vinílica fez-se necessário a remoção do estireno, através de destilação a vácuo da resina éster vinílica à temperatura ambiente ( $1 \times 10^{-2}$  atm). A resina sem o estireno foi caracterizada por: espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura e cromatografia de permeação em gel, além das técnicas de ressonância magnética nuclear de prótons e de carbono.

A resina éster vinílica, contendo 35% em massa do monômero de estireno, foi caracterizada através das seguintes técnicas: espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura e cromatografia de permeação em gel.

Os aditivos à base de silicona 51, 81 e 05 foram caracterizados através das técnicas: granulometria por peneiramento, espectroscopia vibracional na região do

infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, ressonância magnética nuclear de carbono e de silício. Foram determinados também a área superficial e a densidade.

Os compósitos foram analisados através de ensaios de intumescimento, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, análise térmica dinâmico-mecânica, ensaio de resistência ao impacto, ensaio de flexão e microscopia eletrônica de varredura. As propriedades de inflamabilidade dos compósitos foram avaliadas através das determinações de ponto de fulgor, ponto de ignição e índice de oxigênio. Além disso, foi realizado um estudo da cinética de cura, da resina pura e modificada, utilizando-se os métodos de Ozawa <sup>[50]</sup> e Isoconversional de Ozawa <sup>[30]</sup> para o tratamento de dados obtidos por calorimetria diferencial de varredura.

### **III.3.1 - Ressonância Magnética Nuclear de Prótons**

O espectro de ressonância magnética nuclear de prótons ( $^1\text{H}$  NMR) para a resina sem estireno foi obtido em solução à temperatura ambiente, em tubo de 5 mm de diâmetro, sendo registrado em um equipamento de ressonância magnética nuclear *Varian Modelo INOVA-500* (500 MHz), utilizando clorofórmio deuterado como solvente. Todos os sinais de  $^1\text{H}$  NMR foram integrados.

### **III.3.2 - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono**

O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono ( $^{13}\text{C}$  NMR) para a resina sem estireno foi obtido em solução à temperatura ambiente, em tubo de 5 mm de diâmetro, sendo registrado em um equipamento de ressonância magnética nuclear *Varian-300 Modelo GEMINI-2000* (300 MHz), com tempo de relaxação de 10 segundos, utilizando clorofórmio deuterado como solvente e tetrametilsilano como referência interna.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono ( $^{13}\text{C}$  MAS-NMR) para os aditivos à base de silicona foram obtidos no estado sólido à temperatura ambiente, sendo registrado em um espectrômetro *Varian Modelo INOVA-500* (500 MHz), equipado com sonda CP/MAS apropriada para análises de amostras no estado

sólido. As condições experimentais foram as seguintes: núcleo observado:  $^{13}\text{C}$ , frequência: 125,7 MHz, janela espectral: 50600,9 Hz, tempo de aquisição: 0,050 s, pulso:  $90^\circ$  (4,5  $\mu\text{s}$ ), intervalo entre pulsos: 3,0 s, número de transientes: 3256, rotor: 4 mm, tempo de contato: 3,0  $\mu\text{s}$ , velocidade de rotação no MAS: 6400 Hz, referência: adamantano (pico a 38,3 ppm).

### **III.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear de Silício**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de silício ( $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR) para os aditivos à base de silicona foram obtidos no estado sólido à temperatura ambiente, sendo registrado em um espectrômetro *Varian Modelo INOVA-300* (300 MHz), equipado com sonda CP/MAS apropriada para análises de amostras no estado sólido. As condições experimentais foram as seguintes: núcleo observado:  $^{29}\text{Si}$ , frequência: 59,5 MHz, janela espectral: 29000 Hz, tempo de aquisição: 0,05 s, pulso:  $45^\circ$  (3,1  $\mu\text{s}$ ), intervalo entre pulsos: 100 s, número de transientes: > 300, rotor: 7 mm (zirconia com tampa de Kel-F), velocidade de rotação no MAS: 4000 Hz, referência : caulim (pico a -91,5 ppm).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de silício ( $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR) para os aditivos à base de silicona também foram obtidos no estado sólido à temperatura ambiente, em um espectrômetro *Bruker AC-300* (300 MHz), equipado com sonda CP/MAS apropriada para análises de amostras no estado sólido. As condições experimentais foram as seguintes: núcleo observado:  $^{29}\text{Si}$ , frequência: 99,3 MHz, janela espectral: 74980 Hz, tempo de aquisição: 0,067 s, pulso:  $45^\circ$  (5,7  $\mu\text{s}$ ), intervalo entre pulsos: 600 s, número de transientes: < 128, rotor: 5 mm ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), velocidade de rotação no MAS: 7000 Hz, referência : caulim (pico a -91,16 ppm).

### **III.3.4 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho**

Amostras de resina com e sem estireno dissolvidas em clorofórmio foram analisadas na forma de filme depositado sobre janela de KBr, na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 64 acumulações, utilizando o espectrofotômetro *BOMEM MB Series, Modelo B100*.

Os espectros para os aditivos foram obtidos de dispersões em KBr, na proporção de 1:100, com resoluções de  $2\text{ cm}^{-1}$  e 64 acumulações, no mesmo espectrofotômetro.

### **III.3.5 - Cromatografia de Permeação em Gel**

As amostras de resina com e sem estireno foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), utilizando o cromatógrafo *WATERS*. As condições do ensaio foram: faixa de fracionamento de massa molar de  $2 \times 10^3$  a  $4 \times 10^6$  g/Mol; três colunas *Ultrastyrigel* lineares 7,8 x 300 mm da *WATERS* em série, detectores de índice de refração modelo 410; volume de injeção 250  $\mu\text{L}$ ; temperatura da coluna e do detector de 40 °C; fase móvel de tolueno e padrões poliestireno (*TOSOH Corporation*) com massas molares variando de  $2,63 \times 10^3$  a  $2,89 \times 10^6$  g/Mol.

### **III.3.6 - Determinação da Área Superficial**

As áreas superficiais dos aditivos à base de sílica foram determinadas utilizando o Equipamento Flow Sorb II 2300 da *Micromeritics*, sob fluxo de uma mistura dos gases hélio e nitrogênio, nas seguintes proporções: 5,4% de nitrogênio e 94,6% de hélio; 10% de nitrogênio e 90% de hélio e 20% de nitrogênio e 80% de hélio. Todas as amostras foram purgadas a uma pressão menor que 13 psi a 200 °C.

### **III.3.7 - Determinação da Densidade**

As densidades dos aditivos à base de sílica foram determinadas utilizando o Equipamento *Multivolume Pycnometer 1305 Micromeritics*, sob uma pressão de saída de gás hélio de 23 psi. As amostras foram secas e purgadas exaustivamente com hélio antes das determinações. As densidades dos aditivos foram calculadas determinando o volume obtido à temperatura ambiente, após o hélio penetrar em todos os poros e superfícies irregulares da amostra.

### **III.3.8 - Granulometria por Peneiramento**

A granulometria por peneiramento foi utilizada para determinar a distribuição de tamanho de grãos dos aditivos. Para tal, foram utilizados um conjunto de 7 peneiras para os aditivos 51 e 81 e um outro conjunto de 13 peneiras para o aditivo 05.

### **III.3.9 - Ensaio de Intumescimento**

Amostras de resinas curadas não modificadas e modificadas com 5% em massa dos aditivos à base de silicona foram imersas em etanol. Em dados intervalos de tempo, as amostras foram secas em papel absorvente e pesadas, até não se verificar mais um aumento de massa. Então, as amostras foram secas à 100 °C e pesadas, obtendo-se a massa extraída, após 60 dias. Os ensaios de intumescimento também foram realizados com o solvente clorofórmio e com a mistura etanol:acetona (1:1), nas mesmas condições.

### **III.3.10 - Análise Termogravimétrica**

Os ensaios termogravimétricos da resina com e sem estireno, dos aditivos e dos corpos de prova dos compósitos obtidos pelos métodos A e B foram realizados em uma balança térmica *TA Instruments-Modelo 2050*. As análises das amostras foram conduzidas utilizando aproximadamente 10 mg de massa em cadinho de alumina, sob atmosfera de argônio (100 mL/min), e taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de aquecimento de 30 °C a 950 °C.

### **III.3.11 - Calorimetria Diferencial de Varredura**

Cerca de 10 mg de amostra dos aditivos, da resina, com e sem estireno, e dos compósitos foram colocadas em porta-amostras de alumínio hermeticamente fechados para as medidas de calorimetria diferencial de varredura, que foram realizadas no equipamento *DSC 2910 – TA Instruments*. O equipamento foi calibrado utilizando-se índio como padrão, sob fluxo de argônio (50 mL/min). As curvas foram obtidas através

do aquecimento das amostras na faixa de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob uma taxa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### ***III.3.12 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica***

Os ensaios foram realizados no analisador térmico dinâmico-mecânico *DMTA V Rheometric Scientific*, utilizando o modo de flexão 'Single Cantilever Bending' e corpos de prova retangulares de dimensões de  $30 \times 10 \times 3\text{ mm}$ , aproximadamente. Os corpos de prova dos compósitos e de resina pura, obtidos pelos métodos A e B, foram aquecidos a uma taxa de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , numa faixa de  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob uma deformação de  $0,2\text{ mm}$  e frequência constante de  $1\text{ Hz}$ .

### ***III.3.13 - Ensaio de Flexão***

O ensaio de flexão de 3 pontos foi executado na Máquina Universal de Ensaios *EMIC DL 2000*, segundo a norma NBR 7447, a uma velocidade de  $2\text{ mm}/\text{min}$ . De acordo com essa norma, os corpos de prova obtidos pelos métodos A e B foram confeccionados com dimensões de  $60 \times 10 \times 4\text{ mm}$ , sendo ensaiadas pelo menos 5 amostras da resina pura e dos compósitos.

### ***III.3.14 - Ensaio de Resistência ao Impacto***

Para a avaliação da resistência ao impacto dos compósitos obtidos pelos métodos A e B, corpos de prova de dimensões  $62 \times 12,4 \times 3\text{ mm}$ , sem entalhe, foram submetidos a testes de impacto (IZOD), segundo a norma ASTM D256, em uma máquina *EMIC DL 2000*, sendo ensaiadas pelo menos 6 amostras da resina pura e dos compósitos.

### ***III.3.15 - Microscopia Eletrônica de Varredura***

As fraturas da resina não modificada e dos compósitos (métodos A e B) obtidas do ensaio de resistência ao impacto foram examinadas por microscopia eletrônica de

varredura (SEM). As amostras foram montadas em porta-amostras apropriados e metalizadas no metalizador *BAL-TEC MED 020*, utilizando-se corrente de 11 mA. As micrografias foram obtidas no microscópio *Jeol-T300*, operando a 20kV.

### ***III.3.16 - Cinética de Cura***

A cinética de cura da resina não modificada e modificada com os aditivos foi avaliada a partir dos dados obtidos por calorimetria diferencial de varredura no equipamento *DSC 2910 – TA Instruments*, sendo que os experimentos foram conduzidos no modo dinâmico, nas taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C/min e na faixa de temperatura de -100 °C a 300 °C. As amostras foram preparadas conforme descrito no item III.2, e alíquotas de aproximadamente 6 mg foram transferidas para porta-amostras de alumínio, os quais foram hermeticamente fechados. Os porta-amostras foram transferidos e armazenados em tubos plásticos com tampa, os quais foram mergulhados em nitrogênio líquido para evitar a cura prévia do material.

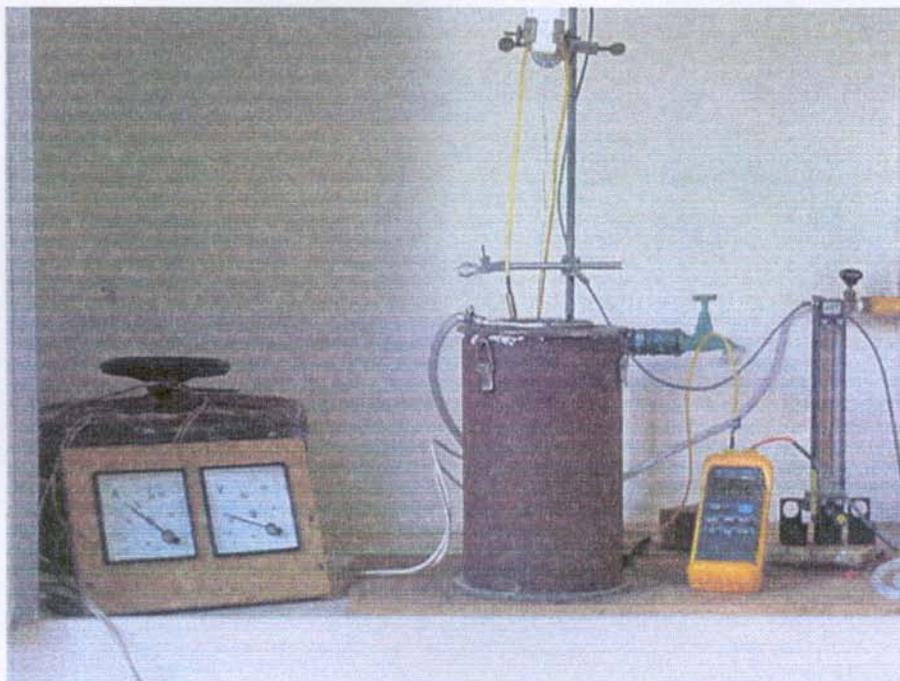
### ***III.3.17 - Métodos para a Avaliação das Propriedades de Inflamabilidade***

#### ***III.3.17.1 - Pontos de Fulgor e de Ignição***

Os ensaios realizados para a avaliação da inflamabilidade da resina éster vinílica e dos compósitos basearam-se na norma ASTM D1919-91a. Esta norma consiste na determinação dos pontos de fulgor e de ignição de plásticos, utilizando um forno de ignição a ar quente, confeccionado de acordo com esta norma. A **Figura III.1** apresenta uma fotografia do equipamento utilizado na determinação dos pontos de fulgor e de ignição. Detalhes sobre o equipamento e cuidados experimentais estão descritos no **Apêndice I**.

As determinações de ponto de fulgor e de ponto de ignição foram realizadas em triplicata e em cada amostra de resina pura e dos compósitos foi feito um pequeno orifício com 2 mm de diâmetro e 1,5 mm de profundidade na região central da amostra,

com o objetivo de fixar a extremidade do termopar, e com isso obter os valores de temperatura referentes ao corpo de prova durante o ensaio.



**Figura III.1-Equipamento utilizado na determinação dos pontos de fulgor e de ignição.**

O próximo passo foi inserir os dois termopares, um no orifício feito no corpo de prova e o outro no interior do forno.

O procedimento experimental realizado para a obtenção dos pontos de ignição foi o mesmo utilizado na determinação do ponto de fulgor, contudo sem a presença da chama piloto.

A **Tabela III.3** apresenta resumidamente as condições utilizadas nos ensaios de pontos fulgor e de ignição.

**Tabela III.3—Condições experimentais empregadas para a realização dos ensaios de ponto de fulgor e ponto de ignição.**

Condições Experimentais	Ponto de Fulgor	Ponto de Ignição
Fluxo de ar comprimido (L/min)	3,30	6,60
Taxa de aumento de temperatura (°C/min)	10	20
Dimensões médias das amostras (mm)	3,00 x 12,5 x 20,0	3,00 x 12,5 x 20,0
Chama piloto	sim	não

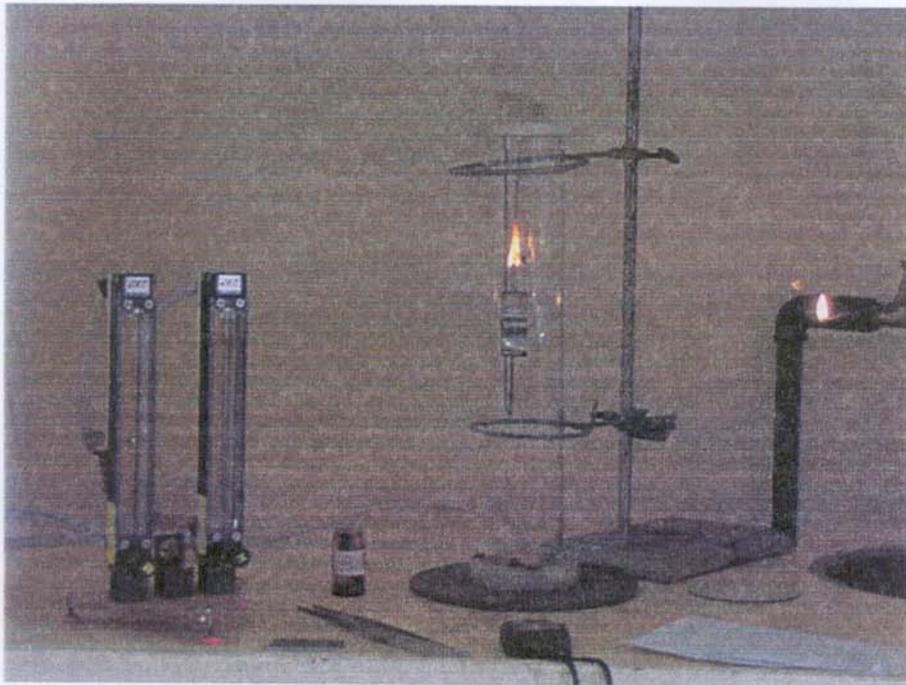
### III.3.17.2 - Índice de Oxigênio

O índice de oxigênio é definido pela ASTM D-2863-91 como a concentração mínima de oxigênio, expressa em volume percentual determinada de uma mistura de oxigênio e nitrogênio, que suporta a combustão do material em um ambiente com temperatura controlada <sup>[61]</sup>. Detalhes sobre o equipamento e cuidados experimentais estão descritos no **Apêndice II**.

A **Figura III.2** apresenta uma fotografia do equipamento utilizado na determinação do índice de oxigênio.

As amostras de resina éster vinílica e dos compósitos são consideradas amostras rígidas, sendo classificadas como amostras do tipo A. A norma ASTM recomenda o uso de amostras com comprimentos entre 70 e 150 mm e espessura de 3 mm para amostras rígidas. Entretanto, nos experimentos foram utilizadas amostras com as seguintes dimensões: 6,5 mm de largura, 60,0 mm de comprimento e 3,0 mm de espessura. As dimensões da região incendiada foram de: 6,5 mm de largura, 40 mm de comprimento e 3,0 mm de espessura, as quais foram padronizadas para todos os conjuntos de amostras. As amostras foram fixadas a aproximadamente 135 mm do topo da coluna.

Inicialmente testou-se várias concentrações de oxigênio na mistura nitrogênio/oxigênio até se obter uma concentração, na qual o material submetido à chama queime a uma taxa lenta e uniforme <sup>[61]</sup>.



**Figura III.2—Equipamento utilizado na determinação do índice de oxigênio, durante o ensaio.**

Com isso, os rotômetros foram ajustados a fim de se obter uma vazão volumétrica de 8,6 L/min. Após deixar o gás fluindo por 30 a 60 segundos iniciou-se a queima da extremidade do corpo de prova com a chama piloto, até este entrar em ignição e queimar, ficando bem reluzente. A chama piloto foi removida e observou-se a queima da área demarcada (6,5 mm de largura, 40 mm de comprimento e 3,0 mm de espessura).

Em situações em que a concentração de oxigênio foi insuficiente, de tal maneira que a chama da extremidade do corpo de prova se extinguisse antes da área marcada, ou então, nem entrasse em ignição, aumentou-se a concentração de oxigênio na mistura, até se observar a queima completa da região demarcada do corpo de prova. Este procedimento foi repetido até que a concentração crítica de oxigênio fosse determinada, sem alterar a concentração de oxigênio na mistura durante a queima do corpo de prova.

## CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

## IV.1 - Caracterização da Resina Éster Vinílica

A Tabela IV.1. apresenta os valores, fornecidos pela REICHHOLD<sup>®</sup>, referentes aos índices de acidez, de hidroxila e de umidade (Karl Fisher), obtidos para a resina.

Tabela IV.1—Características da resina éster vinílica.

Características	Resultados
Índice de acidez (mgKOH/g)	7
Índice de hidroxila (mgKOH/g)	180-220
Umidade (%)	0,25
Viscosidade Brookfield a 25 °C (cP)	320-480

## IV.1.1 - Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

A Figura IV.1 apresenta o espectro de <sup>1</sup>H NMR obtido para a resina sem estireno, além de sua microestrutura, a qual foi sugerida a partir dos deslocamentos químicos obtidos no espectro, com as respectivas atribuições dos principais sinais.

A massa molar média numérica ( $\overline{Mn}$ ) foi determinada a partir da razão entre as áreas dos picos na região de 6,7 e 7,0 ppm, referentes aos anéis 1,4-di-substituídos, e dos picos à 5,5 e 6,0 ppm, atribuídos aos prótons do grupo metacrílico da resina, a qual foi de 3,3 anéis 1,4-di-substituídos : 2 duplas ligações. Esta relação, obtida através da deconvolução do espectro, corresponde a um  $\overline{Mn}$  de 1160 g/Mol. A análise do espectro de <sup>1</sup>H NMR da resina livre do monômero de estireno (Figura IV.1 a) revelou que a resina foi obtida a partir da resina epoxídica bisfenol-A (Figura IV.1 b) [33, 39].

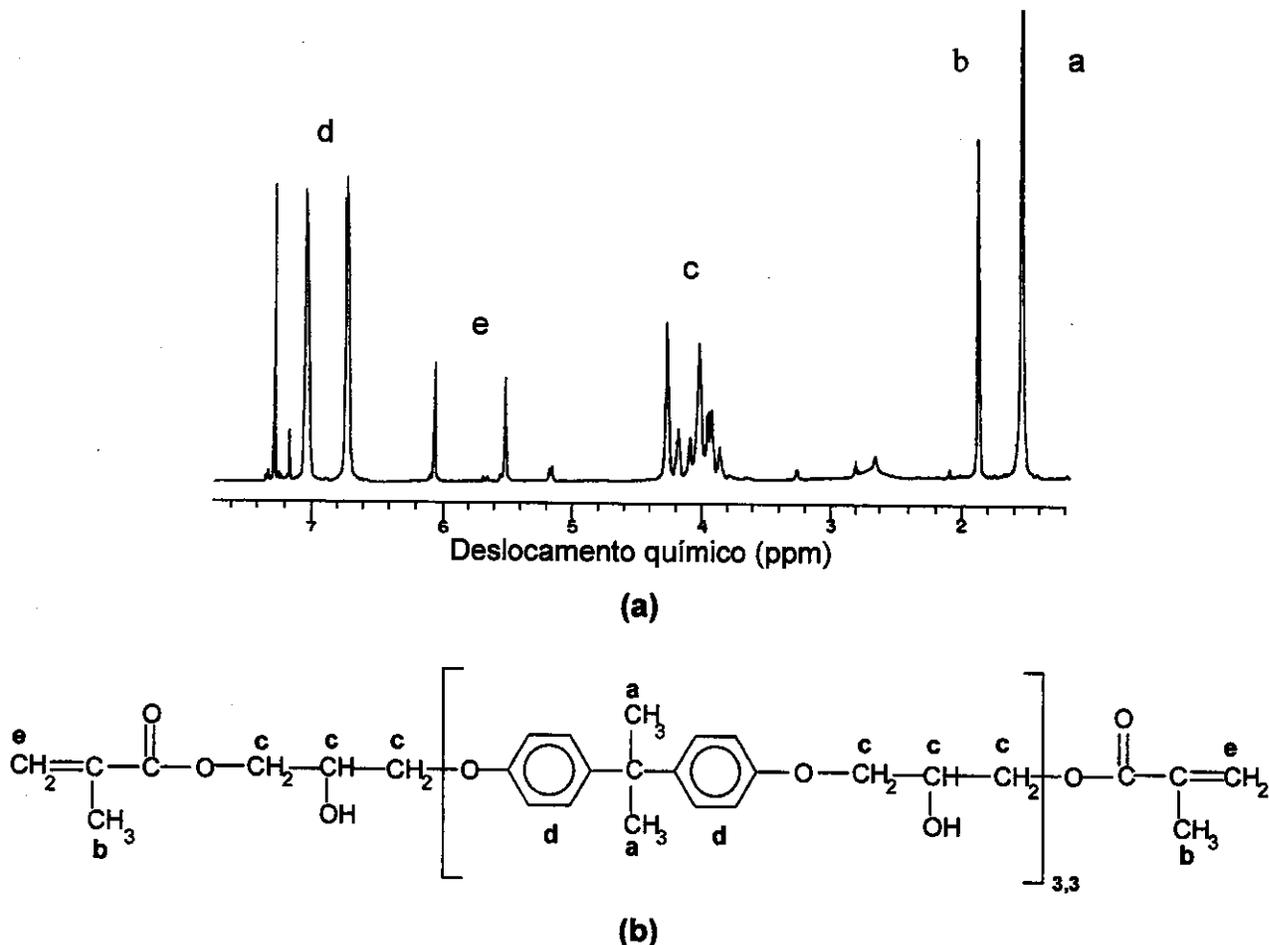


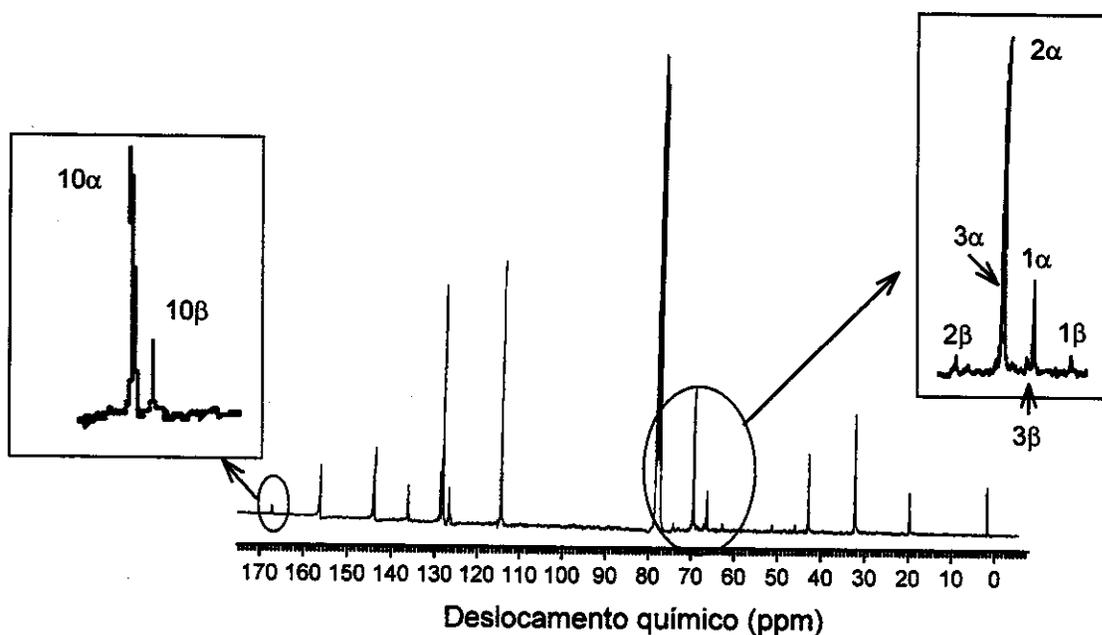
Figura IV.1—(a) Espectro de  $^1\text{H}$  NMR da resina éster vinílica após extração do estireno e (b) microestrutura da resina com as respectivas atribuições.

Os picos de baixa intensidade a 5,25 ppm e 5,75 ppm foram atribuídos aos grupos vinílicos provenientes de estireno residual <sup>[33, 39]</sup>.

#### IV.1.2 - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

Segundo a literatura <sup>[15, 22]</sup>, a reação entre a resina epoxídica-bisfenol-A e o ácido metacrílico, independentemente do catalisador utilizado, resulta na formação de isômeros, os quais diferenciam-se entre si pela existência de hidroxilas primárias (isômero  $\beta$ ) e secundárias (isômero  $\alpha$ ). A Figura IV.2 apresenta o espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR

obtido para a resina livre de estireno e a **Figura IV.3** mostra o esquema de reação entre a resina epoxídica bisfenol-A e o ácido metacrílico, resultando nas formas  $\alpha$  e  $\beta$  [15, 22].



**Figura IV.2-Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da resina éster vinílica, após extração do estireno.**

Os carbonos de carbonilas de ésteres apresentam picos na região de deslocamento químico entre 160 e 180 ppm nos espectros de  $^{13}\text{C}$  NMR. Segundo a literatura [15, 22], estes picos referem-se aos sinais atribuídos à existência do carbono 10  $\alpha$  (167,3 ppm) e do carbono 10  $\beta$  (166,9 ppm) do grupo éster (vide esquema de reação apresentado na **Figura IV.3**). A existência de apenas estes dois picos foi um indicativo de que as formas  $\alpha$  e  $\beta$  não interagiram entre si, não ocorrendo a formação de espécies diferentes [15, 22].

A presença de picos com deslocamentos na região de 60 a 75 ppm também foi um indicativo da presença apenas das formas  $\alpha$  e  $\beta$  (vide ampliação dessa região na **Figura IV.3**). Estes picos referem-se aos sinais atribuídos à presença de álcoois primários e secundários resultantes da adição de ácido metacrílico ao carbono 1 ( $\alpha$ ) ou ao carbono 2 ( $\beta$ ) [15, 22].

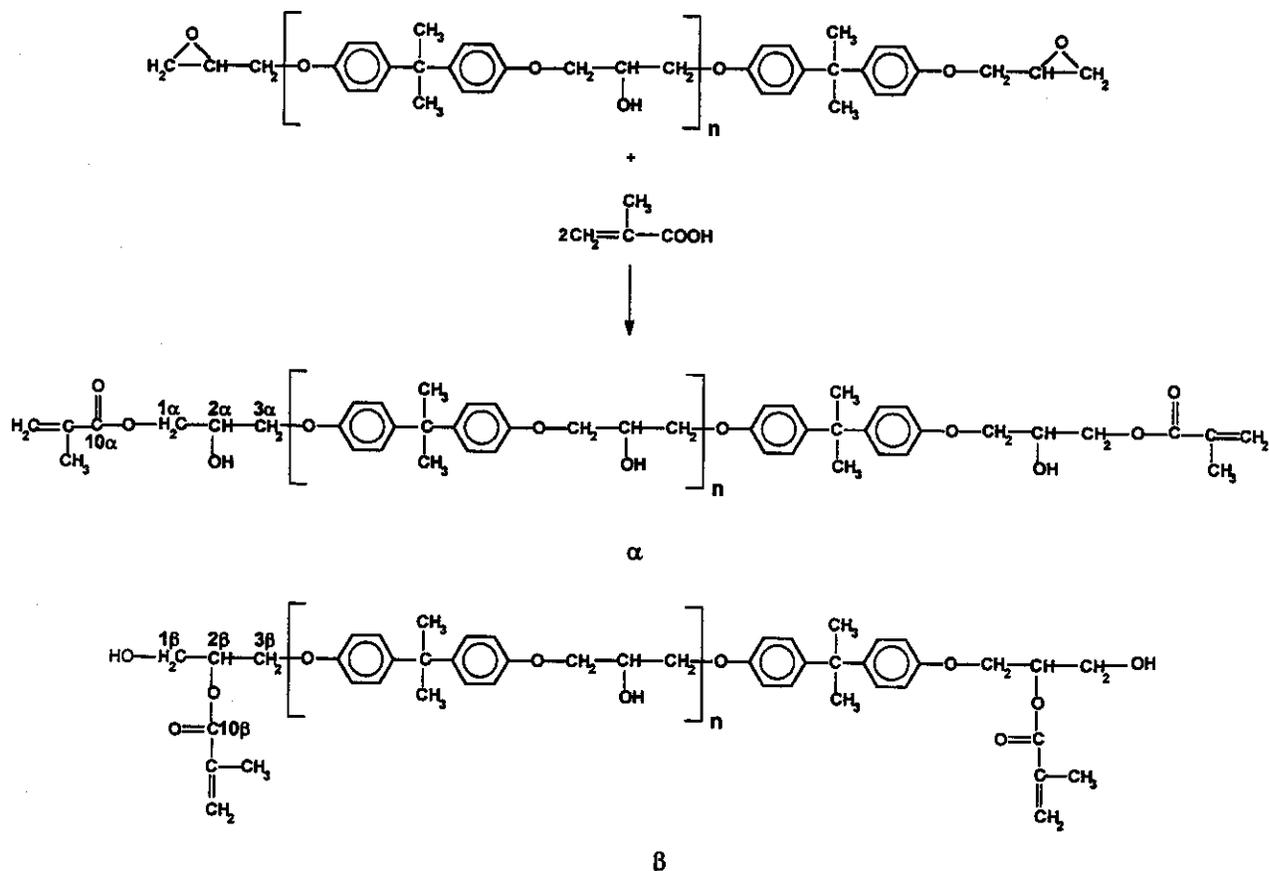


Figura IV.3-Reação entre a resina epoxídica bisfenol-A e o ácido metacrílico, resultando nas formas  $\alpha$  e  $\beta$  [15, 22].

