

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

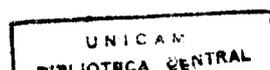
**MODIFICAÇÃO DE RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO  
COM POLI(ORGANOSSILOXANOS)**

**Valéria Maria Rosa  
Tese de Doutorado**



**Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti**

**Campinas  
1999**



UNIDADE	19
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	R71m
V.	Ex.
TOMBO BC/40435	
PROC. 278/2000	
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO 12511,00	
DATA	
CPD	

CM-00138015-B

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

R71m Rosa, Valéria Maria  
 Modificação de resinas de poliéster insaturado com poli(organoossiloxanos) / Valéria Maria Rosa. - - Campinas, SP:[s.n.], 1999.

Orientador: Maria Isabel Felisberti.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Resistência ao impacto. 2. Copolímero de enxertia. 3. Adesão.  
 I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

## **Agradecimentos**

Agradeço a minha orientadora, Maria Isabel Felisberti, tanto pela dedicação profissional quanto pela imensa paciência e boa vontade em todas as etapas desta tese. Pela sua presença constante e pelo seu apoio até mesmo à distância.

Agradeço à Professora Inez Valéria, responsável por parte do laboratório onde esta tese foi desenvolvida.

Agradeço a todos aqueles que trabalham ou trabalharam neste laboratório pelos anos de venturas e desventuras que compartilhamos: Eduardo Rado, Luís Eduardo, Maurício, Fernando, Ítalo, Ricardo, Daniel, Moisés, Renato, Lucila, Sandra, Cristina Macedônia, Simone, Cristina, Cristianinha, Cristiana, Roseli, Regina, Larissa, Cleide, Diva e Helena, aos novatos Lilian, Antônio, Clodoaldo, Marco, Nádia, Patrícia, Rodrigo e Ralf, e especialmente aqueles que contribuíram mais diretamente para este trabalho: Bete, Silvia, Vinícius, Luís, André e Silvana, que tantos palpites me deu, do começo ao fim.

Não posso deixar de mencionar também a turma do laboratório ao lado: Jair, Denise, Edmir, Maurício, Gislaine, Graziela, Rita e Carminha.

Aos técnicos que me ajudaram na parte experimental, Renata e Cássia, Sônia, Lúcia e Andréia, aos técnicos das oficinas e vidraria e a dona Iara e a Paula pelo xerox.

Quero agradecer também ao Professor Józef Karger-Kocsis, que orientou meu trabalho na Alemanha. Aos colegas e amigos que me ajudaram tanto no projeto quanto na minha estadia em terras germânicas: Dionysios, Rodermund, Christian, Ines, Nikolai, Jurgen, Olga, ao Christoffe, colega e vizinho, e especialmente ao Egon.

Mas meu agradecimento mais especial vai para os meus pais, que sempre me ajudaram e me apoiaram nas minhas decisões mais difíceis. Graças ao apoio deles, esta tese chegou ao fim.

## Resumo

As resinas de poliéster insaturado (UP) se prestam a uma grande gama de aplicações, porém encontram algumas limitações devido à baixa resistência ao impacto e contração excessiva durante a cura.

Este trabalho teve como objetivo principal a incorporação de segmentos flexíveis de polissiloxano à cadeia de poliéster na forma de um copolímero de enxertia de maneira a minimizar a baixa adesão entre a resina e o modificador. Para tanto, utilizou-se metacrilato de glicidila (GMA) que promoveria a ancoragem entre a resina e o organossiloxano e 3-aminopropiltrióxissilano (APTS), 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietoxidissiloxano e água, de maneira a se promover a formação de uma cadeia de poli(organossiloxano) ligada à rede de poliéster através do metacrilato.

As resinas modificadas quimicamente foram, então, avaliadas quanto às propriedades mecânicas (resistência ao impacto e à flexão) e dinâmico-mecânicas em função do grau e forma de modificação. Os resultados da análise dinâmico-mecânica indicaram a presença de micro-heterogeneidade nas resinas modificadas, o que contribuiu, em alguns casos, para um aumento na resistência ao impacto, mas afetou negativamente o módulo de flexão. A formação desta segunda fase, entretanto, não foi observada claramente por microscopia eletrônica de varredura.

A cinética de cura foi investigada através de calorimetria diferencial de varredura, revelando que a modificação da resina pode causar um atraso na reação de cura da resina ortoftálica, além da diminuição da entalpia de reação da mesma. A energia de ativação, tanto para resina orto quanto para resina isoftálica, aumentou com a introdução dos modificadores, mas não se observaram diferenças significativas de comportamento cinético entre as amostras com diferentes proporções de modificador.

A contração foi avaliada pela variação linear das dimensões das amostras sofrida no processo de cura, sendo observado que as resinas modificadas contraíram mais comparativamente às resinas puras, o que pode ser atribuído à reações de ciclização e à volatilização de subprodutos das reações envolvidas na formação de poli(organossiloxanos).

Diferentes composições de resina isoftálica foram também reforçadas com fibra de vidro com e sem tratamento superficial para avaliação da adesão entre resina e reforço através da

técnica de emissão acústica. A modificação do poliéster promoveu um pequeno aumento na adesão entre a resina e o reforço, porém, não eliminando a necessidade de se empregar fibras tratadas com agente de acoplamento para melhorar as propriedades mecânicas do compósito.

## Abstract

The unsaturated polyester resins (UP) have a large range of applications. However, these applications are limited due to the low impact resistance and the large shrinkage during the cure.

The aim of this work was to incorporate flexible segments of poly(organosiloxane) to the polyester network as a graft copolymer in a way to minimize the low adhesion between the resin and the modifier. Glycidyl methacrylate (GMA), 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS), 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-diethoxydisiloxane (chain extender) and water were used to promote the formation of a polysiloxane chain bonded to the polyester network by the methacrylate groups.

The chemically modified resins were evaluated concerning their mechanical (impact and flexural strength) and dynamic-mechanical properties as a function of the extension of the modification. The results of the dynamic-mechanical analysis pointed to the emergence of some microheterogeneities, which could contribute in some cases for a rising impact strength with negative effects on the flexural properties. However, the formation of this second phase could not be observed by scanning electronic microscopy.

The cure kinetic was evaluated by differential scanning calorimetry and it was revealed that the modification of the resin can cause a delay in the cure reaction and a decrease in the enthalpy of the cure reaction of the orthophtalic resin. The activation energy of the modified orto and isophtalic resins increased as compared to neat ones but the kinetic behavior of samples modified with different modifier proportions presented no significant change.

The shrinkage was taken as the linear variation of the samples dimensions during the cure and it was observed that the modified resins shrank more than pure ones, which can be attributed to the ciclization reactions and to the volatilization of the sub-products which are formed during the polycondensation.

Samples of isophtalic resin with different compositions were also reinforced with glass fiber in a way to evaluate the adhesion between the matrix and the fiber by the acoustic emission technique. The use of the poly(organosiloxane) as the resin modifier improved the adhesion between the resin and the filler in a short extension. However it does not eliminate the use of silane-treated fibers to improve the performance of the composite.

## **Índice**

<b>1. Introdução</b>	<b>01</b>
<b>2. Resinas de poliéster insaturado</b>	<b>05</b>
<u>2.1 Preparação da resina</u>	<b>05</b>
2.1.1. Ácidos	07
2.1.2. Álcoois	07
2.1.3. Catálise e cura	08
2.1.4. Inibidores	09
2.1.5. Outros aditivos	10
<u>2.2 Produção industrial de resinas orto e isoftálicas</u>	<b>10</b>
<b>3. Formação de estrutura e cinética de cura de resinas de poliéster insaturadas</b>	<b>12</b>
<b>4. Modificação química e física para obtenção de materiais com propriedades específicas</b>	<b>20</b>
<u>4.1 Influência de aditivos na modificação de propriedades de resina UP</u>	<b>20</b>
<u>4.2. Compósito de resina de poliéster reforçada com fibra de vidro: avaliação da adesão entre as fases</u>	<b>27</b>
<u>4.3. Misturas de resina de poliéster e poli(organossiloxano)s</u>	<b>29</b>
4.3.1. Sistema proposto	31
<b>5. Objetivos</b>	<b>33</b>
<b>6. Materiais e métodos</b>	<b>34</b>
<u>6.1. Materiais</u>	<b>34</b>
<u>6.2. Modificação da Resina de Poliéster Insaturado</u>	<b>35</b>
<b>7. Caracterização das resinas modificadas</b>	<b>37</b>
<u>7.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA)</u>	<b>37</b>
7.1.1. Influência dos diferentes aditivos	38

7.1.2. Influência das condições de cura	38
7.1.3. Influência da extensão da hidrólise do APTS	38
7.1.4. Influência do extensor de cadeia	38
7.1.5. Influência da composição química das resinas de poliéster	39
7.1.6. Análise dinâmico-mecânica de resina de poliéster isoftálica modificada com diferentes proporções de aditivos	39
<u>7.2. Ensaio de intumescimento</u>	39
<u>7.3. Ensaio de impacto</u>	40
<u>7.4. Ensaio de flexão</u>	40
<u>7.5. Contração</u>	41
<u>7.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</u>	41
<u>7.7. Microscopia eletrônica de varredura</u>	42
<u>7.8. Avaliação de adesão entre resina UP e fibra de vidro</u>	42
<b>8. Resultados e discussão</b>	44
<u>8.1. Análise dinâmico-mecânica</u>	44
8.1.1: Influência dos diferentes aditivos	44
8.1.2. Influência das condições de cura	51
8.1.3. Influência da extensão da hidrólise do APTS	54
8.1.4. Influência do extensor de cadeia	57
8.1.5. Influência da composição química das resinas de poliéster	58
8.1.6. Resina de poliéster isoftálica modificada com diferentes proporções de aditivos	60
<u>8.6. Intumescimento</u>	64
<u>8.2. Ensaio de resistência ao impacto</u>	66
<u>8.3. Ensaio de flexão</u>	69
<u>8.4. Contração</u>	73
<u>8.5. Análise de cura por DSC</u>	75
<u>8.7. Morfologia de resinas modificadas</u>	86

<b><u>8.8. Adesão em compósitos de poliéster modificado</u></b>	<b>88</b>
8.8.1. Efeito da composição da resina sobre a adesão entre a matriz e o reforço	<b>88</b>
8.8.2. Efeito do tratamento do reforço sobre a adesão no compósito	<b>93</b>
<b>9. Conclusões</b>	<b>97</b>
<b>10. Sugestão para trabalhos futuros</b>	<b>99</b>
<b>11. Referências bibliográficas</b>	<b>100</b>
<b>Anexos</b>	<b>105</b>

## **Lista de Tabelas:**

<b><i>Tabela 6.1:</i></b> Resinas de poliéster insaturado comerciais e aditivos utilizados.	<b>34</b>
<b><i>Tabela 6.2:</i></b> Composição das resinas utilizadas determinada por <sup>1</sup> H-RMN e teor de estireno, determinado gravimetricamente	<b>35</b>
<b><i>Tabela 6.3:</i></b> Condições de cura para as resinas de poliéster insaturado puras e modificadas com poli(organossiloxanos)	<b>36</b>
<b><i>Tabela 8.1:</i></b> Composição e temperatura de transição vítrea de resinas ortoftálicas curadas em presença de aditivos segundo o método A.	<b>44</b>
<b><i>Tabela 8.2:</i></b> Temperaturas correspondentes aos máximos dos picos de maior intensidade das curvas E''xT para resinas ortoftálicas contendo apenas acrílico nos sistemas de cura A, B e C.	<b>53</b>
<b><i>Tabela 8.3:</i></b> Composição e temperatura de transição vítrea de resinas modificadas com a adição de água.	<b>54</b>
<b><i>Tabela 8.4:</i></b> Composição e temperatura de transição vítrea de resinas de poliéster modificadas curadas pelo método C com composição constante em relação ao APTS e GMA e diferentes teores em extensor.	<b>57</b>
<b><i>Tabela 8.5:</i></b> Composição e temperatura de transição vítrea de resinas orto e isoftálicas puras e modificadas.	<b>59</b>
<b><i>Tabela 8.6:</i></b> Composição e temperatura de transição vítrea de resinas isoftálica modificada com 2,5% de APTS e diferentes proporções de aditivos	<b>61</b>
<b><i>Tabela 8.7:</i></b> Coeficiente de intumescimento e fração de material solúvel para resinas orto e isoftálica modificada com 2,5% de APTS e diferentes proporções de aditivos	<b>64</b>
<b><i>Tabela 8.8:</i></b> Resistência ao impacto de resinas ortoftálica e isoftálica pura e modificadas	<b>66</b>
<b><i>Tabela 8.9:</i></b> Resultados de flexão de resinas ortoftálicas e isoftálicas pura e modificadas	<b>70</b>
<b><i>Tabela 8.10:</i></b> Contração de resinas pura e modificadas.	<b>73</b>

<b><i>Tabela 8.11:</i></b> Dados sobre a cura dinâmica de resinas de poliéster insaturado modificadas.	<b>76</b>
<b><i>Tabela 8.12:</i></b> Energia de ativação para resina orto e isoftálica obtidos pelo método de Barret, temperatura e conversão no ponto de gel	<b>80</b>
<b><i>Tabela 8.13:</i></b> Energia de ativação para resina orto e isoftálica obtidos pelo método de Barret, temperatura e conversão no ponto de gel	<b>82</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Compostos utilizados na produção de resinas de poliéster	<b>06</b>
<b>Figura 3.1:</b> Esquema de reações durante a copolimerização ST/UP: a) reticulação intermolecular UP-UP; b) reticulação intermolecular ST-ST; c) ciclização intramolecular UP-UP; d) ciclização intramolecular ST-ST; e) ramificação UP-ST; f) homopolimerização do estireno.	<b>12</b>
<b>Figura 3.2:</b> Formação de estrutura de UP: a) início da reação de cura; b) formação de microgel devido à reticulação intramolecular; c) reticulação intermolecular entre as partículas de microgel e d) macrogelificação.	<b>14</b>
<b>Figura 4.1:</b> Redes formadas por resina UP tenacificada por modificadores a) miscíveis, b) imiscíveis e c) miscíveis de maior massa molar.	<b>23</b>
<b>Figura 4.2:</b> Estrutura formada pela incorporação de BMI à resina de poliéster.	<b>26</b>
<b>Figura 4.3:</b> Aparato utilizado para análise de adesão pela técnica de emissão acústica.	<b>29</b>
<b>Figura 4.4:</b> Reação entre GMA e agentes nucleófilos	<b>32</b>
<b>Figura 4.5:</b> Esquema de prováveis reações de copolimerização entre resina de poliéster (UP), metacrilato de glicidila (GMA), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS) e 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietóxidissiloxano (extensor)	<b>32</b>
<b>Figura 8.1:</b> Módulo de perda em função da temperatura para resinas de poliéster pura e modificada curadas pelo método A: (a) diferentes concentrações de GMA; (b) diferentes concentrações de APTS; (c) APTS e GMA; (d) APTS, GMA e extensor.	<b>45</b>
<b>Figura 8.2:</b> Temperatura de transição vítrea para resina de poliéster ortoftálica modificada com GMA: ( $\Delta$ ) fase rica em resina curada; ( $\square$ ) fase rica em GMA.	<b>47</b>
<b>Figura 8.3:</b> Módulo de armazenamento em função da temperatura para amostras de resina ortoftálica contendo diferentes porcentagens de GMA. Detalhe da variação do módulo em função da concentração de GMA a 150 °C.	<b>48</b>
<b>Figura 8.4:</b> Temperatura de transição vítrea para resina ortoftálica modificada com APTS: ( $\Delta$ ) temperatura correspondente ao máximo do pico; ( $\square$ ) temperatura correspondente ao ombro.	<b>49</b>

<b>Figura 8.5:</b> Compostos passíveis de serem formados pela condensação de silanóis.	<b>50</b>
<b>Figura 8.6:</b> Módulo de perda em função da temperatura para: a) resina ortoftálica pura e b) resina ortoftálica modificada com 5% de GMA e curada por diferentes métodos.	<b>52</b>
<b>Figura 8.7:</b> Avaliação da influência da água no comportamento de fases de resinas ortoftálicas modificadas com APTS (5% em massa) e GMA (razão molar APTS:GMA = 1:1): a) cura A ; b) cura C e c) comparação entre os métodos A e C.	<b>56</b>
<b>Figura 8.8:</b> Módulo de perda em função da temperatura para resinas ortoftálicas modificadas por APTS (5% em massa), GMA (razão molar APTS:GMA = 1:1), extensor (razão molar APTS:extensor variável e água (APTS:água = 1:3) submetida à cura C.	<b>58</b>
<b>Figura 8.9:</b> Módulo de perda em função da temperatura para resinas puras e modificadas, submetidas à cura tipo C: a) resina ortoftálica; b) resina isoftálica.	<b>59</b>
<b>Figura 8.10:</b> Módulo de perda em função da temperatura para resina isoftálica modificada com diferentes proporções de aditivos: a) concentração crescente de siloxano para amostras com 2,5% de APTS; b) concentração crescente de siloxano para amostras com 5% de APTS; c) concentração crescente de água para amostras com 2,5 % de APTS e d) concentração crescente de GMA para amostras com 2,5 % de APTS.	<b>62</b>
<b>Figura 8.11:</b> Módulo de armazenamento para resinas isoftálicas pura e modificada obtidas na região de comportamento elástico (150 °C).	<b>65</b>
<b>Figura 8.12:</b> Variação da resistência ao impacto em função do teor de aditivos para resina isoftálica.	<b>67</b>
<b>Figura 8.13:</b> Curva de tensão de flexão x deformação de resinas de poliéster puras e modificadas: a) resina ortoftálica e b) resina isoftálica.	<b>69</b>
<b>Figura 8.14:</b> Resistência à flexão, módulo e alongamento na ruptura para resinas puras e modificadas: (o) resina ortoftálica e (□) resina isoftálica.	<b>71</b>
<b>Figura 8.15:</b> Cura dinâmica de resina de poliéster contendo diferentes proporções de modificadores: a) resina ortoftálica e b) resina isoftálica.	<b>75</b>
<b>Figura 8.16:</b> Curva de conversão em função da temperatura para resinas: a) ortoftálica e b) isoftálica.	<b>78</b>
<b>Figura 8.17:</b> Curvas de $\ln K \times 1/T$ para resinas: a) ortoftálica e b) isoftálica.	<b>79</b>

<b>Figura 8.18:</b> Curva de $\ln K \times \alpha$ para resinas: a) ortoftálica e b) isoftálica.	<b>81</b>
<b>Figura 8.19:</b> Cura dinâmica de resina de poliéster isoftálica contendo diferentes proporções de modificadores.	<b>82</b>
<b>Figura 8.20:</b> Curvas de $\ln k \times 1/T$ para resina isoftálica com diferentes proporções de modificadores.	<b>83</b>
<b>Figura 8.21:</b> Curvas de conversão em função da temperatura para resina isoftálica com diferentes proporções de modificador.	<b>83</b>
<b>Figura 8.22:</b> Curvas de $\ln K \times \alpha$ para resina isoftálica com diferentes proporções de modificador.	<b>84</b>
<b>Figura 8.23:</b> Microscopia eletrônica de varredura de resinas modificadas: a) UPO-1113; b) UPi-1113 e c) UPi-2226.	<b>86</b>
<b>Figura 8.24:</b> Eventos acumulados e número de eventos em função do alongamento para resina isoftálica reforçada com fibra de vidro sem tratamento: a) UPi-0-NT; b) UPi-1113-NT, c) UPi-1133-NT e d) UPi-1236-NT.	<b>89</b>
<b>Figura 8.25:</b> Distribuição de amplitude para resinas isoftálicas reforçadas com fibra de vidro tratada: a) UPi-0-NT; b) UPi-1113-NT, c) UPi-1133-NT e d) UPi-1236-NT.	<b>90</b>
<b>Figura 8.26:</b> Microestrutura de amostras reforçadas com 50% em massa de fibra de vidro: a) UPi-0-NT; b) UPi-1113-NT, c) UPi-1133-NT; d) UPi-1236-NT e e) UPi-1236-ST.	<b>92</b>
<b>Figura 8.27:</b> Eventos acumulados e número de eventos em função do alongamento da resina isoftálica modificada e reforçada com: a) fibra não tratada (UPi-12364-NT) e b) fibra tratada com agente silano (UPi-1236-ST).	<b>94</b>
<b>Figura 8.28:</b> Distribuição de amplitude para resinas isoftálicas modificadas e reforçadas com: a) fibra de vidro não tratada (UPi-1236-NT) e b) fibra de vidro tratada com silano (UPi-1236-ST).	<b>95</b>
<b>Figura 8.29:</b> Distribuição de energia para resinas isoftálicas modificadas e reforçadas com: a) fibra de vidro não tratada (UPi-1236-NT) e b) fibra de vidro tratada com silano (UPi-1236-ST).	<b>96</b>

### 1. INTRODUÇÃO:

Os polímeros de poliéster são caracterizados pela presença do grupo éster na cadeia principal. São basicamente formados pela reação entre ácidos carboxílicos polifuncionais com álcoois polifuncionais. Dependendo dos monômeros envolvidos, podem resultar em materiais com uma vasta gama de propriedades.

De maneira geral, podem ser classificados em poliésteres saturados e insaturados.

1.1. Poliésteres saturados: dentro desta classificação podemos ainda dividi-los conforme sua massa molar e composição <sup>1</sup>:

a. Poliésteres com massa molar acima de 10000 g/mol, produzidos a partir de álcoois e ácidos difuncionais ou de lactonas polimerizáveis, também chamados de poliésteres termoplásticos. Os poliésteres termoplásticos aromáticos são estáveis dimensionalmente e possuem boa resistência ao desgaste, além de boas propriedades elétricas. Quanto às propriedades químicas, são resistentes à água, ácidos e bases fracas, álcoois, cetonas, éteres e hidrocarbonetos alifáticos e alifáticos clorados à temperatura ambiente. Os monômeros mais comuns usados na produção destes poliésteres são o ácido tereftálico ou o tereftalato de dimetila, o etileno glicol e o butileno glicol, produzindo os polímeros poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(tereftalato de butileno) (PBT), respectivamente.

Ambos são polímeros semi-cristalinos de grande dureza e rigidez. O PET pode ser processado para a obtenção de materiais com alta transparência para a produção de garrafas para bebidas carbonatadas.

Inicialmente, a produção mundial de PET supria basicamente a indústria têxtil. No Brasil, o PET foi introduzido em 1988 também para aplicações têxteis, mas em 1993, a produção se voltou para a área de embalagens, notadamente para refrigerantes<sup>2</sup> e tem apresentado grande crescimento desde então. Outras aplicações incluem peças técnicas sujeitas à tensão, tais como mancais, discos dentados, pinos, etc<sup>1</sup>.

O PBT, por ser mais facilmente processável que o PET, também encontra grande aplicação: na forma de fibras para confecção de carpetes, na indústria automobilística, em aplicações internas e na indústria elétrica na produção de conectores, interruptores, quadros terminais, bobinas, relês, soquetes, etc.

## Introdução

---

Além dos homopolímeros, copolímeros de poliéster podem ser sintetizados com segmentos amorfos e flexíveis e segmentos imiscíveis cristalizáveis e rígidos. Em geral os copolímeros possuem blocos rígidos de tereftalatos de alquilenos (por exemplo PBT) alternados a blocos flexíveis de poliésteres alifáticos, como poli(adipato de tetrametileno) e de poliéteres, como poli(tetra hidrofurano) e são usados como revestimentos, adesivos e artigos esportivos.

Suas propriedades dependem da natureza destes segmentos, mas de maneira geral possuem larga faixa de temperatura de trabalho, devido à baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e alta temperatura de fusão ( $T_m$ ). São resistentes à tração, flexão e abrasão e ao impacto à baixa temperatura. São insolúveis em muitos solventes e impermeáveis a óleos. A resistência à hidrólise é bastante superior ao PET e ao PBT, mas são inferiores em resistência térmica, à luz e à oxidação.

Os polímeros líquidos cristalinos (LCP), outra classe de polímeros termoplásticos, fogem à conceituação usual de polímeros por estarem, quando fundidos, em um estado da matéria diferente dos clássicos sólido, líquido e gasoso. Em termos de ordem molecular, pode-se dizer que eles são mais ordenados que os líquidos e menos que os sólidos cristalinos. Devido a baixa expansão térmica, alta resistência ao calor e boas propriedades elétricas, são largamente usados na área de microeletrônica e eletrônica óptica, especialmente em circuitos integrados, conectores e cabos. Pela sua resistência química a solventes, são utilizados como recheio de colunas de destilação. Por fim, sua resistência térmica, mecânica (são sempre usados com reforço) e à chama torna-os úteis para aplicações na área automotiva e na aviação.

b. Poliésteres com massa molar abaixo de 10000 g/mol, produzida por ácidos dicarboxílicos aromáticos ou alifáticos saturados e álcoois difuncionais ou combinados com trifuncionais. Sua principal aplicação é como composto intermediário para a produção de poliuretanas.

Dentre os ácidos, o mais usado é o ácido adípico devido às propriedades do produto e ao custo, podendo-se usar ácido isoftálico ou tereftálico como aditivo. Os glicóis empregados são etileno glicol, dietileno glicol, propanodiol, butanodiol, neopentil glicol e hexanodiol, para polímeros lineares e glicerol, trimetilol-etano, trimetilolpropano e hexanotriol para os ramificados.

Depois de polimerizados, podem se apresentar na forma de graxas (quando advindos de etileno glicol, butanodiol ou hexanodiol) ou líquidos. As graxas conferem às poliuretanas elasticidade e resistência à tração. Têm, entretanto, a tendência a endurecer demasiadamente a baixa temperatura. São susceptíveis à hidrólise, especialmente os derivados de dietileno glicol. Cadeias mais longas de diol são mais estáveis.

c. Resinas alquídicas: são poliésteres com massa molar também inferior a 10000 g/mol, produzidos pela reação entre álcoois di, tri ou polifuncionais e ácidos graxos saturados ou insaturados ou ácidos carboxílicos polifuncionais, normalmente aromáticos. São usadas como revestimento e compostos de moldagem e, no caso das resinas derivadas de ácidos graxos insaturados, são usadas como matéria-prima na indústria de tintas <sup>3</sup>.

1.2. Poliésteres insaturados: estão entre os termofixos mais utilizados industrialmente porque apresentam, além de custo relativamente baixo, as seguintes características <sup>4</sup>:

- Facilidade de manuseio na forma líquida;
- Cura rápida;
- Estabilidade dimensional em condições de serviço;
- Boas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas;
- Facilidade de coloração e modificação para necessidades específicas.

A primeira tentativa de produção de poliéster foi feita em 1847 pelo químico sueco Jons Jacob Berzelius <sup>4</sup>, empregando ácido tartárico e glicerol, sendo posteriormente repetida, com algumas variações, por outros cientistas europeus. Em 1937, Carleton Ellis observou que a adição de monômeros insaturados ao poliéster contendo grupos insaturados aumentava a velocidade de cura em mais de trinta vezes, possibilitando a produção comercial, desenvolvida em 1941-1942 pela Plate Glass Co. com o nome Allymer CR39.

A partir de 1942, a resina começou a ser utilizada com reforço de fibra de vidro em tanques e em peças de avião e no final da década já havia se expandido para outras aplicações. Na construção civil podem ser utilizadas como adesivos para fibras, blocos de construção de areia e agregado e estuda-se seu uso como concreto polimérico. São também utilizadas em revestimento de metal, madeira, brita e de cabos elétricos. Bijuterias, botões e esmaltados para cabine de avião são produzidos pelo processo de "casting". Sua maior aplicação, entretanto, é

## ***Introdução***

---

como plástico reforçado na produção de canos, dutos, tubos e tanques para indústria química, carroceria de automóveis e cascos de navio, entre outras, podendo ser produzidos por moldagem manual, compressão, pultrusão, enrolamento de filamentos, moldagem por transferência ou centrifugação<sup>3, 5</sup>.

## 2. RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO

### 2.1. Preparação:

De maneira geral, o poliéster é produzido pela reação entre um ácido orgânico difuncional e um álcool diídrico através da reação de policondensação, com a eliminação de água. Diferentemente da reação de adição, a policondensação ocorre em etapas, sendo que altos graus de conversão são atingidos em menor tempo, resultando em produtos com massas molares não tão altas.