A região de deslocamento químico de 50 e 45 ppm também é muito importante, pois a existência de picos nesta região reflete a presença de grupos epoxídicos na resina. Através da Figura IV.2 foi possível observar a existência de pequenos picos nessa região indicando a presença de uma pequena quantidade de grupos epoxídicos na resina éster vinílica [15]. O pico presente na região de deslocamento químico a 77 ppm foi atribuído ao clorofórmio deuterado.

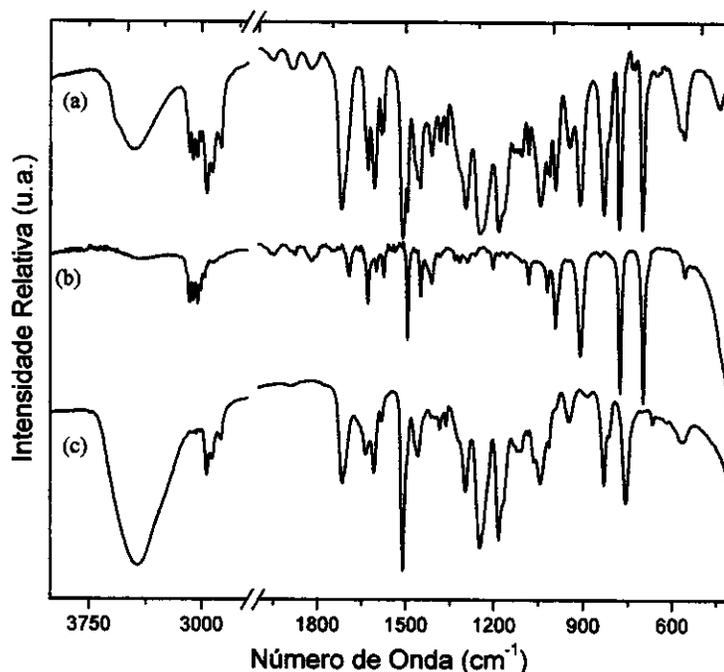
Através das médias das integrais, obtidas da deconvolução do espectro, referentes aos carbonos terminais e aos carbonos centrais, obteve-se uma razão de 3,3, a qual é igual a razão obtida por  $^1\text{H}$  NMR.

A razão entre as áreas dos picos referentes às carbonilas (160 a 180 ppm) determinou a proporção de carbonos  $\alpha$  e de carbonos  $\beta$ , a qual foi aproximadamente de 80% de carbonos  $\alpha$  e de 20% de carbonos  $\beta$ .

#### IV.1.3 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A **Figura IV.4** apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho referentes à resina com e sem estireno e do seu destilado. As principais bandas observadas nos espectros para a resina estão apresentadas na **Tabela IV.2**.

O espectro do destilado (**Figura IV.4 b**) corresponde ao do monômero de estireno. O espectro para a resina (**Figura IV.4 c**), da qual foi extraído o estireno, revela bandas características de um poliéster insaturado, listadas na **Tabela IV.2**. Já a resina contendo o monômero apresenta um espectro de infravermelho (**Figura IV.4 a**) que corresponde à sobreposição das absorções da resina e do monômero de estireno.



**Figura IV.4**—Espectros na região do infravermelho (a) da resina éster vinílica com estireno, (b) do destilado e (c) da resina éster vinílica, após remoção do estireno.

**Tabela IV.2--Principais bandas para a resina éster vinílica e para o monômero de estireno** [14, 26, 33, 39, 62, 63].

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )		Atribuições
Literatura	Este Trabalho	
3480	3430	Estiramento OH da resina
3070	3077	Estiramento C-H do estireno
3060	3060	Estiramentos CH aromático do estireno
3025	3025	
2923	2928	Estiramento CH alifático
1720	1717	Estiramento C=O do grupo éster da resina
1641	1630	Estiramento C=C do estireno
1612	1605	Estiramento C=C da resina
1492	1499	Estiramento C=C da resina
1460	1452	Deformações C-H do anel fenila da resina e do estireno Deformações C-H da cadeia principal
1500	1499	Estiramento C=C do estireno
1170	1182	Estiramento C-O-C da resina
945	942	Deformação C-H do grupo vinílico da resina
910	906	Deformação C-H do grupo vinílico do estireno
830	828	Deformação C-H do anel fenila p-disubstituído da resina
778	780	Deformação C=C do estireno
700	695	Deformação C-H do anel fenila monosubstituído do estireno

O pico intenso a  $700\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação C-H do anel fenila monossustituído do monômero, foi observado na resina contendo estireno e no destilado. Por outro lado, no espectro referente à resina éster vinílica, após a remoção do estireno, observou-se um pico de intensidade muito baixa nesta região, indicando a eficiência da extração do monômero de estireno, embora ainda exista monômero residual.

#### IV.1.4 - Cromatografia de Permeação em Gel

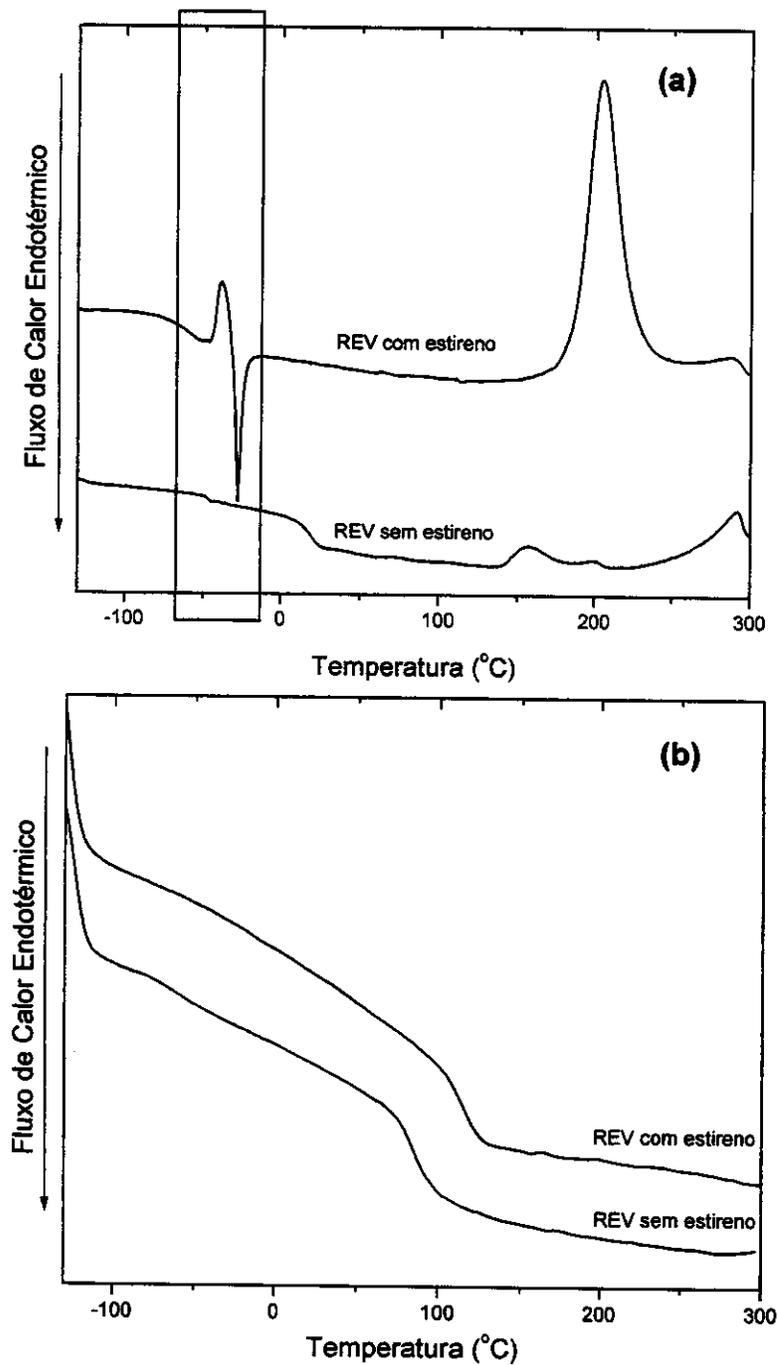
Os valores de  $\overline{Mn}$  e de massa molar média em massa ( $\overline{Mw}$ ) obtidos dos cromatogramas e as polidispersidades ( $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ ) das amostras estão dispostos na Tabela IV.3. O valor de  $\overline{Mn}$  para a resina, sem estireno, obtido por GPC foi de 1710 g/Mol, comparativamente maior que o determinado com base nos deslocamentos químicos obtidos por  $^1\text{H NMR}$ , o qual foi de 1160 g/Mol. Esta diferença está associada ao fato de que no GPC, o valor de  $\overline{Mn}$  é relativo ao padrão de poliestireno. É natural, que o volume hidrodinâmico de cadeias de poliestireno seja diferente daquele da resina éster vinílica em um dado solvente. Por outro lado, o valor de  $\overline{Mn}$  obtido através de  $^1\text{H NMR}$  é absoluto, pois foi determinado diretamente das áreas sob os picos com deslocamentos químicos específicos. Em relação à polidispersidade, foi possível sugerir que há uma ampla faixa de tamanho de cadeia do polímero.

Tabela IV.3—Valores de  $\overline{Mn}$ ,  $\overline{Mw}$  e  $\overline{Mw}/\overline{Mn}$  da resina éster vinílica sem estireno.

REV	$\overline{Mn}$ (g/Mol)	$\overline{Mw}$ (g/Mol)	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$ (g/Mol)
sem estireno	1710	4946	2,9

#### IV.1.5 - Calorimetria Diferencial de Varredura

A Figura IV.5 apresenta as curvas de DSC da resina com e sem estireno, referentes às primeiras e segundas corridas. A partir das curvas da Figura IV.5 a, referentes ao primeiro aquecimento, foi possível determinar a entalpia de reação e a faixa de temperatura de cura para as resinas com e sem estireno.



**Figura IV.5—Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para a resina com e sem estireno, referentes às: (a) primeira e (b) segunda corridas (taxa de aquecimento de 20 °C/min, atmosfera inerte).**

Observou-se que a resina sem estireno apresentou uma transição vítrea a aproximadamente 25 °C, enquanto que a resina contendo 35% em massa de estireno

apresentou temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , a  $-70\text{ }^\circ\text{C}$ , devido ao efeito plastificante do monômero. Nestas curvas observou-se também um pico exotérmico ( $-31\text{ }^\circ\text{C}$ ), seguido por um pico endotérmico ( $-44\text{ }^\circ\text{C}$ ), atribuídos à cristalização e à fusão do monômero de estireno, respectivamente. A presença destes picos nas curvas referentes à resina sem estireno indicou a presença de monômero residual. Para a amostra de resina com estireno observou-se a existência de um pico exotérmico na faixa de temperatura de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente, atribuído à reação de cura da resina. A reação de cura da resina sem estireno foi observada em uma faixa de temperatura menor de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente.

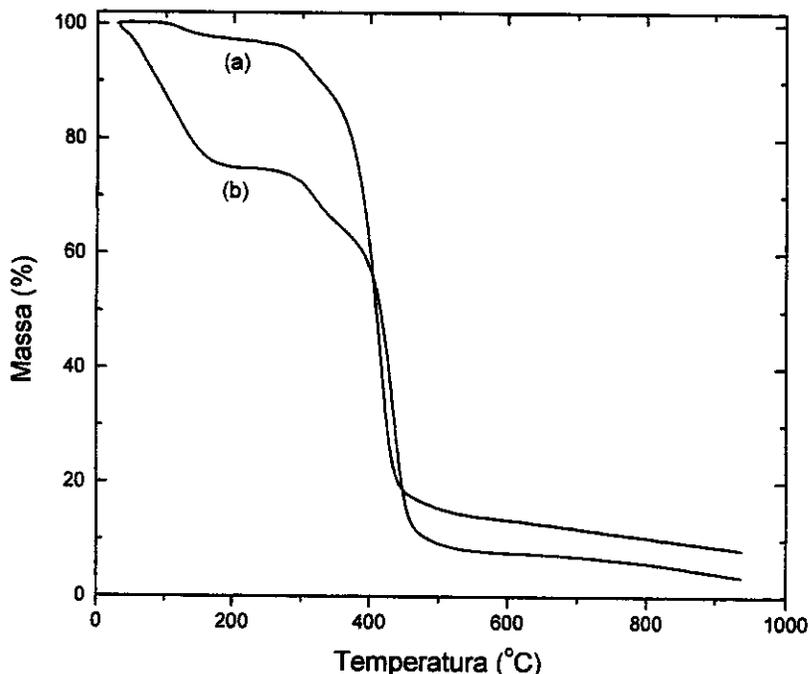
As curvas da **Figura IV.5.b**, referentes ao segundo aquecimento, mostraram a transição vítrea da resina curada contendo ou não estireno. Foi possível observar que a transição vítrea da resina curada com estireno foi maior do que a transição vítrea da resina sem estireno, o que é esperado, uma vez que no caso da resina com estireno há uma maior reticulação e também há a formação de segmentos rígidos de poliestireno. Estes resultados, bem como os valores de entalpia de reação ( $\Delta H$ ), temperatura de início de reação ( $T_i$ ), temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico de cura (corresponde à máxima taxa de conversão) ( $T_M$ ) e temperatura de término de reação ( $T_F$ ) estão apresentados na **Tabela IV.4**.

**Tabela IV.4—Entalpias de reação ( $\Delta H$ ), temperaturas de início de reação ( $T_i$ ), temperaturas correspondentes aos máximos dos picos exotérmicos de cura ( $T_M$ ), temperaturas de término de reação ( $T_F$ ), temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e larguras das transições vítreas ( $\Delta T$ ) para a resina curada sem e com estireno.**

REV	Primeira Corrida				Segunda Corrida	
	$\Delta H$ (J/g)	$T_i$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_M$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_F$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^\circ\text{C}$ )
com estireno	171	135	204	267	113	30
sem estireno	15	134	158	216	88	31

#### IV.1.6. Análise Termogravimétrica

Na Figura IV.6 são apresentadas as curvas termogravimétricas em atmosfera de argônio obtidas para a resina não curada antes e após a remoção do estireno.



**Figura IV.6—Curvas termogravimétricas para a resina éster vinílica: (a) após extração do estireno e (b) contendo estireno, em atmosfera de argônio (taxa de aquecimento de 10 °C/min).**

Ambas as curvas termogravimétricas apresentaram três processos de perda de massa, sendo que o primeiro ocorreu com perda de massa de 25% e 3%, para a resina com e sem estireno, respectivamente. Essa perda, em ambos os casos, pode ser atribuída à volatilização do monômero de estireno na amostra. É importante salientar que, a amostra submetida à extração do estireno apresentou uma ligeira perda de massa na mesma faixa de temperatura, confirmando mais uma vez a existência de monômero residual, como discutido por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (item IV.1.3) e DSC (item IV.1.5). O teor de estireno determinado por análise termogravimétrica (25%) foi menor do que o obtido por destilação (35%), devido

à eventual reação de polimerização ocorrida durante o aquecimento (vide curvas de DSC apresentadas na **Figura IV.5**).

O resíduo obtido a 950 °C, em atmosfera inerte, foi maior para a resina da qual foi removido o estireno. Este resultado refletiu a maior formação de estrutura carbônica, proveniente dos segmentos de cadeias aromáticas, enquanto na resina contendo estireno há segmentos de cadeia que se quebraram dando origem a espécies voláteis, além da despolimerização de segmentos de poliestireno.

Resumindo, a resina éster vinílica de  $\overline{Mn}$  igual a 1160 g/Mol utilizada neste trabalho foi obtida a partir da reação da resina epoxídica bisfenol-A com ácido metacrílico. A resina éster vinílica apresenta hidroxilas e grupos reativos, tais como grupos epoxídicos residuais, acrílicos e vinílicos

## IV.2 - Caracterização dos Aditivos à Base de Silicona

### IV.2.1 - Ressonância Magnética Nuclear de Silício

A espectroscopia de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR possui uma grande vantagem na elucidação das estruturas moleculares de materiais contendo silício, pois os deslocamentos químicos deste elemento cobrem uma grande faixa, e separam-se em classes distintas, de acordo com o número de átomos de oxigênio ligados ao silício <sup>[64]</sup>.

Segundo a literatura <sup>[64]</sup>, o deslocamento químico do silício presente em um grupo  $\text{R}_3\text{Si-O}$  (sendo, R=alquila, arila, halogênio) encontra-se na faixa de +44 ppm a -44 ppm, centrando-se à aproximadamente em +12 ppm. No caso do silício ligado a dois átomos de oxigênio [ $\text{R}_2\text{Si(O-)}_2$ ] tem-se um deslocamento químico entre -74 ppm a +14 ppm, centrando-se em -20 ppm. Já o silício ligado a três átomos oxigênio [ $\text{RSi(O-)}_3$ ] resulta em um deslocamento químico entre -99 ppm e -37 ppm, sendo seu valor médio de -54 ppm. O átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio [ $\text{Si(O-)}_4$ ] exibe um deslocamento químico entre -114 ppm e -71 ppm, centrando-se em -110 ppm.

Usualmente, as unidades contendo Si em um dado material são classificadas de acordo com o número de oxigênios ligados a ele, como mostrado na **Tabela IV.5** <sup>[64]</sup>.

**Tabela IV.5—Classificação das unidades de silício de acordo com o número de átomos de oxigênio ligados ao silício em cada unidade formadora [64].**

Unidade formadora	Número de átomos de oxigênio ligados ao silício
M	1
D	2
T	3
Q	4

A análise dos três espectros, referentes aos aditivos 51, 81 e 05, apresentados na **Figura IV.7** revelou a existência de um pico intenso na região de  $-23$  ppm, o qual indicou a existência de unidades do tipo D, ou seja, de um ambiente químico contendo um átomo de silício ligado a dois átomos de oxigênio, o qual se refere à presença de grupos dimetilsiloxano ou de metilvinilsiloxano, contribuindo para a flexibilidade das cadeias. Observou-se também um sinal a  $-110$  ppm, atribuído a meros do tipo Q, o qual consiste em átomos de silício ligados a quatro oxigênios. Este sinal corresponde à sílica, cuja presença nos aditivos já foi relatada na literatura [54, 55, 57, 65].

O  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR permitiu a análise quantitativa das espécies presentes, através das integrações dos sinais. A **Tabela IV.6** apresenta as composições dos aditivos à base de sílica obtidos a partir das integrações dos sinais.

**Tabela IV.6—Composição de sítios D e Q dos aditivos, utilizando um tempo de relaxação de 100 segundos.**

Aditivos	$\text{C}_2\text{SiO}_2$ (D) (% molar)	$\text{SiO}_4$ (Q) (% molar)
51	77	23
81	73	27
05	71	26

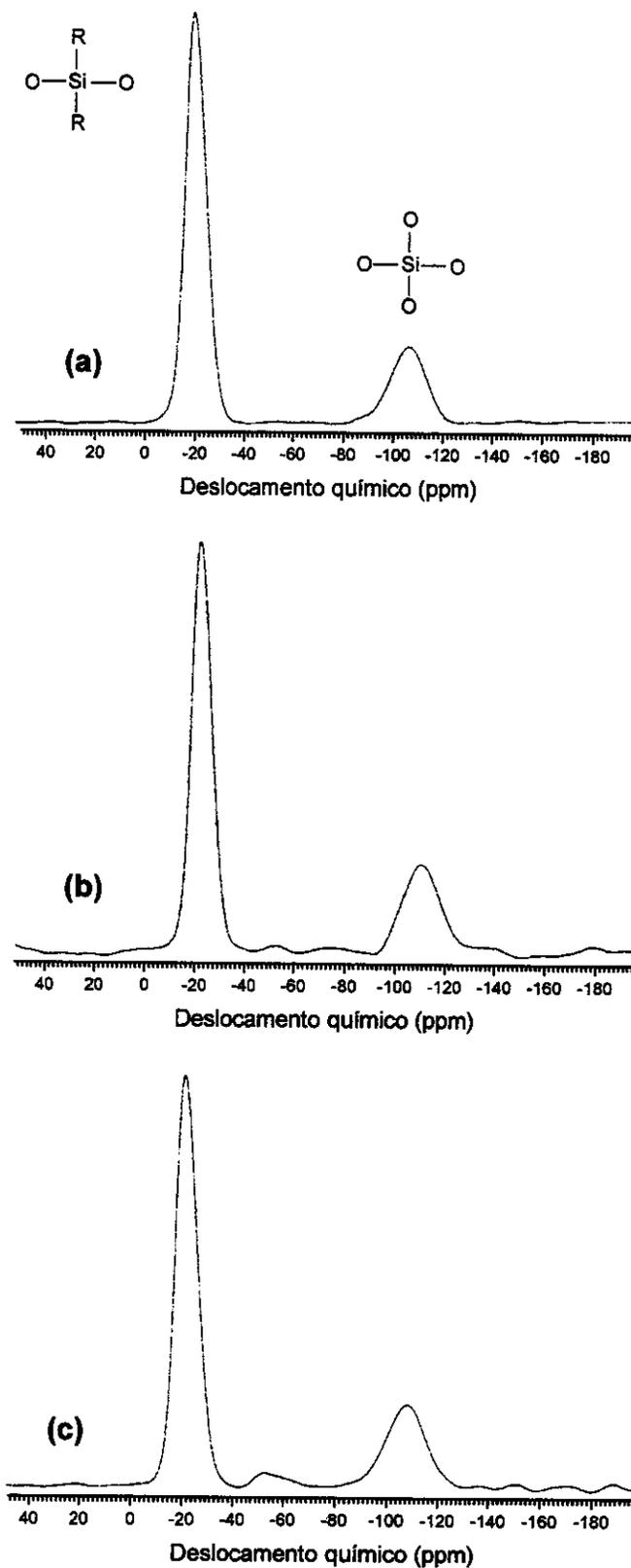


Figura IV.7—Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR dos aditivos: (a) 51, (b) 81 e (c) 05.

Entretanto, a análise dos aditivos por  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR foi refeita utilizando um tempo de espera entre pulsos maior, de 600 segundos. Através da integração dos sinais obtidos através da deconvolução dos espectros, foi possível obter novos teores de sítios D e Q, os quais podem ser considerados mais confiáveis, em função do tempo de espera entre pulsos utilizado.

**Tabela IV.7—Composição de sítios D e Q dos aditivos, utilizando um tempo de relaxação de 600 segundos.**

Aditivos	$\text{C}_2\text{SiO}_2$ (D) (% molar)	$\text{SiO}_4$ (Q) (% molar)
51	53	47
81	49	51
05	45	55

Com base nos resultados apresentados na **Tabela IV.7**, podemos concluir que os aditivos apresentam praticamente os mesmos teores de PDMS e sílica.

#### IV.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

A **Figura IV.8** mostra os espectros de  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR para os aditivos à base de sílica. A **Tabela IV.8** apresenta os principais deslocamentos químicos observados nos espectros da **Figura IV.8**.

O sinal a aproximadamente 1,1 ppm, atribuído à existência de grupos  $\text{CH}_3$  presentes nas unidades D, foi observado nos três espectros. Já os deslocamentos à 8,5 ppm e 22,2 ppm, atribuídos a existência de grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}$ , nas unidades D, respectivamente, só foram observados para os aditivos 51 e 81. Segundo o fornecedor, os três aditivos possuem grupos vinílicos, o que sugere que no aditivo 05 a concentração destes grupos é bastante reduzida.

O aditivo 81 apresentou sinais a 18,3 ppm e 50,5 ppm provavelmente associados a grupos  $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$  e ao grupo  $(-\text{OCH}_2-)$ , os quais foram formados pela adição do grupo metacrílico ao grupo vinílico ligado ao silício.

**Tabela IV.8—Principais deslocamentos químicos observados nos espectros de  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR.**

Deslocamento químico (ppm)	Aditivos		
	51	81	05
1,1	grupos (-CH <sub>3</sub> ) nas unidades D	grupos (-CH <sub>3</sub> ) nas unidades D	grupos (-CH <sub>3</sub> ) nas unidades D
8,5	grupos (-CH <sub>2</sub> ) nas unidades D	grupos (-CH <sub>2</sub> ) nas unidades D	---
18,3	---	grupos (-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	---
22,2	grupos (-CH) ligados a grupos (-CH <sub>2</sub> ) nas unidades D	grupos (-CH) ligados à grupos (-CH <sub>2</sub> ) nas unidades D	---
43,9	grupos (-O-CH <sub>2</sub> -CH-) do epóxi	---	---
50,5	grupos (-O-CH <sub>2</sub> -CH-) do epóxi	grupos (-O-CH <sub>2</sub> )	---
66,5	---	grupos (-CH <sub>2</sub> )	---
71,7	grupos (-CH <sub>2</sub> )	---	grupos (-CH <sub>2</sub> )
127	---	C do anel fenila	---

O espectro do aditivo 51 revelou ainda sinais a 43,9 ppm e 50,5 ppm possivelmente associados à grupos (-O-CH<sub>2</sub>-CH-) e (-O-CH<sub>2</sub>-CH-), presentes no grupo epoxídico. O espectro do aditivo 81 mostrou um deslocamento químico ao redor de 127 ppm, associado ao carbono do grupo fenila. Este resultado confirmou a composição do aditivo 81, segundo o fornecedor (Tabela III.1).

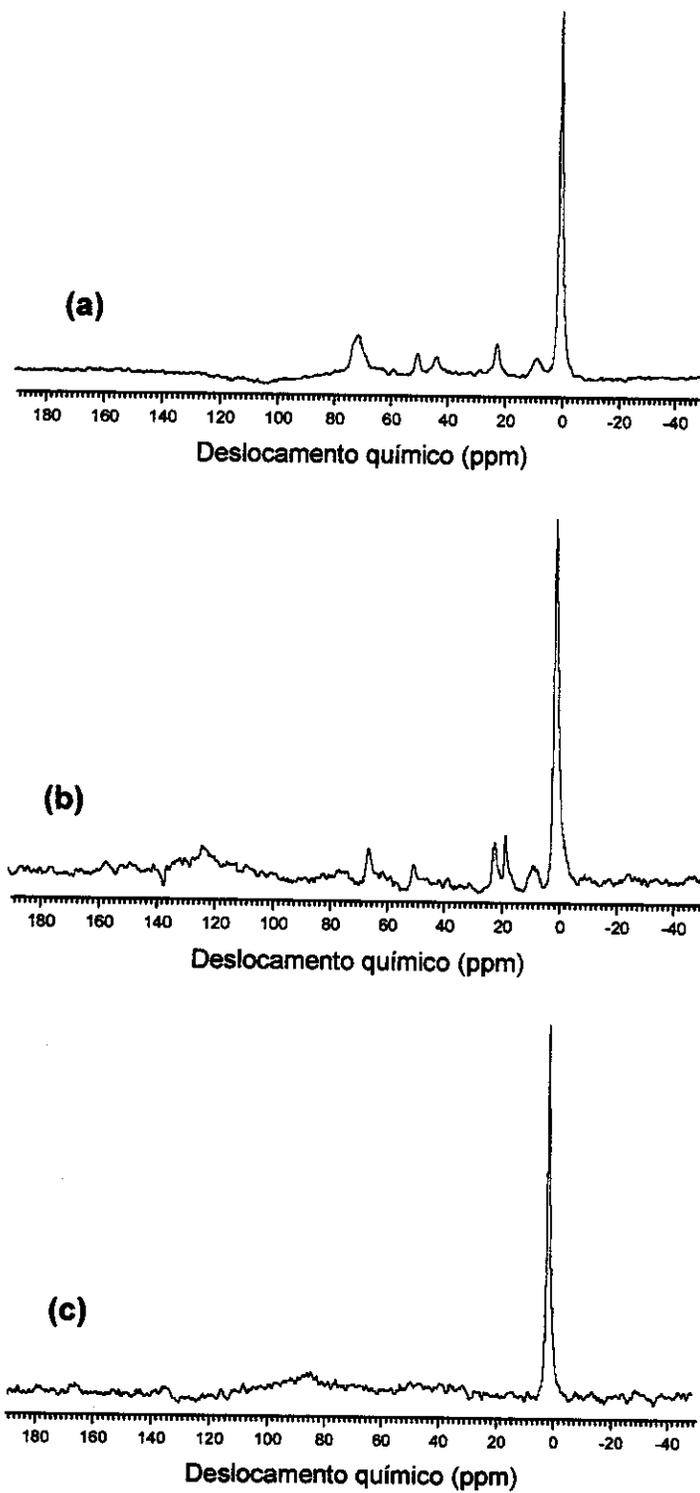
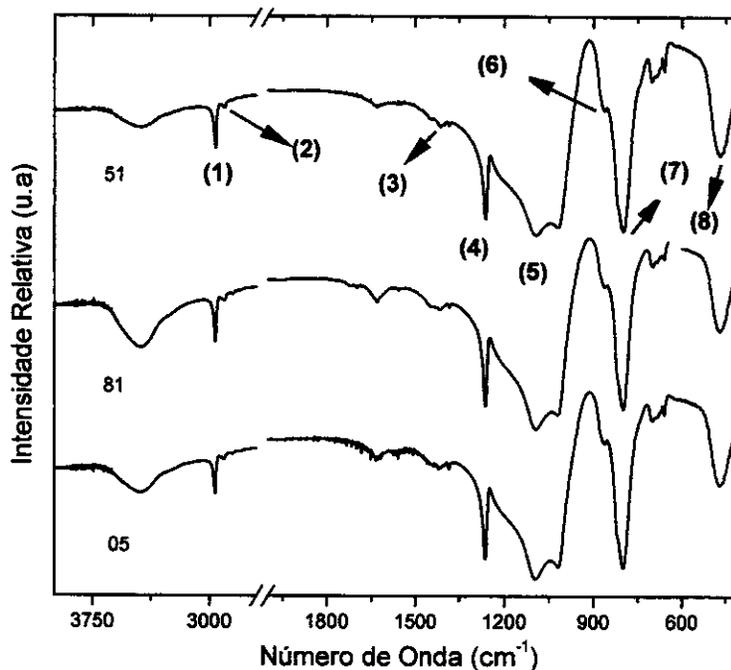


Figura IV.8—Espectros de  $^{13}\text{C}$  MAS-NMR dos aditivos: (a) 51, (b) 81 e (c) 05.