A poliesterificação é uma reação típica de condensação entre quantidades aproximadamente estequiométricas dos anidridos (ou ácidos) e dos glicóis, com um pequeno excesso de glicol, que é mais facilmente eliminado durante a cura.

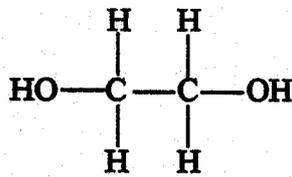
Os poliésteres são comumente preparados pela reação de um diol saturado com uma mistura de diácido (ou anidrido) insaturado e saturado. As composições mais comuns de resinas de poliéster são baseadas em propileno glicol, anidrido maleico e anidrido ftálico (resinas ortoftálicas) ou ácido isoftálico (resina isoftálica). Outro tipo de resina bastante conhecida, mas menos utilizada pelo alto custo é a resina bisfenólica, que usa bisfenol A como glicol. As resinas de poliéster insaturado se apresentam comercialmente dissolvidas em um monômero, normalmente em 40% de estireno, que também participa da reação de cura. A Figura 2.1 mostra os ácidos e glicóis mais utilizados na produção de poliéster insaturado 4.

Além da policondensação entre anidrido maleico e glicóis, podem ocorrer reações paralelas, como as reações de Ordel (adição de álcool à ligação insaturada) e isomerização parcial *cis-trans* das duplas ligações do ácido maleico <sup>6</sup>.

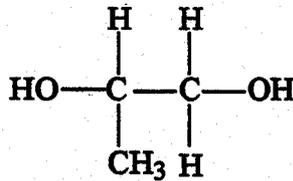
As propriedades de uma resina de poliéster, tais como resistência mecânica, estabilidade térmica e dimensional, cor e outras, são dependentes da composição, além das condições de processamento. No que diz respeito à composição, são responsáveis pelas características finais da resina as seguintes variáveis <sup>4</sup>, que serão discutidas a seguir:

- Tipo e quantidade de ácido;
- Tipo e quantidade de álcool;
- Tipo e quantidade de monômero para reticulação;

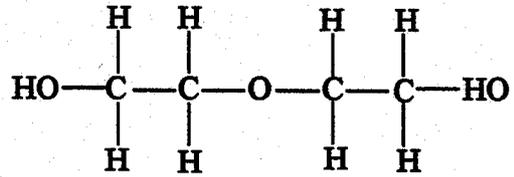
• Inibidores



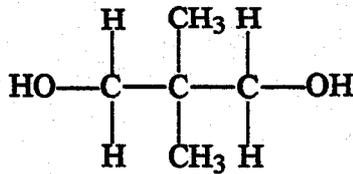
Etileno glicol



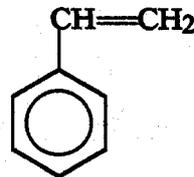
Propileno glicol



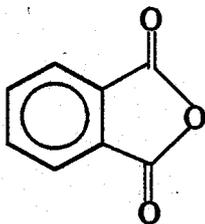
Dietilenoglicol



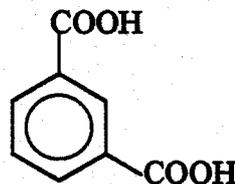
Neopentilglicol



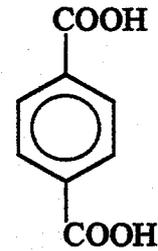
Estireno



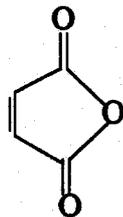
Anidrido ortoftálico



Ácido isoftálico



Ácido tereftálico



Anidrido maleico



Ácido fumárico

**Figura 2.1:** Compostos utilizados na produção de resinas de poliéster

### 2.1.1. Ácidos:

O tipo de ácido escolhido influi diretamente nas propriedades finais da resina, as quais dependem de sua massa molar, dos grupos funcionais e da presença de ligações insaturadas, responsáveis pela reticulação.

A função dos ácidos saturados é diminuir a densidade de ligações cruzadas e conseqüentemente deixar a resina menos quebradiça <sup>7</sup>. O anidrido ftálico é um dos mais utilizados pelo seu menor custo. Ácido isoftálico não tem custo tão inferior, mas melhora a estabilidade térmica, a resistência mecânica e às intempéries. O ácido tereftálico, que é comumente utilizado na produção de fibras e filmes de poliéster saturado (PET) é usado quando se deseja uma resina mais resistente ao impacto e às intempéries e mais estável termicamente. No entanto, é um ácido de alto custo. Outros ácidos menos comuns também podem ser utilizados, sendo responsáveis por características específicas: ácido adípico serve para plastificar resinas duras; ácido tetra-hidroftálico aumenta a resistência ao impacto, mas a resina resultante não é resistente às intempéries; tetrabromoftálico torna a resina menos inflamável, mas com problemas de descoloração pela perda do bromo.

Ácidos de cadeia mais longa podem ser utilizados, por exemplo, como comonômeros, conferindo maior tenacidade ou flexibilidade à cadeias. A utilização de ácidos de maior massa molar aumenta a flexibilidade da cadeia, mas não apresenta grande melhoria na resistência mecânica.

Entre os ácidos insaturados, que são os responsáveis pela reticulação, os mais comuns são o anidrido maleico e o ácido fumárico, especialmente pelo custo, porém as resinas de ácido fumárico tendem a ser mais reativas, levando a uma maior densidade de reticulação e conseqüentemente a uma maior fragilidade. Em contrapartida, possuem maior resistência química e maior temperatura de distorção térmica. O anidrido maleico e o ácido fumárico fornecem os grupos vinila para a formação da resina, enquanto que o glicol e o ácido saturado servem como extensores de cadeia.

### 2.1.2. Álcoois:

Da mesma forma que os ácidos, os álcoois têm bastante influência nas propriedades da resina reticulada, tais como flexibilidade e resistência ao calor. O etileno glicol é bastante utilizado pelo seu custo, entretanto este glicol reduz a compatibilidade da resina com o

estireno, sendo por isso mais comumente usado com outros álcoois, como dietileno glicol (DEG), propileno glicol (PG) e butileno glicol. Os dois primeiros plastificam a resina e a tornam mais higroscópica. Propileno glicol também é muito usado pela sua boa compatibilidade com o estireno e propriedades mecânicas.

Bisfenol A etoxilado ou propoxilado é usado para casos onde é necessária alta estabilidade térmica e extrema resistência química. Entretanto, é um produto caro e pode deixar traços de grupos fenólicos que interferem na cura.

Álcoois monoídricos são utilizados quando se deseja interromper o crescimento da cadeia e álcoois com maior número de hidroxilas são utilizados na obtenção de poliésteres ramificados<sup>4</sup>.

Poliésteres produzidos com álcool insaturado resultam em termofixos não cristalinos e opticamente claros. Além de serem mais resistentes à abrasão, estes poliésteres contraem menos durante a cura. Seu custo, porém, é bastante elevado<sup>3</sup>.

### 2.1.3. Catálise e cura:

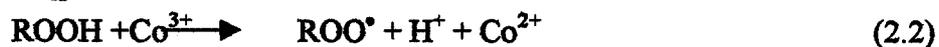
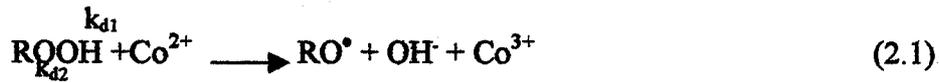
Monômeros acrílicos ou vinílicos são utilizados para a copolimerização via radical livre, iniciada por peróxidos orgânicos ativados por aceleradores ou promotores. O monômero mais utilizado é o estireno, por seu baixo custo, resistência mecânica quando polimerizado, compatibilidade com a resina de poliéster e baixa volatilidade. Entretanto, utilização de outros monômeros, como o metacrilato de metila, pode melhorar a resistência às intempéries<sup>4</sup> e a acrilonitrila<sup>8</sup> pode ser útil para elevar a temperatura de cura quando se trata de peças de grande tamanho. Desta maneira, as peças levam maior tempo para atingir a completa cura, mas os problemas de cura irregular são minimizados.

A cinética de cura pode ser dividida em três etapas<sup>9</sup>:

1. Iniciação: o iniciador se decompõe, gerando radicais livres;
2. Propagação: os radicais reagem com o poliéster ou com o monômero;
3. Terminação: radicais livres se recombinam, cessando a reação.

Os peróxidos são os iniciadores da reação de cura e se decompõem quando ativados por calor, aceleradores metálicos multivalentes ou aminas aromáticas terciárias, dando origem ao radical livre<sup>5</sup>. Peróxido de benzoila (BP) é ativado por calor, mas o uso de aminas como

promotores induz à sua decomposição por mecanismo de oxi-redução, sem necessitar de temperatura. Peróxido de metiletilcetona (MEKP), usado neste trabalho, é um exemplo de iniciador ativado por aceleradores de sais metálicos multivalentes, tais como naftanato ou octoato de cobalto. Magnésio e vanádio podem também ser usados, porém necessitam de maior temperatura. O mecanismo envolve as seguintes etapas de oxi-redução <sup>10</sup>:

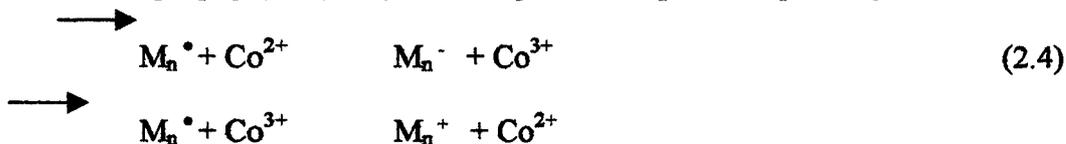


onde  $k_{d1}$  e  $k_{d2}$  representam a constante da velocidade de formação dos radicais alcóxi ( $\text{RO}^\bullet$ ) e peróxi ( $\text{ROO}^\bullet$ ), respectivamente. Uma vez que o radical alcóxi é mais reativo com os monômeros etilênicos do que o radical peróxi <sup>11</sup>, a equação (2.1) determina a taxa de iniciação. A equação (2.2), entretanto, é importante pois é a etapa de regeneração do cobalto.

A taxa de polimerização deve aumentar com a concentração de iniciador e de catalisador, entretanto, a cinética não é tão simples pois reações paralelas estão envolvidas. Os radicais de iniciação podem ser consumidos por redução pelo  $\text{Co}^{2+}$ :



e os radicais de propagação ( $\text{M}_n^\bullet$ ) também podem ser perdidos por reações semelhantes:



#### 2.1.4. Inibidores:

Para que não ocorra cura prematura da resina, mesmo sem catalisador, é sempre adicionado um inibidor à resina, tais como quinona ou um fenol substituído. Benzoquinona é muito eficiente para prevenir a gelificação e aumentar o tempo de prateleira, mas devido a sua toxicidade, não é recomendável. Hidroquinona e metil-hidroquinona são os mais usados.

Quando o iniciador é adicionado, o inibidor é inicialmente consumido e só após seu total consumo começa o processo de cura.

## Resinas de Poliéster Insaturado

### 2.1.5. Outros aditivos:

Podem ser adicionados também à resina branqueadores óticos, agentes tixotrópicos (como sílica coloidal), retardantes de chama, graxas e cargas. As graxas (geralmente parafinas) servem para melhorar a cura de peças ao ar <sup>12</sup>: o oxigênio é um inibidor de reação radicalar, diminuindo a reticulação na superfície, mais exposta ao ar, e fazendo com que a mesma se torne pegajosa e susceptível a ataques por hidrólise. As graxas formam uma monocamada que impede a ação do oxigênio na superfície.

Outros aditivos podem ser usados para se modificar as propriedades mecânicas e especialmente para diminuir o problema da contração, que limita as aplicações das resinas termofixas em geral.

### 2.2. Produção industrial de resinas orto e isoftálicas <sup>13</sup>:

Na produção de resinas ortoftálicas utilizam-se reatores de aço onde a mistura de ácidos e glicóis é aquecida e agitada moderadamente sob atmosfera inerte para evitar-se problemas de descoloração. Subprodutos aquosos são retirados por um sistema de condensação. A reação ocorre a 190 °C e sem catalisador, obtendo-se assim, cadeias com massa molar entre 1800 e 2500 g/mol. O produto é resfriado a 150 °C e transferido para um tanque de mistura contendo estireno e inibidores. A cura prematura da resina é evitada pelo resfriamento até a temperatura ambiente, uma vez que o sistema de inibição, nesta etapa, não é eficiente.

No caso de resinas isoftálicas não se pode misturar todos os componentes concomitantemente pois o ácido isoftálico é insolúvel em glicóis. Assim, o processo deve ocorrer em dois estágios: mistura-se inicialmente o ácido isoftálico e o glicol a 220 °C (acima desta temperatura pode haver problemas de coloração e reação de transesterificação) usando-se catalisadores, tais como titanato de tetrabutila, oxalato de estanho ou óxido de dibutil estanho. A temperatura do processo é abaixada para 150 °C fazendo-se a adição de anidrido maleico. Após esta etapa, a temperatura é elevada para 210 °C. Forma-se anidrido ftálico nesta reação, mas o mesmo sublima a 200°C e por este motivo as resinas ortoftálicas não atingem maior massa molar. Entretanto, as melhores propriedades da resina isoftálica se devem em boa parte ao aumento de massa molar.