Provavelmente, as funções orgânicas modificadoras presentes nos aditivos estão associadas às unidades D do silício, do tipo:  $[(CH_3)Si(O)_2(CH_2)_3X]$ , onde X pode ser o grupo metacrilóxico ou glicidóxico, situando-se no envelope do sinal centralizado em aproximadamente -23 ppm no espectro de  $^{29}Si$  MAS-NMR.

#### IV.2.3 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR) é considerada um dos métodos espectroscópicos mais utilizados em análises qualitativas, e é sem dúvida a melhor técnica de caracterização de uma silicona [66]. Na Figura IV.9 são apresentados os espectros no infravermelho referentes aos aditivos 51, 81 e 05 obtidos a partir de dispersão em pastilhas de KBr, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$  e 64 acumulações.



**Figura IV.9—Espectros na região do infravermelho dos aditivos 51, 81 e 05, obtidos a partir da dispersão em KBr.**

É possível observar na Figura IV.9, as bandas de estiramento C-H assimétrico do Si-CH<sub>3</sub> (1) e simétrico do Si-CH<sub>3</sub> (2), na região de 2850 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são

significativamente mais fracas comparadas às bandas correspondentes do C-CH<sub>3</sub>, que ocorrem nesta mesma região. A deformação do C-H simétrico, proveniente de grupos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> de segmentos orgânicos ligados ao silício, resultou em uma banda pouco intensa na região de 1390 a 1440 cm<sup>-1</sup> (3). Por outro lado, a deformação do C-H do grupo SiCH<sub>3</sub> assimétrico apresentou uma banda mais intensa na região de 1240 a 1280 cm<sup>-1</sup> (4), sendo considerada a banda mais característica do Si-CH<sub>3</sub>. Essa banda intensa a aproximadamente 1260 cm<sup>-1</sup> foi normalmente acompanhada por uma ou mais bandas, igualmente intensas, na região de 750 a 870 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento SiC assimétrico e às vibrações CH<sub>3</sub> "rock" (7), respectivamente. Esta região é extremamente importante para caracterizar a presença de grupos metila, dimetila e trimetila ligados ao silício na sílica [66]. Segundo a literatura [66], a presença de um único grupo -CH<sub>3</sub> ligado ao silício origina uma banda em aproximadamente 775 cm<sup>-1</sup>, o Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 805 e 885 cm<sup>-1</sup> (6), o Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à 760 e 845 cm<sup>-1</sup> e finalmente o Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> apresenta uma banda bastante intensa na região de 695 e 860 cm<sup>-1</sup>. Através das informações descritas foi possível sugerir a existência predominante de grupos Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na estrutura.

Os siloxanos apresentam uma banda intensa na região de 1000 a 1130 cm<sup>-1</sup> (5), devido ao estiramento Si-O-Si assimétrico. Quando a cadeia do siloxano torna-se muito longa, esta banda divide-se em duas absorções praticamente sobrepostas. Segundo a literatura [66], de acordo com o tipo de siloxano a banda referente ao estiramento Si-O-Si assimétrico apresenta-se com um determinado formato. O formato da banda referente ao estiramento Si-O-Si nos espectros dos aditivos, sugere uma estrutura polimérica reticulada com contribuição de espécies (MeSiO<sub>3/2</sub>) [57, 66]. Na região do espectro de 500 a 530 cm<sup>-1</sup> (8), observa-se a existência de um pico referente ao estiramento Si-O-Si simétrico.

Os silanóis apresentam bandas muito similares àquelas dos álcoois na região de estiramento -OH. Os silanóis ligados por ligações de hidrogênio, como ocorre em álcoois e na água, mostram uma banda larga na região de 3200 a 3400 cm<sup>-1</sup>. Além disso, os grupos SiOH podem ser identificados por um ombro na região de 830 a 950 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao estiramento Si-O [66]. Os espectros na Figura IV.9 apresentaram uma

banda larga na região de 3200 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , associada à água, pois observou-se uma deformação HOH em aproximadamente 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Os grupos funcionais, tais como a dupla ligação do acrilato e grupos epoxídicos, bem como os grupos silanóis, não puderam ser detectados nos espectros, provavelmente, em virtude de sua baixa concentração.

#### IV.2.4. Análise da Área Superficial e Determinação da Densidade

A área superficial de sólidos granulados ou pulverizados e materiais porosos é estimada através da determinação da quantidade de gás hélio adsorvido em sua superfície, formando uma camada monomolecular na amostra [67].

O método de absorção de gás de Brunauer, Emmet e Teller (BET) tem sido o procedimento mais utilizado para a determinação da área superficial de pós ultrafinos e de materiais porosos. Desde que não exista uma elevada anisotropia das partículas, um tamanho médio de partículas ( $D_{\text{BET}}$ ) pode ser calculado considerando a forma dos grãos como sendo aproximadamente esférica.

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{d \times AS_{\text{BET}}} \quad (16)$$

onde  $d$  é a densidade obtida por picnometria e  $AS_{\text{BET}}$  é a área superficial determinada por BET.

Os resultados de área superficial ( $AS_{\text{BET}}$ ), obtidos pelo método BET, de densidade ( $d$ ), obtidos por picnometria e de tamanho médio de partícula ( $D_{\text{BET}}$ ) para os três aditivos estão apresentados na Tabela IV.9.

**Tabela IV.9—Área superficial ( $AS_{\text{BET}}$ ), densidade ( $d$ ) e tamanho médio de partícula ( $D_{\text{BET}}$ ) obtidos para os aditivos à base de silicona.**

Aditivos	$AS_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$d$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$D_{\text{BET}}$ ( $\mu\text{m}$ )
51	$4,1 \pm 0,3$	$1,180 \pm 0,002$	$1,24 \pm 0,08$
81	$4,32 \pm 0,03$	$1,210 \pm 0,002$	$1,15 \pm 0,01$
05	$7,3 \pm 0,2$	$1,191 \pm 0,002$	$0,69 \pm 0,02$

A análise dos resultados revelou que o aditivo 05 apresentou maior área superficial e um menor tamanho de partícula, seguido dos aditivos com funcionalidades metacrílica (81) e epoxídica (51). A densidade dos aditivos está compreendida entre 1,180 e 1,210 g/cm<sup>3</sup>.

#### IV.2.5 - Determinação Granulométrica por Peneiramento

Na Figura IV.10 a, b, c são apresentados os histogramas referentes à distribuição de tamanho de partículas dos três aditivos.

Na Figura IV.11 está representada a distribuição de tamanho de partículas obtida a partir do ajuste de curvas, utilizando a função gaussiana.

O aditivo 05 apresentou uma distribuição bimodal de tamanho de partículas, sendo que uma maior fração de partículas apresentou tamanho compreendido entre 0,250 e 0,850 mm e uma menor fração entre 0,074 e 0,250 mm. O aditivo 51 apresentou uma distribuição trimodal de tamanho de partícula, porém a maior fração de partículas encontrou-se entre 0,074 e 0,250 mm e as menores frações entre 0,062 e 0,074mm e 0,350 e 0,710 mm. Já o aditivo 81 apresentou partículas com diâmetro entre 0,074 e 0,250 mm.

Os diâmetros de partículas obtidos por granulometria foram consideravelmente maiores do que os obtidos por medidas de área superficial (cerca de 3 ordens de grandeza maior), sugerindo que embora as partículas sejam grandes, elas apresentaram elevadas áreas superficiais associadas à forma irregular e possivelmente à porosidade.

Outro aspecto que deve ser considerado nas determinações por BET é a solubilidade dos gases na fase polimérica dos aditivos, o que certamente resultaria em altos valores de área superficial irreais.

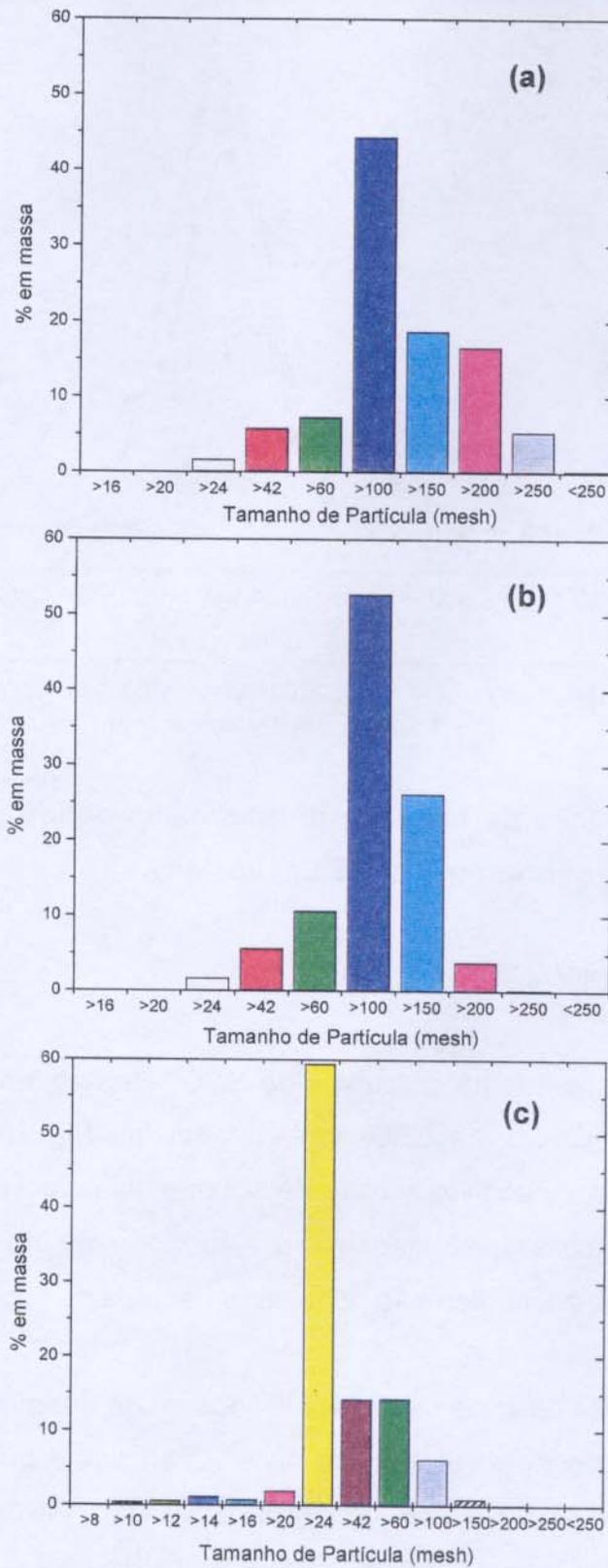
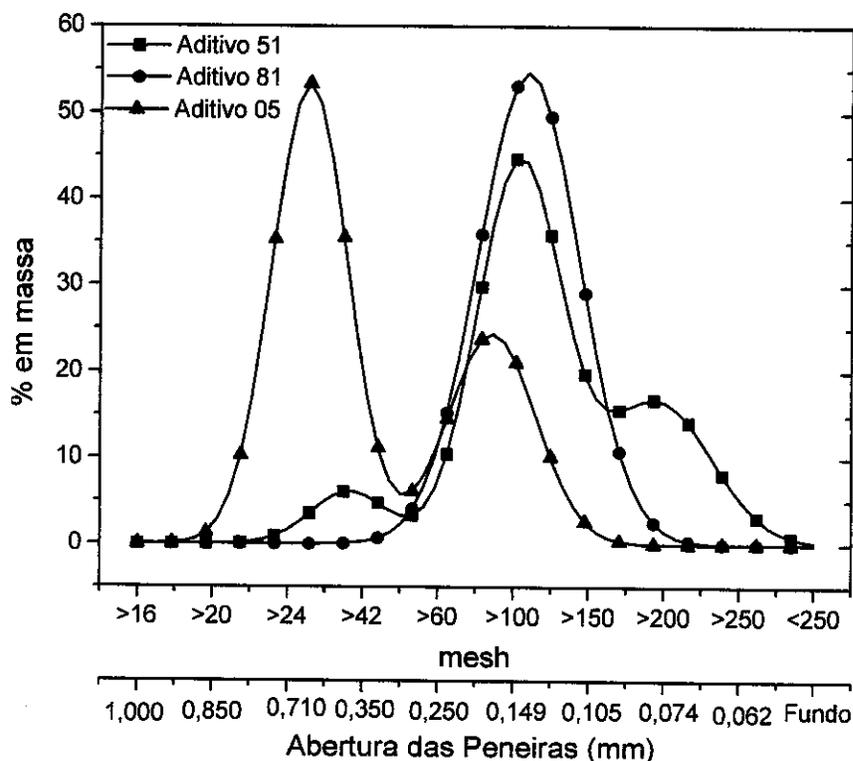


Figura IV.10–Distribuição de tamanho de partículas dos aditivos à base de sílica: (a) 51, (b) 81 e (c) 05.



baixa concentração (provavelmente menor que 2%) e estão ligadas às unidades D do silício.

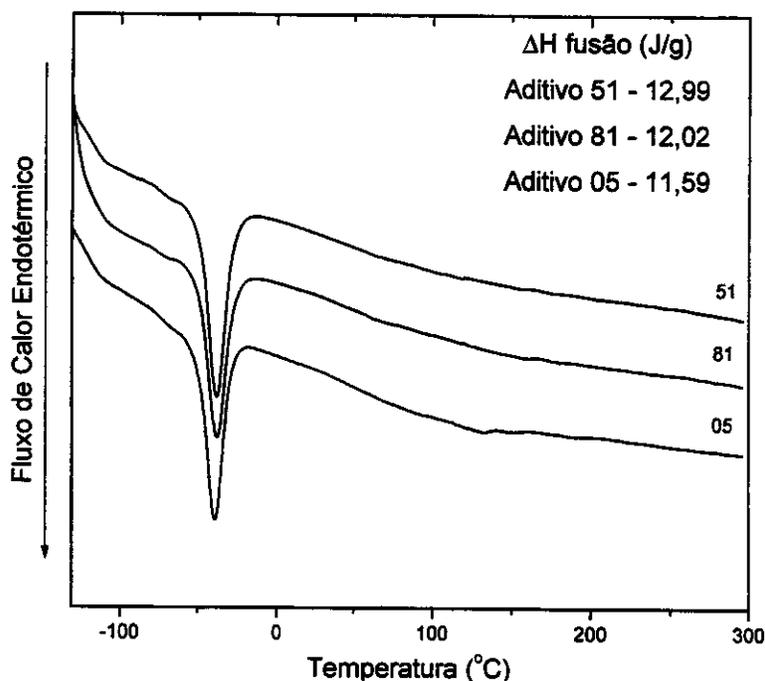


Figura IV.12—Curvas de DSC para os aditivos à base de sílica referentes ao segundo aquecimento à taxa de 20 °C/min, em atmosfera inerte.

### IV.3. Caracterização dos Compósitos

A composição dos aditivos à base de sílica sugere que estes apresentam características elastoméricas. Esta característica associada à forma particulada e à funcionalidade torna estes aditivos candidatos a modificadores de resistência ao impacto. De fato estes aditivos já vem sendo utilizado com esta finalidade para alguns termoplásticos, como o polipropileno <sup>[55]</sup>.

No caso da resina éster vinílica, por ela apresentar hidroxilas e grupos reativos, tais como grupos epoxídicos, acrílicos e vinílicos, os quais podem reagir com grupos silanóis e também com as funcionalidades inseridas nos aditivos (metacrílica e epoxídica), é possível que ocorra a compatibilização reativa entre a resina e aditivos. Além disso, o fato da resina ser constituída por oligômeros e monômeros e apresentar

baixa viscosidade, possibilita o intumescimento das partículas do aditivo. Com a cura, as partículas do aditivo ficam ligadas quimicamente à matriz da resina, conferindo boa adesão.

Com o intuito de verificar esta hipótese foram preparados compósitos de resina éster vinílica e aditivos à base de silicona, sendo monitorados a sua formação e estrutura final, através da cinética da reação de cura e de ensaios de intumescimento, respectivamente, e as propriedades macroscópicas, tais como a estabilidade térmica e termooxidativa e as propriedades mecânicas e de inflamabilidade.

#### IV.3.1 - Cinética de Cura

O conhecimento da cinética de cura é muito importante para a compreensão da estrutura, da extensão de segregação de fases e da morfologia dos materiais.

No caso de resinas termofixas é necessário conhecer a cinética não apenas por questões relacionadas ao processamento, mas também às propriedades mecânicas finais do material. Em se tratando de uma reação altamente exotérmica, o controle da temperatura durante a reação e, portanto, da cinética é de suma importância para a qualidade do produto final [33, 48]. A variação das condições de cura pode resultar em materiais curados com uma ampla variação em suas propriedades finais, como conseqüência das diferenças na extensão da reação de cura, devido principalmente a uma escolha inadequada do método de cura empregado [40]. Segundo a literatura [40], as resinas pós-curadas a temperaturas superiores a sua temperatura de transição vítrea, geralmente resultam em uma cura completa.

Muitos autores têm criticado a utilização de modelos para avaliar a cinética de cura, pois estes consideram a reação de cura como uma reação homogênea, ou seja a reação é estudada como um processo cinético simples, não considerando os diferentes processos reativos ou diferentes estágios envolvidos na reação de reticulação de uma resina termofixa [45]. Alguns autores [45, 68] esclarecem ainda que não há sentido em tratar de ordem de reação em reações heterogêneas e que os parâmetros cinéticos obtidos são característicos de um processo complexo e não de uma reação química. Por esta razão, em muitos casos, os parâmetros cinéticos obtidos não apresentam uma

interpretação físico-química satisfatória, sendo considerados apenas como parâmetros de ajuste que permitem apenas descrever a reação de cura formalmente <sup>[45]</sup>. E é este justamente o objetivo neste trabalho.

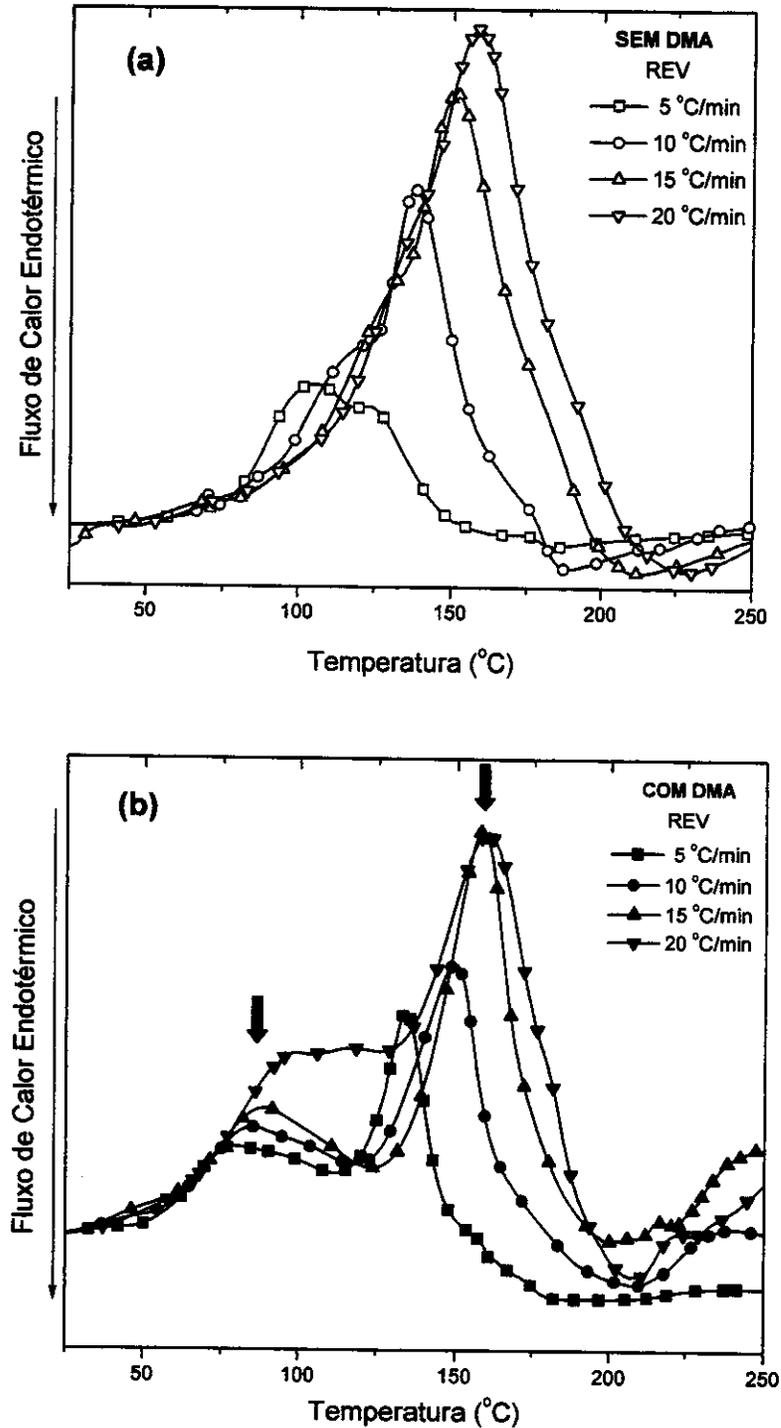
Os diferentes modelos empíricos utilizados para estabelecer a cinética de cura levam a parâmetros cinéticos diferentes, os quais não devem ser comparados para o mesmo experimento e sistema reativo <sup>[45]</sup>. Os resultados de energia de ativação, por exemplo, não variam apenas em função do modelo de análise utilizado, mas também com o grau de conversão, indicando que nenhuma cinética simples pode ser usada para todo o processo de cura <sup>[30, 45]</sup>.

Neste trabalho a cinética de cura foi avaliada a partir de dados de curas dinâmicas realizadas em um DSC e da utilização dos modelos de Ozawa <sup>[50]</sup> e Isoconversional de Ozawa <sup>[30]</sup> para o tratamento dos dados. Ozawa desenvolveu um método simples e relativamente rápido para a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de pelo menos três análises, a diferentes taxas de aquecimento (modo dinâmico). Este método assume que a extensão da reação na temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico na curva de DSC é constante e independente da taxa de aquecimento, fornecendo a energia de ativação da reação de cura sem a necessidade de se conhecer o mecanismo da reação <sup>[50]</sup>.

O modelo Isoconversional de Ozawa tem a vantagem de mostrar como a reação evolui e se a energia de ativação varia com o grau de conversão <sup>[30]</sup>.

O comportamento de cura da resina e dos compósitos foi avaliado por DSC, sob condições não-isotérmicas (dinâmicas), permitindo determinar a entalpia de reação ( $\Delta H$ ) e a faixa de temperatura onde ocorre a reação de cura. As curvas de DSC normalizadas com respeito à massa estão apresentadas na **Figura IV.13**.

A reação de cura é um processo exotérmico, que se manifesta nas curvas de DSC sob a forma de um pico. Para baixas taxas de aquecimento observaram-se múltiplos picos, relativamente largos, que tendem a se sobrepor com o aumento da taxa de aquecimento.



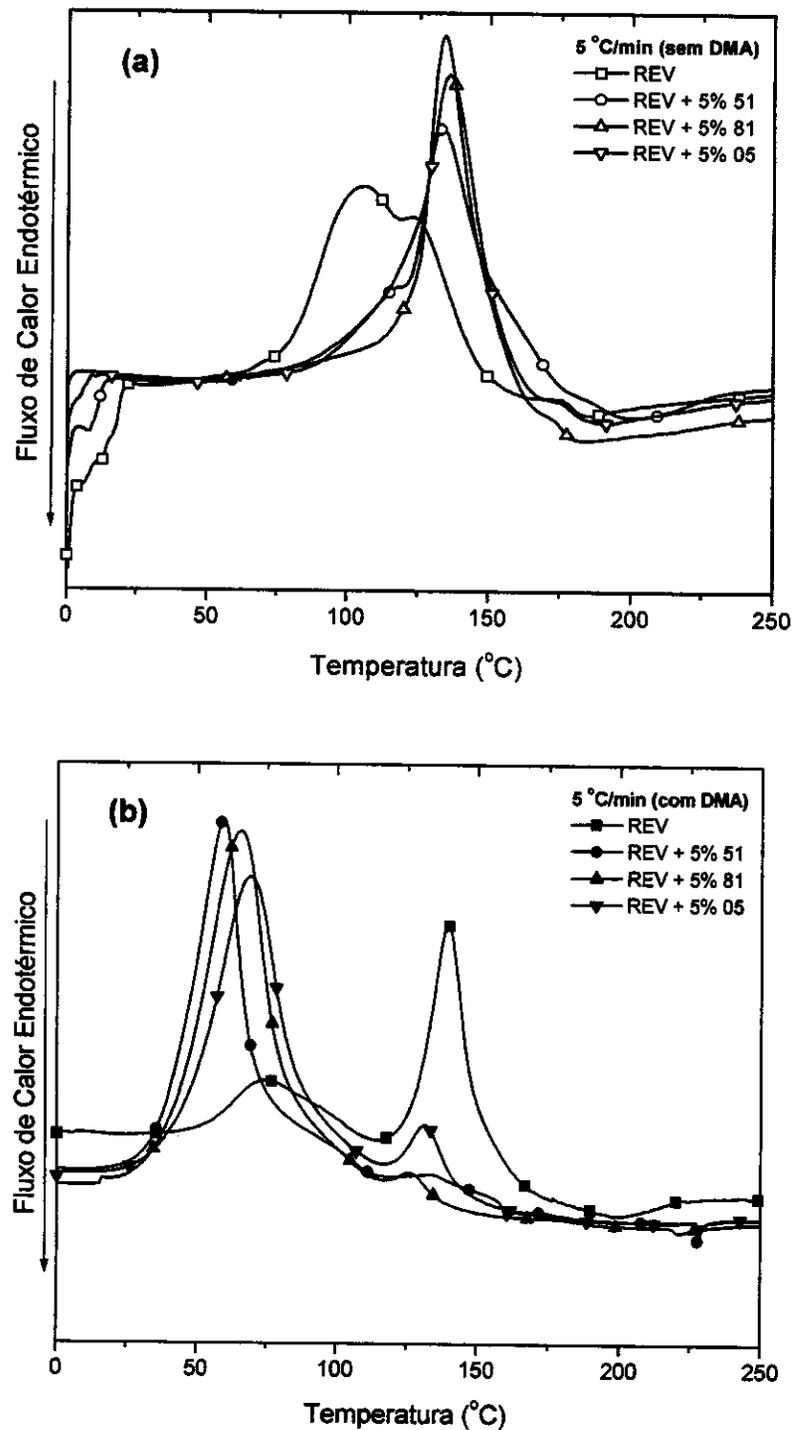
**Figura IV.13**–Fluxo de calor em função da temperatura para a cura da resina éster vinílica, nas taxas de: 5, 10, 15 e 20°C/min: (a) sem DMA e (b) com DMA.

Segundo a literatura <sup>[4]</sup>, a presença destes picos exotérmicos sugere a ocorrência de interações complexas entre os componentes. Lem e colaboradores <sup>[47]</sup> sugeriram que o primeiro pico pode estar associado à polimerização iniciada pela decomposição do iniciador, um peróxido, por um mecanismo redox à baixa temperatura. O segundo pico, à polimerização iniciada pela decomposição não catalisada dos iniciadores a altas temperaturas. Com o passar do tempo, a velocidade da reação tende a diminuir, como consequência do consumo dos reagentes. Contudo, com o aumento da temperatura, o peróxido decompõe-se termicamente, acelerando a reação dos monômeros restantes e resultando em outro pico a uma temperatura maior. Avella e colaboradores <sup>[43]</sup> e Huang e colaboradores <sup>[42]</sup> sugeriram que o primeiro pico está associado à copolimerização do estireno e do vinil éster, e o segundo à homopolimerização do estireno.

Por outro lado, Cook e colaboradores <sup>[17]</sup> propuseram que os múltiplos picos exotérmicos surgiram de variações das constantes de velocidades (propagação e terminação) durante a polimerização não-isotérmica. Isso mostra que não há um consenso na literatura sobre a interpretação dos múltiplos picos exotérmicos observados para a cura da resina éster vinílica.

A análise dos dois conjuntos de curvas possibilitou observar que nas curvas referentes às amostras curadas em presença de N,N-dimetilanilina (DMA), o primeiro pico foi bem mais definido. Segundo Walling e colaboradores <sup>[69]</sup>, a presença de aminas aromáticas na mistura aumenta a eficiência de produção de radicais, devido a uma reação mais efetiva com o peróxido de metiletilcetona (MEKP). O último pico pode ser devido à cura térmica dos componentes residuais da resina <sup>[4]</sup>.

A **Figura IV.14** apresenta as curvas normalizadas obtidas para a resina pura e modificada com os aditivos à base de silicona, a uma taxa de 5 °C/min. As curvas referentes às taxas de 10, 15 e 20 °C/min apresentaram o mesmo perfil de comportamento. A análise das curvas revelou que os aditivos influenciaram de forma significativa a cinética de cura da resina.



**Figura IV.14—Fluxo de calor em função da temperatura para a resina éster vinílica pura e modificada com os aditivos à base de silicona, na taxa de aquecimento de 5 °C/min: (a) sem DMA e (b) com DMA.**

Nas curvas referentes às amostras curadas na ausência de DMA observou-se o deslocamento do máximo do pico exotérmico para temperaturas maiores em presença dos aditivos, ou seja, o aditivo aparentemente apresenta um efeito retardante na reação de cura da resina. Este fato pode estar associado ao efeito de diluição dos aditivos ou devido à redução da atividade do catalisador, associada à formação de produtos não radicalares, pois o octoato de cobalto pode estar promovendo a desativação das espécies reativas do MEKP [4]. Por outro lado, nas curvas referentes às amostras curadas em presença de DMA observou-se o deslocamento do máximo do pico exotérmico para temperaturas menores, em outras palavras, nestas condições a reação de cura foi acelerada.

No caso da resina, não só ocorreu o deslocamento da faixa de temperatura de cura, como também houve uma mudança na intensidade dos picos. Se o primeiro pico estiver de fato relacionado à copolimerização da resina com o estireno, então é possível que o sistema MEKP, DMA e CoOc gere muitos radicais e a reação inicie-se com rápida gelificação. Neste ponto a taxa de reação cai e volta a aumentar devido aos radicais gerados termicamente, dando origem ao segundo pico, a possível homopolimerização do estireno expulso do gel. Na ausência de DMA, os dois picos se sobrepuseram dando uma idéia de continuidade da reação.