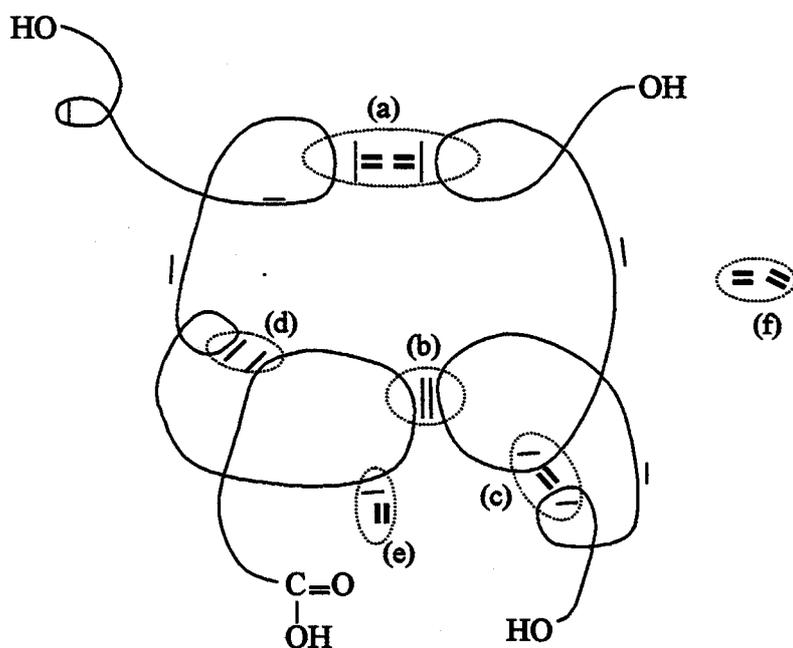
## ***Resinas de Poliéster Insaturado***

---

As resinas de poliéster têm aplicações limitadas por não terem suficiente resistência, o que pode ser melhorado pela adição de fibras que conferem a resistência mecânica adequada para as mais diversas utilizações, incluindo aplicações estruturais. O reforço mais utilizado é o de fibra de vidro na forma de fibras moídas, picadas, feixes ou mantas, dependendo da aplicação. Porém, a resina de poliéster pode ser reforçada com outras fibras, como poliamida aromática, amianto, fibras naturais, etc.

### 3. FORMAÇÃO DE REDE E CINÉTICA DE CURA DE RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO:

A reação de cura se dá entre as duplas ligações C=C do estireno (ST) e do poliéster insaturado (UP) que, através da copolimerização, formam uma rede pela conexão das moléculas adjacentes <sup>14</sup>. A formação desta rede pode levar a uma separação de fases induzida por mudanças na composição da resina durante a reação <sup>15</sup>. O aumento do teor de estireno também pode levar à separação de fase <sup>16</sup>.



**Figura 3.1:** Esquema de reações durante a copolimerização entre ST/UP: a) reticulação intermolecular UP-ST-UP; b) reticulação intermolecular UP-UP; c) ciclização intramolecular UP-ST-UP; d) ciclização intramolecular UP-UP; e) ramificação UP-ST; f) homopolimerização do estireno.

Hsu <sup>15, 17</sup> estudou o mecanismo de formação de microestrutura durante a reação de cura da UP baseado no fato de que a reticulação da resina envolve uma copolimerização via radical livre com o estireno podendo formar ligações estireno-estireno, estireno-poliéster vinilideno, poliéster vinilideno-poliéster vinilideno. Estas ligações, por sua vez, podem resultar em

reticulação intermolecular e intramolecular com ou sem ligações através do estireno; ramificação do poliéster pelo estireno e homopolimerização do estireno livre <sup>14</sup>. Os tipos possíveis de ligações são ilustrados na Figura 3.1 <sup>18</sup>.

A definição da microestrutura ocorre já no início da reação, gerando partículas compactas tipo microgel. Microgéis são partículas de tamanho da ordem de submicrômetro (cerca de 100 nm) e com características tanto de partículas quanto de macromolécula <sup>15</sup>. As etapas de cura são ilustradas na Figura 3.2 <sup>14</sup>.

Chen <sup>19</sup>, através de ensaios de espalhamento de luz no modo estático e no modo dinâmico, afirma que, à medida que a conversão prossegue, o segundo coeficiente virial  $A_2$ , obtido pela equação (3.1), decresce lentamente e, em torno de 8,7%, esse decréscimo é brusco, indicando uma queda na miscibilidade entre a resina de poliéster e o estireno. O segundo coeficiente virial ( $A_2$ ) é obtido através da função:

$$KC/\Delta R_\theta = 1/M_w + 2A_2C + \dots \quad (3.1)$$

onde,

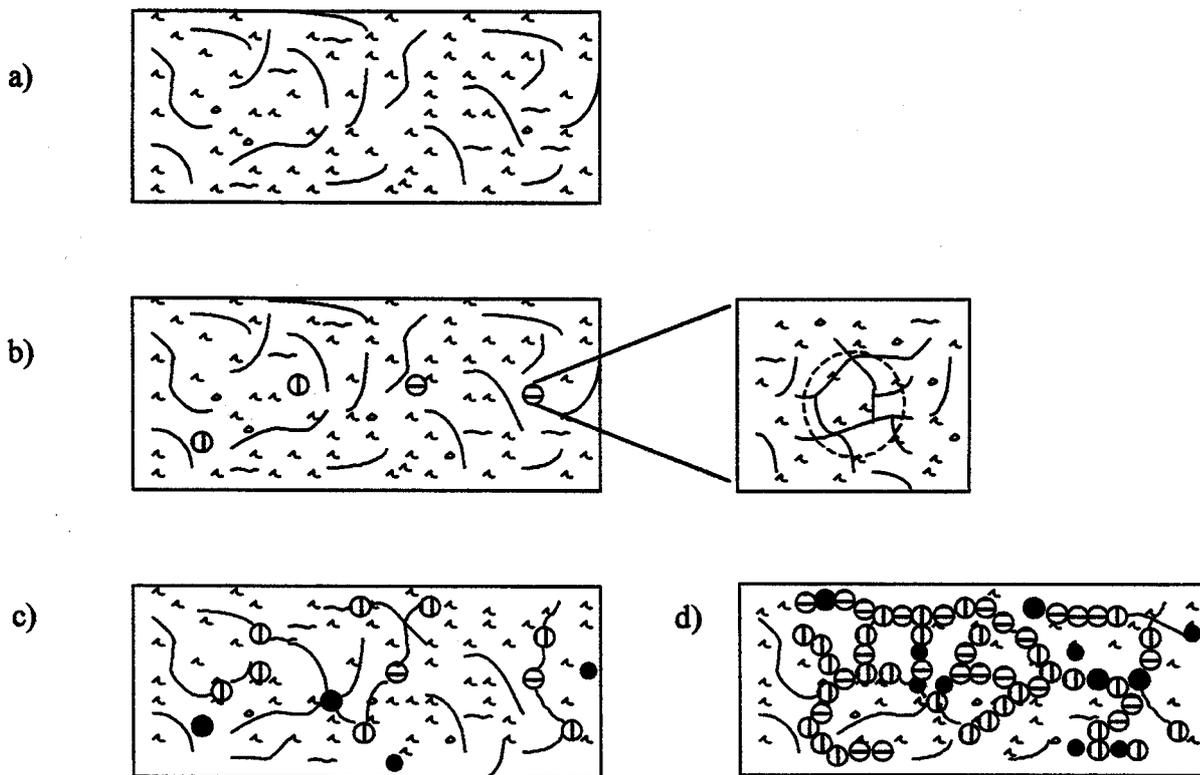
$\Delta R_\theta$  = razão de Rayleigh excedente da solução no ângulo de espalhamento  $\theta$ ;

C = concentração do polímero;

K = constante ótica;

$M_w$  = massa molar média do polímero.

O fenômeno de gelificação é característico da cura de termofixos e, neste caso, pode ser definido como a transformação irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico, dando início à formação de uma rede infinita. A gelificação ocorre em um determinado tempo e grau de conversão conhecidos como tempo e ponto de gel, respectivamente <sup>20</sup>, os quais dependem da funcionalidade das espécies, da reatividade e da estequiometria dos reagentes. O processo de cura ocorre com liberação de calor e mudança de estado do material de líquido viscoso a um sólido rígido.



**Figura 3.2:** Etapas envolvidas na cura de resina UP: a) início da reação de cura; b) formação de microgel devido à reticulação intramolecular; c) reticulação intermolecular entre as partículas de microgel e d) macrogeificação.

Quando se analisa experimentalmente a conversão de gel do sistema poliéster-estireno, observa-se uma discrepância com relação à previsão da teoria de Flory-Stockmayer. A teoria, baseada na representação tipo árvore para o crescimento das cadeias em uma reação é válida somente quando a concentração dos componentes divinila é muito pequena. Por isso, a conversão de gel medida experimentalmente é sempre maior. Trabalhos de Hild e Okasha <sup>21</sup> e de Minnema e Stavermann <sup>22</sup> mostram que ocorre um retardamento no início da gelificação e que a conversão de gel é maior devido aos seguintes fatores <sup>15,19</sup>:

- a) formação de anéis ou ciclização devido às reações intramoleculares;
- b) reatividade reduzida dos grupos vinilas pendentes;
- c) aprisionamento dos grupos vinila pendentes durante a reação devido à formação de microgéis.

A competição entre a reticulação intermolecular, que contribui para a formação da rede e a reticulação intramolecular (ciclização) faz com que a gelificação seja retardada e causa uma diminuição da conversão final.

Na ciclização ocorre a formação de anéis que consomem grupos vinila mas não contribuem para a formação de rede. Além disso, durante a formação de microgel, grupos pendentes C=C podem ficar presos nas partículas diminuindo a quantidade de grupos vinila disponíveis para a reticulação levando a reações de terminação controlada por difusão<sup>14</sup>. A ciclização é responsável pela contração das partículas de microgel e por seu tamanho: com o aumento das reações intramoleculares há uma maior formação de partículas de gel, que por sua vez, tendem a ser menores e mais compactas, aumentando a contração. Além disso, muitas insaturações podem ficar presas nas partículas de microgel causando um atraso na gelificação e diminuindo a conversão final.

Quando se comparam amostras contendo a mesma quantidade de grupos vinilas (mesma quantidade de anidrido maleico), observa-se que a conversão de gel aumenta e a conversão final diminui para massa molar crescente da resina não curada. Quando se fixa a massa molar da resina, o aumento de grupos vinila também causa maior conversão de gel e menor conversão final.

Tanto o aumento de massa molar quanto o grau de insaturação causam uma maior imiscibilidade entre a resina e o estireno e aumentam a tendência de reticulação intramolecular (ciclização), que é responsável pela formação de microgéis e menor conversão final.

O estudo da cinética de cura de um termofixo permite avaliar o quanto, com que velocidade e em que faixa de temperatura ocorre a liberação de calor devido à reação exotérmica<sup>23</sup>, além de se poder avaliar a influência da composição e do teor de estireno sobre a conversão<sup>24</sup>. Yousefi e Lafleur<sup>25</sup> fizeram uma revisão sobre os estudos cinéticos de cura de resinas termofixas, mostrando o modelo cinético fenomenológico, que é expresso em uma simples equação de taxa, e o modelo mecanístico, muito mais complexo e que envolve o conceito de polimerização por radicais livres<sup>23</sup>. As técnicas para a obtenção de parâmetros cinéticos através de medidas isotérmicas e dinâmicas também são descritas.

A cura dinâmica das amostras de poliéster acompanhada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite avaliar o calor de reação e a cinética de cura das mesmas. Para a

## Formação de rede e cinética..

determinação dos parâmetros cinéticos, várias metodologias podem ser utilizadas e de acordo com o modo de ensaio são classificadas em não-isotérmicas (ou dinâmicas) <sup>25, 26, 27, 28, 29</sup> e isotérmicas <sup>9, 17, 30, 31</sup>. Borchardt e Daniels <sup>26</sup> desenvolveram um método simples e rápido para determinação de parâmetros cinéticos a partir de apenas um experimento de DSC variando-se a temperatura à uma taxa de aquecimento constante. Este método é adequado para reações que seguem cinética de ordem  $n$ , mas não para reações autocatalíticas. O método de Barret <sup>27</sup> é bastante semelhante ao de Borchardt-Daniels, mas é limitado por assumir cinética de primeira ordem para o tratamento de dados.

O modelo de Barret assume que a área total do pico ( $A$ ) obtido no experimento de DSC corresponde ao calor total de reação ( $\Delta H$ ), enquanto que, num determinado tempo  $t$ , o calor liberado corresponde à área parcial  $a$ . Assumindo-se que a quantidade de calor liberado é proporcional ao número de moles reagidos neste tempo ( $n$ ), tem-se:

$$a/A = n/n_0 \quad (3.2)$$

onde  $n_0$  é o número de moles total

Assim,

$$dn/dt = (n_0/A) \cdot (dH/dt) \quad (3.3)$$

O número de moles não-reagidos num determinado tempo  $t$  é dado por:

$$n' = n_0 - (n_0 \cdot a/A) \quad (3.4)$$

A equação da velocidade de reação, por sua vez, é dada por:

$$v = dn/dt = k(n')^x \quad (3.5)$$

sendo  $x$  a ordem da reação e  $k$  a constante de velocidade. Portanto,

$$dn/dt = k(n')^x \quad (3.6)$$

Substituindo (3.4) em (3.6)

$$dn/dt = kn_0^x \cdot [(A-a)/A]^x \quad (3.7)$$

De (3.3) em (3.7), tem-se

$$k = (n_0/A)^{1-x} / (A-a)^x \cdot dH/dt \quad (3.8)$$

Para ordem de reação igual a 1:

$$k = 1/(A-a) \cdot dH/dt \quad (3.9)$$

Para experimentos dinâmicos, onde a temperatura é variada, tem-se:

$$k = 1/(A-a) (dH/dt) \cdot (dt/dT) \quad (3.10)$$

Como  $dH/dT$  pode ser obtido experimentalmente, o gráfico de  $\ln K \times 1/T$  fornece os valores de energia de ativação ( $E_A$ ) e o fator pré-exponencial ( $A$ ), conforme a equação de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_A/RT) \quad (3.11)$$

Para isso, a reação deve ser de primeira ordem, ou seja, deve-se observar linearidade na curva obtida.

Miranda e colaboradores<sup>32</sup> utilizaram dados experimentais obtidos por calorimetria diferencial de varredura no modo dinâmico para avaliar a cinética de cura de uma resina epóxi com diferentes anidridos e compararam os resultados obtidos pelo método de Barret com os obtidos pelos métodos de Osawa, Kissinger e de meia-largura. Observou-se que os valores de energia de ativação obtidos pelo método de Barret eram superiores aos outros, o que pode ser atribuído ao fato do método considerar a reação como sendo de primeira ordem, ou pode ser devido à influência de efeitos difusionais. No entanto, o método fornece informações importantes sobre os diferentes estágios de cura: iniciação, gelificação e vitrificação.