Há alguns fatores que podem levar a complicações na cura de compósitos. A ocorrência de interações entre os componentes da mistura podendo acelerar ou retardar a reação. Uma possibilidade é que nos compósitos curados sem DMA, o CoOc (promotor) interage com os aditivos à base de silicóna, catalisando reações de condensação entre grupos silanóis, o que retardaria a iniciação da cura radicalar. Contudo a presença de DMA nos compósitos, o qual é considerado um promotor, acelerou a reação de cura, pois o DMA por si só foi responsável pela decomposição térmica do MEKP.

Ishida e Koenig [71] estudando a cinética de cura de resinas de poliéster modificadas com fibras de vidro, propuseram que as cargas sem agentes de acoplamento e contendo hidroxilas em sua superfície podem reagir com os radicais livres presentes na matriz, resultando na formação de um complexo de transferência de carga, o qual retarda a cinética de cura da resina.

Outro fator a ser considerado na cinética é o efeito de diluição causado por outros componentes, no caso os aditivos [4, 41]. A diluição favorece a reação de reticulação intramolecular com o monômero de estireno e formação dos novelos, e consequentemente dos microgéis [41].

Também é importante considerar os efeitos difusionais. Lin e colaboradores [70] propuseram que durante a reação de polimerização via radicais livres, a reação pode ser controlada difusionalmente, de maneira que a mudança na viscosidade da matriz devido à reação de reticulação, pode afetar o comportamento de cura.

A afinidade entre a carga e a resina também afeta a cura, sendo que a pobre compatibilidade resulta na compactação maior dos novelos, reduzindo com isso a densidade de reticulação [41].

O efeito retardante do aditivo, quando a cura ocorre na ausência de DMA, tem implicações diretas sobre o potencial de utilização das resinas modificadas, no caso de aplicações onde se exige uma grande massa de resina e a dissipação de calor torna-se um problema. Altas temperaturas ou velocidades de cura no caso de artigos moldados, resulta na cura irregular, deformação das peças, como a exposição da carga (principalmente as fibras) ou ainda, a erosão e as ondulações da superfície da peça [28].

A partir das curvas apresentadas na **Figura IV.14** foi possível determinar alguns parâmetros, tais como as temperaturas correspondentes aos máximos dos picos exotérmicos ( $T_{max}$ ) e a entalpia da reação de polimerização, os quais estão apresentados na **Tabela IV.10**. A entalpia da reação de polimerização foi corrigida ( $\Delta H_{cor}$ ) em função da massa de resina, multiplicando-se o valor de entalpia total pela fração em massa de resina, considerando que não há qualquer reação entre a resina e os aditivos. As entalpias foram calculadas incluindo o primeiro e segundo picos, ou seja, os valores apresentados referem-se a todos os processos envolvidos na cura.

A entalpia de cura dos compósitos sem DMA apresentaram uma redução em relação à entalpia para a resina, independentemente do aditivo. Este efeito é esperado e discutido na literatura como efeito de diluição [4].

Tabela IV.10—Temperaturas máximas correspondentes aos máximos dos picos ( $T_{max}$ ) e entalpia de reação ( $\Delta H$ ) para a cura da resina e compósitos.

Sistema	Método	Taxas (°C/min)	$T_{max1}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H_{cor}$ (J/g)	$\Delta H_{cor}$ médio (J/g)
REV	sem DMA	5	106	123	284	284	273
		10	---	138	269	269	
		15	---	151	279	279	
		20	---	159	259	259	
	com DMA	5	79	134	269	269	262
		10	85	150	297	297	
		15	89	158	230	230	
		20	99	160	250	250	
REV+5%51	sem DMA	5	---	133	260	274	245
		10	---	150	249	262	
		15	---	161	229	241	
		20	---	166	192	202	
	com DMA	5	59	132	295	311	325
		10	71	141	316	332	
		15	81	157	320	337	
		20	85	---	304	320	
REV+5%81	sem DMA	5	---	134	242	255	245
		10	---	149	249	262	
		15	---	158	233	246	
		20	---	167	205	216	
	com DMA	5	66	127	436	459	390
		10	79	144	403	425	
		15	94	145	312	328	
		20	97	157	330	347	
REV+5%05	sem DMA	5	---	136	266	280	236
		10	---	145	219	230	
		15	---	158	223	234	
		20	---	168	190	200	
	com DMA	5	69	132	454	478	397
		10	85	146	375	395	
		15	95	151	372	392	
		20	99	156	308	324	

Por outro lado, excetuando a resina pura, a cura em presença de DMA foi mais exotérmica, chegando a ser 60% maior para a resina modificada com o aditivo não funcionalizado (05). Este resultado sugere que a interação aditivo-sistema de cura não alterou apenas a cinética de cura, mas também seu mecanismo e sua extensão.

Com o objetivo de obter os parâmetros cinéticos e estudar o comportamento da reação de cura foram utilizados dois modelos de análise cinética: modelos de Ozawa<sup>[50]</sup> e isoconversional de Ozawa<sup>[30]</sup>. Para a análise cinética baseada na cura, a diferentes taxas de aquecimento, os graus de conversão da reação ( $\alpha$ ) foram calculados em função da temperatura, através da seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{\Delta H_P}{\Delta H_T} \quad (17)$$

onde  $\Delta H_P$  é o calor liberado até uma temperatura  $T$  e pode ser obtido pela integração do sinal calorimétrico até a temperatura  $T$ . O  $\Delta H_T$  é a entalpia total de reação<sup>[30]</sup>.

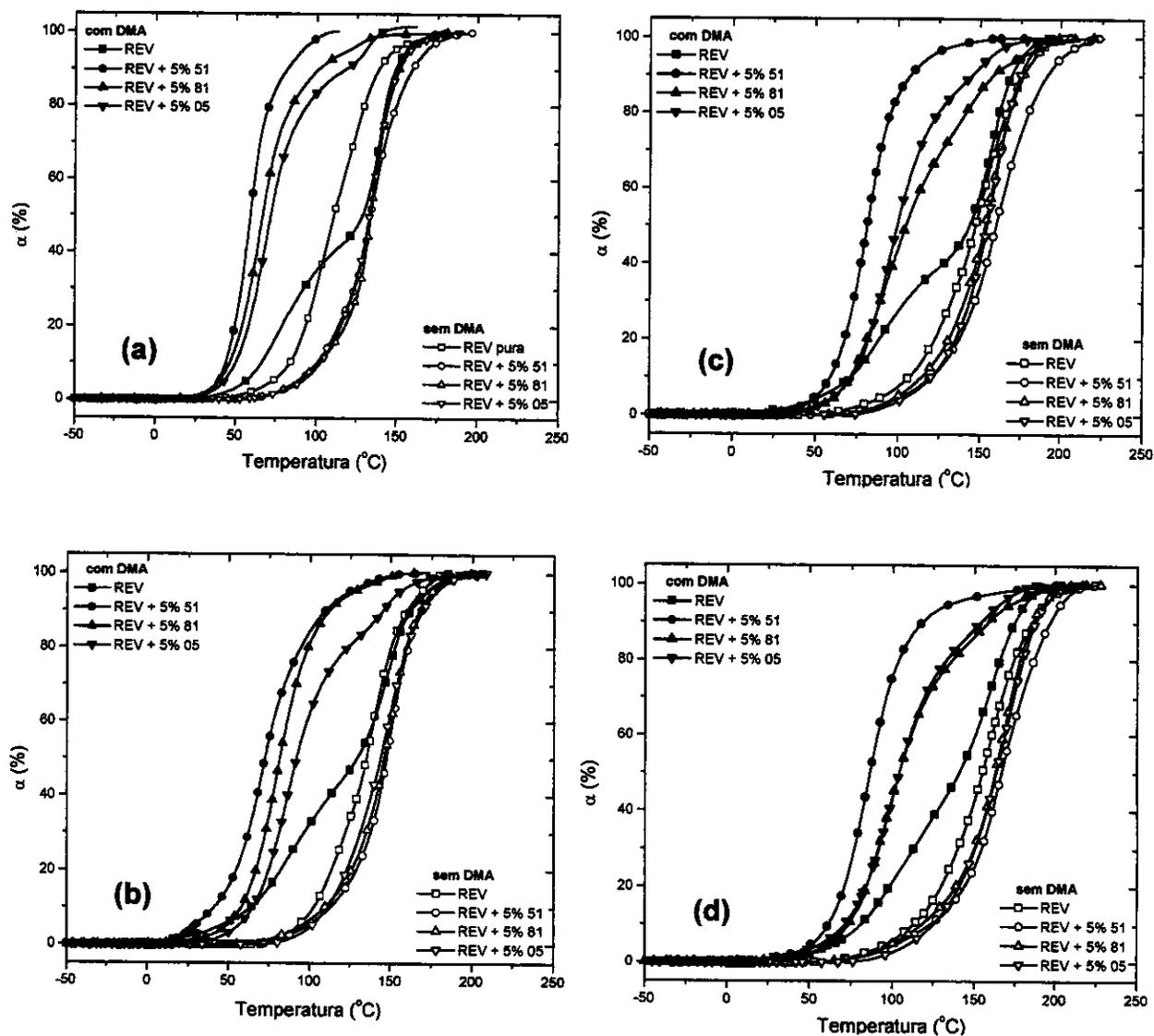
A **Figura IV.15** apresenta as curvas de  $\alpha$  em função da temperatura, para os dois conjuntos de amostras.

Utilizando o método de Ozawa<sup>[50]</sup> foi possível construir as curvas de logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta correspondente ao máximo do primeiro pico exotérmico, as quais estão apresentadas na **Figura IV.16**.

As energias de ativação para a reação de cura foram calculadas através da inclinação das retas obtidas das curvas apresentadas na **Figura IV.16**, e o fator frequência ou fator pré-exponencial ( $k_0$ ), através da equação (10). Os coeficientes de correlação para as retas obtidas variaram na faixa de 0,98 a 0,99.

No modelo de Ozawa se analisa a faixa de conversão onde a taxa de cura é máxima. Neste caso, optou-se por calcular a energia de ativação referente ao processo mais intenso, ou seja do pico exotérmico mais intenso, tanto para a resina pura como para os compósitos.

Os valores de energia de ativação e fator frequência estão apresentados na **Tabela IV.11**.



**Figuras IV.15–Grau de conversão ( $\alpha$ ) em função da temperatura para a resina éster vinílica pura e modificada com os aditivos à base de silicona, nas taxas de aquecimento: (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20 °C/min.**

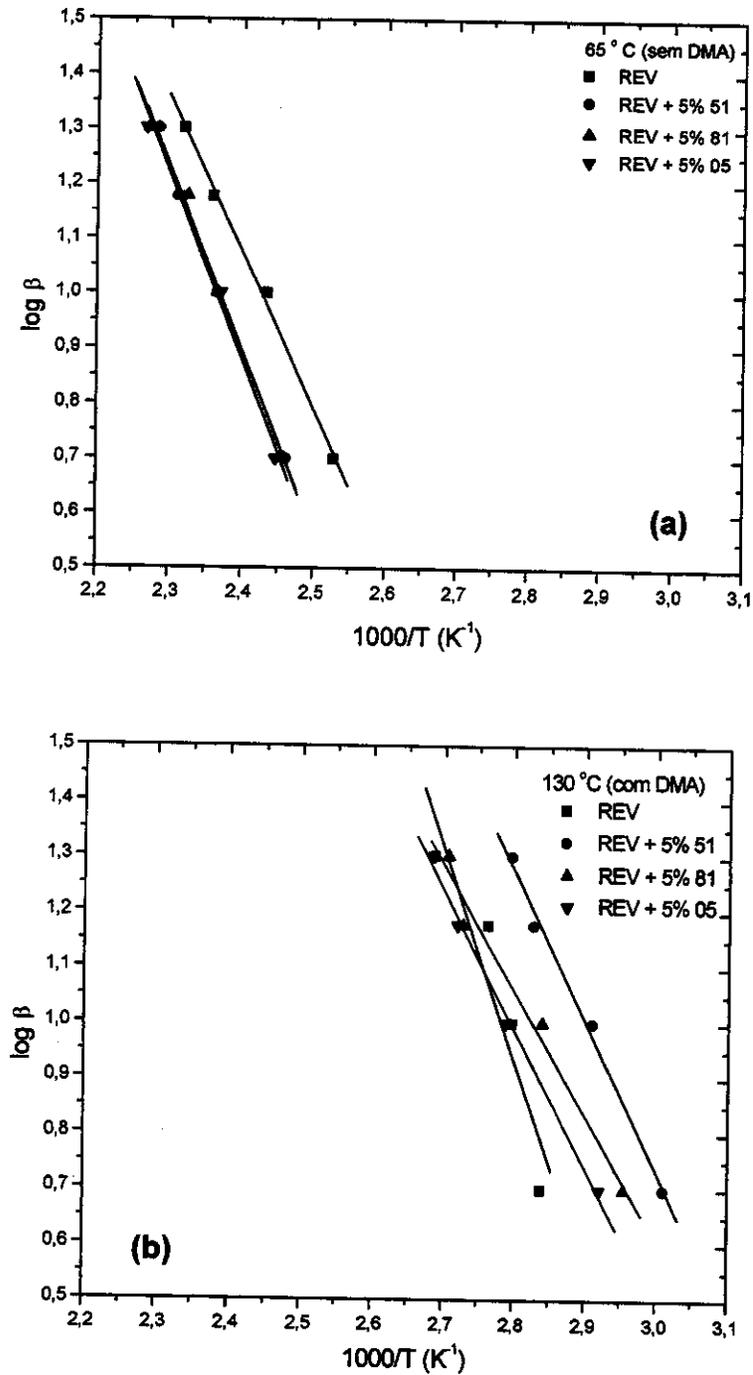


Figura IV.16—Logaritmo  $\beta$  em função de  $1/T$  referente ao máximo do pico exotérmico das amostras curadas: (a) sem DMA e (b) com DMA.

**Tabela IV.11–Energia de ativação ( $E_a$ ) e fator freqüência ( $k_0$ ) para as reações de cura da resina éster vinílica e seus compósitos, obtidos através do modelo de Ozawa.**

Método	Sistema	$E_a^*$ (kJ/mol)	$k_0 \times 10^{-8}$ (min <sup>-1</sup> )			
			5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min
A	REV	52	1,35	1,38	1,23	1,23
	REV+5% 51	61	13,9	13,2	13,2	14,3
	REV+5% 81	60	11,0	10,5	11,3	9,75
	REV+5% 05	62	16,6	17,8	17,4	15,0
B	REV	69	6208	8623	9514	6321
	REV+ 5% 51	49	16	16	14	15
	REV+5% 81	41	0,48	0,50	0,40	0,47
	REV+5% 05	46	0,35	0,31	0,30	0,33

\*corresponde à média da energia de ativação obtida para a quatro taxas de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

A energia de ativação para a cura da resina na ausência de DMA foi menor do que para as resinas modificadas. Novamente, este comportamento é facilmente explicado com base no efeito de diluição dos aditivos. Entretanto, na presença de DMA, os aditivos não se comportaram como material inerte e o efeito de diluição foi substituído por um efeito de aceleração da cura, refletindo-se na redução da energia de ativação.

O fator freqüência foi originalmente definido utilizando a Teoria Cinética dos Gases, a qual admite que as moléculas sejam esféricas e que a distância entre os núcleos de duas moléculas esféricas, durante a colisão, seja igual a  $2r$ . O fator freqüência é definido como o número de colisões possíveis por unidade de volume, por unidade de tempo. Com isso, é possível fazer uma analogia entre os sistemas ideais e

os reais, considerando  $k_0$  como um parâmetro que reflete a propensão do sistema reagir [72].

No caso dos compósitos curados na ausência de DMA, o aditivo influencia este parâmetro, aumentando-o. Entretanto, não houveram diferenças significativas entre os diferentes aditivos. Para a cura em presença de DMA,  $k_0$  diminui acentuadamente da resina para os compósitos e neste caso parece haver influência da natureza do aditivo, indicando que cada aditivo deve estar interagindo de maneira diferente com a resina, em função dos grupos organo-reativos, tamanho e porosidade das partículas.

O modelo de Ozawa pode fornecer valores de energia de ativação de acordo com o grau de conversão. Este modelo, denominado isoconversional de Ozawa, resulta em valores de energia de ativação mais próximos daqueles obtidos por métodos isotérmicos [30].

Para cada grau de conversão (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% de conversão), o logaritmo da taxa de aquecimento foi correlacionado com o inverso da temperatura. Para uma dada taxa de aquecimento, as temperaturas absolutas a diferentes graus de conversão foram determinadas das curvas de conversão em função da temperatura (Figura IV.15). A Figura IV.17 mostra as curvas experimentais de logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura absoluta para vários graus de conversão (10 a 90%).

A Tabela IV.12 apresenta os valores de energia de ativação e fator frequência ( $k_0'$ ) calculados da inclinação e intersecção, respectivamente, das curvas de logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso da temperatura. Os coeficientes de correlação para as retas obtidas variaram na faixa de 0,83 a 0,99.

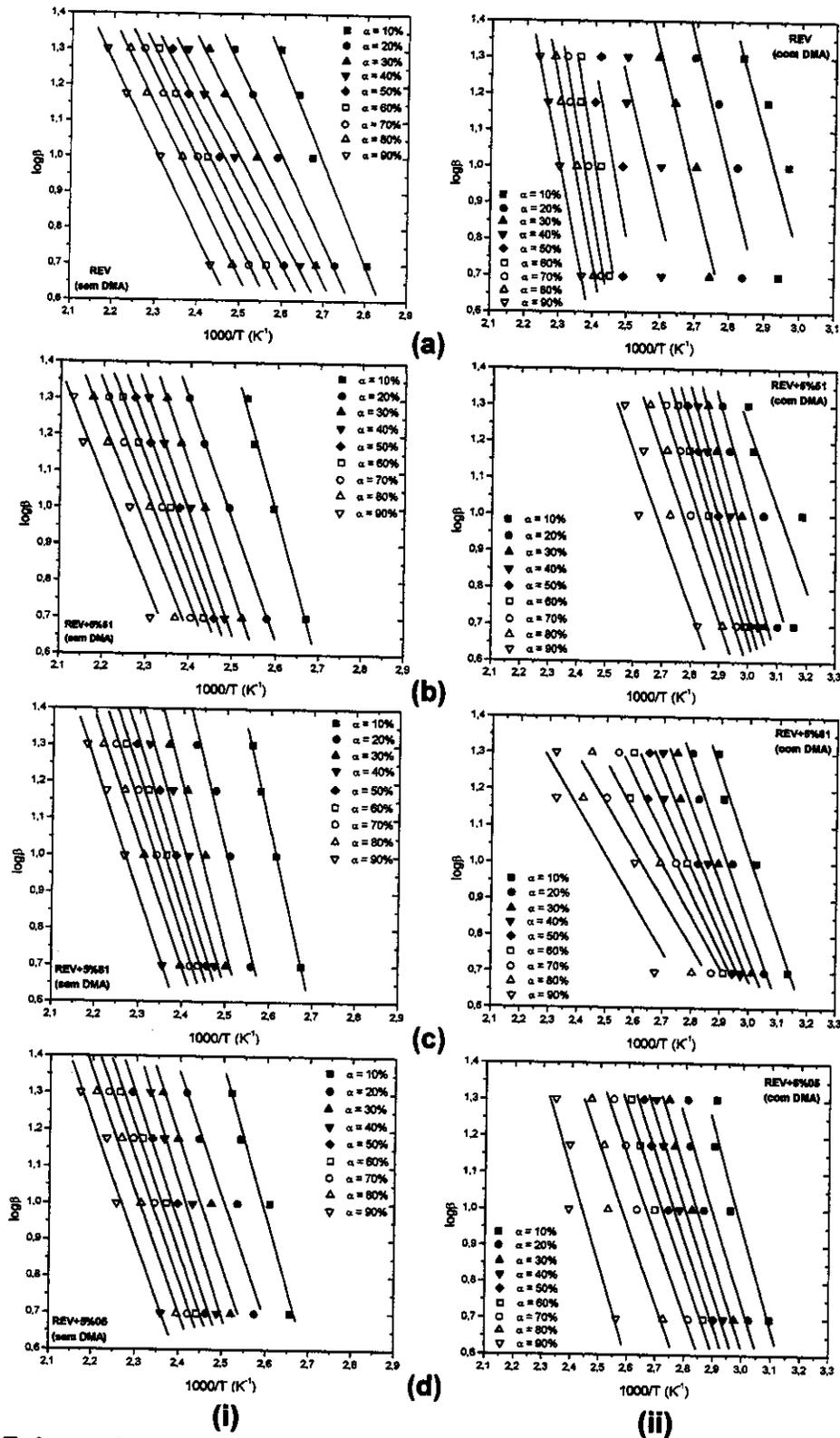


Figura IV.17—Logaritmo de  $\beta$  em função de  $1/T$  para vários graus de conversão e taxas de aquecimento: (a) REV, (b) REV+5%51, (c) REV+5%81 e (d) REV+5%05, (i) sem DMA e (ii) com DMA.

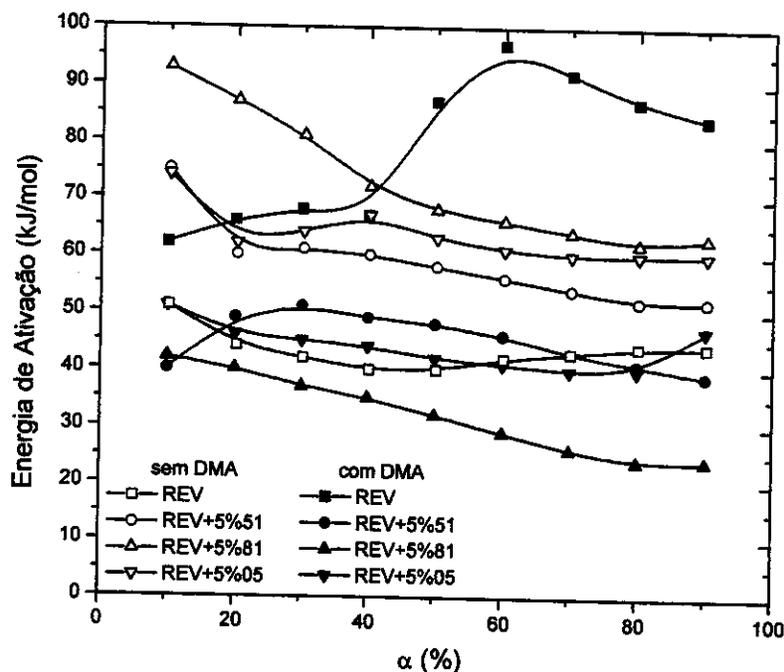
Tabela IV.12—Energia de ativação (Ea) e fator freqüência (ko') para as reações de cura da resina éster vinílica e seus compósitos, obtidos através do modelo isoconversional de Ozawa.

Método	Sistema	$\alpha$ (%)										
		10	20	30	40	50	60	70	80	90		
A	REV	Ea (kJ/Mol)	51	44	42	40	40	42	44	44	44	
		$k_o' \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )	3,7	0,23	0,065	0,030	0,026	0,039	0,049	0,045	0,037	
	REV+5%51	Ea (kJ/Mol)	75	60	61	60	58	56	54	52	52	
		$k_o' \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )	5680	14	16	8,2	3,5	1,5	0,75	0,37	0,27	
	REV+5%81	Ea (kJ/Mol)	93	87	81	72	68	66	64	62	63	
		$k_o' \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )	2193461	93914	8382	380	79	36	18	8,0	8,0	
	REV+5%05	Ea (kJ/Mol)	74	62	64	67	63	61	60	60	60	
		$k_o' \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )	3744	32	37	83	20	9,3	5,8	3,8	2,8	
	B	REV	Ea (kJ/Mol)	62	66	68	67	87	97	92	87	84
			$k_o' \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )	917	1498	974	271	56768	746432	104361	15470	3840
REV+5%51		Ea (kJ/Mol)	40	49	51	49	48	46	43	41	39	
		$k_o' \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )	0,78	14	23	8,4	4,0	1,6	0,51	0,18	0,053	
REV+5%81		Ea (kJ/Mol)	42	40	37	35	32	29	26	24	24	
		$k_o' \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )	0,83	0,30	0,079	0,024	0,0076	0,0023	0,00063	0,00026	0,00020	
REV+5%05		Ea (kJ/Mol)	51	46	45	44	42	41	40	40	47	
		$k_o' \times 10^{-6}$ (min <sup>-1</sup> )	27	2,1	1,0	0,51	0,28	0,13	0,065	0,044	0,22	

Como podemos observar na Tabela IV.12, os valores de energia de ativação obtidos para cada conversão, utilizando o método isoconversional, apresentaram a mesma tendência daqueles obtidos por Ozawa (Tabela IV.11), ou seja a energia de ativação para a cura da resina na ausência de DMA foi menor do que para as resinas modificadas e na presença de DMA, observou-se a redução da energia de ativação em presença dos aditivos.

Os valores de  $k_0'$  diminuíram com a conversão. Este resultado indicou que a maioria das amostras apresentaram uma acentuada redução do número de "colisões" possíveis, o que pode estar associado à ocorrência de gelificação logo no início da reação de cura. A gelificação é responsável pelo aumento da viscosidade da resina, devido à formação de um gel elástico. No caso da resina não modificada e do compósito contendo o aditivo 51, contendo DMA, um valor máximo de  $k_0'$  foi obtido a 60% e 30%, respectivamente.

A Figura IV.18 apresenta as curvas de energia de ativação em função da conversão.



**Figura IV.18—Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão ( $\alpha$ ) para a resina éster vinílica pura e modificada com os aditivos à base de sílica, sem e com DMA.**

Analisando-se os resultados apresentados na **Tabela IV.12** e na **Figura IV.18**, observou-se para as amostras modificadas obtidas pelos métodos A ou B, uma tendência à redução dos valores de energia de ativação com o aumento da conversão, indicando um processo autocatalítico.

A análise das curvas mostrou que os compósitos curados na ausência de DMA apresentaram valores de energias de ativação maiores comparados aos compósitos curados com DMA. Os valores inferiores de energias de ativação observados no segundo caso, sugerem a ocorrência de uma interação mais efetiva entre a resina e os aditivos, quando a cura ocorre em presença de DMA.

A **Figura IV.19** apresenta as curvas de taxa de conversão em função da conversão. As amostras de resina curadas com DMA apresentaram dois picos, independentemente da taxa de aquecimento utilizada. Já a resina curada sem DMA também apresentou dois picos a baixas taxas de aquecimento, os quais foram se sobrepondo com o aumento da taxa de aquecimento.

A presença do aditivo, assim como a presença ou não de DMA, influencia a conversão em que ocorre a máxima taxa de conversão. Esta influência é complexa, não sendo possível estabelecer uma relação entre a composição do compósito e a cinética de cura.

O estudo da cinética de cura dos compósitos resina éster vinílica/aditivos à base de sílica revelou que os aditivos influenciaram a cinética e que esta influência é dependente do sistema iniciador/promotor utilizado na cura. Há ainda evidências de que ocorrem outras reações, além das de polimerização radicalar, possivelmente envolvendo a resina e os aditivos, tornando ainda mais complexa a cura dos compósitos.

A partir dos resultados apresentados nesta seção é possível concluir que os dois conjuntos de compósitos, curados nas condições A e B, devem apresentar microestruturas diferentes, que determinarão suas propriedades macroscópicas.

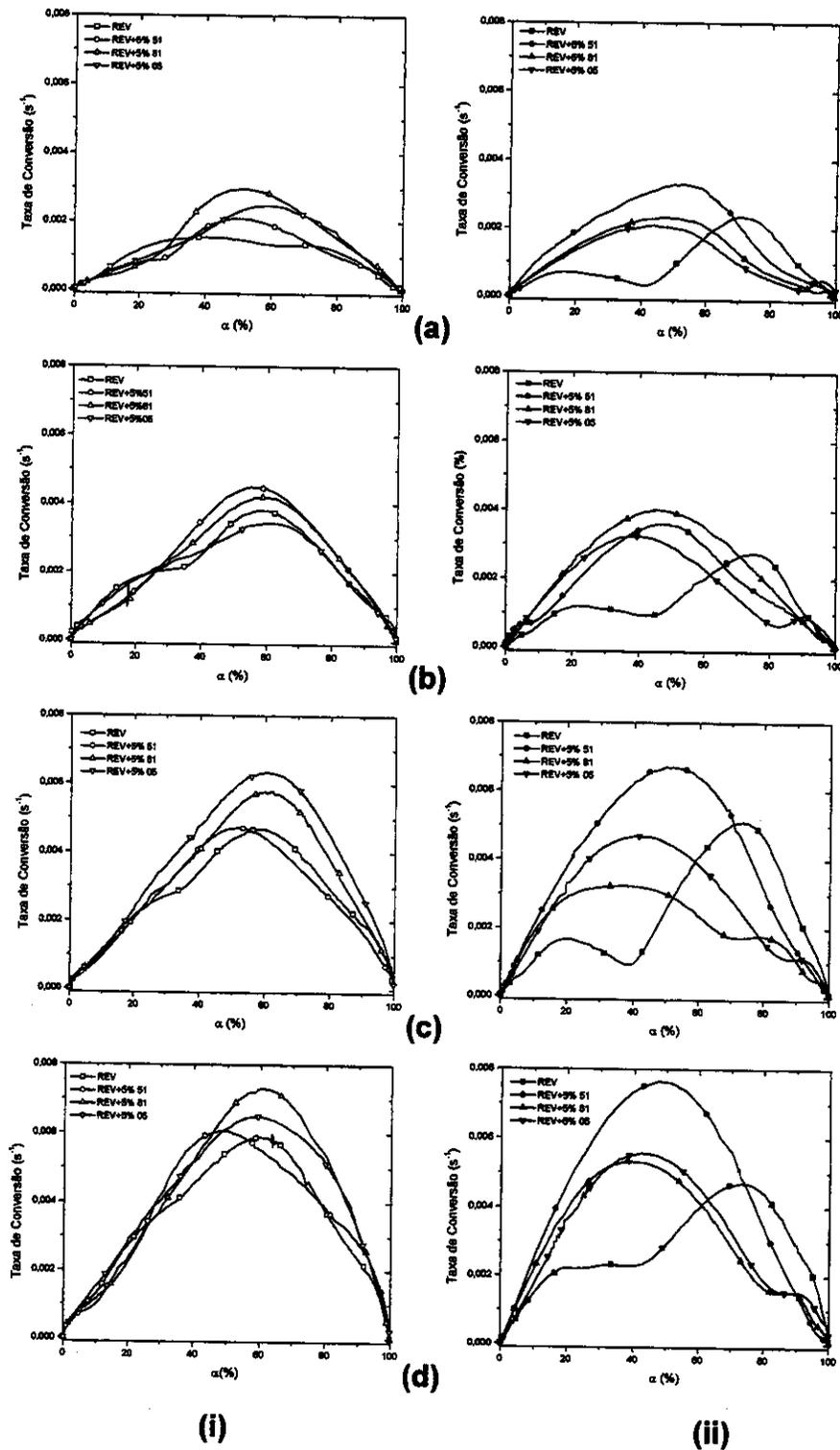


Figura IV.19—Taxa de conversão em função da conversão para a cura da resina éster vinílica e seus compósitos, (i) sem e (ii) com DMA: (a) 5°C/min, (b) 10 °C/min, (b) 15 °C/min, (b) 20 °C/min.

### IV.3.2. Ensaio de Intumescimento

O ensaio de intumescimento da resina éster vinílica e dos compósitos, utilizando solventes de baixa massa molar, foi realizado com o objetivo de se avaliar a microestrutura do material final.

Como regra geral, sabe-se que a solubilidade é dependente da similaridade química e estrutural de dois componentes em uma mistura e que a mesma tende a diminuir quando a massa molar do soluto aumenta, pois diminui a entropia do sistema [73, 74].

O critério termodinâmico de solubilidade baseia-se na energia livre de mistura ( $\Delta G_M$ ), segundo a equação:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (18)$$

onde  $\Delta H_M$  é a entalpia de mistura,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\Delta S_M$  é a entropia de mistura [73, 74].

Dois componentes de uma mistura serão mutuamente solúveis se  $\Delta G_M$  for menor que zero. O termo  $T \cdot \Delta S_M$  geralmente será positivo, porque a solubilização promove o aumento da componente de variação entrópica da mistura. O termo  $\Delta G_M$  também depende da entalpia de mistura, a qual pode ser positiva ou negativa [73, 74].

Hildebrand [73, 74] correlacionou a solubilidade com as propriedades coesivas de um polímero, as quais são expressas quantitativamente em termos de energia coesiva. Hildebrand propôs que a raiz quadrada da densidade da energia coesiva (energia coesiva por unidade de volume) é um parâmetro que identifica o comportamento de solventes específicos. Este parâmetro recebeu o nome de parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) [73, 74].

A  $\Delta H_M$  pode ser calculada, segundo Hildebrand, como:

$$\Delta H_M = \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (19)$$

onde  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações volumétricas dos componentes 1 e 2,  $\delta_1$  e  $\delta_2$  são os parâmetros de solubilidade dos componentes 1 e 2 [73, 74]. A restrição da equação (19) é que ela prevê somente  $\Delta H_M \geq 0$ .

Então, para que o polímero P se dissolva em um solvente S, a quantidade  $(\delta_P - \delta_S)^2$  deve ser tanto menor quanto possível. Quando a diferença entre os parâmetros de solubilidade de dois componentes aumenta, a tendência a solubilização diminui [73, 74].

A avaliação da densidade de reticulação relativa das amostras obtidas pelos métodos A e B, bem como da fração de material solúvel, foi realizada através de ensaios de intumescimento em etanol, em clorofórmio e na mistura etanol:acetona (1:1), sendo analisadas amostras de resina éster vinílica pura e modificadas com 5% em massa dos aditivos à base de sílica 51, 81 e 05.

Com base em valores tabelados de parâmetros de solubilidade dos solventes é possível definir quais deles são capazes de intumescer a mistura resina éster vinílica (65%) e monômero de estireno (35%), após a cura. Contudo, é essencial o conhecimento do parâmetro de solubilidade da resina curada.

Existem alguns métodos que permitem estimar o parâmetro de solubilidade. Dentre estes métodos, tem-se o método de Hoy, o qual permite a determinação do parâmetro de solubilidade com uma precisão de 10% [73].

Para o cálculo de  $\delta$ , pelo método de Hoy, são utilizadas várias equações, as quais encontram-se listadas a seguir [73].

$$\delta_T = \frac{F_T + (B/\bar{n})}{V_M} \quad (20)$$

$$\delta_P = \delta_T \cdot \left( \frac{1}{\alpha^{(P)}} \cdot \frac{F_P}{F_T + B/\bar{n}} \right)^{1/2} \quad (21)$$

$$\delta_H = \delta_T \cdot \left( \frac{\alpha^{(P)} - 1}{\alpha^{(P)}} \right)^{1/2} \quad (22)$$

$$\delta_D = (\delta_T^2 - \delta_P^2 - \delta_H^2)^{1/2} \quad (23)$$

$$\bar{n} = \left( \frac{0,5}{\Delta T^{(P)}} \right) \quad (24)$$

$$\alpha^{(P)} = \left( \frac{777 \cdot \Delta T^{(P)}}{V_M} \right) \quad (25)$$

A equação (20) refere-se à expressão final para o parâmetro de solubilidade total ( $\delta_T$ ) e as equações (21), (22) e (23) referem-se as componentes do parâmetro de solubilidade ( $\delta_P$ ,  $\delta_H$ ,  $\delta_D$ ): contribuição de forças polares,  $\delta_P$ ; contribuição de ligações de hidrogênio,  $\delta_H$ ; contribuição de forças de dispersão,  $\delta_D$  [73].

Nestas equações,  $F_T$  é a função de atração molar (valor tabelado) [73],  $B$  é o valor base (277) e  $\bar{n}$  é calculado através da equação auxiliar (24), onde  $\Delta_T^{(P)}$  é o fator de correção de Lyderson para a não linearidade (valor tabelado) [73]. O termo  $\bar{n}$  é definido como o número de unidades repetitivas por segmento de cadeia efetivo do polímero [73].

O termo  $V_M$  é o volume molar em  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $\alpha^{(P)}$  é o número de agregação molecular, o qual é calculado pela equação auxiliar (25). O  $\alpha^{(P)}$  descreve a associação das moléculas [73].

A **Tabela IV.13**. apresenta os parâmetros de solubilidade referentes aos solventes utilizados no ensaio de intumescimento: etanol, clorofórmio, acetona e mistura de etanol:acetona (1:1), e os parâmetros referentes à resina e ao poliestireno.

Como discutido anteriormente, a solubilidade de um polímero em um dado solvente é favorecida se os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente forem iguais ou bem próximos. Através da **Tabela IV.13** observamos que o parâmetro de solubilidade do clorofórmio é bastante próximo ao valor determinado para a mistura de resina e estireno, seguido da acetona, mistura etanol:acetona e etanol.

Experimentalmente, essa proximidade se reflete no comportamento de intumescimento das amostras nos solventes. Em clorofórmio, observou-se que amostras de resina e de compósitos intumesceram a ponto de sofrerem fragmentação ao redor de 24 horas de imersão. Na mistura etanol:acetona, as amostras também fragmentaram-se, contudo em maior tempo de imersão, sendo formados fragmentos de dimensões bem maiores. Em etanol, as amostras permaneceram intactas. Apesar de em alguns casos as amostras terem se fragmentado, não se observou o desprendimento de partículas dos aditivos, sugerindo que estes estão ligados à matriz.

**Tabela IV.13—Parâmetros de solubilidade ( $\delta$ ) para a resina éster vinílica, para o poliestireno, para a mistura resina:poliestireno e para os solventes: etanol, clorofórmio, acetona e mistura etanol:acetona <sup>[73]</sup>.**

	$\delta \text{ (J/m}^3\text{)}^{1/2} \times 10^{-3}$
REV <sup>(a)</sup>	18,8
PS <sup>(b)</sup>	18,6
Mistura REV:PS (65%:35%) <sup>(c)</sup>	18,7
Etanol <sup>(b)</sup>	26,0
Clorofórmio <sup>(b)</sup>	19,0
Acetona <sup>(b)</sup>	20,3
Mistura etanol:acetona (1:1) <sup>(d)</sup>	23,2

(a) parâmetro de solubilidade calculado pelo método de Hoy.

(b) parâmetro de solubilidade tabelado.

(c) parâmetro de solubilidade calculado através da equação (20) considerando a razão: 65% REV: 35% PS.

(d) parâmetro de solubilidade calculado considerando a proporção: 1:1 etanol:acetona.

O ensaio de intumescimento é um método gravimétrico, o qual está sujeito a inúmeras imprecisões. Estas imprecisões tornam-se ainda mais pronunciadas quando ocorre a fragmentação das amostras, devido à dificuldade na determinação da massa.

Com isso, apesar do clorofórmio ser um bom solvente para a mistura resina:estireno, o coeficiente de intumescimento apresenta grande imprecisão, comparado por exemplo, aos valores obtidos utilizando um mau solvente (etanol) ou um solvente intermediário (etanol:acetona). Por outro lado, a determinação da fração de material solúvel é bem mais eficiente e precisa quando se utiliza um bom solvente.

A mistura de etanol:acetona foi empregada com o objetivo de permitir o intumescimento controlado das amostras, evitando a fragmentação das mesmas e reduzindo as imprecisões.

Em presença de etanol, observou-se um lento aumento da massa das amostras com o tempo. Na mistura etanol:acetona (1:1) observou-se um acentuado aumento da

massa das amostras logo no início da exposição aos solventes. Em clorofórmio, o aumento da massa não foi monitorado, devido à intensa fragmentação das amostras.

O aumento da massa de amostra está relacionado ao fato de que o solvente interage com a resina. A desintegração das amostras sugere a existência de partículas de microgel na matriz constituída pela resina éster vinílica <sup>[40, 75]</sup>.

Na Tabela IV.14 são apresentadas as composições estudadas com os respectivos coeficientes de intumescimento (q) em etanol, clorofórmio e mistura de etanol:acetona na proporção 1:1 e fração de material solúvel (fs), determinada gravimetricamente.

**Tabela IV.14-Coeficiente de intumescimento (q) e fração de material solúvel (fs) em etanol, clorofórmio e mistura de etanol:acetona (1:1), para amostras de resina pura e modificada com 5% em massa dos aditivos à base de silicona, obtidas pelos métodos A e B.**

Amostras	Método	Etanol		Clorofórmio		Etanol:Acetona (1:1)	
		q (%)	fs (%)	q (%)	fs (%)	q (%)	fs (%)
REV	A	32 ± 6	1,1 ± 0,1	122 ± 8	0	27,0 ± 0,3	2,5 ± 0,2
REV+5%51		33 ± 3	1,6 ± 0,6	65 ± 2	2,4 ± 1,7	31 ± 1	2,5 ± 0,2
REV+5%81		35 ± 2	1,6 ± 0,4	56 ± 2	12 ± 5	29,0 ± 0,3	0,5 ± 0,2
REV+5%05		42 ± 5	1,03 ± 0,01	74 ± 6	13 ± 2	31 ± 1	1,4 ± 0,6
REV	B	9 ± 1	0	108 ± 7	0	32 ± 2	0
REV+5%51		10 ± 0	0	63 ± 4	9 ± 0	32 ± 1	0
REV+5%81		10 ± 0	0	50 ± 3	9 ± 2	32 ± 1	0
REV+5%05		13 ± 1	0	67 ± 4	8 ± 1	32 ± 1	0

O coeficiente de intumescimento no equilíbrio permite determinar a densidade de reticulação da resina. No caso das resinas e compósitos em estudo a densidade de reticulação é avaliada qualitativamente.

Comparado-se os coeficientes de intumescimento, em etanol, para as amostras obtidas pelos métodos A e B, verificou-se que os valores de  $q$  referentes às amostras obtidas pelo método B são menores do que àqueles obtidos pelo método A, sugerindo que as amostras obtidas pelo método A possuem uma densidade de reticulação menor comparada às amostras obtidas pelo método B. Em relação à fração de material solúvel (material não reticulado), não foi detectada variação de massa das amostras obtidas pelo método B após o intumescimento, sugerindo a maior eficiência na reticulação destas amostras comparadas àquelas obtidas pelo método A.

A adição de 5% em massa dos aditivos 51 e 81 à resina, independentemente do método de preparação (A ou B) não promoveu mudanças significativas dos valores de  $q$  em etanol (pequenas variações de  $q$  observados entre a resina e os compósitos contendo os aditivos 51 e 81 podem estar dentro do erro experimental), comparativamente à resina curada. Por outro lado, a adição do mesmo teor do aditivo 05, o qual não possui grupos reativos adicionais, resultou em menor densidade de reticulação indicada pelo maior  $q$  em etanol, sugerindo que a presença de grupos reativos adicionais nos aditivos 51 (epoxídico) e 81 (metacrílico), de alguma maneira contribuem para a ancoragem dos aditivo à resina, favorecendo a reticulação.

Em clorofórmio, os coeficientes de intumescimento para as amostras obtidas pelo método A foram ligeiramente maiores comparados às amostras obtidas pelo método B, reforçando a hipótese de maior densidade de reticulação das amostras obtidas pelo método B. A presença dos aditivos 51 e 81 à resina, independentemente do método de preparação, reduziu os coeficientes de intumescimento. Assim como em etanol, novamente o aditivo 05 foi responsável pelo maior coeficiente de intumescimento entre os compósitos. Entretanto, os coeficientes de intumescimento para os compósitos foram menores do que para a resina, indicando que a densidade de reticulação dos compósitos foi maior. Como discutido anteriormente, a determinação de  $q$  utilizando clorofórmio é menos precisa em função da fragmentação das amostras. Por outro lado, o fato do clorofórmio ser o melhor solvente e intumescer mais a resina e os compósitos,

permite que haja um maior afastamento e extensão de cadeias, revelando as características da rede tridimensional formada. Portanto, pode-se concluir que os aditivos tem uma participação na formação da rede contribuindo para a densidade de reticulação, seja através de reações de ancoragem à matriz.

A fração de material solúvel em clorofórmio foi inferior para os compósitos contendo os aditivos 81 e 05, obtidos pelo método B, comparados aos mesmos compósitos obtidos pelo método A. Já o compósito contendo o aditivo 51 obtido pelo método A revelou uma fração de material solúvel inferior ao compósito obtido pelo método B.

A comparação dos valores de coeficientes de intumescimento para amostras obtidas pelo método A, em uma mistura etanol:acetona, revelou um ligeiro aumento de  $q$  para os compósitos. Já os resultados referentes as amostras obtidas pelo método B revelaram que, independentemente da presença ou não do aditivo, os valores de  $q$  foram os mesmos, indicando que a mistura etanol:acetona não foi apropriada para avaliar a microestrutura do material.

Os resultados obtidos nos ensaios de intumescimento indicaram que as amostras obtidas pelo método B apresentaram maior densidade de reticulação comparadas às amostras obtidas pelo método A. Além disso, há indícios que sugerem que os aditivos participam da formação da rede tridimensional do compósito curado, com possível ancoragem dos aditivos à resina. Embora a cinética de cura tenha mostrado diferenças acentuadas entre amostras de mesma composição curadas pelos métodos A e B, os ensaios de intumescimento revelaram diferenças mais sutis. A resina curada e os compósitos provavelmente são estruturas tridimensionais heterogêneas, o que justifica a sua desintegração em clorofórmio.

#### **IV.3.3 - Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica em atmosfera inerte e oxidante visou avaliar a estabilidade térmica e termo-oxidativa, respectivamente.

Na **Figura IV.20** são apresentadas as curvas termogravimétricas, em atmosferas de argônio e de ar sintético, para a resina curada, para os aditivos e para os compósitos obtidos pelos métodos A e B.

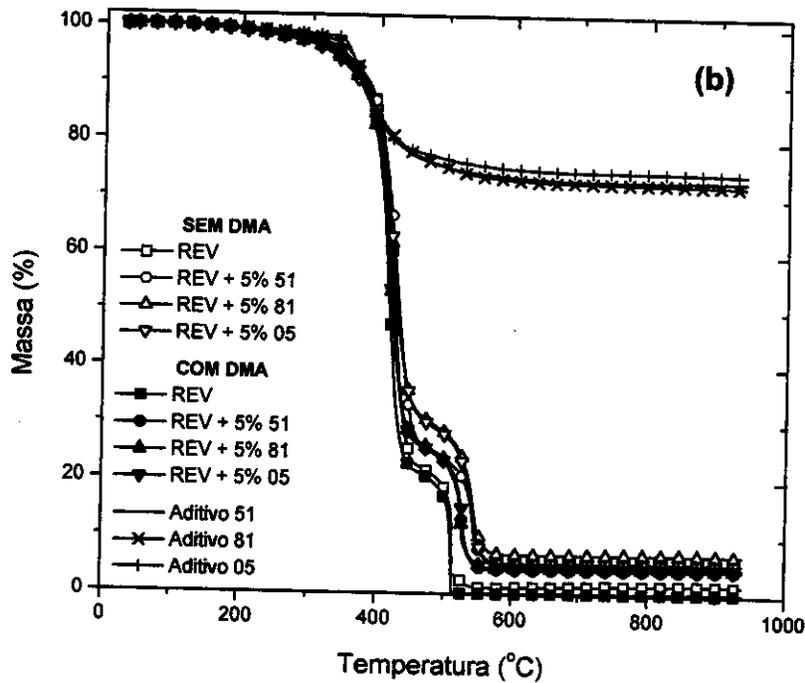
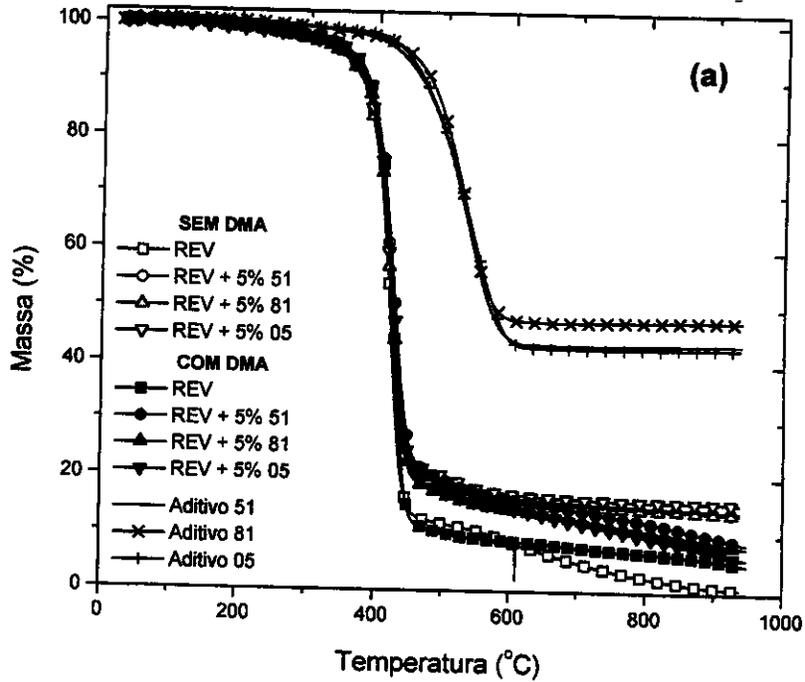


Figura IV.20-Curvas termogravimétricas obtidas para a resina, para os aditivos e para os compósitos em atmosferas de: (a) argônio e (b) ar sintético.

A Tabela IV.15 apresenta informações sobre as temperaturas de decomposição iniciais ( $T_{DI}$ ), temperaturas correspondentes às taxas máximas de decomposição ( $T_{DM}$ ), temperaturas de decomposição finais ( $T_{DF}$ ) da resina, dos aditivos e dos compósitos. As temperaturas correspondentes às taxas máximas de decomposição foram obtidas das curvas termogravimétricas diferenciais,  $dm/dT$ , em função da temperatura, as quais estão apresentadas na Figura IV.21.

**Tabela IV.15-Temperaturas de decomposição iniciais ( $T_{DI}$ ), temperaturas correspondentes às taxas máximas de decomposição ( $T_{DM}$ ) e temperaturas de decomposição finais ( $T_{DF}$ ) da resina éster vinílica, dos aditivos e dos compósitos.**

Amostras	Método	Argônio			Ar Sintético			
		$T_{DI}$ (°C)	$T_{DM}$ (°C)	$T_{DF}$ (°C)	$T_{DI}$ (°C)	$T_{DM}$ (°C)	$T_{DF}$ (°C)	
REV	A	387	425	452	399	424	510	518
REV+5%51		393	427	449	389	429	544	559
REV+5%81		384	423	450	386	425	544	557
REV+5%05		377	424	456	391	425	544	555
REV	B	397	432	447	386	415	510	516
REV+5%51		389	427	460	389	417	528	540
REV+5%81		389	427	454	389	415	526	535
REV+5%05		395	427	453	389	416	528	537
Aditivo 51	---	454	536	582	334	372		443
Aditivo 81		459	533	576	334	377		454
Aditivo 05		454	540	589	344	375		427

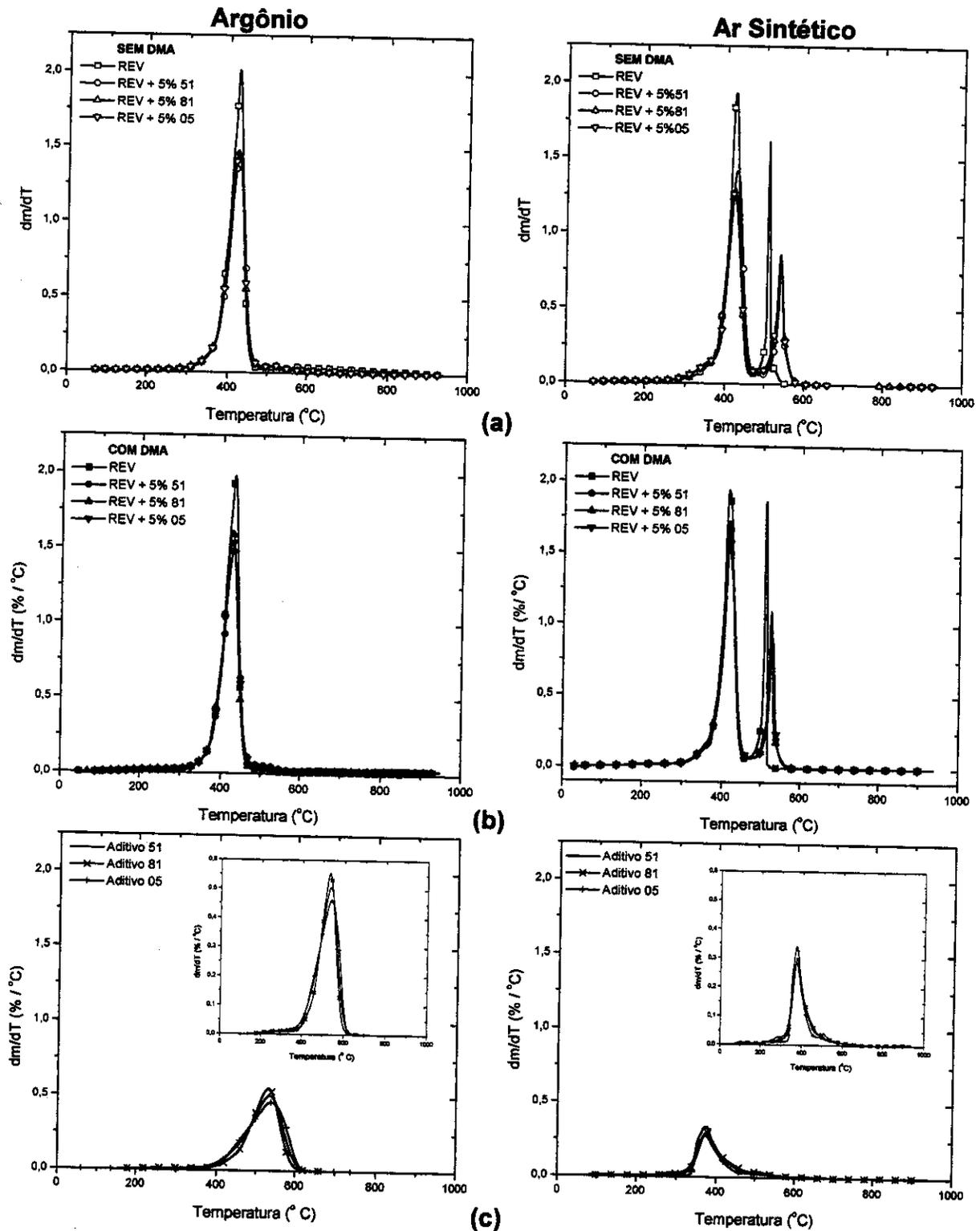


Figura IV.21—Curvas de  $dm/dT$  em função da temperatura em atmosferas de argônio e de ar sintético, para amostras (a) sem DMA, (b) com DMA e (c) aditivos.

Nas curvas apresentadas na **Figura IV.20 a**, referentes às análises efetuadas em atmosfera inerte, a resina curada e os compósitos apresentaram um processo principal de perda de massa, que se iniciou a aproximadamente 400 °C, independentemente do tipo de aditivo e da forma de preparação dos compósitos. Entretanto, o resíduo a 900°C é dependente destes dois fatores. Acima de 500 °C, os compósitos curados na ausência de DMA praticamente não perderam massa, deixando um resíduo em torno de 15%, enquanto que a resina apresentou perda de massa lenta em uma ampla faixa de temperatura, deixando um menor teor de resíduo a 900 °C.

Em atmosfera de ar sintético, a resina e os compósitos apresentaram mais de um processo de decomposição. Em atmosfera oxidante as resinas curadas em presença ou na ausência de DMA apresentaram comportamento similar: um processo principal de perda de massa (80% de perda) ocorrendo até cerca de 450 °C e outro com perda de 20% de massa até temperaturas em torno de 520 °C.

Os aditivos, tanto em atmosfera de argônio como de ar sintético, apresentaram um único processo de perda de massa, porém a temperaturas diferentes. A decomposição oxidativa ocorreu a temperaturas menores.

A estabilidade térmica dos aditivos, tomando-se como parâmetro a temperatura inicial de decomposição, é maior do que a da resina éster vinílica. Para os compósitos, a resina determina a estabilidade térmica. Já em atmosfera oxidante, os aditivos à base de sílica sofrem degradação oxidativa a temperaturas menores que a resina éster vinílica. Mas os compósitos continuam apresentando estabilidade termo-oxidativa, comandada também pela matriz (**Tabela IV.15**).

O comportamento térmico observado para os compósitos mostrou que as diferenças na composição dos aditivos e nas condições de cura resultaram em pequenas alterações no perfil de degradação térmica e termo-oxidativa, indicando a formação de compostos ou a existência de interações, as quais possivelmente alteram a rota de degradação da resina.

Nas curvas termogravimétricas diferenciais (**Figura IV.21**) é possível observar melhor a faixa de temperatura em que ocorrem os processos de perda de massa. Em atmosfera de ar sintético foram observados dois picos. O primeiro pico ocorreu à temperaturas aproximadamente iguais para a resina e os compósitos. O segundo pico,

para os compósitos, ocorreu a temperaturas maiores em relação a resina, indicando que os aditivos interferem nesta segunda etapa de decomposição, retardando a temperatura correspondente à taxa máxima de decomposição da resina. Este efeito foi menos pronunciado nas amostras curadas em presença de DMA, provavelmente devido a algum tipo de interação do DMA com os aditivos durante a cura.

Com o objetivo de avaliar se a presença dos aditivos altera a rota de degradação da resina foi realizado o cálculo do resíduo esperado. Para este cálculo considerou-se o resíduo determinado experimentalmente para a resina em ambas atmosferas, argônio e ar sintético, bem como o resíduo dos aditivos e a composição dos compósitos. Para a estimativa do resíduo esperado assumiu-se que a resina e os aditivos decompõe-se por mecanismos não interferentes. Na Tabela IV.16 são apresentados os resíduos experimentais e calculados, a 900 °C.

**Tabela IV.16—Porcentagens de resíduos obtidos experimentalmente a 900 °C e de resíduos calculados.**

Amostras	Método	%resíduo 900 °C		%resíduo calculado	
		Argônio	Ar Sintético	Argônio	Ar Sintético
REV	A	1	2	0	0
REV+5%51		14	5	3	5
REV+5%81		14	7	6	5
REV+5%05		16	6	3	5
REV	B	6	0	0	0
REV+5%51		10	4	8	4
REV+5%81		9	5	8	4
REV+5%05		7	5	8	4
Aditivo 51		44	73	0	0
Aditivo 81		48	72	0	0
Aditivo 05		43	75	0	0

O primeiro ponto importante desta tabela consiste na análise dos teores de resíduos dos aditivos em atmosferas de argônio e de ar sintético. O resíduo em atmosfera de argônio foi menor do que aquele obtido em atmosfera de ar sintético. A explicação para este comportamento consiste no fato de que, em atmosfera de argônio, o PDMS se fragmenta e os produtos dessa despolimerização são rearranjados resultando em compostos cíclicos de fórmula geral  $[(CH_3)_2SiO]_n$ , onde  $n$  pode variar de 3 a 11 ou mais. Estes compostos cíclicos, constituídos principalmente por dimetilsiloxano cíclico, são voláteis e são liberados tão logo formados. Por esse motivo, a perda de massa em atmosfera de argônio foi maior do que em atmosfera de ar sintético<sup>[76]</sup>. Este efeito não se reflete nos compósitos, indicando que a resina envolve o aditivo, protegendo-o da atmosfera oxidante.

Comparando-se os valores calculados e os experimentais para os compósitos decompostos em atmosfera inerte (argônio) observou-se que os experimentais são maiores. Por outro lado, os resíduos calculados e experimentais em atmosfera oxidante (ar sintético) são bastante próximos, indicando que não há interferência dos aditivos no mecanismo de decomposição termooxidativa da matriz.

O mecanismo de decomposição da resina éster vinílica envolve vários processos, dentre os quais, os principais são: a despolimerização dos segmentos de poliestireno e a carbonização da resina.

Os maiores teores de resíduos obtidos experimentalmente, em atmosfera de argônio, comparados aos valores teóricos podem estar associados à maior formação de resíduos carbonáceos.

Há uma evidência experimental que suporta esta hipótese, a qual baseia-se no aspecto físico dos resíduos dos compósitos, obtidos após análises em atmosferas de argônio e de ar sintético. Observou-se que o resíduo obtido da análise dos compósitos em atmosfera de argônio era preto, o que pode ser um indicativo da provável presença de resíduos carbonáceos e de oxicarbeto de silício. Já o resíduo obtido em atmosfera de ar sintético consistiu em um pó branco finamente dividido, aparentemente óxido de silício.

O maior teor de resíduo em atmosfera inerte para os compósitos indica que a decomposição da matriz e da fase dispersa não ocorre por mecanismos não

interferentes ou que há ligações químicas entre as duas fases, alterando os produtos de degradação. Esta última hipótese se baseia nos dados de cinética, os quais indicam haver reações entre a matriz e os aditivos.

A **Figura IV.22** apresenta as taxas de conversão,  $da/dt$ , em função da conversão ( $\alpha$ ), considerando: 1)  $\alpha(\%)=100-m$  (%) e 2)  $da/dt= (da/dT).(dT/dt)$ , onde  $dT/dt$  é a taxa de aquecimento.

O perfil das curvas de decomposição em atmosfera de argônio referentes às amostras de resina e dos compósitos curados na ausência e em presença de DMA revelou que a taxa de decomposição aumenta com a conversão, atinge um máximo e então decai. A taxa de decomposição para os compósitos é igual independentemente da conversão.

Observou-se para as amostras curadas sem DMA, que a taxa de decomposição em atmosfera de argônio e a uma dada conversão foi maior para a resina do que para os compósitos. Este comportamento foi observado até a conversão de 80%, a partir da qual verificou-se que os compósitos passaram a apresentar maior taxa de decomposição comparada a resina, para uma dada conversão.

As curvas referentes às amostras curadas em presença de DMA também revelaram que a taxa de decomposição foi maior para a resina do que para os compósitos. Contudo, este comportamento se manteve na faixa inteira de conversão. Estes resultados sugerem que os aditivos não apenas interferiram na cinética de cura da resina como também no mecanismo de decomposição da mesma. Provavelmente, os aditivos e a resina formam compostos os quais alteram o mecanismo de decomposição da resina.