O método de meia-largura <sup>32</sup>, onde são necessários 3 ensaios dinâmicos em diferentes taxas de aquecimento, também utiliza a equação de Arrhenius para descrever a dependência da constante de velocidade com a temperatura. Assume-se que a constante de velocidade é inversamente proporcional ao tempo de meia-largura ( $t_{1/2}$ ). Este tempo é obtido determinando-se a temperatura correspondente ao máximo do pico de DSC. A partir daí se obtém a meia-altura e com isso, a meia-largura, dada em unidade de temperatura. Como a taxa de aquecimento é conhecida, obtém-se, então o tempo de meia-largura e a equação de Arrhenius pode ser rescrita como:

$$\ln(t_{1/2}) = E_A/RT - \ln A \quad (3.12)$$

onde T é a temperatura absoluta correspondente ao máximo da curva exotérmica.

O modelo de Osawa é baseado na variação da temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico com a taxa de aquecimento. Assumindo-se que a extensão da reação no máximo do pico é constante e independente da taxa de aquecimento, a expressão obtida é <sup>33</sup>:

$$\ln\beta = C - 1,052E_A/RT \quad (3.13)$$

onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento e C é uma constante.

Da mesma forma que o método de meia-largura, essa expressão mostra uma relação linear entre a temperatura absoluta correspondente ao máximo do pico com a taxa de aquecimento. Além disso, a equação de Osawa fornece valores de energia de ativação e do fator pré-exponencial bastante precisos, mesmo para reações autocatalíticas.

Um método bastante acurado para reações de ordem  $n$  e também usado para o estudo de cinética em reações autocatalíticas é o modo isotérmico, que consiste em se curar a resina sob diferentes e constantes temperaturas. Através de análise por regressão múltipla se obtém os parâmetros cinéticos, sendo que a energia de ativação é determinada a partir da dependência da constante de velocidade com a temperatura, segundo a equação de Arrhenius <sup>9,17,30,31</sup>. A

cinética de cura isotérmica é também utilizada para avaliar a influência dos promotores de cura<sup>9</sup>.

Embora o método isotérmico seja mais preciso, é também mais demorado<sup>23</sup>. Porém, nas medidas isotérmicas, 10% dos dados iniciais não são tão precisos, especialmente quando a amostra deve ser aquecida rapidamente até a temperatura de teste. Cura à baixa temperatura poderia minimizar o problema, entretanto, esbarra no limite de detecção do equipamento<sup>25</sup>. Por todos estes fatores e, levando-se em consideração que as equações cinéticas envolvidas no processo de cura isotérmica podem ser utilizadas também para o modo dinâmico<sup>28</sup>, o método dinâmico oferece uma opção mais rápida e prática para se avaliar a influência dos aditivos no processo de cura da resina nos diferentes estágios, bem como dos parâmetros cinéticos.

#### **4. MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS PARA OBTENÇÃO DE PROPRIEDADES ESPECÍFICAS:**

Os homopolímeros existentes, por si só, podem não atender às necessidades específicas. Faz-se, então, necessária uma modificação dos mesmos ou uma combinação entre materiais para se obter determinada propriedade, formando-se assim blendas, compósitos e copolímeros.

Na copolimerização, diferentes monômeros são combinados em uma mesma cadeia polimérica. Conforme a disposição dos meros, os copolímeros podem ser classificados em bloco, alternado, aleatório e de enxertia.

As blendas são caracterizadas por serem uma mistura a nível microscópico de dois ou mais polímeros, sem considerável reação química entre eles, podendo ser classificadas em miscíveis e imiscíveis <sup>34</sup>.

Os compósitos são materiais contendo dois ou mais constituintes ou fases<sup>35</sup>. Assim, tijolos feitos de barro e reforçados com palha podem ser considerados compósitos. A matriz polimérica é a mais comum entre os compósitos, devido em parte a baixa resistência e rigidez quando comparada a metais e cerâmicos e em parte pela facilidade de processamento. O polímero pode ser reforçado com fibras naturais, como a juta; com fibras sintéticas orgânicas, como aramida e polietileno; com fibras inorgânicas, como fibra de vidro e de boro e com particulados, como os *whiskers* de carbetto de silício.

Uma outra alternativa para a modificação de propriedades de polímeros é a adição de cargas. No caso de elastômeros, é usual a utilização de negro de fumo, que melhora as propriedades mecânicas. Cargas minerais também são comuns para reforço mecânico.

##### **4.1 Influência de aditivos na modificação de propriedades de resina UP:**

O uso de resinas de poliéster insaturado é limitado para muitas aplicações por sua fragilidade e pela deformação devido à contração durante a cura causada pelas interligações com o monômero de estireno. A utilização de aditivos pode minimizar este problema. Poliésteres reforçados com fibra de vidro, normalmente contêm cerca de 25% de cargas minerais (carbonato de cálcio, caolin), que além de reduzirem o custo, diminuem a contração durante a cura, uma vez que as cargas agem como diluentes da mistura <sup>36</sup>.

Termoplásticos também podem produzir o mesmo efeito, melhorando as propriedades mecânicas e de fratura. Os principais exemplos encontrados na literatura são o poli(acetato de vinila) (PVA<sub>c</sub>), puro ou misturado com CaCO<sub>3</sub><sup>37</sup>, o poli(metacrilato de metila) (PMMA)<sup>38, 39</sup> e o polietileno de alta densidade em pó<sup>40</sup>. Estes aditivos são chamados de aditivos de baixo perfil (low-profile additives - LPAs) ou aditivos de baixa contração.

Lucas<sup>37</sup> preparou amostras de uma mistura de UP com PVAc e cargas minerais (CaCO<sub>3</sub>), fraturando-as após imersão em nitrogênio líquido. Posterior ataque com solvente apropriado dissolveu a fração de PVAc na superfície fraturada, permitindo a visualização apenas da fase UP. Constatou-se que a adição de PVAc acima de uma certa concentração crítica (8%), promove a formação de fases co-contínuas, responsáveis pelo decréscimo na resistência à flexão e ao impacto. A morfologia passa de partículas dispersas aleatoriamente para uma estrutura co-contínua, acarretando em modificações no aspecto ótico de translúcido para opaco.

A adição de apenas CaCO<sub>3</sub> aumenta o módulo de flexão, com prejuízo para a resistência mecânica e a adição de PVAc com carga mineral (CaCO<sub>3</sub>) reduz a contração, embora a resistência à flexão, impacto e módulo de flexão decresçam com o aumento da concentração de PVAc.

Estudos de Huang<sup>38</sup> mostraram que a adição de LPAs à resina de poliéster pode causar um atraso no tempo de gel e pode diminuir a conversão, uma vez que o aditivo favorece a reticulação intramolecular. Se o aditivo utilizado for incompatível com a resina, como o PMMA, o tempo e a conversão de gel são ainda maiores se comparado com um aditivo compatível, como o PVA<sub>c</sub>.

Bucknall e Kinkelaar<sup>36, 41</sup> afirmam que os LPAs só diminuem a contração quando forças de tensão são aplicadas, criando microcavidades. Esta tensão pode ser interna, advinda das cargas ou externa. Apesar do mecanismo de contração não ser completamente conhecido, Kinkelaar<sup>41</sup> descreve-o pelas seguintes etapas:

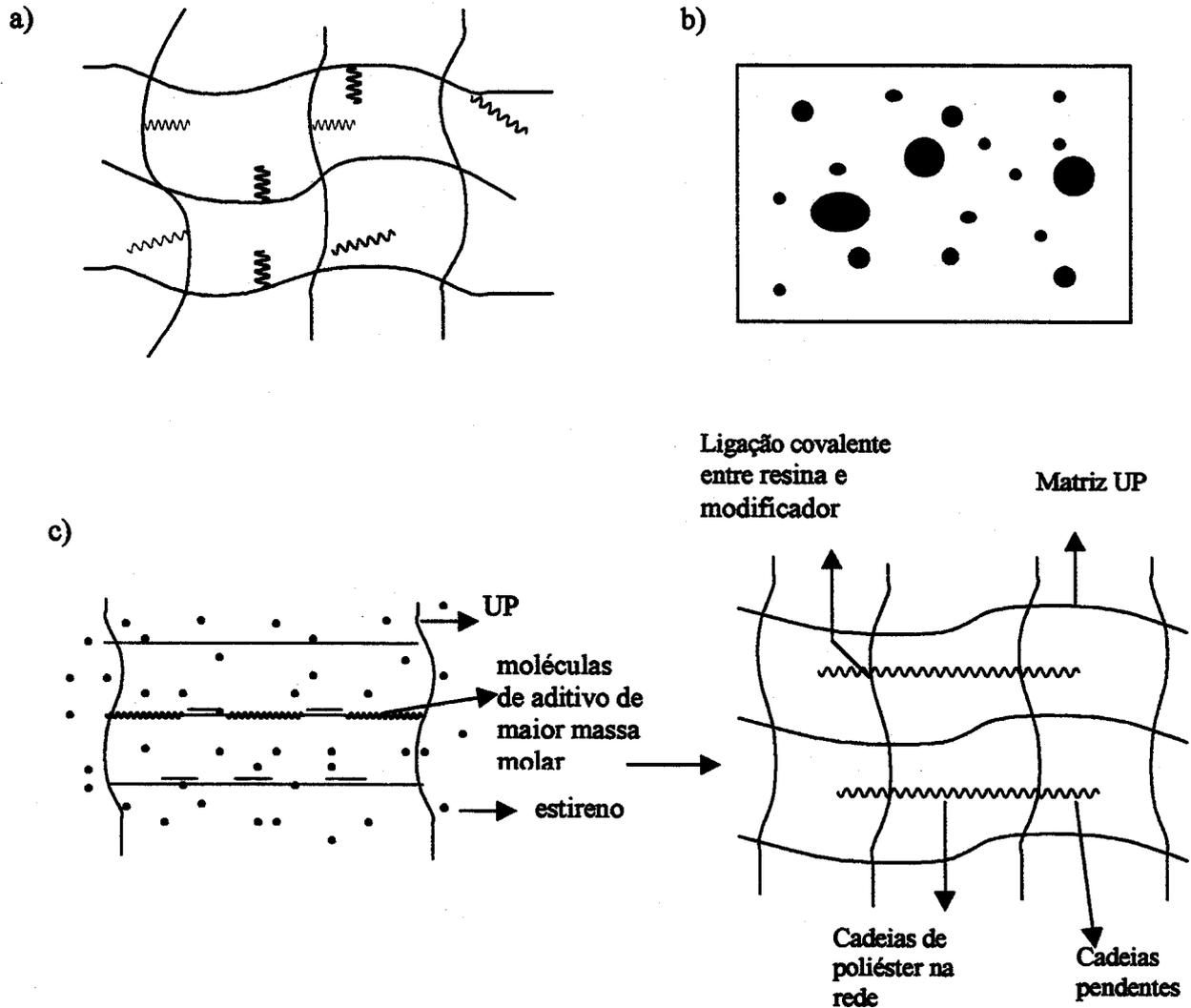
1. A reação de cura é iniciada pela geração de radicais livres.
2. A massa molar da resina aumenta com a conversão, diminuindo a miscibilidade da mesma com o aditivo. Como consequência ocorre separação de fases.
3. A resina torna-se assim rígida, levando à ocorrência de tensões internas que por sua vez formarão fissuras na região mais frágil do aditivo.

A formação destas fissuras está ligada ao controle da contração. Estudos em amostras de poliéster contendo PVA, modificado numa solução de 40% de estireno revelaram que as amostras com maior área superficial possuíam mais fissuras e conseqüentemente contraíam menos. Analisando-se a influência da pressão sobre as amostras com a mesma quantidade de aditivo, notou-se que amostras curadas sob maior pressão contraíam mais e se apresentavam translúcidas e não opacas, como as amostras submetidas a menor pressão. Isto ocorre porque o aumento da pressão dificulta a formação de fissuras, sem que haja modificação na morfologia. Amostras de poliéster contendo termoplásticos à base de poli(acetato de vinila) como LPA e curadas a baixas temperaturas mostraram resultados semelhantes aos anteriores<sup>42</sup>. O mecanismo de atuação das LPAs sobre a contração difere apenas na história térmica: em sistemas curados a alta temperatura, o efeito expansão/contração é resultado da grande diferença de temperatura durante a moldagem e contribui para a compensação da contração. Em baixas temperaturas, entretanto, os efeitos térmicos são desprezíveis, sendo que a redução da contração é devida, basicamente, a fatores que induzam a formação de microvazios, como a inversão de fase, por exemplo.

O uso de espessantes, muito utilizado para se aumentar a viscosidade da resina e permitir um manuseio mais fácil quando se incorpora fibras à resina, afeta negativamente o controle de contração dos LPAs. Isto acontece porque o espessante impede a formação de morfologia adequada para o controle de contração<sup>43</sup>.

Além do problema de contração, a baixa resistência ao impacto é outro fator limitante para a utilização de resinas UP. Este problema pode ser contornado ou pelo menos minimizado aumentando-se a tenacidade da resina, mas tal característica não é facilmente conseguida devido à dificuldade de se encontrar modificadores que tenham boa compatibilidade com a resina<sup>44</sup> ou de reforços que tenham boa adesão com a mesma<sup>45</sup>. Além disso, um aumento de resistência ao impacto pode levar a um resultado negativo quando se avalia outras propriedades mecânicas, como resistência à tração.

A baixa miscibilidade entre a resina e os modificadores pode levar à separação de fases e tornar algumas propriedades do material indesejáveis para determinada aplicação, tal como uma menor resistência ao impacto. Alguns trabalhos<sup>46, 47, 48</sup> propõem a modificação da resina por adutos ou oligômeros que se incorporam à mesma como segmentos flexíveis, conferindo-lhe maior tenacidade e, portanto, maior resistência ao impacto.



**Figura 4.1:** Redes formadas por resina UP tenacificada por modificadores a) miscíveis, b) imiscíveis e c) miscíveis de maior massa molar.

Pandit <sup>46</sup> investigou a tenacificação de resinas UP através da mistura com polímeros líquidos reativos, obtidos pela reação entre poli(etileno glicol) (PEG) ou poli(propileno glicol) (PPG) com anidrido maleico em solução com estireno.

As resinas contendo modificadores à base de PEG são miscíveis e as com PPG são imiscíveis (maior polaridade), sendo que as primeiras apresentam grupos pendentes que aumentam o volume livre e conseqüentemente a flexibilidade da cadeia (Figura 4.1a). A resina contendo aditivo imiscível apresenta uma estrutura contendo domínio ricos em modificador (Figura 4.1b). Nos ensaios de tração, a resina pura apresenta fratura frágil, não sendo observado ponto de escoamento. A adição de modificadores introduz uma deformação plástica, que por ser um mecanismo de dissipação de energia é responsável pela maior resistência ao impacto. Maiores concentrações de modificadores diminuem a resistência à tração e aumentam o alongamento, mas não alteram a tenacidade. Para os aditivos miscíveis observou-se que o aumento da massa molar melhora a resistência mecânica da resina modificada. Isso é explicado pelo fato de cadeias maiores terem mais de uma ligação dupla por molécula, aumentando a probabilidade de se ligarem em mais de um ponto da cadeia de poliéster e diminuindo, portanto, o número de cadeias pendentes (Figura 4.1c).

O comportamento de resinas imiscíveis é semelhante às miscíveis, com uma pequena vantagem para as primeiras em relação à resistência à tração. Os modificadores imiscíveis não aumentam o volume livre da resina, portanto não agem como flexibilizantes, mas apenas como pontos de absorção de impacto, mecanismo semelhante ao de poliestireno modificado por elastômero (poliestireno de alto impacto).

Quanto à resistência e ao módulo de flexão, ambos diminuem com a adição de modificadores, sendo o decréscimo maior no caso de modificadores miscíveis, indicando a dependência das propriedades de flexão com a concentração da matriz contínua.

A análise dinâmico-mecânica confirmou a teoria de que modificadores miscíveis permanecem na cadeia como grupos laterais, aumentando o volume livre da resina e conseqüentemente tornando-a mais flexível. Este fato é observado pelo decréscimo no módulo de armazenagem na região vítrea.

Resinas ortoftálicas contendo flexibilizantes reticuláveis e não-reticuláveis baseados em adutos de poliéster<sup>47</sup> mostraram um comportamento semelhante ao sistema anterior: observou-se, pela curva de  $\tan\delta$  em função da temperatura, um alargamento da transição vítrea nos sistemas contendo flexibilizante reticulável. Este alargamento pode ser devido à mudança na composição química da resina, levando à formação de micro-heterogeneidades, ou à diminuição na densidade de reticulação. Nos sistemas contendo flexibilizante não-reticulável, observou-se o aparecimento

de ombros na curva de tan $\delta$  que se tornavam mais largos com o aumento da concentração do aditivo, caracterizando um sistema de menor miscibilidade.

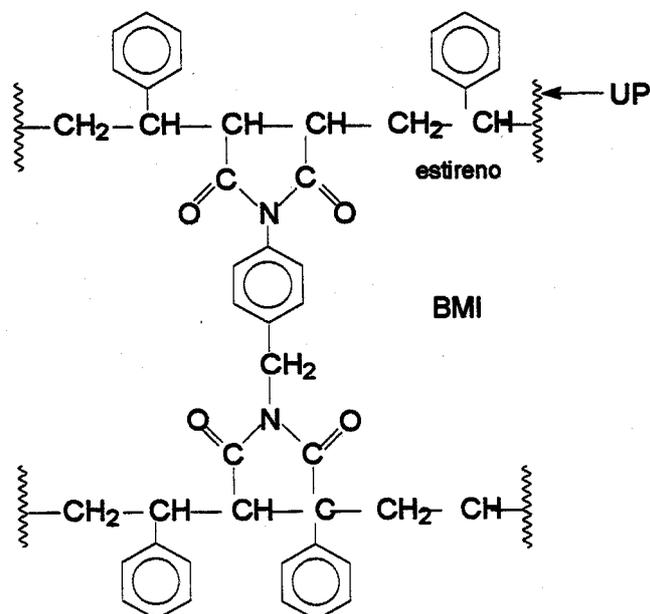
A modificação de uma resina isoftálica com monômeros e polibutadieno com terminação hidroxila <sup>48</sup> proporcionou um aumento na densidade da reticulação da resina, porém, acima de um certo grau de reticulação houve diminuição da resistência à tração e à flexão das resinas modificadas e seus respectivos módulos.

A formação de uma semi-IPN preparada pela mistura de poliéster insaturado com várias quantidades de oligômero de poli(tereftalato de etileno) <sup>49</sup> possibilitou a obtenção de um material com melhor resistência ao impacto, porém com baixa resistência à tração

Martuscelli <sup>50</sup> modificou a resina de poliéster usando um componente secundário co-reativo, a resina bismaleimida (BMI), por sua alta rigidez e temperatura de transição vítrea, o que poderia promover uma melhora na resistência mecânica da resina. Através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho, concluiu-se que durante a cura, os radicais BMI são formados mais facilmente e reagem preferencialmente com o estireno. Uma vez que o estireno também reage com o poliéster, forma-se assim, a estrutura de rede, mostrada na Figura 4.2. Quando o BMI é totalmente consumido, a reação de reticulação prossegue entre o estireno e o poliéster. Outro efeito da adição do BMI é a redução na insaturação residual do poliéster, elevando a sua conversão e densidade de reticulação, já que ele é tetrafuncional enquanto que o estireno é bifuncional, alterando a microestrutura. A temperatura de transição vítrea da mistura UP/BMI apresentou valor similar ao do poliéster não-modificado. Entretanto, a relaxação secundária  $\beta$ , ocorre à temperatura cerca de 10 °C superior para resina contendo BMI. Supondo que essa relaxação esteja relacionada aos segmentos de poliestireno, que se ligam às cadeias da resina formando pontes, como afirma Melot <sup>6</sup>, esse aumento seria reflexo de uma maior rigidez dos segmentos BMI. Outra hipótese seria a diminuição de “defeitos de rede” devido à incorporação do BMI, fazendo com que a quantidade de duplas ligações diminua.

Os valores de módulo na flexão para amostra pura e modificada com BMI, bem como a resistência à compressão aumentaram com a concentração de BMI <sup>51</sup>, reforçando a tese de que o aumento de 10 °C na relaxação  $\beta$  é devido a maior rigidez da bismaleimida. O parâmetro de fratura,  $K_{Ic}$ , entretanto, não foi afetado pela presença da BMI, apesar de sua rigidez, que poderia

aumentar ainda mais a fragilidade da resina.



**Figura 4.2:** Estrutura formada pela incorporação de BMI à resina de poliéster

Muitos trabalhos relacionados à tenacificação de resina de poliéster se basearam em estudos com resina epóxi<sup>52, 53, 54, 55, 56</sup> modificadas com borrachas líquidas reativas. Kim<sup>57</sup> modificou resina de poliéster tereftálica com dois tipos de borracha de poliuretana: uma com terminação hidroxila (HTPU) e outra com terminação isoftálica (ITPU). Para a síntese de ambas as borrachas foram utilizados dois diferentes glicóis: poli(propileno glicol) (PPG) e poli(tetrametileno)glicol (PTMG), com massa molar variável. A morfologia das resinas modificadas é do tipo fase elastomérica dispersa na matriz de poliéster para os dois tipos de poliuretana. No caso da ITPU, os domínios são menores para uma mesma massa molar pois a reação do isocianato com a hidroxila ou carboxila da resina diminui a mobilidade da borracha e favorece a adesão entre as fases com conseqüente aumento da tenacidade. Sugere-se que o mecanismo responsável pela tenacificação do sistema UP + ITPU seja o de cavitação.

A miscibilidade entre resina e elastômero é também avaliada por DMA: a curva de  $\tan\delta$  em função da temperatura apresenta um pico a 175 °C referente à transição vítrea da resina tereftálica pura e um ombro em 135 °C, que está associado à formação do poliestireno e do

## Modificação de Polímeros...

copolímero estireno-poliéster. Com a adição da borracha de poliuretana, se observa uma relaxação a temperaturas negativas, atribuída à transição vítrea da borracha. Esta tende a se deslocar para temperaturas inferiores com o aumento da massa molar da borracha porque a distância entre os pontos de reticulação aumentam. Por outro lado, borrachas com menor massa molar fazem com que a transição vítrea da resina se desloque para temperaturas mais baixas, indicando maior miscibilidade. A miscibilidade é maior para as amostras contendo PPG do que para as contendo PTMG, devido à maior polaridade do PPG.

Maspoch<sup>58</sup> cita trabalhos que propõem mecanismos de tenacificação de polímeros frágeis por borracha: deformação da partícula de borracha levando a um estiramento da mesma até o rasgamento; dilatação da partícula e da matriz circunvizinha e cavitação, levando ao escoamento por cisalhamento na matriz. Em um estudo sobre resina de poliéster ortoftálica modificada com borracha líquida reativa de copolímero butadieno-acrilonitrila e borrachas de alta massa molar<sup>59</sup>, concluiu-se que maior tenacidade é obtida com borrachas de terminação vinílica. Diferentemente da resina epóxi modificada com borrachas insolúveis, não se observou o esbranquiçamento durante a fratura, que é devido à cavitação das partículas de borracha. Observou-se que, à medida que a trinca avança, as partículas de borracha tendem a se esticar até o rasgamento. Este mecanismo não dissipa tanta energia quanto a cavitação e explica porque a tenacificação de UP com borracha é menos efetiva do que a de resina epóxi.

### 4.2. Compósito de resina de poliéster reforçada com fibra de vidro: avaliação da adesão entre as fases

Para se contornar uma das limitações da resina de poliéster, que é a sua baixa resistência ao impacto, pode-se utilizar um reforço ou aditivo compatível com a resina, para aumentar sua tenacidade. A escolha de um reforço adequado é muito importante, pois a baixa adesão entre a matriz e o reforço leva a uma interface fraca e, uma vez que a interface é responsável pela transferência de tensões da matriz para o reforço, problemas de fratura são inevitáveis.

Conforme já citado, fibra de vidro é comumente utilizada como reforço de resinas de poliéster. A adesão entre a matriz polimérica e a fibra tem se tornado mais eficiente através da utilização de agentes compatibilizantes, podendo ser citado o uso de agentes silanos como os

mais utilizados promotores de adesão entre resinas termofixas e fibra de vidro <sup>60</sup>. O silano possui um grupo inorgânico e outro orgânico, sendo que o primeiro pode se ligar covalentemente à fibra e dependendo da sua natureza orgânica, é passível de se ligar quimicamente à resina. Além deste tipo de ligação química entre resina e reforço, a adesão pode também se dar física e mecanicamente. A adesão física ocorre através de interações do tipo Van der Waals e ocorre em processos de difusão e adsorção. A adesão mecânica, por sua vez, se baseia na ancoragem por geometria. O processo de ataque é utilizado para se modificar a superfície e proporcionar esta ancoragem.

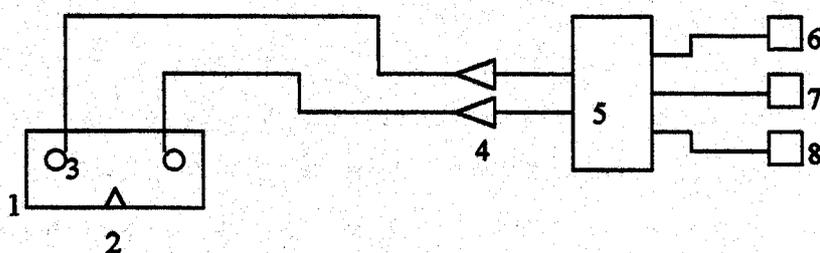
Vários métodos para avaliação da adesão entre diferentes fases de um compósito têm sido propostos, sendo os mais comuns o teste de estiramento de fibra única, a fragmentação, a microcompressão e a microtensão, sendo esta última similar à primeira <sup>61, 62</sup>. O teste de estiramento fornece uma medida direta da carga e pode ser usado para qualquer sistema matriz-reforço, mas é de difícil execução e não fornece informação sobre o modo de falha. O método de fragmentação trabalha com condições mais reais de tensão e permite a visualização da fratura por luz polarizada quando se tem uma matriz transparente, mas esta deve ter uma deformação de ruptura pelo menos três vezes maior que a da fibra. O teste de microcompressão requer um artefato complicado para sua execução e análise por método dos elementos finitos (FEM) para estimar a tensão de descolamento por fricção, que é a força axial usada para descolar a fibra. Todos estes métodos, porém não se correlacionam, tornando subjetivos os valores de resistência adesiva.

Recentemente tem-se utilizado a técnica de emissão acústica no acompanhamento de formação de trincas, falhas e fratura de materiais metálicos <sup>63, 64</sup> e compósitos poliméricos, tanto de termofixos <sup>65, 66</sup> quanto de termoplásticos <sup>67, 68</sup>. O ensaio é normalmente acompanhado por alguma análise de propriedades mecânicas, tais como o ensaio de tração ou flexão. Neste caso, as ondas provenientes da tensão imposta a uma amostra são detectadas como ondas acústicas a frequências ultra-sônicas por um transdutor piezoelétrico acoplado à amostra. Um esquema básico do aparato para análise por emissão acústica é mostrado na Figura 4.3.

Quando um compósito é submetido a uma carga, a tendência da estrutura é se arranjar sob a ação desta carga. Este arranjo, ou deformação, emite ondas acústicas de alta frequência (de 30 KHz a 5 Mhz). Em um compósito onde a matriz e o reforço têm propriedades elásticas diferentes, a deformação se concentra ao redor do reforço, onde se formam microtrincas que

## Modificação de Polímeros...

levarão à fratura do material. Os sinais provenientes de vibrações geradas pelas microtrincas só serão detectadas pelo equipamento de emissão acústica (EA) quando a energia proveniente dessas vibrações ultrapassar um limite imposto pelo aparato. O número de sinais detectados é determinado pela concentração de tensão em torno do reforço e pela energia de deformação armazenada no mesmo até a formação da microtrinca. O número de sinais (ou eventos) está associado a um tipo de fratura e a amplitude destes sinais permite avaliar o nível de tensão ou a resistência da junta adesiva <sup>65, 66</sup>. Por sua vez, níveis mais altos de amplitude implicam em maior energia para a ocorrência de um certo evento.