Em atmosfera de argônio, a decomposição dos compósitos curados na ausência de DMA, apresentaram taxas máximas de decomposição coincidentes, enquanto que as curvas relativas aos compósitos curados em presença de DMA, as taxas máximas de decomposição não coincidiram, apresentando a seguinte ordem decrescente de taxas máximas: REV+5%81>REV+5%05>REV+5%51. Este resultado sugere a interação entre o DMA e os aditivos, pois caso contrário, as curvas de todos os compósitos deveriam ser coincidentes, como no primeiro caso.

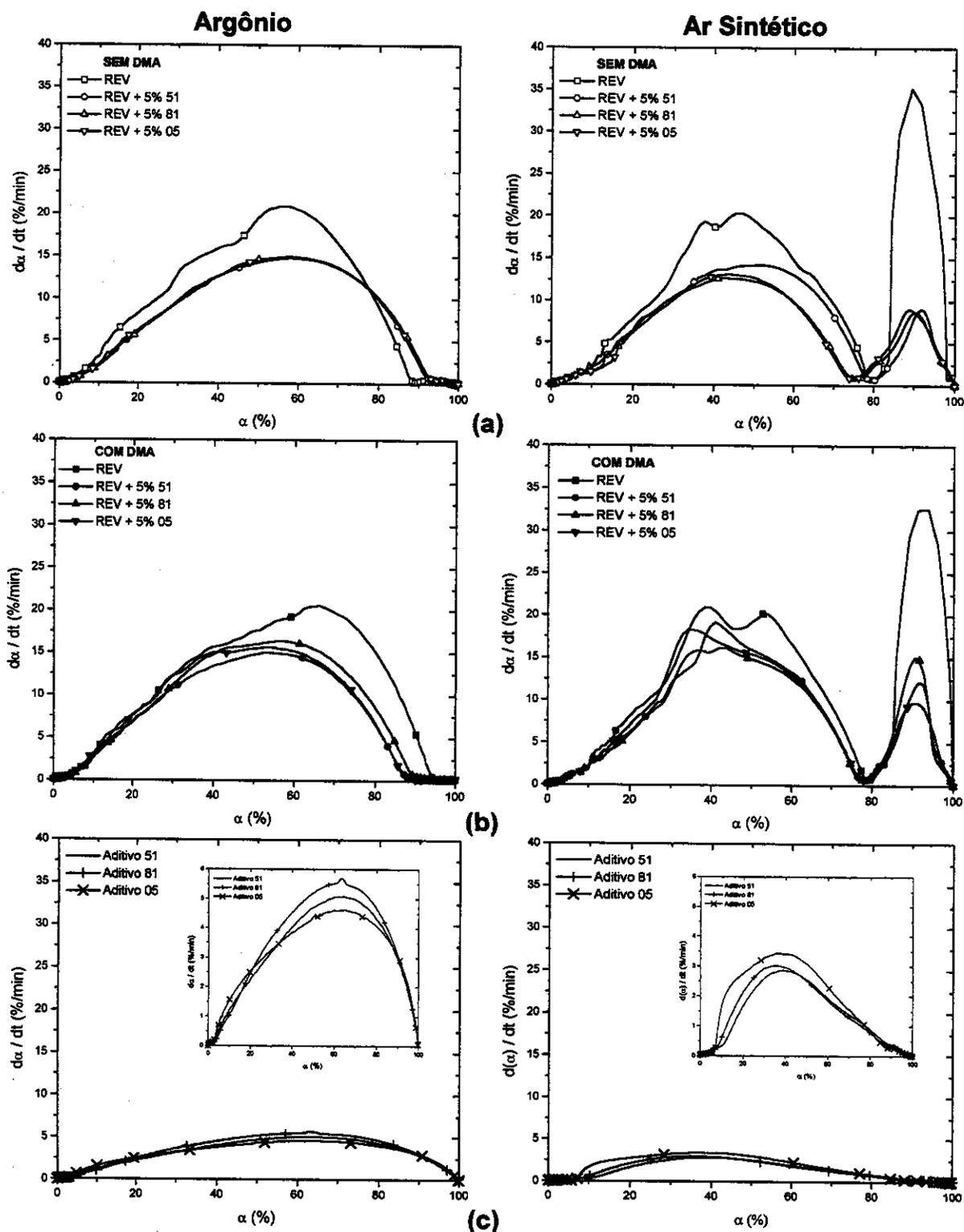


Figura IV.22—Curvas de  $d\alpha/dT$  em função da conversão em atmosferas de argônio e de ar sintético, para amostras (a) sem DMA, (b) com DMA e (c) aditivos.

Em atmosfera de ar sintético, as curvas  $d\alpha/dt \times \alpha$  para a resina, curada em presença ou não de DMA, revelaram dois máximos. Os compósitos curados na ausência de DMA revelaram uma menor taxa de decomposição para o primeiro processo em relação à resina. O compósito contendo o aditivo 51 apresentou uma maior taxa de decomposição, a uma dada faixa de conversão (35 a 80%, aproximadamente) comparado aos compósitos contendo os aditivos 81 e 05. Para os compósitos curados em presença de DMA, a diferença de taxa de decomposição não foi considerada significativa.

O segundo máximo das curvas  $d\alpha/dt$  em função da conversão apresentou o mesmo comportamento para os dois conjuntos de amostras curadas na ausência e na presença de DMA, ou seja em todos os casos observou-se que a taxa de decomposição da resina foi sempre maior que a taxa de decomposição dos compósitos.

A Tabela IV.17 apresenta as taxas máximas de decomposição ( $d\alpha_{max}/dt$ ) e as conversões em que ocorrem ( $\alpha_{max}$ ) para a resina e para os compósitos, na ausência e em presença de DMA, em atmosferas de argônio e de ar sintético. Em atmosfera de argônio, observou-se que os aditivos reduziram as taxas máximas de decomposição dos compósitos, independentemente da presença ou não de DMA na sua cura. O mesmo comportamento foi observado em atmosfera de ar sintético.

A estabilidade térmica e termooxidativa dos compósitos é determinada pela matriz, a resina éster vinílica. Entretanto, os aditivos à base de sílica influenciaram a cinética de decomposição, diminuindo a sua taxa. Há também indícios de que de alguma forma os aditivos influenciaram o mecanismo de decomposição térmica.

**Tabela IV.17-Taxas máximas de decomposição para a resina e para os compósitos, na ausência e na presença de DMA, em atmosferas de argônio e de ar sintético.**

Amostras	Método	Argônio		Ar Sintético					
		$\alpha_{max}$ (%)	$d\alpha_{max}/dt$ (%/min)	$\alpha_{max}$ (%)			$d\alpha_{max}/dt$ (%/min)		
REV	A	56	21	38	46	90	19	20	35
REV + 5% 51		58	15	---	52	92	---	14	9
REV + 5% 81		58	15	---	42	90	---	13	9
REV + 5% 05		58	15	---	44	89	---	13	9
REV	B	65	21	39	53	93	21	20	33
REV + 5% 51		57	15	41	---	92	19	---	12
REV + 5% 81		54	16	37	43	91	16	16	15
REV + 5% 05		53	16	35	---	91	18	---	10
Aditivo 51	---	63	6	39			3		
Aditivo 81		63	5	37			3		
Aditivo 05		64	5	36			3		

#### IV.3.4 - Calorimetria Diferencial de Varredura

O objetivo da análise por DSC dos compósitos, obtidos pelos métodos A e B foi determinar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), as variações de capacidade calorífica na região de transição vítrea ( $\Delta C_{pT_g}$ ), ou seja, entre o estado vítreo e o estado elástico, bem como avaliar a ocorrência ou não de cura completa da resina nas

temperaturas de pós-cura utilizadas. A Figura IV.23 reúne as curvas de DSC referentes às primeiras e às segundas corridas das amostras pós-curadas pelos métodos A e B.

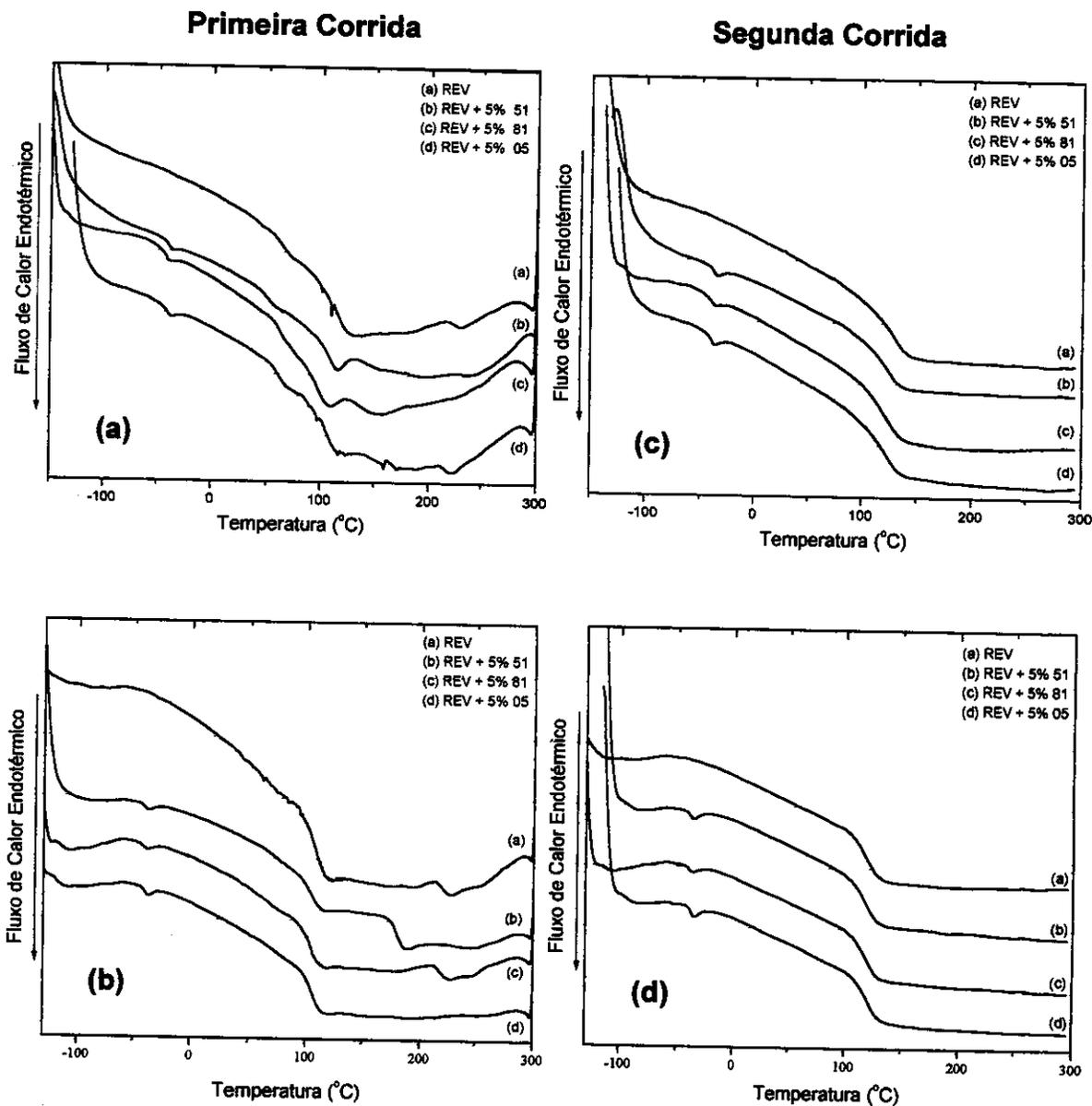


Figura IV.23-Curvas de DSC referentes às primeiras e segundas corridas, para os compósitos pós-curados: (a) e (c) método A e (b) (d) método B (taxa de aquecimento: 20°C/min).

As curvas referentes à primeira corrida (Figuras IV.23 a e b) revelaram um diminuto pico exotérmico na região de 130 °C, o qual pode estar associado à cura residual envolvendo espécies reativas não reagidas, indicando cura incompleta, uma vez que após uma segunda corrida, este pico não foi mais observado (Figuras IV.23 c e d). Nas curvas referentes aos compósitos foi possível observar novamente o pico endotérmico em torno de -40 °C, atribuído à fusão do PDMS.

A Tabela IV.18 apresenta os valores de Tg e de  $\Delta C_{pT_g}$  na região de transição vítrea, para as amostras de resina e compósitos obtidos pelos métodos A e B.

**Tabela IV.18—Temperatura de transição vítrea (Tg) e variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_{pT_g}$ ) para a resina pura e modificada na região de transição vítrea.**

Amostras	Método	Primeira Corrida		Segunda Corrida	
		Tg (°C)	$\Delta C_{pT_g} \times 10^2$ (J/g °C)	Tg (°C)	$\Delta C_{pT_g} \times 10^2$ (J/g °C)
REV	A	111	46	123	44
REV+5%51		94	37	120	25
REV+5%81		89	44	117	32
REV+5%05		98	44	120	32
REV	B	109	46	122	37
REV+5%51		106	44	122	42
REV+5%81		104	51	123	39
REV+5%05		105	49	124	39

Observou-se uma tendência à redução dos valores de capacidade calorífica após a segunda corrida, o que indica que os graus de liberdade moleculares após o primeiro aquecimento diminuíram em função da maior extensão da reação. Através dos valores

de temperatura de transição vítrea apresentados na **Tabela IV.18** foi possível observar também um aumento da Tg após a realização de uma segunda corrida <sup>[77]</sup>.

As transições vítreas das amostras curadas pelo método B foram maiores do que as observadas para as amostras curadas pelo método A (vide dados referentes à primeira corrida – **Tabela IV.18**), devido a maior extensão de cura para as amostras curadas pelo método B, o que já era esperado.

#### **IV.3.5 - Ensaio de Inflamabilidade**

A avaliação da inflamabilidade de materiais poliméricos pode ser realizada através de ensaios em larga escala, onde se procura verificar o desempenho dos materiais em situações reais de incêndio. Contudo, por serem principalmente muito dispendiosos e por consumirem muito tempo, foram desenvolvidos alguns testes, em escala de laboratório, os quais apesar de não fornecerem informações confiáveis com relação ao comportamento dos materiais em condições reais de incêndio, são muito úteis na comparação de diferentes materiais ou de diferentes formulações de um mesmo material <sup>[58]</sup>. Os resultados obtidos podem ser utilizados apenas como elementos para uma avaliação superficial de incêndio, uma vez que este é função de uma série de fatores, tais como, a taxa de queima ou distribuição da chama, intensidade da chama, contribuição do combustível e dos produtos de combustão, dentre outros fatores. Portanto, a avaliação da inflamabilidade dos materiais só pode ser feita de forma comparativa e em condições rigorosamente padronizadas, sendo muito difícil a extrapolação destes resultados para condições reais de incêndio.

##### **IV.3.5.1 - Temperatura de Pirólise**

A temperatura de pirólise é definida como a temperatura a partir da qual é observado o desprendimento de gases combustíveis provenientes da etapa de pirólise. Contudo, a dificuldade em se afirmar que esta temperatura corresponde ao início da pirólise, deve-se à possibilidade que gases invisíveis já tenham sido exauridos antes dos gases visíveis serem observados. Portanto, a **Tabela IV.19** apresenta as

temperaturas nas quais foi possível observar o início da liberação de fumaça durante a determinação dos pontos de fulgor e de ignição.

É importante ressaltar que as temperaturas de pirólise, obtidas nas condições experimentais utilizadas para as determinações das temperaturas de fulgor e de ignição, diferiram entre si, justamente porque foram utilizadas condições experimentais diferentes em cada ensaio. Caso contrário, estas temperaturas deveriam ter sido idênticas ou bem próximas, considerando-se o erro experimental, já que esta determinação foi feita visualmente. Como descrito na parte experimental (III.3.17), o ponto de fulgor foi obtido utilizando-se uma vazão volumétrica de ar de 3,30 L/min e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e na determinação do ponto de ignição utilizou-se uma vazão volumétrica de 6,60 L/min e uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

**Tabela IV.19—Temperaturas de início de pirólise da resina e dos compósitos, obtidos pelos métodos A e B.**

Amostras	Método	Temperatura de Pirólise (°C)	
		(a)	(b)
REV	A	430 ± 3	430 ± 3
REV+5%51		441 ± 4	431 ± 2
REV+5%81		443 ± 4	443 ± 1
REV+5%05		445 ± 1	444 ± 4
REV	B	436 ± 4	425 ± 2
REV+5%51		441 ± 2	432 ± 4
REV+5%81		434 ± 9	432 ± 3
REV+5%05		449 ± 5	429 ± 4

(a) ensaio realizado nas condições de determinação do ponto de ignição.

(b) ensaio realizado nas condições de determinação do ponto de fulgor.

O aumento da taxa de aquecimento pode ter sido responsável pelo deslocamento da pirólise para temperaturas mais altas, como observado para a maioria das amostras.

A temperatura de pirólise foi ligeiramente superior para os compósitos independentemente do método de cura. O aumento da taxa de aquecimento e da vazão volumétrica do ar intensificaram as diferenças de comportamento entre as amostras.

#### IV.3.5.2 - Ponto de Fulgor e Ponto de Ignição

Os ponto de fulgor e de ignição são funções da concentração do combustível (material polimérico) e do comburente (oxigênio). Para uma vazão constante de ar sintético, a concentração de oxigênio é mantida constante. Portanto, o ponto de fulgor dependerá praticamente da liberação de voláteis combustíveis e da energia fornecida pela chama. Já o ponto de ignição dependerá da liberação de voláteis, mas também da taxa com que ocorre, a qual determina a concentração instantânea do combustível. Pode-se dizer, que o material entra em ignição quando as concentrações de combustível e de comburente atingem um valor crítico, a partir do qual a variação da energia livre de combustão torna-se menor do que zero, ou seja, a reação de combustão torna-se espontânea.

A **Tabela IV.20** apresenta as temperaturas de fulgor e de ignição da resina e dos compósitos.

Ao compararmos as temperaturas de fulgor apresentadas na **Tabela IV.20** com as temperaturas de pirólise (**Tabela IV.19**) observamos que estas últimas foram menores do que as temperaturas de fulgor, o que é esperado, uma vez que os produtos voláteis desprendidos foram os responsáveis pela combustão do material. É importante ressaltar, que neste caso foi possível a comparação destes parâmetros, pois os mesmos foram determinados utilizando a mesma condição experimental (vazão de ar de 3,30 L/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min).

Por outro lado, as amostras submetidas ao ensaio de ignição não atingiram ignição utilizando estas condições experimentais. Com isso, por sugestão da norma ASTM D-1929-91a, a vazão volumétrica de ar foi aumentada para 6,60 L/min. Mesmo

assim, as amostras ainda não sofreram ignição, o que levou a um aumento da taxa de aquecimento para 20 °C/min.

**Tabela IV.20—Temperaturas de fulgor e de ignição referentes às amostras de resina e compósitos, obtidos pelos métodos A e B.**

Amostras	Método	Temperatura de Fulgor (°C)	Temperatura de Ignição (°C)
REV	A	435 ± 1	453 ± 1
REV+5%51		461 ± 4	479 ± 6
REV+5%81		456 ± 1	462 ± 6
REV+5%05		459 ± 1	483 ± 2
REV	B	428 ± 2	456 ± 3
REV+5%51		439 ± 3	455 ± 3
REV+5%81		446 ± 1	466 ± 1
REV+5%05		439 ± 4	460 ± 3

As amostras obtidas pelo método A revelaram a seguinte ordem crescente de pontos de fulgor: REV<REV+5%81≅REV+5%05≅REV+5%51. Com base neste resultado, foi possível concluir que os aditivos deslocaram o ponto de fulgor para temperaturas mais altas, porém não se observou diferenças significativas entre os diferentes aditivos. O deslocamento na temperatura de fulgor foi de aproximadamente 20 °C. Em relação às amostras obtidas pelo método B, tem-se a seguinte ordem crescente de pontos de fulgor: REV<REV+5%51≅REV+5%05<REV+5%81. Neste caso, os aditivos deslocaram a temperatura de fulgor em cerca de 10 °C.

As temperaturas de fulgor também puderam ser analisadas considerando-se a forma de preparação das amostras. Os pontos de fulgor referentes às amostras obtidas pelo método B foram menores comparadas àquelas obtidas pelo método A, apesar da liberação de voláteis na faixa de temperatura de fulgor ter sido aproximadamente igual

para a resina obtida pelo método A do que pelo método B, conforme verificado através da análise termogravimétrica (item IV.3.3). Este resultado sugere que os voláteis liberados no início da decomposição das resinas curadas pelo método A foram menos combustíveis que as aquelas obtidas pelo método B. Se esta hipótese estiver correta, os produtos de decomposição liberados e que entram em combustão foram necessariamente diferentes e formados através de mecanismos diferentes. Para se entender o porque destas diferenças é necessário analisar as diferenças dos métodos de cura A e B. Há evidências experimentais de que as densidades de cura de amostras obtidas pelo método B são maiores do que as densidades de cura de amostras obtidas pelo método A, o que explica a maior fração de voláteis, no caso de A. Também sabe-se que a N,N-dimetilanilina usada no método de cura B, causou um aumento na entalpia de reação, o que foi atribuído a reações colaterais envolvendo a resina e os aditivos. É possível que estas diferenças estruturais das resinas curadas pelos métodos A e B tenham sido responsáveis pelas alterações de mecanismos e/ou produtos de decomposição térmica, os quais determinam as propriedades de fulgor e de ignição.

Da mesma forma, a análise das temperaturas de ignição também pode ser feita com base nos efeitos de composição e dos métodos de obtenção das amostras. As amostras obtidas pelo método A apresentaram a seguinte ordem crescente de temperatura de ignição: REV < REV+5%81 < REV+5%51  $\cong$  REV+5%05, mostrando que os aditivos deslocaram a temperatura de ignição em pelo menos 10 °C. Já as amostras obtidas pelo método B apresentaram a seguinte ordem: REV  $\cong$  REV+5%51 < REV+5%81  $\cong$  REV+5%05, indicando que a temperatura ignição independe da composição. Entretanto, a fração de voláteis produzida pela decomposição das amostras curadas pelo método A foi maior do que aquela produzida pela decomposição das amostras curadas pelo método B. Isto sugere que a concentração de combustível presente na fração de voláteis na temperatura de ignição foi igual para as diferentes amostras curadas pelos diferentes métodos, ou que a natureza química do combustível tenha sido diferente. Esta última hipótese vai de encontro ao observado para o comportamento do ponto de fulgor. Estas hipóteses poderiam ser elucidadas através da análise dos produtos de decomposição, a qual não foi realizada neste trabalho.

### IV.3.5.3 - Índice de Oxigênio

O índice de oxigênio é uma medida da facilidade com que os materiais poliméricos sofrem ignição. Uma vez que o processo de queima envolve várias outras etapas, é possível dizer que o índice de oxigênio é uma medida parcial da inflamabilidade dos polímeros. Como o índice de oxigênio mede a capacidade do material sofrer ignição na condição limite de escassez de oxigênio, quanto menor o seu valor, maior a facilidade com que os materiais sofrem ignição. Por definição, o índice de oxigênio consiste na concentração mínima de oxigênio necessária para suportar a combustão em uma mistura de oxigênio-nitrogênio.

O índice de oxigênio está relacionado com a capacidade dos materiais gerarem radicais livres de alta energia,  $H\bullet$  e  $\bullet OH$ , que darão início à etapa de ignição. Deste modo, ele é amplamente afetado pelo aumento da temperatura, deslocando-se para valores cada vez menores na medida que o ambiente se aquece.

A Tabela IV.21 apresenta os valores de índice de oxigênio referentes à resina e aos compósitos, obtidos pelos métodos A e B.

**Tabela IV.21—Índices de oxigênio referentes às amostras de resina e compósitos, obtidos pelos métodos A e B.**

Amostras	Métodos	Índice de Oxigênio (%)
REV	A	21 ± 0
REV+5%51		22 ± 0
REV+5%81		22 ± 0
REV+5%05		21 ± 0
REV	B	21 ± 0
REV+5%51		23 ± 0
REV+5%81		23 ± 0
REV+5%05		22 ± 0

A determinação do índice de oxigênio foi realizada em condições drásticas, na temperatura da chama, variando-se o teor de oxigênio. O material entra em combustão quando as concentrações de combustível e de comburente alcançam um valor crítico, a partir do qual a reação de combustão se torna espontânea (energia livre de combustão menor que zero).

Observou-se através dos resultados apresentados na Tabela IV.21, que os valores de índice de oxigênio em função da adição dos aditivos à resina ou em função do método de obtenção dos compósitos foram próximos, revelando que nas condições experimentais utilizadas não foi possível evidenciar as diferenças das amostras obtidas pelos dois métodos (A e B).

Os resultados obtidos através dos ensaios de inflamabilidade revelaram que tanto os aditivos como os dois métodos utilizados na preparação dos compósitos influenciaram apenas o ponto de fulgor. É possível que ocorra variações no mecanismo de decomposição ou das espécies voláteis produzidas, as quais podem ser em parte inertes (tais como fuligem, vapor d'água, dióxido de carbono, etc.), diluindo os combustíveis tanto na fase sólida como na gasosa, aumentando os pontos de fulgor das amostras.

Com base nos resultados obtidos através dos ensaios de ponto de fulgor propõe-se que os aditivos retardam o processo de combustão devido a diminuição da quantidade de orgânicos e por ação física, especificamente devido a liberação de gases inertes quando decompostos, diluindo o suprimento de oxigênio e a concentração de gases combustíveis, responsáveis pela sustentação da chama.

Os ensaios de ponto de ignição e índice de oxigênio não foram sensíveis aos aditivos, efeitos de composição e aos métodos de preparação dos corpos de prova, provavelmente devido ao mecanismo de atuação dos aditivos.

#### **IV.3.6 - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica**

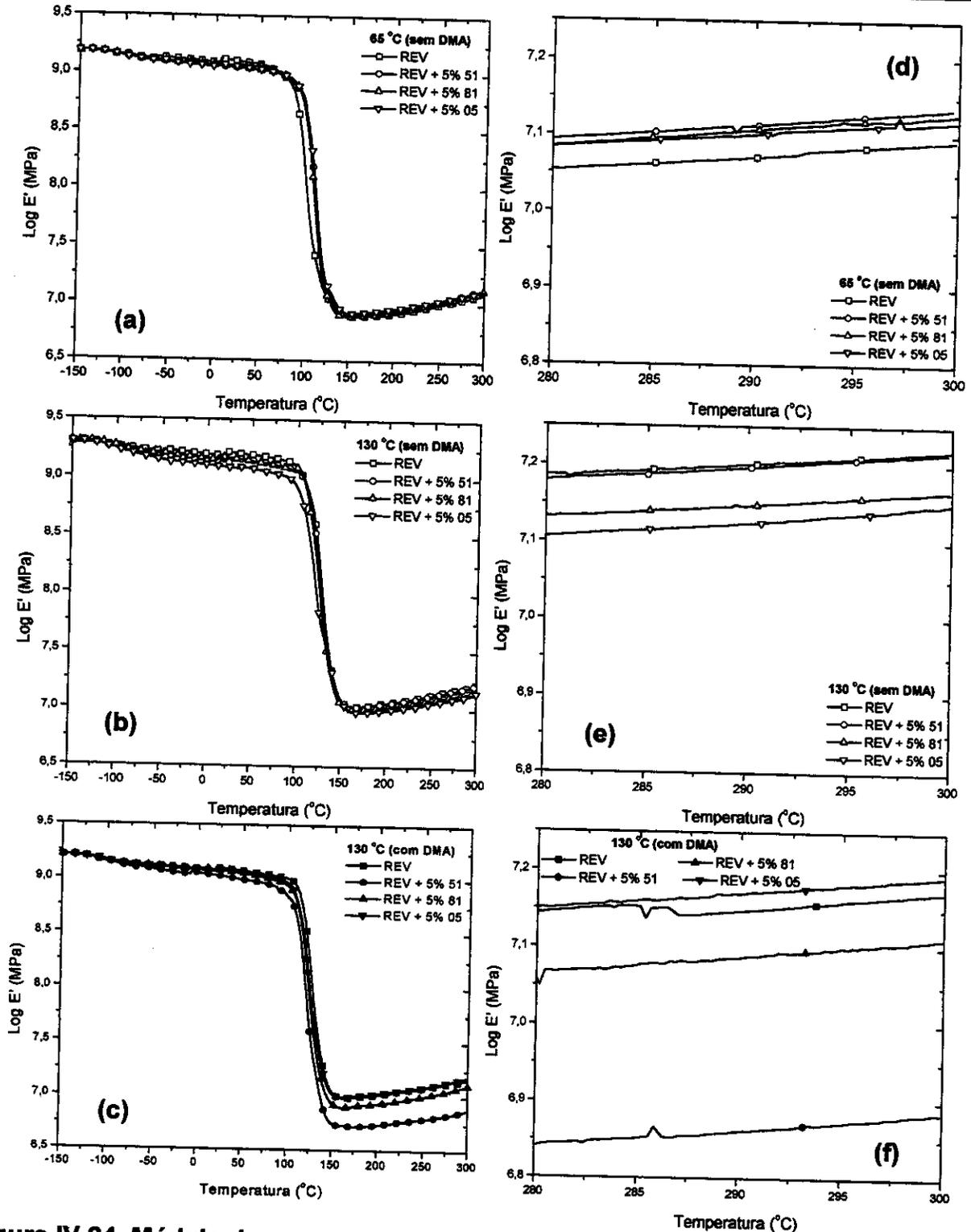
A análise térmica dinâmico-mecânica detecta as relaxações moleculares, como a relaxação  $\alpha$ , referente à transição vítrea e as relaxações secundárias, tais como a  $\beta$  e a  $\gamma$ , as quais ocorrem em temperaturas inferiores à primeira. De maneira geral, sabe-se

que variações na composição, no grau de polimerização, na densidade de reticulação e na morfologia dos materiais afetam diretamente a distribuição de tempos de relaxação e a intensidade das relaxações [78].

Neste trabalho, a análise térmica dinâmico-mecânica foi utilizada com o objetivo de avaliar a influência dos diferentes aditivos à base de silicóna no comportamento de fases da resina éster vinílica e a influência das condições de cura, especificamente, das temperaturas de pós-cura utilizadas e da utilização ou não de DMA. É importante ressaltar que a definição de um método de cura adequado é imprescindível, uma vez que quando se emprega uma temperatura de pós-cura menor que a  $T_g$  da resina, provavelmente irão ocorrer reações adicionais a temperaturas maiores, devido à existência de grupos reativos residuais. Ainda, a densidade de reticulação alcançada em condições de cura inadequadas está longe de ser a ideal, resultando em propriedades mecânicas inferiores àquelas obtidas em sistemas curados em condições ótimas [40].

A caracterização dinâmico-mecânica da resina e dos compósitos forneceu as curvas correspondentes ao módulo de armazenamento ( $E'$ ), ao módulo de perda ( $E''$ ) e ao fator de perda ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura. Na **Figura IV.24** são apresentadas as curvas de  $\log E'$  em função da temperatura para amostras de resina e compósitos, pós-curadas a 65 °C e 130 °C, na ausência de DMA, e a 130 °C com DMA, nas faixas de temperatura de -150 °C a 300 °C e de 280°C a 300°C.