- |                     |   |
|---------------------|---|
| 1- amostra          | 5- canal analisador de EA                 |
| 2- defeito          | 6- contador de sinais EA                  |
| 3- transdutor       | 7- somador de sinais EA                   |
| 4- pré-amplificador | 8- indicador de distribuição de amplitude |

**Figura 4.3:** Aparato utilizado para análise de adesão pela técnica de emissão acústica.

### 4.3. Misturas de resina de poliéster com silanos e/ou poli(organossiloxanos):

Zubov e colaboradores <sup>69</sup> propuseram a polimerização de metacrilatos contendo grupos silanos para a produção de resistores. Também são reportados trabalhos com polímeros acrílicos funcionalizados e não funcionalizados com trialcóxissilanos para a formação de compósitos organo-inorgânicos <sup>70</sup>.

Alguns autores têm publicado, recentemente, trabalhos relacionados à modificação de poliéster <sup>71</sup> e de resina epóxi <sup>72, 73</sup> com polissiloxano. Kiefer e colaboradores <sup>71</sup> sintetizaram copolímeros em bloco de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com terminação aminopropila e

poli(butilenociclohexanodicarboxilato) (PBCD) que são imiscíveis com a matriz para teores de PDMS superior a 40%. A separação de fases é acompanhada pela deterioração das propriedades mecânicas, sendo em parte atribuída à baixa adesão interfacial. Entretanto, a resina modificada por estes copolímeros apresentou boa processabilidade no estado fundido.

Em um estudo sobre resinas epóxi, Sung<sup>72</sup> inicialmente modificou uma resina epóxi composta por digliciléter de bisfenol A (DGEBA) e metildiamina (MDA) com PDMS usando 3-aminopropiltrimetoxissilano (APS) como agente de acoplamento. O APS reage com o grupo epóxi do DGEBA e os grupos alcóxi reagem com os grupos hidroxila do PDMS através de reação de condensação, que é favorecida pela adição de água ao sistema. Numa segunda etapa, o endurecedor MDA reage com os grupos epóxi restantes.

A análise dinâmico-mecânica deste sistema mostrou um alargamento na transição vítrea da fase epóxi, o que foi atribuído pelos autores a uma miscibilidade parcial entre o PDMS e a resina epóxi, com domínios de elastômero variando de 6 a 20  $\mu\text{m}$ . As propriedades mecânicas, entretanto, foram afetadas negativamente com a introdução do PDMS, uma vez que este faz com que a densidade de reticulação diminua, diminuindo conseqüentemente a resistência à tração e à flexão. A energia de fratura também diminui drasticamente com a incorporação de pequena quantidade de elastômero, mas à medida que a concentração deste aumenta, observa-se um aumento no tamanho de domínio do PDMS e da energia de fratura. Embora haja uma baixa adesão entre as fases, a propagação de trincas é interrompida pela fase elastomérica.

Para minimizar o problema de adesão entre as fases, os mesmos autores propuseram um outro sistema<sup>73</sup>, onde se forma uma rede interpenetrante entre epóxi, polissiloxano e poli(propilenoglicol). Na primeira etapa de reação, se forma o copolímero de enxertia de epóxi e poliuretana. Diferentes quantidades de extensor de cadeia, o tolueno 2,4-diisocianato (TDI), é adicionado ao digliciléter de bisfenol A (DGEBA). Após a reação, poli (propilenoglicol) (PPG) é misturado à resina em relação estequiométrica ao TDI e curado a 70 °C. Na segunda etapa, o endurecedor MDA e os reagentes APS e PDMS são adicionados ao copolímero epóxi/poliuretana.

Neste sistema, há um aumento na resistência à tração devido, provavelmente, a um maior entrelaçamento entre os dois componentes. Para composições com mais de 40% de PPG, entretanto, a resistência à tração decresce em decorrência da diminuição da densidade de reticulação.

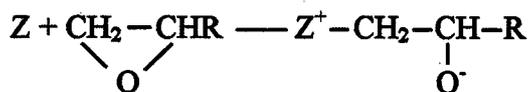
Comparando-se este sistema com aquele preparado sem PPG <sup>72</sup>, o primeiro revela uma maior homogeneidade, embora ocorra separação de fases quando a razão PDMS/PPG é maior que 12%. O alargamento da relaxação ao redor da temperatura ambiente indica uma tendência de maior conversão de energia nesta faixa, o que é uma indicação positiva em termos de tenacidade.

#### *4.3.1. Sistema proposto:*

No presente trabalho propõe-se a modificação de resinas de poliéster com poli(organoossiloxano). Poli(organoossiloxanos), por serem uma classe de polímeros constituídos por cadeias flexíveis e apolares apresentando baixos parâmetros de solubilidade e tensão superficial, possuem baixa miscibilidade com polímeros orgânicos <sup>74</sup>. Desta forma, misturas de polímeros orgânicos com organoossiloxanos, seja na forma de copolímeros ou blendas, são imiscíveis, sendo que as diferentes fases apresentam baixa adesão, o que causa a fragilidade mecânica destes materiais.

A proposta apresentada enquadra-se no âmbito da compatibilização, metodologia de grande importância comumente utilizada em blendas envolvendo termoplásticos e elastômeros. Em analogia à mistura reativa realizada em misturadores e extrusoras para termoplásticos e elastômeros, propõe-se a formação de um compatibilizante durante a cura da resina de poliéster insaturado. Enquanto em uma extrusora ou em um misturador a reação envolvendo compatibilização ocorre no estado fundido, no caso da resina de poliéster insaturado a reação química ocorre em uma solução no estado líquido viscoso a temperatura ambiente, com modificação drástica do estado do material com a conversão da reação.

Para que esta idéia seja viável, é necessário a introdução de grupos funcionais na resina que possibilitem o acoplamento dos dois componentes. À resina de poliéster é adicionado metacrilato de glicidila (GMA), que deve ser enxertado à cadeia através de reação radicalar <sup>75</sup>. O anel oxirana do GMA pode reagir com vários agentes nucleófilos, conforme esquema ilustrado na Figura 4.4.

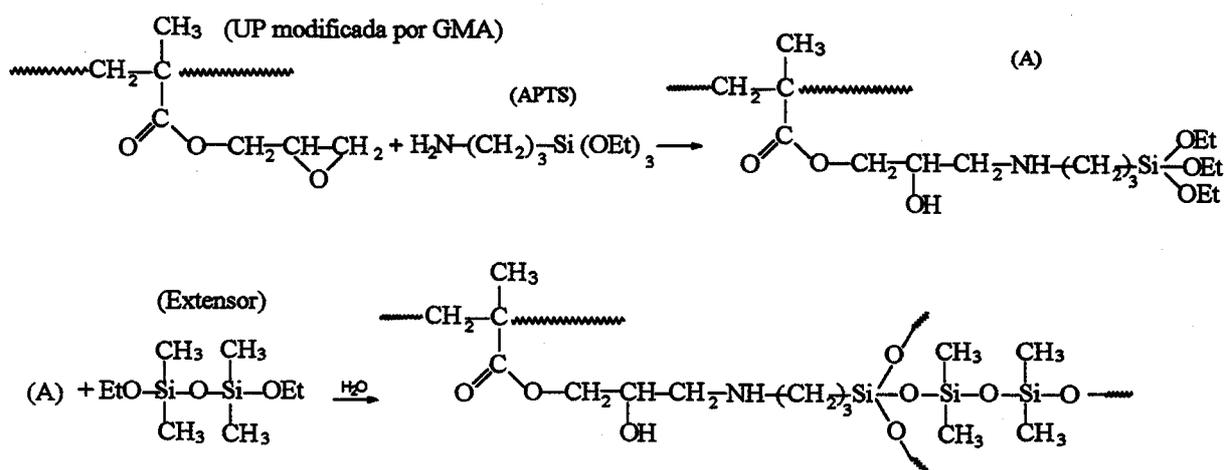


onde:

Z = RNH<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>N, ROH, RCOOH, (RCO)<sub>2</sub>O, RSH, etc.

**Figura 4.4:** Reação entre GMA e agentes nucleófilos

Para a enxertia de um poliorganossilano à rede de UP utiliza-se o 3-aminopropil-trietoxissilano (APTS), cujo grupo amina pode reagir com o anel oxirana do GMA. Paralelamente a esta reação ocorre a hidrólise do grupo organossilano do APTS, seguido da policondensação com a formação de uma rede compacta de poli(organossiloxano). A adição de compostos como 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietóxidissiloxano (extensor de cadeia) permite a formação de um segmento flexível e a adição estequiométrica de água (em relação ao silano) garante a hidrólise do grupo alcoxissilano durante a mistura formando silanol, que posteriormente sofre condensação, gerando siloxano, que por sua vez, reage com o extensor. Desta maneira é possível se introduzir uma cadeia flexível na resina de poliéster insaturado. As reações propostas para uma situação idealizada são apresentadas na Figura 4.5:



**Figura 4.5:** Esquema de prováveis reações de copolimerização entre resina de poliéster (UP), metacrilato de glicidila (GMA), 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) e 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietóxidissiloxano (extensor)

## **5. OBJETIVOS:**

Este trabalho tem como objetivos:

1. Modificar quimicamente resinas de poliéster insaturado através de copolimerização por enxertia de poli(organoossiloxanos).
2. Avaliar as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas das resinas em função do grau e forma de modificação.
3. Avaliar a cinética de cura das resinas de poliéster em função do modificador, bem como a contração sofrida durante a cura.
4. Avaliar a adesão entre resinas de poliéster modificada e fibra de vidro.

## **6. MATERIAIS E MÉTODOS:**

### **6.1. Materiais:**

As resinas de poliéster insaturado comerciais e os aditivos utilizados estão listados na Tabela 6.1:

***Tabela 6.1:*** Resinas de poliéster insaturado comerciais e aditivos utilizados.

<b>Material</b>	<b>Fornecedor</b>
Resina ortoftálica (Resapol 10-203)	Resana S.A.
Resina isoftálica (Resapol 10-169)	Resana S.A.
Metacrilato de glicidila (GMA)	Aldrich
3-aminopropiltrióxissilano (APTS)	Aldrich/ABCR
1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietoxidissiloxano (extensor)	Hüls /ABCR
Peróxido de metiletilcetona (MEKP)	Glascamp
Fibra de vidro	PPG Ind. Ltd.
Sílica pirogênica	R&G GmbH
Agente umectante e dispersante	Byk-Chemie GmbH
Agente anti-bolha	Byk-Chemie GmbH

As resinas de poliéster utilizadas foram caracterizadas quanto ao teor de estireno e quanto à composição da cadeia de poliéster. O teor de estireno foi determinado gravimetricamente pela evaporação do mesmo à vácuo. Alíquotas das resinas orto e isoftálica livres de estireno foram caracterizadas por <sup>1</sup>H-RMN. Para isso, utilizou-se um espectrômetro Brucker AC 300P e CDCl<sub>3</sub> como solvente. Os espectros de RMN, bem como as respectivas estruturas, encontram-se no Anexo I e a composição das amostras encontra-se na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2:** Composição das resinas utilizadas determinada por <sup>1</sup>H-RMN e teor de estireno, determinado gravimetricamente

	Ortoftálica	Isoftálica
[1] anidrido ftálico (%)	57	-
[2] ácido isoftálico (%)	-	15,5
[3] propileno glicol (%)	12	71,1 (*)
[4] ácido fumárico (%)	23	13,5
[5] dietileno glicol (%)	8	-
Estireno (%)	38	40
Índice de acidez (mg KOH/g) **	Máx. 30	9-15

(\*) o espectro de RMN apontou a presença de outros glicóis em pequena quantidade

(\*\*) fornecido pelo fabricante

### **6.2. Modificação da Resina de Poliéster Insaturado:**

As resinas utilizadas apresentam-se em solução de estireno contendo acelerador octoato de cobalto II (0,5%) e hidroquinona, que inibe a cura prematura. Foram utilizadas como recebidas do fabricante <sup>76</sup>.

A modificação das resinas foi realizada a partir da mistura de poliéster com os seguintes aditivos: metacrilato de glicidila (GMA), 3-aminopropiltrióxissilano (APTS) e 1,1,3,3- tetrametil-1,3-dietoxidissiloxano (extensor de cadeia). Em alguns casos, água foi adicionada à mistura para garantir a hidrólise do APTS. A mistura foi mantida por 24 horas sob agitação magnética e após este período adicionou-se o iniciador peróxido de metiletilcetona na proporção de 1% em massa em relação à resina de poliéster.

Com o objetivo de avaliar a influência dos aditivos nas propriedades das resinas foram preparadas amostras com diferentes proporções em:

- ❖ GMA e/ou APTS
- ❖ GMA, APTS e água
- ❖ GMA, APTS, extensor e água.

Inicialmente, utilizou-se a resina ortoftálica (UPo) para estabelecer as condições de cura

## **Materiais e Métodos**

devido ao seu menor custo. Foram preparadas amostras sob diferentes condições de tempo e temperatura de cura, pós-cura e secagem. Na Tabela 6.3 encontram-se sumarizadas as condições de cura.

**Tabela 6.3:** Condições de cura para as resinas de poliéster insaturado puras e modificadas com poli(organossiloxanos)

Método	Cura	Pós-cura	Secagem
A	25 °C / 24 h	65 °C / 5 h	vácuo a 75 °C / 3 h
B	25 °C / 24 h	65 °C / 5 h	vácuo a 130 °C / 2 h
C	25 °C / 24 h	65 °C / 24 h	vácuo a 75 °C / 3 h

Após a definição das condições de cura, a resina isoftálica (UPi) foi utilizada para preparação de amostras e teve seu comportamento dinâmico-mecânico comparado ao da resina ortoftálica. Uma vez estabelecida a influência dos aditivos de forma isolada e combinada e das condições de cura das resinas modificadas sobre o comportamento de fases, preparou-se amostras com diferentes composições, as quais foram caracterizadas segundo as suas propriedades físicas (item 7). A composição das amostras é baseada na quantidade do 3-aminopropiltrióxissilano (APTS). Para sistematizar a modificação das resinas e tornar claro a natureza e a quantidade de cada aditivo, adotou-se para amostras contendo todos os aditivos, o sistema de razão molar APTS : GMA : extensor : água. Assim, uma amostra isoftálica contendo 2,5% de APTS e razão molar APTS:GMA:extensor:água = 1:1:1:3 é denominada UPi-1113. Amostras contendo 5% de APTS e mesma razão molar da amostra exemplificada anteriormente é denominada UPi-2226 (assim se diferencia as amostras contendo 2,5% de APTS daquelas que contêm 5%).