O perfil das curvas de módulo de armazenamento foram muito similares independentemente do aditivo, da temperatura e da presença ou não de DMA. Em todas as amostras estudadas observou-se uma queda significativa do módulo acima de aproximadamente 100 °C, devido à relaxação  $\alpha$  ou à transição vítrea [79]. Acima da transição vítrea, na região de comportamento elástico, todas as amostras apresentaram um aumento do módulo de armazenamento, indicando o prosseguimento da reação de cura com o aquecimento. A variação do módulo na região de comportamento elástico para amostras pós-curadas a 130 °C, com DMA, foi menos acentuada, o que era esperado.



**Figura IV.24—Módulo de armazenamento em função da temperatura para amostras de resina e dos compósitos, pós-curados a: (a) e (d) 65°C sem DMA, (b) e (e) 130 °C sem DMA e (c) e (f) 130 °C com DMA, nas faixas de temperatura de -150 °C a 300 °C e 280 °C a 300 °C.**

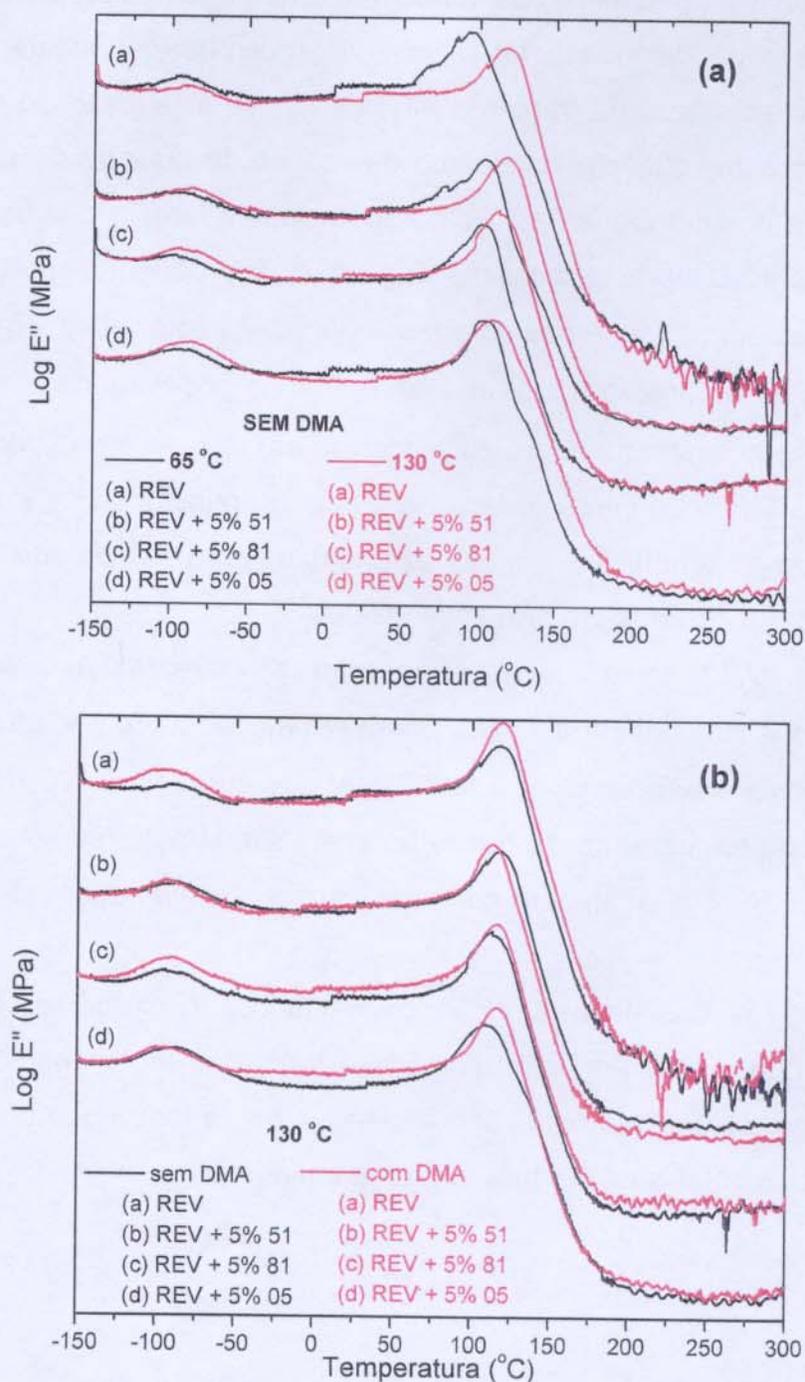
Comparando-se o módulo na região elástica para os materiais curados sob diferentes condições (**Figura IV.24 d, e, f**) observou-se a seguinte ordem: cura a 65 °C, sem DMA (método A):  $51 \cong 81 \cong 05 > \text{resina}$ ; cura a 130 °C, sem DMA:  $\text{resina} \cong 51 > 81 > 05$ ; cura a 130 °C, com DMA (método B):  $05 > \text{resina} > 81 > 51$ .

O módulo na região elástica reflete a densidade de reticulação. A cura a 65 °C não foi completa e neste caso observou-se o efeito do aditivo como reforço aumentando o módulo. Quando o material foi pós-curado a 130 °C, a resina pura passou a ter maior módulo elástico, evidenciando que a extensão da cura foi um fator que teve influência maior sobre as propriedades mecânicas, comparativamente ao aditivo. Com a cura a 130 °C em presença de DMA, o comportamento observado foi inesperado. As curvas de  $\log E'$  em função da temperatura, referentes as amostras pós-curadas a 130 °C em presença de DMA, apresentaram uma ligeira queda em torno de -50 °C, a qual foi atribuída às relaxações secundárias da resina, bem como à fusão do aditivo, também constatada por DSC (item IV.3.4). A mudança nas condições de cura resultou em redes com diferentes microestruturas, as quais apresentaram diferentes comportamentos mecânicos.

Na **Figura IV.25** são apresentadas as curvas de  $\log E''$  em função da temperatura para as amostras curadas sem DMA, pós-curadas a 65 °C e 130 °C e uma comparação entre as curvas de  $\log E''$  versus temperatura obtidas para as amostras pós-curadas a 130 °C, contendo ou não DMA. Todas as curvas apresentadas neste item estão na mesma escala, porém foram deslocadas umas em relação às outras para melhor visualização dos resultados. As curvas revelaram a existência de dois picos. O primeiro pico, na faixa de temperatura de -120 °C a -50 °C, está relacionado à relaxação  $\beta$ , ou seja, a ocorrência de alguma mobilidade dos grupos fenila provenientes dos segmentos de poliestireno. Nesta mesma faixa de temperatura ocorreram as relaxações da fase polimérica do aditivo (transição vítrea e fusão). O segundo pico (relaxação  $\alpha$ ) foi atribuído à transição vítrea da resina curada <sup>[12, 80, 81]</sup>.

A temperatura de cura mais baixa (65 °C) resultou em materiais com relaxações (ombros nas curvas  $\log E'' \times T$ ) acima e abaixo do máximo do pico referente à transição vítrea. O primeiro ombro pode estar associado à ocorrência de cura incompleta, e o

segundo, pode estar associado possivelmente à formação de uma segunda fase de poliestireno, devido à expulsão de monômero de estireno do interior dos microgéis.



**Figura IV.25—Módulo de perda em função da temperatura para amostras de resina e compósitos, pós-curadas: (a) 65 °C e 130 °C, sem DMA e (b) 130 °C, sem e com DMA.**

A largura da transição vítrea é determinada pelo número de relaxações, quanto maior este número, mais larga será a transição. A ocorrência de transições vítreas largas está associada ao aumento da concentração de microambientes com flutuações de composições e de densidade de reticulação (microheterogeneidades) [80, 82]. Por outro lado, o estreitamento da transição vítrea se deve à redução de microambientes diferentes, como consequência do avanço da reação de cura ou de uma distribuição mais homogênea dos componentes. Ao compararmos a largura das transições vítreas presentes nas curvas apresentadas na **Figura IV.25**, podemos notar que para as amostras curadas sem DMA e pós-curadas a 65 °C, as transições vítreas foram mais largas comparadas às amostras curadas sem DMA e pós-curadas a 130 °C, que por sua vez foram mais largas quando a cura ocorreu em presença de DMA a 130°C. Este estreitamento da transição vítrea parece de fato estar relacionado à extensão de cura. Como já discutido no item **IV.3.4**, a maior extensão de cura é verificada quando a resina e o compósito foram curados em presença de DMA.

A **Tabela IV.22** apresenta as temperaturas referentes às relaxações  $\alpha$  e  $\beta$  obtidas a partir das curvas de módulo de perda em função da temperatura.

Os compósitos curados com e sem DMA, pós-curados a 130 °C, revelaram um ligeiro aumento na temperatura de transição vítrea em relação às amostras sem DMA pós-curadas a 65 °C, o que também pode ser justificado pela maior extensão de reação (grau de cura).

Os resultados dos ensaios dinâmico-mecânicos confirmaram as observações anteriores de que as redes tridimensionais formadas pela resina apresentaram microheterogeneidades e que estas são dependentes da forma de cura e dos aditivos. Aparentemente, as condições de cura tem uma influência maior.

**Tabela IV.22**—Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperaturas das relaxações secundárias ( $T_\beta$ ) obtidas dos máximos dos picos das curvas de módulo de perda em função da temperatura.

Amostras	Método	Pós-cura			
		65 °C		130 °C	
		$T_g$ (°C)	$T_\beta$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_\beta$ (°C)
REV	A	103	-98	118	-89
REV+5% 51		105	-90	119	-86
REV+5% 81		104	-96	113	-90
REV+5% 05		104	-92	110	-89
REV	B	---	---	118	-96
REV+5% 51		---	---	112	-93
REV+5% 81		---	---	116	-91
REV+5% 05		---	---	118	-93

#### IV.3.7 - Ensaio de Flexão

A Tabela IV.23 apresenta os resultados de módulos de flexão e de elasticidade, tensão na ruptura e deflexão para a resina éster vinílica e para os compósitos obtidos pelos métodos A e B. Observou-se que os aditivos exerceram um efeito negativo no módulo de flexão dos compósitos, pois ocorreu a diminuição do módulo, independentemente da cura em presença ou não de DMA.

A redução no módulo pode refletir uma queda na densidade de reticulação ou o efeito de uma carga que apresenta um certo teor de elastômero. Os ensaios de intumescimento (item IV.3.2) revelaram que as amostras curadas em presença de DMA são mais densamente reticuladas, entretanto o módulo para as mesmas foi menor. Assim o comportamento do módulo para os compósitos sugere uma "interação" maior

entre a resina e a carga, quando a cura ocorreu em presença de DMA. Esta hipótese é reforçada pelas evidências do estudo da cinética de cura, discutidas no item IV.3.1. Além disso, deve-se considerar novamente o teor de elastômero presente na carga.

**Tabela IV.23—Parâmetros mecânicos obtidos de ensaio de flexão dos compósitos, obtidos pelos métodos A e B.**

Amostras	Métodos	Módulo de flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deflexão (%)
REV	A	2967 ± 33	3031 ± 42	133 ± 5	31 ± 2
REV+5%51		2555 ± 35	2645 ± 35	73 ± 4	19 ± 1
REV+5%81		2673 ± 116	2155 ± 130	77 ± 4	19 ± 1
REV+5%05		2135 ± 74	2146 ± 79	60 ± 4	21 ± 1
REV	B	2603 ± 107	2818 ± 237	409 ± 111	32 ± 5
REV+5%51		2451 ± 78	2566 ± 174	116 ± 14	19 ± 1
REV+5%81		2609 ± 56	2712 ± 123	135 ± 22	19 ± 2
REV+5%05		2390 ± 75	2484 ± 194	135 ± 32	20 ± 3

A tensão na ruptura, ao contrário, mostrou-se maior para a resina e seus compósitos curados em presença de DMA. A deflexão praticamente foi independente de como o compósito foi curado, mas foi menor em relação à resina pura. Além disso, podemos observar também que os aditivos promoveram uma diminuição dos valores de módulo de elasticidade, de tensão na ruptura e de deflexão, indicando também a redução da rigidez do compósito e aumento da fragilidade da matriz.

#### IV.3.8 - Resistência ao Impacto

Tendo em vista o amplo campo de aplicações das resinas termofixas, muita pesquisa tem sido feita no sentido de se encontrar um caminho para aumentar a resistência à fratura destas matrizes consideradas frágeis <sup>[83]</sup>.

Uma das formas de se aumentar a resistência à fratura da resina epoxídica, por exemplo, consiste na incorporação de elastômeros líquidos reativos. Durante a reação de cura, o elastômero separa-se da matriz termofixa como uma segunda fase dispersa, resultando no aumento da resistência à fratura da mesma, desde que a fase dispersa satisfaça alguns critérios relativos à tamanho, forma, fração volumétrica, dispersão e adesão. Portanto, é possível afirmar que a morfologia final pode afetar significativamente a resistência à fratura do compósito <sup>[83]</sup>.

Yee e colaboradores <sup>[84]</sup> estudando compósitos constituídos por resina epoxídica modificada com partículas de borracha, concluíram que as partículas de borracha atuam como concentradores de tensão. Os mesmos autores concluíram ainda, que partículas menores são mais eficientes na produção do efeito tenacificante do que as partículas maiores. O mecanismo envolve cavitação interna das partículas de borracha e subsequente formação de bandas de cisalhamento.

As cargas são geralmente utilizadas na indústrias de plásticos com o objetivo principal de reduzir custos e aumentar a rigidez do produto final. Há muitos trabalhos na literatura que reportam que no caso de polímeros carregados, a energia de fratura pode alcançar um máximo a uma fração volumétrica específica de partículas, contudo reduzindo a elongação a quebra e a resistência ao impacto. O aumento da energia de fratura de um material frágil, devido à adição de uma segunda fase rígida, se deve ao aumento das interações entre a frente de propagação de trincas e a segunda fase dispersa <sup>[52]</sup>.

A resistência ao impacto de compósitos poliméricos está diretamente relacionada às propriedades dos componentes individuais, ao grau de interação entre as fases, ao grau de mistura entre os componentes e à distância entre as partículas de carga <sup>[75, 85]</sup>. Os aditivos usados no preparo dos compósitos apresenta cerca de 50% de PDMS e 50% de sílica (Tabela IV.7).

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado para as amostras obtidas pelos métodos A e B. A Tabela IV.24 apresenta os resultados de resistência ao impacto referentes à média dos valores de pelo menos seis corpos de prova sem entalhe da resina e compósitos.

**Tabela IV.24–Resistência ao impacto da resina e compósitos obtidos pelos métodos A e B.**

Amostras	Método	Resistência ao Impacto (J/m)
REV	A	32 ± 2
REV + 5%51		36 ± 3
REV + 5%81		41 ± 1
REV + 5%05		42 ± 1
REV	B	140 ± 7
REV + 5%51		62 ± 3
REV + 5%81		71 ± 3
REV + 5%05		121 ± 4

Os resultados apresentados na Tabela IV.24 revelaram que os aditivos na resina curada sem DMA foram responsáveis por um ligeiro aumento dos valores de resistência ao impacto, enquanto que na resina curada com DMA houve uma redução considerável da resistência ao impacto. O aumento da resistência ao impacto, no primeiro caso, provavelmente está relacionado com a menor extensão de cura e à presença de sítios flexíveis. Já a redução da resistência ao impacto, no segundo caso, pode estar associada a maior extensão de cura, dentre outros efeitos.

Para alguns termoplásticos, por exemplo o polipropileno, o tamanho e a dispersão das partículas na matriz apresentam um efeito relevante nas propriedades

dos compósitos, uma vez que, partículas menores e mais dispersas geralmente resultam em melhores propriedades de impacto e flexão <sup>[86]</sup>.

A granulometria por peneiramento (item IV.2.5) revelou que todos aditivos são constituídos por partículas grandes e com elevada área superficial. Dentre os três aditivos, o aditivo 05 foi o que apresentou maior tamanho de partícula e maior área superficial. Este resultado parece contraditório, considerando que foi justamente o compósito modificado com o aditivo 05, o que apresentou melhor resistência ao impacto. Com base no mecanismo de molhabilidade, é possível propor a ocorrência de uma molhabilidade mais efetiva deste aditivo pela resina, removendo o ar incluso e recobrando todas as protuberâncias presentes na superfície do aditivo, tais como rugosidades, cantos vivos e cavidades.

De maneira geral, comparando-se os valores de resistência ao impacto obtidos para a resina éster vinílica e para os compósitos observou-se para as amostras curadas em presença de DMA, valores significativamente maiores do que aqueles obtidos sem DMA. Este aumento dos valores de resistência ao impacto possivelmente está associado à microestrutura da rede formada.

Segundo a literatura <sup>[87]</sup>, as resinas termofixas não modificadas apresentam um mecanismo de crescimento de trinca instável, ou seja, quando a carga alcança um valor crítico necessário para a propagação da trinca, a trinca inicial se propaga a uma taxa extremamente alta e a quebra da amostra ocorre abruptamente. Resinas modificadas podem apresentar quatro tipos de crescimento de trinca: instável, estável, "stick-slip" e dúctil.

#### **IV.3.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura**

Como já foi visto anteriormente (item IV.3.1), a morfologia final de uma resina termofixa pode ser influenciada pelo mecanismo da reação de reticulação, o qual depende diretamente dos iniciadores e promotores utilizados, bem como de suas concentrações, e condições de pós-cura. Além disso, os aditivos interferem no mecanismo da reação de reticulação da resina, refletindo também na morfologia final do material.

Desta forma, as superfícies de fratura da resina e dos compósitos pós-curados pelos métodos A e B, obtidas do ensaio de resistência ao impacto, foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias referentes à resina éster vinílica estão apresentadas na **Figura IV.26** e aos compósitos obtidos pelos métodos A e B, na **Figura IV.27** e **IV.28**, respectivamente



(a)



(b)

**Figura IV.26**—Micrografias eletrônicas de varredura de amostras de resina éster vinílica, pós-curadas pelos métodos: (a) A e (b) B.

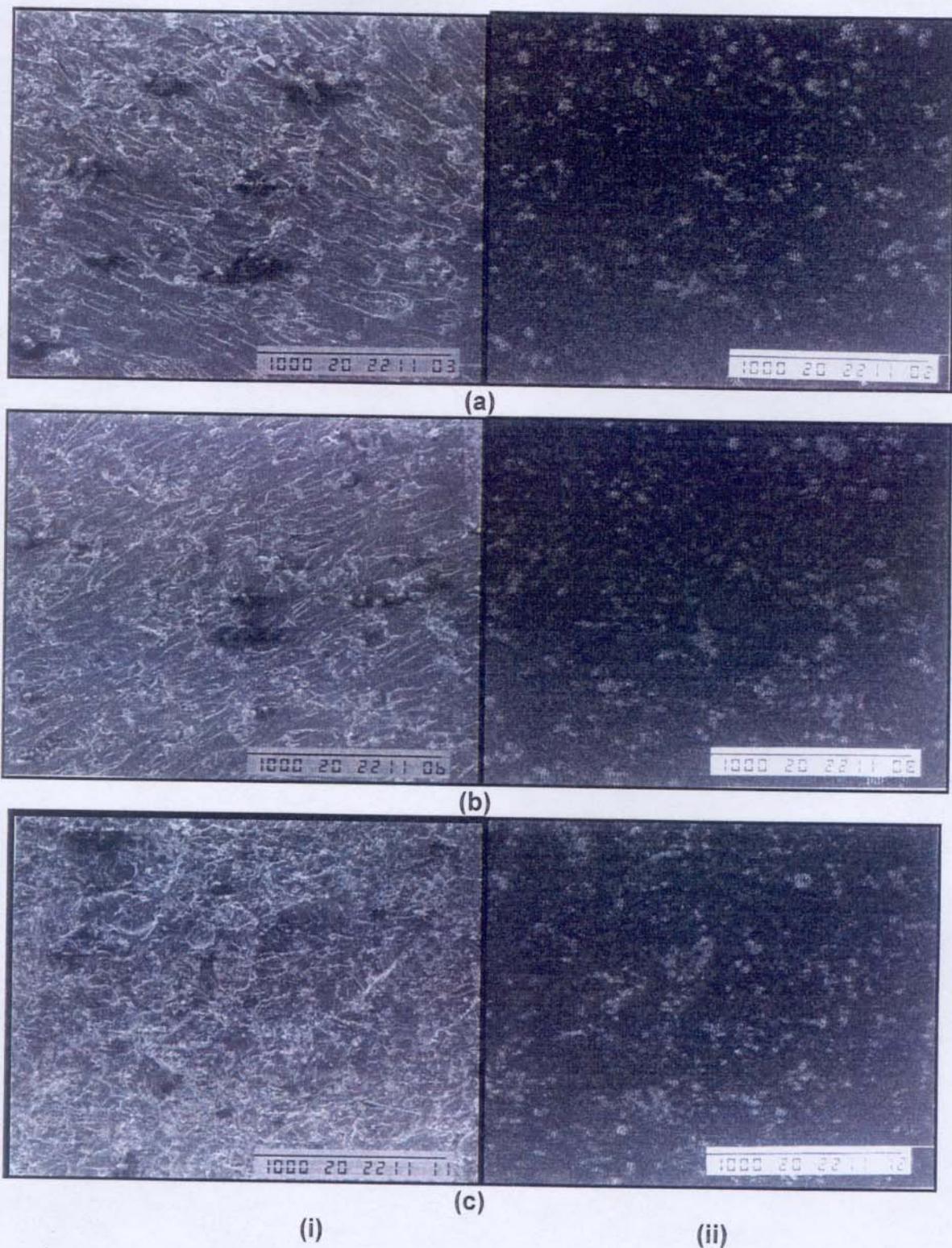


Figura IV.27—(i) Micrografias eletrônicas de varredura e (ii) EDS dos compósitos contendo os aditivos (a) 51, (b) 81 e (c) 05, pós-curados pelo método A.

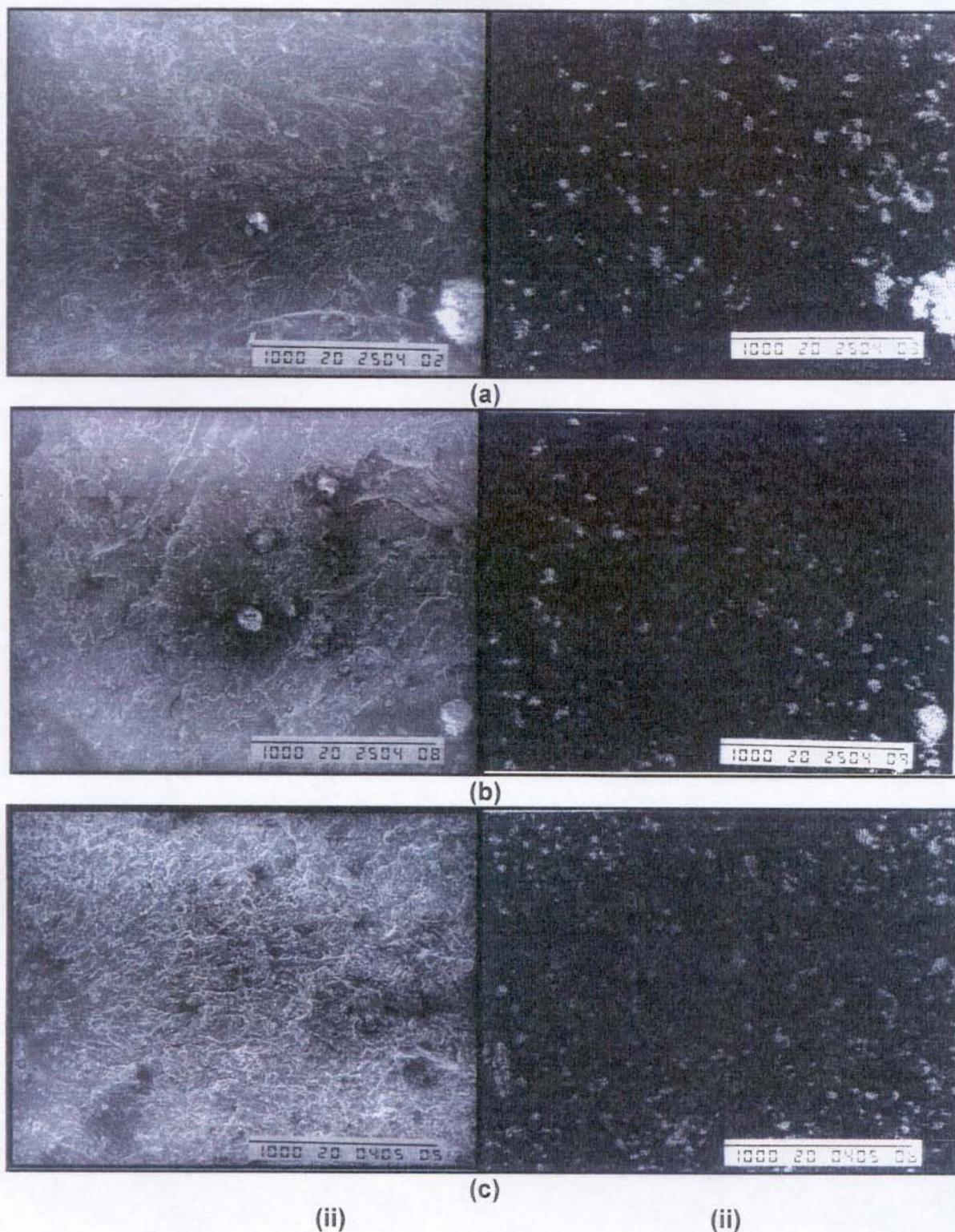


Figura IV.28—(i) Micrografias eletrônicas de varredura e (ii) EDS dos compósitos contendo os aditivos (a) 51, (b) 81 e (c) 05, pós-curados pelo método B.

A superfície de fratura de um material polimérico freqüentemente reflete o mecanismo de fratura, além da morfologia do material propriamente dito [88]. A análise das superfícies de fratura da resina obtida pelos métodos A e B revelou uma morfologia constituída por estruturas no formato de plumas. Para os compósitos curados pelo método A observou-se também uma superfície de fratura com morfologia constituída por plumas. Essa mesma morfologia foi observada para o compósito contendo o aditivo 05, pós-curado pelo método B.

Por outro lado, as micrografias referentes aos compósitos contendo os aditivos 51 e 81, pós-curados pelo método B, revelaram uma morfologia diferenciada, a qual aparentemente apresenta estruturas de geometria parabólica.

Através dos dois conjuntos de imagens de mapeamento apresentados nas Figuras IV.27 (ii) e IV.28 (ii) foi possível observar a existência de pontos brancos, os quais indicam a presença do elemento mapeado, no caso o Si. De maneira geral, a análise das imagens mostrou que os aditivos estão uniformemente distribuídos na matriz, sendo esta distribuição aparentemente mais efetiva com a presença do aditivo 05, nos dois conjuntos de amostras. Contudo, nas imagens referentes aos compósitos contendo os aditivos 51 e 81, pós-curados pelo método B, foi possível observar a presença de domínios (aditivos) bastante visíveis dispersos na matriz constituída pela resina. As dimensões dos domínios nos compósitos são bem maiores (aproximadamente 120  $\mu\text{m}$ ) comparados às dimensões dos aditivos (aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ ), o que provavelmente é um indicativo de que os aditivos 51 e 81 formaram aglomerados ou que tiveram seu tamanho aumentado em função do intumescimento ou da própria segregação durante o preparo do compósito.

Através das micrografias foi possível observar duas regiões de propagação de trincas: a de propagação lenta de trincas e a de propagação rápida de trincas. A região de propagação lenta de trincas é próxima a região de impacto do martelo, sendo geralmente uma região lisa. Nesta região, a taxa de propagação da trinca é muito menor, pois a trinca alcança um comprimento crítico para a tensão aplicada, enquanto que na zona de propagação rápida de trincas, a trinca torna-se instável, propagando-se muito rapidamente, conforme representado na Figura IV.26 b. As falhas são ativadas pelo avanço da onda de tensão, tornando-se fonte de trincas secundárias.

Na interseção da frente das trincas principais com as trincas secundárias podem ser formadas estruturas com formato de plumas, ou de geometria parabólica ou elíptica, indicando uma fratura do tipo frágil <sup>[88]</sup>.

O desenvolvimento de uma dada morfologia de fratura está associada à energia necessária para a propagação das trincas e é determinada pela relação entre a taxa de propagação das trincas principais ( $T_p$ ) e a taxa de propagação das trincas secundárias ( $T_s$ ). Se  $T_p \gg T_s$ , a morfologia formada é constituída por estruturas com formato de plumas. Se  $T_p > T_s$ , a morfologia de geometria elíptica é formada. Contudo, se  $T_p = T_s$ , então morfologia formada apresentará geometria parabólica.

A morfologia no formato de plumas observada para a resina e para os compósitos pós-curados pelo método A e para o compósito contendo o aditivo 05, pós-curado pelo método B, indica que a taxa de propagação das trincas principais é bem maior que a taxa de propagação das trincas secundárias.

A morfologia aparentemente mais lisa observada para a resina obtida pelo método A, pode estar associada à ocorrência de fratura a uma taxa intermediária de propagação de trincas.

A morfologia de geometria parabólica apresentada pelos compósitos constituídos pelos aditivos 51 e 81, pós-curados pelo método B, indica que a taxa de propagação das trincas principais é igual a taxa de propagação das trincas secundárias. A origem das trincas neste caso está associada às maiores dimensões dos domínios devido à aglomeração.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

O estudo dos compósitos de resina éster vinílica modificados com 5% em massa dos aditivos à base de silicóna revelou que estes aditivos participaram da formação da rede tridimensional. A presença de hidroxilas, grupos vinílicos, acrílicos e epoxídicos na resina permitiu a reação com grupos silanóis e grupos adicionalmente inseridos nos aditivos, tais como grupos epoxídicos e metacrílicos, permitindo a compatibilização reativa entre a resina e os aditivos e conferindo maior interação entre a carga e a matriz.

A presença dos aditivos influenciou a cinética de cura da resina, acelerando ou retardando a reação, em função da presença ou não de N,N-dimetilanilina (DMA). Em presença de DMA, os aditivos aumentaram a entalpia e reduziram a energia de ativação, devido à ocorrência de reações entre os componentes dos compósitos.

Evidências experimentais sugeriram que a resina e os compósitos, independentemente das condições de cura utilizadas, apresentaram cura incompleta, resultando em uma matriz com microestruturas tridimensionais heterogêneas. As microheterogeneidades foram minimizadas com o aumento da temperatura de cura e com a presença de DMA.

Os valores de módulo sofreram um decréscimo com a adição dos aditivos, o que está associado ao teor de elastômero presente nos aditivos. Esta redução foi mais acentuada quando os compósitos foram curados com DMA, provavelmente devido à maior interação entre as fases.

A estabilidade térmica e termo-oxidativa dos compósitos foi determinada pela resina éster vinílica, entretanto os aditivos influenciaram as propriedades de inflamabilidade, retardando o processo de combustão dos compósitos por ação física.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] SCHARTZ, M.M. **Composite Materials**, New Jersey: Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, 1996, 572p.
- [2] MANO, E.B. **Polímeros como Materias de Engenharia**, São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1991, 197p.
- [3] PENG, W., RIEDL, B. Thermosetting Resins. **Journal of Chemical Education**, v.72, n.7, p.587-592, 1995.
- [4] DEAN, K., COOK, W.D., ZIPPER, M.D., BURCHILL, P. Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems I amine cured epoxy. **Polymer**, v.42, p.1345-1359, 2001.
- [5] BAINBRIDGE, R.W. Thermosets. \_\_\_In: **Engineering Plastics and their Comercial Development**, Washington: American Chemical Society, p.20-29, 1969.
- [6] HILTZ, J.A. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry identification of styrene cross-linked polyester and vinyl ester resins. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.22, p.113-128, 1991.
- [7] SJÖGREN, A., JOFFE, R., BERGLUND, L., MÄDER, E. Effects of fibre coating (size) on properties of glass fibre/vinyl ester composites. **Composites: Part A**, v.30, p.1009-1015, 1999.
- [8] CHUNG, I.J., HONG, M.S. The cure behavior of vinyl ester resin with low profile additive. I. Cure kinetics and TTT cure diagram. **Polymer Journal**, v.23, n.6, p.747-755, 1991.
- [9] PARK, M.B.C., MCCGARRY, F.I. Though low profile additives in sheet molding compound. **Polymer Composites**, v.17, n.4, p.537-547, 1996.
- [10] GUHANATHAN, S., DEVI, M.S., MURUGESAN, V. Effect of coupling agents on the mechanical properties of fly ash/polyester particulate composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.82, p.1755-1760, 2001.
- [11] HAN, C.D., LEM, K.W. Curing kinetics of unsaturated polyester and vinyl ester resins. **ACS Symposium Series**, v.27, p.201-221, 1983.

- 
- [12] SHAN, L., ROBERTSON, C.G., VERGUESE, K.N.E., BURTS E., RIFFLE, J.S., WARD, T.C., REIFSNIDER, K.L. Influence of vinyl ester/styrene network structure on thermal and mechanical behaviour. **Journal of Applied Polymer Science**, v.80, p.917-927, 2001.
- [13] GANGLANI, M., CARR, S.H., TORKEKSON, J.M. Influence of cure via network structure on mechanical properties of a free-radical polymerizing thermoset. **Polymer**, v.43, p.2747-2760, 2002.
- [14] MOUSA, A., KOCSIS-KARGER, J. Cure characteristics of a vinyl ester resin as assessed by FTIR and DSC techniques. **Polymer & Polymer Composites**, v.8, n.7, p.455-460, 2000.
- [15] RAO, B.S., MADEC, P.J., MARECHAL, E. Synthesis of vinyl ester resins. Evidence of secondary reactions by  $^{13}\text{C}$  NMR. **Polymer Bulletin**, v. 16, p.153-157, 1986.
- [16] SANDALLS, P.L., YATES, B., BAGGOT, R., KANELLOPOULOS, V.N., WOSTENHOLM, G.H., STEVENSON, B.C.J. Influence of the cure cycle upon selected physical properties of a vinyl ester resin. **Journal of Materials Science**, v.23, p.1443-1452, 1988.
- [17] COOK, W.D., SIMON, G.P., BURCHILL, P.J., LAU, M., FITCH, T.J. Curing kinetics and thermal properties of vinyl ester resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v.64, p.769-781, 1997.
- [18] VALEA, A., GONZALEZ, M.L., MONDRAGON, I. Vinyl ester and unsaturated polyester resins in contact with different chemicals: dynamic mechanical behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v.71, p.21-28, 1999.
- [19] MAY, C.A. Epoxy resins chemistry and technology. New York: Marcel Dekker, 2ª edição, 1992, 1242p.
- [20] SIVA, P., VARMA, I.K., PATEL, D.M., SINHA, T.J.M. Effect of structure on properties of vinyl ester resins. **Bulletin Material Science**, v.17, n.6, p.1095-1101, 1994.
- [21] DÜLL-MÜHLBACH, L. Unsaturated polyester and vinyl ester resins. **Kunststoffe German Plastics**, v.83, n.10, p.55-59, 1993.

- [22] PEARCE, P.J., SIEBERT, A.R., EGAN, D.R., GUILLEY, C.D., DRAKE, R.S. Elastomer-modified vinyl esters as structural adhesives. **Journal Adhesion**, v.49, p.245-259, 1995.
- [23] CHOUDHARY, M.S., VARMA, I.K. Vinyl ester resins, 3<sup>o</sup> Effect of ethyl methacrylate on thermal and mechanical properties. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.209, n.3595, p.33-39, 1993.
- [24] SELLEY, I. Polyester unsaturated. \_\_\_ In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York: John Wiley & Sons, v.12, p.256-290, 1985.
- [25] VARMA, I.K., RAO, B.S.M CHOUDHARY, M.S., CHOUDHARY, V., VARMA, D.S. Effect of styrene on properties of vinyl ester resins, I. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.130, n.2089, p.191-199, 1985.
- [26] RAO, B.S., MADEC, P.J., MARECHAL, E. Chemical modification of a vinyl ester resin by acid anhydrides and characterization of the products by <sup>13</sup>C NMR. **Journal Macromolecular Science-Chemistry**, v.A24, n.7, p.719-733, 1987.
- [27] BATCH, G.L., MACOSKO, C.W. Kinetic model for crosslinking free radical polymerization including diffusion limitations. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44, p.1711-1729, 1992.
- [28] PADMA, G., VARMA, I.K., PATEL, D.M., SINHA, T.J.M. Effect of  $\alpha$ -methyl styrene on properties of eopxy-novolac based vinyl ester resins. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.211, n.3680, p.157-164, 1993.
- [29] ASLAN, S., IMMIRZI, B., LAURIENZO, P., MALINCONICO, M., MARTUSCELLI, E., VOLPE, M.G., PELINO, M., SAVINI, L. Unsaturated polyester resins from glycolized waste polyethyleneterephtalate: synthesis and comparison of properties and performance with virgin resin. **Journal of Materials Science**, v.32, p.2329-2336, 1997.
- [30] RAMIS, X., SALLA, J.M. Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.35, p.371-388, 1997.
- [31] COSTA, M.L., REZENDE, M.C., PARDINI, L.C. Métodos de estudo da Cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.37-44, 1999.

- 
- [32] LEE, L.J., YANG, Y.S. Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins. **Polymer**, v.29, n.10, p.1793-1800, 1988.
- [33] PALMESE, G.R., DUA, S., McCULLOUGH, R.L. Copolymerization kinetics of styrene/vinyl-ester systems: low temperature reactions. **Polymer Composites**, v.20, n.3, p.379-391, 1999.
- [34] LI, L., SUN, X., LEE, L.J. Low temperature cure of vinyl ester resins. **Polymer Engineering and Science**, v.39, n.4, p.646-661, 1999.
- [35] GAUR, B., RAI, J.S.P. Curing and decomposition behavior of vinyl ester resins. **Polymer**, v.33, n.19, p.4210-4214, 1992.
- [36] GAUR, B., RAI, J.S.P. Rheological and thermal behavior of vinyl ester resin. **European Polymer Journal**, v.29, n.8, p.1149-1153, 1993.
- [37] MATYNIA, T., GAWDZIK, B. Glycidyl amine adducts as accelerators for the curing of unsaturated polyester resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v.65, p.1525-1531, 1997.
- [38] SILVA, A.L.N., TEIXEIRA, S.C.S., WIDAL, A.C.C., COUTINHO, F.M.B. Mechanical properties of polymer composites based on commercial epoxy vinyl ester resin and glass fiber. **Polymer Testing**, v.20, p.895-899, 2001.
- [39] ZIAEE, S., PALMESE, G.R. Effects of temperature on cure kinetics and mechanical properties of vinyl ester resins. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.37, p.725-744, 1999.
- [40] VALEA, A., MARTINEZ, I., GONZALEZ, M.L., ECEIZA, A., MONDRAGON, I. Influence of cure schedule and solvent exposure on the dynamic mechanical behaviour of a vinyl ester resin containing glass fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, p.2595-2602, 1998.
- [41] SUN, B., YU, T.L. Effects of low-profile additives on the curing reaction of unsaturated polyester resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v.57, p.7-23, 1995.
- [42] HUANG, Y.-J., CHEN, C.-J. Curing of unsaturated polyester resins-Effects of comonomer composition. I. Low-temperature reactions. **Journal of Applied Polymer Science**, v.46, p.1573-1601, 1992.

- [43] AVELLA, M., MARTUSCELLI, E., MAZZOLA, M. Kinetic study of the cure reaction of unsaturated polyester resins. **Journal of Thermal Analysis**, v.30, p.1359-1366, 1985.
- [44] YOUSEFI, A., LAFLEUR, P.G., GAUVIN, R. Kinetics studies of thermoset cure reactions: a review. **Polymer Composites**, v.18, n.2, p.157-168, 1997.
- [45] SALLA, J.M., RAMIS, X. Comparative study of the cure kinetics of na unsaturated polyester resin using different procedures. **Polymer Engineering and Science**, v.36, n.6, p.835-851, 1996.
- [46] VYAZOVKIN, S., SBIRRAZZUOLI, N. Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry. **Macromolecules**, v.29, p.1867-1873, 1996.
- [47] LEM, K.-W., HAN, C.D. Thermokinetics of unsaturated polyester and vinyl ester resins. **Polymer Engineering and Science**, v.24, n.3, p. 175-184, 1984.
- [48] MARTÍN, J.L. Kinetic analysis of na asymmetrical DSC peak in the curing of an unsaturated polyester resin catalizaed with MEKP and cobalt octoate. **Polymer**, v.40, p.3451-3462, 1999.
- [49] MIRANDA, M.I.G., SAMIOS, D. Analysis and comparison of the Barrett, free-man-carrol and the time-temperature-transformation (TTT) superposition methods: the case of a high Tg diamine/epoxy system. **European Polymer Journal**, v.33, n.3, p.325-329, 1997.
- [50] OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, v.2, p. 301-324, 1970
- [51] RABELLO, M.S. **Aditivacão de polímeros**, São Paulo: Artliber Ltda., 2000, 242p.
- [52] HARANI, H., FELLAHI, S., BAKAR, M. Toughening of epoxy resin using hydroxyl-terminated polyesters. **Journal of Applied Polymer Science**, v.71, p.29-38, 1999.
- [53] PAPE, P.G., ROMENESKO, D.J. The role of silicone powders in reducing the heat release rate and evolution of smoke in flame retardant thermoplastics. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v.3, n.3, p. 225-232, 1997.

- 
- [54] RYAN, K.J., LUPTON, K.E., PAPE, P.G., JOHN, V.B. Ultra-high-molecular-weight functional siloxane additives in polymers. Effects on processing and properties. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v.6, n.1, p. 7-19, 2000.
- [55] PAPE, P.G., FURUKAWA, H., ROMENESKO, D.J. New silicone additives for thermoplastic resins: effects on processing and physical properties. **Engineering Plastics**, v.9, n.5, p.351-363, 1996.
- [56] Catálogo Dow Corning. **Aditivos Sólidos de Silicone para Indústrias de Plásticos.**
- [57] GARDINER, W., BUCH, R., ROMENESKO, D. Silicone based additives for thermoplastic resins, providing improved fire properties and impact strength. **Interflam**, p.675-687, 1993.
- [58] GALLO, J.B., AGNELLI, J.A.M. Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.23-37, 1998.
- [59] BAIR, H.E. Thermal analysis of additives in polymers. \_\_\_In: **Thermal Characterization of Polymeric Materials**. San Diego: Academic Press, 2 ed, p.2263-2420, 1997.
- [60] PEARCE, E.M., KHANNA, Y.P., RAUCHER, D. Thermal analysis in polymer flammability. \_\_\_In: **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, Orlando: Academic Press, p.793-843, 1981.
- [61] ROSA, A.D.L., RECCA, A., CARTER, J.T., McGRIL, P.T. An oxygen index evaluation of flammability on modified epoxy/polyester systems. **Polymer**, v.40, p. 4093-4098, 1999
- [62] FAN, L.H., HU, C.P., ZHANG, Z.P., YING, S.K. Polymerization kinetics of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v.59, p.1417-1426, 1996.
- [63] FAN, L.H., HU, P.C., YING, S.K. Thermal analysis during the formation of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks. **Polymer**, V.37, N.6, P.975-981, 1996.

- [64] MARSMANN, H.  $^{29}\text{Si}$  NMR Spectroscopy Results. \_\_\_ In: **Basic Principles and Progress**, New York: Springer-Verlag, 1981, p.65-235.
- [65] SORATHIA, U., NESS, J., BLUM, M. Fire safety of composites in the US Navy. **Composites: Part A**, v.30, p.703-713, 1999.
- [66] SMITH, A.L. **Analysis of Silicones**, New York: John Wiley & Sons, 1974, 407p.
- [67] STANLEY-WOOD, N.G., LINES, R.W. **Particle Size Analysis**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1992, 538p.
- [68] GORBACHEV, V.M. Some aspects of sestaks generalized kinetics—equation in thermal—analysis. **Journal Thermal Analysis**, v.18, n.1, p.193, 1980.
- [69] WALLING, C., INDICTOR, N. Solvent effects and initiator efficiency in the benzoyl peroxide-dimethylaniline system. **Journal of the American Chemical Society**, v.80, n.21, p.5814-5818, 1958.
- [70] LIN, M.S., CHANG, R.J. Chemorheology on simultaneous IPN formation of epoxy-resin and unsaturated polyester. **Journal of Applied Polymer Science**, v.46, n.5, p.815-827, 1992.
- [71] ISHIDA, H., KOENIG, J.L. An investigation of the coupling agent/matrix interface of fiberglass reinforced plastics by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v.17, p.615-626, 1979.
- [72] LATHAM, J.L. **Cinética Elementar de Reação**. São Paulo: Edgard Blücher, 1974, 112p.
- [73] VAN KREVELEN, D.W. **Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. New York: Elsevier, 1990, p.189-225. New York: John Wiley & Sons, 1986, p.97-121
- [74] SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**, New York: John Wiley & Sons, 1986, 439p.
- [75] WANG, S., WANG, J., JI, Q., SHULTZ, A.R., WARD, T.C., MCGRATH, J.E. Miscibility and morphologies of poly(arylene ether phenyl phosphine oxide/sulfone) copolymer/vinyl ester resin mixtures and their cured

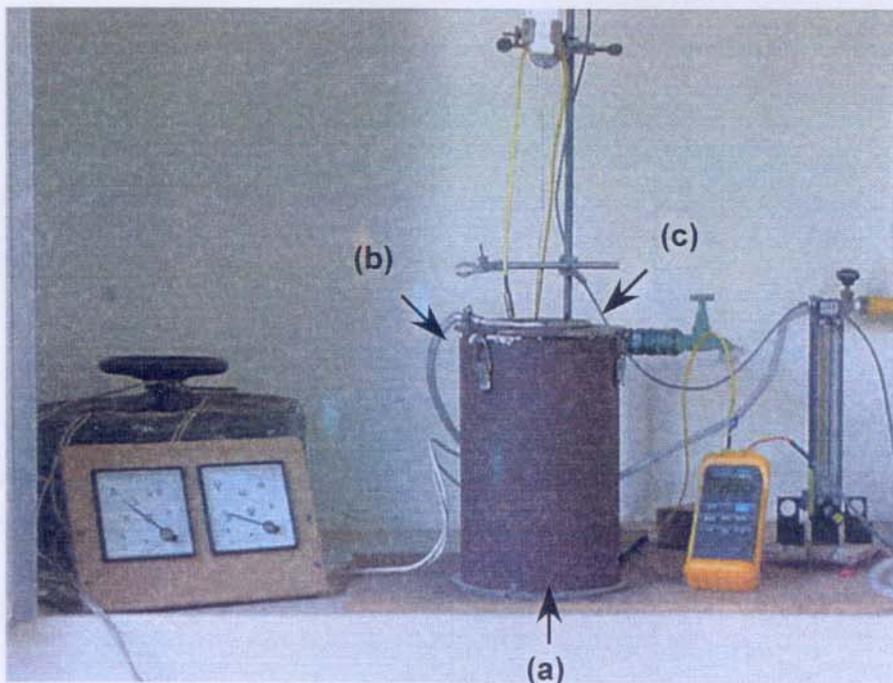
- networks. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.38, p.2409-2421, 2000.
- [76] THOMAS, T.H., KENDRICK, T.C. Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. I. Thermal degradation in controlled atmospheres. **Journal of Polymer Science: Part A-2**, v.7, p.537-549, 1969.
- [77] THAMES, S.F., PANJNANI, K.G., PACE, S.D., BLANTON M.D., CUMBERLAND, B.R. Novel organosilane crosslinking agents for powder coatings. **Journal of Coatings Technology**, v.67, n.841, p.39-45, 1995.
- [78] WETTON, R.E. Dynamic mechanical thermal analysis of polymers and related systems. \_\_\_ In: **Developments in Polymer Characterization**, London: Applied Science Publishers, 1983, p.179-221.
- [79] VALEA, A., GONZALEZ, M.L., MONDRAGON, I. Vinyl ester and unsaturated polyester resins in contact with different chemicals: dynamic mechanical behavior. **Journal of Applied Polymer Science**, v.71, p.21-28, 1999.
- [80] SANCHEZ, E.M.S., ZAVAGLIA, C.A.C., FELISBERTI, M.I. Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties. **Polymer**, v.41, p.765-769, 2000.
- [81] HSU, C.P., VALETTE, L. Polyurethane and unsaturated polyester hybrid networks: 2. Influence of hard domains on mechanical properties. **Polymer**, v.40, p.2059-2070, 1999.
- [82] ROSA, V.M., FELISBERTI, M.I. Unsaturated polyester resin modified with poly(organosiloxanes). I Preparation, dynamic mechanical properties, and impact resistance. **Journal Applied Polymer Science**, v.81, n.13, p.3272-3279, 2001.
- [83] ULLETT, J.S., CHARTOFF, R.P. Toughening of unsaturated polyester and vinyl ester resins with liquid rubbers. **Polymer Engineering and Science**, v.35, n.13, p.1086-1097, 1995.
- [84] YEE, A.F., PEARSON, R.A. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies.1. Mechanical studies. **Journal of Materials Science**, v.21, n. 7, p.2462-2474, 1986.

- [85] TANAKA, T., WAKI, Y., HAMAMOTO, A., NOGAMI, N. The effect of surface treatment on mechanical properties of injection molded composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.17, n.10, p.911-921, 1998.
- [86] OKSMAN, K., CLEMONS, C. Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene-wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.67, p.1503-1513, 1998.
- [87] DREERMAN, E., NARKIS, M., SIEGMANN, A., JOSEPH, R., DODIUK, H., DIBENEDETTO, A.T. Mechanical behavior and structure of rubber modified vinyl ester resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v.72, p.647-657, 1999.
- [88] YU, Z.Z., KE, Y.C., OU, Y.C., HU, G.H. Impact Fracture morphology of nylon 6 toughened with a maleated polyethylene-octene elastomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v.76, p.1285-1295, 2000.

## APÊNDICE 1

### Ajuste do fluxo de ar nos ensaios de Ponto de Fulgor e Ponto de Ignição

O polímero a ser testado foi colocado no forno, em um cadinho de aço, cujas dimensões são, segundo a norma ASTM D-1929-91a, 38 mm de diâmetro por 13 mm de profundidade. O cadinho, soldado em um arame fixo no disco, propicia o posicionamento do corpo de prova a 210 mm da extremidade superior do forno. A **Figura A.1** apresenta uma fotografia do equipamento utilizado na determinação dos pontos de fulgor e de ignição.



**Figura A.1-Fotografia do equipamento utilizado na determinação dos pontos de fulgor e de ignição.**

O forno de ignição a ar quente (vide (a) na **Figura A.1**) é constituído pelos seguintes componentes:

- Tubo intermediário: cilindro vertical de amianto com diâmetro interno de 100 mm e comprimento de 253 mm.

- Tubo interno: cilindro vertical de cerâmica, com diâmetro interno de 69 mm, comprimento de 247 mm e espessura de 10 mm. Seu interior constitui a câmara do forno.
- Tubo externo para revestimento: cilindro vertical de aço, o qual reveste todo o sistema que compõe o forno.
- Fonte de ar: ar comprimido, o qual é injetado pela parte superior do forno através de três tubos capilares de cobre. Este ar é obrigado a fluir pela periferia do cilindro de cerâmica por onde é aquecido, entrando para a câmara interna do forno pela parte inferior (vide letra **(b)** na **Figura A.1**).

O cilindro vertical de cerâmica possui um resistor elétrico enrolado ao longo de seu comprimento externo, com o objetivo de fornecer calor por convecção e radiação para o interior do forno. A corrente elétrica através do resistor é calculada e controlada para que a temperatura interna do forno seja mantida segundo a norma ASTM D-1929-91a. Este cilindro, suportado por três espaçadores, está concentricamente ajustado no interior do cilindro de amianto a uma altura de aproximadamente 20 mm acima da base do forno.

É fundamental que o orifício não atravesse totalmente a amostra, para evitar que a extremidade do termopar entre em contato com a superfície do cadinho. Em seguida, o corpo de prova com massa e dimensão conhecidos foi transferido para o interior do cadinho, o qual foi introduzido no forno.

Nesta etapa é muito importante verificar se o termopar, responsável pela medida da temperatura do ar dentro do forno ( $T_2$ ), não está em contato com as paredes do forno, o que resultaria em um curto-circuito, com danos ao equipamento.

A extremidade superior do forno é fechada por um disco de aço (vide **(c)** na **Figura A.1**.), que possui um orifício central de 25,4 mm de diâmetro, cuja função é a passagem de gases e fumaça provenientes da pirólise e da combustão do material polimérico. Esse disco possui também outros três orifícios, onde são inseridos os termopares, responsáveis pelas leituras das temperaturas do corpo de prova e do ar que entra na câmara do forno, e o cabo de sustentação do cadinho, o qual suporta o material polimérico. Já o espaçador anular entre o cilindro de amianto e o cilindro de

aço é preenchido por um isolante térmico composto por uma manta de lã de rocha refratária.

Uma vez pronta a montagem do sistema, iniciou-se os ajustes de vazão volumétrica de ar e da corrente elétrica responsável pelo aquecimento do ar, as quais constituem os principais fatores responsáveis pela queima dos polímeros. A vazão volumétrica, ajustada por um rotâmetro, é responsável pelo fornecimento de oxigênio (comburente), enquanto a variação da corrente elétrica, ajustada por um transformador variável de corrente elétrica, propicia o aquecimento do ar, o qual está associado ao suprimento de calor para a efetivação da combustão.

O fluxo de ar é convertido em vazão volumétrica de ar através da Lei Geral dos Gases, a qual estabelece uma relação entre o fluxo de ar aquecido, que passa pelo interior do forno, e o fluxo de ar a temperatura ambiente, que passa pelo rotâmetro.

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (1)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se às condições ambiente e do interior do forno, respectivamente.

Assumindo-se que as pressões em 1 (entrada do forno) e em 2 (na câmara do forno) sejam bem próximas ( $P_1 \cong P_2$ ) e convertendo os volumes em vazões volumétricas, temos:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (2)$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1/\Delta t}{V_2/\Delta t} \quad (3)$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_2} \quad (4)$$

onde  $\dot{Q}_1$  e  $\dot{Q}_2$  são as vazões volumétrica do ar que passa pelo rotâmetro e do ar que passa pela seção anular entre o forno e o cadinho, respectivamente.

Para o cálculo de  $\dot{Q}_2$ , utilizou-se a relação:

$$\dot{Q}_2 = A_2 \cdot V_2 \quad (5)$$

onde  $A_2$  é a área de seção não restrita do interior do forno, ou seja, é a seção anular entre o diâmetro do interior do forno (cilindro de cerâmica) e o diâmetro externo do

cadinho. Já o valor de  $V_2$  é dado pela norma, como sendo igual a 25,4 mm/s (“fluxo baixo de ar”).

Como o diâmetro interno do cilindro de cerâmica que compõe a câmara do forno é  $D_F=69$  mm e a dimensão do diâmetro externo do cadinho é  $D_C=38$  mm, então o valor da seção anular (seção não restrita) do interior do forno pode ser calculada através da fórmula:

$$A_2 = \frac{\pi}{4}(D_F^2 - D_C^2) \quad (6)$$

obtendo-se o valor de  $A_2=26,05$  cm<sup>2</sup>.

Através da equação (5), obtém-se o valor de  $\dot{Q}_2$ , sendo este igual a 66,17 cm<sup>3</sup>/s ou 3,97 L/min, que é a unidade na qual está graduado o rotâmetro.

Adotou-se uma temperatura média ambiente de  $T_1=27$  °C = 300 K e uma temperatura aproximada ( $T_2$ ), na qual polímero queimaria, sendo esta  $T_2=450$  °C = 723 K. A partir destes valores, calcula-se a vazão do rotâmetro, através da equação (4):

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\dot{Q}_1}{\dot{Q}_2} \Rightarrow \frac{300}{723} = \frac{\dot{Q}_1}{3,97} \Rightarrow \dot{Q}_1 = 1,65 \text{ L/min}$$

Portanto, o valor de  $\dot{Q}_1$  corresponde a vazão volumétrica a ser ajustada no rotâmetro.

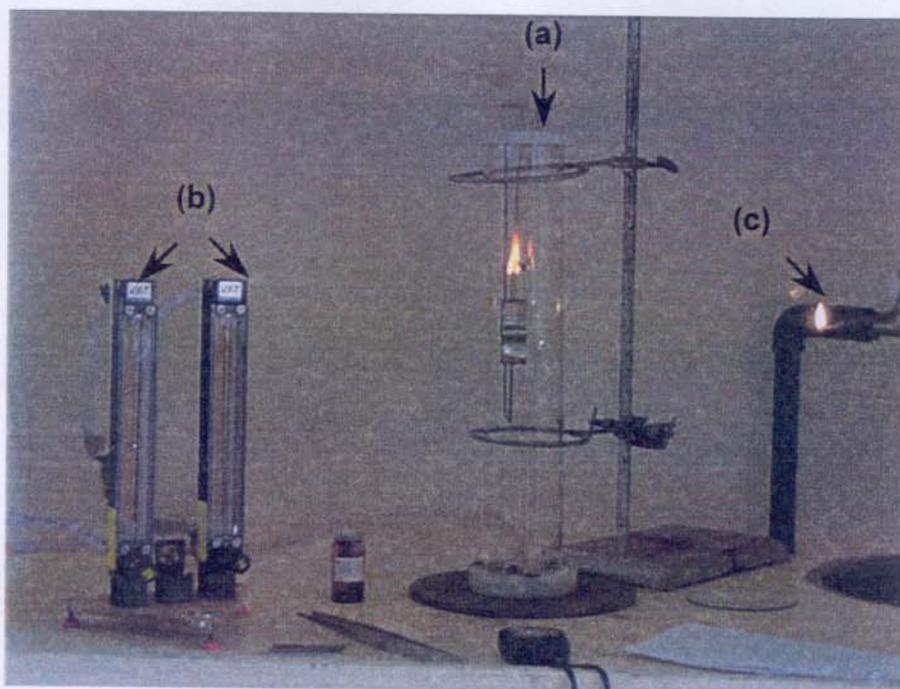
Os mesmos cálculos foram realizados quando se aumentou o fluxo de ar para 50,8 mm/s e 101,6 mm/s.

Os primeiros ensaios referentes a determinação do ponto de fulgor foram realizados utilizando uma vazão volumétrica de ar de 3,30 L/min. O transformador utilizado para controle da corrente elétrica foi ajustado, antes e durante o ensaio, de forma que este propiciasse um aumento da temperatura do ar ( $T_2$ ) a uma taxa de 10°C/min ( $\pm 10\%$ ), segundo a norma. As temperaturas foram lidas a intervalos constantes de cinco minutos cada. Portanto, durante esses intervalos, o transformador foi regulado para que houvesse uma variação de 50 °C em  $T_2$ . Em seguida, a chama piloto foi acesa e posicionada sobre o orifício da tampa superior, iniciando-se o ensaio.

## APÊNDICE 2

### Ajuste da vazão do gás no ensaio de Índice de Oxigênio

A **Figura A.2** apresenta uma fotografia do equipamento utilizado na determinação do índice de oxigênio.



**Figura A.2-Fotografia do equipamento utilizado na determinação do índice de oxigênio, durante o ensaio.**

O equipamento utilizado para se avaliar o índice de oxigênio é constituído pelos seguintes componentes:

- coluna de vidro (vide letra (a) na **Figura A.2**): confeccionada com um vidro resistente ao calor, tem o formato de um tubo circular com dimensões de 67,5 mm de diâmetro interno e 450 mm de altura. A base da coluna, onde esta foi acoplada, é feita de nylon.
- fornecimento dos gases: os gases utilizados foram nitrogênio e oxigênio comerciais, condicionados, cada qual em um cilindro de aço sob alta pressão. O transporte de cada

linha de gás até o forno foi realizado por mangueiras trançadas resistentes à alta pressão.

O fluxo volumétrico de cada linha de gás foi medido por rotâmetros apropriados (vide letra **(b)** na **Figura A.2**) dotados de escala de medição que cobrem a vazão recomendada pela norma. Após a medição de cada linha, estas são unidas em uma única linha, através de um tubo em Y de cobre. Após a junção de ambas as linhas, esta segue para o forno.

- fonte de ignição (vide letra **(c)** na **Figura A.2**): a ignição do corpo de prova ocorre devido a uma chama piloto, suprida por GLP.

A norma ASTM D2863-91 classifica os corpos de prova em 4 tipos, de acordo com as dimensões. Esta classificação está apresentada na **Tabela A.1**.

**Tabela A.1**—Classificação dos corpos de prova.

Tipos	Forma Plástica	Largura	Espessura	Comprimento
		(mm)		
<b>A</b>	<b>Rígido</b>	6,5 ± 0,5	3,0 ± 0,5	70 a 150
<b>B</b>	<b>Flexível</b>	8,5 ± 0,5	2,00 ± 0,25	70 a 150
<b>C</b>	<b>Celular</b>	12,5 ± 0,5	12,5 ± 0,5	125 a 150
<b>D</b>	<b>Filme ou Lâmina</b>	52,0 ± 0,5	fornecida	140 ± 5

A norma recomenda uma velocidade de vazão do gás de 4 cm/s. Logo, a vazão de gás a esta velocidade foi obtida multiplicando o fluxo total de gás, em cm/s, pela área da coluna, em cm<sup>2</sup>. Como o diâmetro interno da coluna de vidro é  $d_{int}=6,75$  cm, então, temos:

$$A_{int} = \frac{\pi \cdot d_{int}^2}{4} \quad (7)$$

$$A_{int} = 35,785 \text{ cm}^2$$

A vazão de gás que passa pelo interior da coluna de vidro é dada por:

$$\dot{Q}_{\text{int}} = A_{\text{int}} \cdot v_{\text{gás}} \quad (8)$$

O cálculo para se determinar a vazão do gás em uma velocidade de 4 cm/s foi:

$$\dot{Q}_{\text{int}} = A_{\text{int}} \cdot v_{\text{gás}} = 35,785.4 = 107,355 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\dot{Q}_{\text{int}} = 6,45 \text{ L/min}$$

Os primeiros ensaios foram realizados utilizando uma concentração inicial de oxigênio de 18%, observando basicamente dois parâmetros: a dificuldade de ignição e o tempo de queima do polímero. Se o corpo de prova queimar rapidamente, outro teste é iniciado sob uma concentração de oxigênio menor. Por outro lado, se os corpos de prova se apagarem rapidamente ou sequer ignitarem, a concentração de oxigênio é aumentada, até que o corpo de prova atinja a ignição.