## **7. CARACTERIZAÇÃO:**

Amostras de resinas puras e modificadas curadas foram caracterizadas por análise dinâmico-mecânica, ensaios mecânicos de flexão, de resistência ao impacto e microscopia eletrônica de varredura. A cinética de cura das resinas de poliéster modificadas foi avaliada através da calorimetria diferencial de varredura. A contração durante a cura foi avaliada pela diferença entre as dimensões das amostras antes e após as etapas de cura. A adesão entre a resina e fibras de vidro moída foi avaliada através da técnica de emissão acústica acoplada ao ensaio de tração. A superfície de fratura foi estudada por microscopia eletrônica de varredura.

No que concerne as propriedades mecânicas e de impacto da resina de poliéster, maior enfoque é dado à resina isoftálica, uma vez que esta, de maneira geral, tem melhor resistência mecânica.

### **7.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA):**

A análise dinâmico-mecânica foi escolhida como técnica para analisar amostras com diferentes composições e história térmica por apresentar alta sensibilidade quanto à detecção de relaxações. Sendo assim, mudanças na composição, no grau de polimerização, na densidade de reticulação, na extensão da segregação de fases, que afetam diretamente os modos e a intensidade das relaxações, são facilmente detectados pela avaliação do comportamento dinâmico-mecânico do material. Na faixa de temperatura em que ocorre a transição vítrea ( $T_g$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) apresenta um valor máximo, assim como as relaxações secundárias tipo  $\beta$  e  $\gamma$ , que ocorrem à temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea<sup>77</sup>. Embora vários trabalhos correlacionem as relaxações secundárias ao  $\tan\delta$ , o módulo de perda é um parâmetro mais sensível para análises quantitativas<sup>78</sup>.

Corpos de prova cilíndricos ( $\phi \approx 2$  mm, comprimento  $\approx 25$  mm) obtidos pela cura em tubos de polietileno de alta densidade foram ensaiados no equipamento DMA 983 - TA Instruments. Os corpos de prova foram aquecidos à taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  na faixa de  $-150$  a  $200^\circ\text{C}$  sob deformação oscilatória senoidal de  $0,2$  mm de amplitude e frequência constante de  $1$  Hz.

## Caracterização

### *7.1.1. Influência dos diferentes aditivos no comportamento dinâmico-mecânico de resina de poliéster ortoftálica:*

Amostras de resina ortoftálica foram modificadas com GMA a diferentes concentrações, com APTS a diferentes concentrações, com APTS e GMA e com os três aditivos, conforme ilustra a Tabela 8.1. As misturas foram curadas segundo o método A, em moldes de polietileno de alta densidade.

### *7.1.2. Influência das condições de cura sobre o comportamento dinâmico-mecânico de resina de poliéster ortoftálica*

A influência das condições de cura (Tabela 6.3) sobre as propriedades dinâmico-mecânicas de resinas ortoftálicas modificadas foi avaliada para a resina ortoftálica pura e para amostras contendo 5% em massa de GMA.

### *7.1.3. Influência da água na reação de hidrólise:*

O comportamento dinâmico-mecânico de resinas modificadas na presença ou não de água foi avaliado com o objetivo de se analisar a influência da hidrólise do grupo etoxi do APTS sobre a formação de segmentos de siloxano. Primeiramente adicionou-se apenas GMA e APTS à resina. Água foi adicionada após cerca de 2 horas para evitar a reação prematura com o silano, causando a formação de silanol. Inicialmente observou-se que a mistura se tornava opaca com a adição de água, tornando-se novamente transparente após um certo período de tempo.

As misturas foram agitadas por 24 horas e então curadas pelos métodos A e C. As composições das amostras testadas se encontram na Tabela 8.3.

### *7.1.4. Influência do extensor de cadeia:*

Resina ortoftálica foi modificada com GMA, APTS e diferentes quantidades de siloxano, conforme a Tabela 8.4. As amostras foram agitadas por 24 horas e curadas pelo método C.

### *7.1.5. Influência da composição química das resinas de poliéster:*

Avaliou-se o comportamento dinâmico-mecânico de resinas ortoftálicas e isoftálicas modificadas com poli(organoossiloxanos). As amostras foram preparadas conforme descrito no item 6.2, sendo curadas pelo método C. Algumas das amostras avaliadas também foram submetidas a ensaios mecânicos, de contração e morfologia. As composições das resinas estudadas estão na Tabela 8.5.

### *7.1.6 Análise dinâmico-mecânica de resina de poliéster isoftálica modificada com diferentes proporções de aditivos*

Os resultados obtidos nas análises dinâmico-mecânica de resinas orto e isoftálica contendo todos os aditivos apontaram para a necessidade de se investigar composições com diferentes teores de aditivos. Assim, comparou-se amostras com diferentes teores de extensor, de água e de GMA. Nestes testes foi usada resina isoftálica pois ela apresenta vantagens quanto às propriedades mecânicas em relação à resina ortoftálica.

As composições testadas encontram-se na Tabela 8.6.

## **7.2. Ensaio de intumescimento**

O objetivo deste ensaio é avaliar a densidade de reticulação relativa das amostras, bem como a fração de material solúvel.

Amostras de diferentes composições (Tabela 8.7) foram colocadas em acetona e após 15 dias foram secas levemente e pesadas, obtendo-se assim, a quantidade de acetona absorvida

pela amostra. Após esta pesagem, foram secas à vácuo a 70 °C e pesadas, obtendo-se a massa extraída.

### **7.3. Ensaio de impacto:**

A resistência ao impacto é uma característica importante para muitas aplicações das resinas de poliéster e é, paradoxalmente, sua propriedade menos favorável.

O ensaio de resistência ao impacto mede a energia necessária para romper um material<sup>79</sup>. Para a avaliação de resistência ao impacto de resina de poliéster modificada, as amostras de geometria 2,5" x 1/2" x 1/8" (62 x 12,4 x 3 mm) foram entalhadas em V com ângulo de 43° para se concentrar a tensão num ponto médio da amostra. Seguiu-se o procedimento descrito pelo método Izod, segundo a ASTM D256 e as composições utilizadas se encontram na Tabela 8.8., juntamente com os valores de resistência ao impacto obtidos. Os ensaios foram realizados na máquina TMI, cedida pela Resana SA.

### **7.4. Ensaio de flexão:**

O ensaio de flexão de 3 pontos é normatizado pela ASTM D 790-71 e pela NBR 7447, que foi utilizada como referência neste trabalho. A amostra, de geometria padronizada, é apoiada sobre dois pontos e pressão é aplicada sobre o centro da mesma até a ruptura. A tensão de flexão máxima ( $\sigma_f$ ) é função da força aplicada (F), da distância entre os apoios (l), largura (b) e espessura (h), segundo a equação:

$$\sigma_f = 3Fl / 2bh^2 \quad (7.1)$$

e o módulo de elasticidade, determinado na porção linear inicial da curva carga x deflexão é dado por:

$$E = L^3 / (4bh^3) \cdot F / y \quad (7.2)$$

## Caracterização

---

Sendo que F é a carga no ponto escolhido na região linear da curva carga x deflexão e y é a deflexão correspondente.

De acordo com a norma NBR, as amostras foram confeccionadas com dimensões de 60 x 10 x 4 mm, sendo ensaiadas pelo menos 5 amostras de cada composição para resinas iso e ortoftálicas.

As composições utilizadas se encontram na Tabela 8.9.

### 7.5. Contração:

A cura de resinas de poliéster insaturado é acompanhada por contração, característica de polimerização de monômeros acrílicos e vinílicos. Os problemas de contração podem ser minimizados com o uso de aditivos, como já citado anteriormente. A avaliação da contração se faz tanto linearmente quanto volumetricamente. Segundo a norma ASTM D 2566, medem-se as dimensões ocupadas pela amostra em um molde de geometria padronizada, sendo que a porcentagem de contração é a diferença entre as dimensões originais e as determinadas pela amostra após a cura.

Para a avaliação da contração das resinas de poliéster, amostras com diferentes composições (Tabela 8.10) foram curadas e vazadas em moldes de polietileno de alta densidade com diâmetro de 2 mm. As amostras, feitas em triplicata (com exceção das amostras de resina ortoftálica contendo apenas GMA), foram curadas e pós-curadas pelo método C e após cada etapa as medidas dos corpos de provas eram comparadas as iniciais.

### 7.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC):

A cura de resinas de poliéster insaturado foi estudada por DSC no equipamento 2910 – TA Instruments, sendo que os experimentos foram conduzidos no modo dinâmico. Da mesma forma que na análise dinâmico-mecânica, amostras de resina ortoftálica e isoftálicas puras e modificadas com 2,5 e 5% de APTS e razão molar APTS:GMA:extensor:água = 1:1:1:3 foram comparadas quanto ao calor de reação e à conversão. As amostras foram aquecidas à taxa de 10°C/min na faixa de 30 a 200 °C.

Amostras de resina isoftálica contendo 2,5% de APTS e diferentes proporções de aditivos foram avaliadas quanto à cinética de cura utilizando os métodos de Barret, de meia-largura e de Osawa. As composições avaliadas se encontram na Tabela 8.11.

### **7.7. Microscopia eletrônica de varredura**

Amostras de resinas isoftálica foram modificadas com diferentes proporções de aditivos, conforme preparação descrita no item 6.2 e curadas pelo método C. As mesmas foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro. A avaliação morfológica foi feita em um microscópio eletrônico de varredura (JEOL T-300) utilizando-se a técnica de EDS (energy dispersive spectroscopy) para mapear os sítios ricos em silício na superfície de fratura da amostra.

### **7.8. Avaliação de adesão entre resina UP e fibra de vidro:**

Dois tipos de fibra de vidro foram usadas neste trabalho: fibra de vidro tipo E, moída e livre de tratamento superficial (12 µm de diâmetro médio e 70 µm de comprimento nominal médio) e fibra tipo E, moída e tratada à base de silano (12 µm de diâmetro médio e 130 µm de comprimento nominal médio), ambas fornecidas pela PPG Industries Ltd.

Para evitar a segregação das fibras, foram utilizados um agente tixotrópico de sílica pirogênica (fornecida pela R&G GmbH Faserverbundwerkstoffe sob o código 210.120-x,) e um agente umectante e dispersante (fornecido pela Byk Chemie sob o código BYK<sup>®</sup>-W980). Para minimizar a formação de bolhas de ar durante o processamento, foi usado o agente BYK<sup>®</sup>-A555, também fornecido pela Byk Chemie. Estes produtos foram escolhidos com base nos trabalhos desenvolvidos no instituto e que foram efetivos na minimização do problema de sedimentação de aditivos.

A sílica pirogênica, utilizada na quantidade de 2% em massa em relação à massa de reforço, é produzida pela hidrólise de SiCl<sub>4</sub>, originando um material não-poroso. A melhoria na tixotropia do material se deve à formação de pontes de hidrogênio entre os agregados de sílica adjacentes. Estas ligações reversíveis são facilmente quebradas quando o sistema é cisalhado e se rearranja rapidamente quando a tensão é retirada<sup>80</sup>.

## Caracterização

---

O agente umectante e dispersante BYK W980 é uma solução de sais de amida e poliéster ácido que melhora a dispersão de cargas em resina de poliéster e evita a sedimentação<sup>81</sup>. Foi utilizado na quantidade de 1% em relação à resina.

De acordo com as informações do fabricante<sup>81</sup>, o agente BYK – A555 é um polímero isento de silicón e adequado para eliminar bolhas de ar em resina de poliéster, e foi usado 0,5% em relação à resina.

As amostras foram preparadas de acordo com a metodologia descrita no capítulo 6 e fibra de vidro moída foi incorporada à resina na proporção de 50% em massa. O material, colocado dentro de um molde de aço, foi submetido a uma pressão de 1 MPa a 75 °C por cerca de 1 minuto. Amostras com 80 x 20 x 3 mm foram cortadas do material moldado e entalhadas com 5 mm de profundidade. O entalhe favorece a iniciação de trinca nas chamadas “amostras carregadas por tensão com entalhe simples (SEN-T)”.

As amostras reforçadas foram submetidas a um ensaio de tração à velocidade de 0,2 mm/s na máquina universal de ensaios Zwick 1445. Durante os testes, os eventos acústicos resultantes foram detectados por um transdutor piezoelétrico e enviados ao analisador Defektophone NEZ 220 (Central Research Institute for Physics – Budapeste, Hungria). Os parâmetros registrados foram: número de eventos e número de eventos acumulados, tempo dos eventos, amplitude e energia dos sinais. Após os testes, os compósitos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, usando um microscópio Jeol 5400.

## 8. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### 8.1. Análise dinâmico-mecânica:

A análise dinâmico-mecânica fornece informações sobre a dependência dos módulos de armazenamento  $E'$  e de perda  $E''$  com a temperatura à frequência de 1 Hz. As curvas de  $\log E'' \times T$  apresentadas neste capítulo estão na mesma escala, porém foram deslocadas uma em relação às outras para melhor visualização dos resultados.

#### *8.1.1. Influência dos diferentes aditivos no comportamento de fases de resina de poliéster insaturado:*

**Tabela 8.1:** Composição e temperatura de transição vítrea de resinas ortoftálicas curadas em presença de aditivos segundo o método A.

Amostra	APTS % massa	GMA % massa	APTS:GMA (*)	APTS:extensor (*)	Massa total de aditivos (%) (**)	Tg (°C)
UPo-0A	-	-	-	-	-	76, 100 (o)
UPo-1A	-	5	-	-	5	79 (l)
UPo-2A	-	10	-	-	10	84 (o), 91
UPo-3A	-	15	-	-	15	75, 106 (o)
UPo-4A	5	-	-	-	5	58, 75 (o)
UPo-5A	10	-	-	-	10	50
UPo-6A	15	-	-	-	15	36
UPo-7A	10	6,4	1 : 1	-	16,4	40 (l), 67 (o)
UPo-8A	10	3,2	1 : 0,5	-	13,2	45
UPo-9A	10	3,2	1 : 0,5	1 : 0,5	18,2	34

(\*) Razão molar

(\*\*) Em relação à massa de resina de poliéster

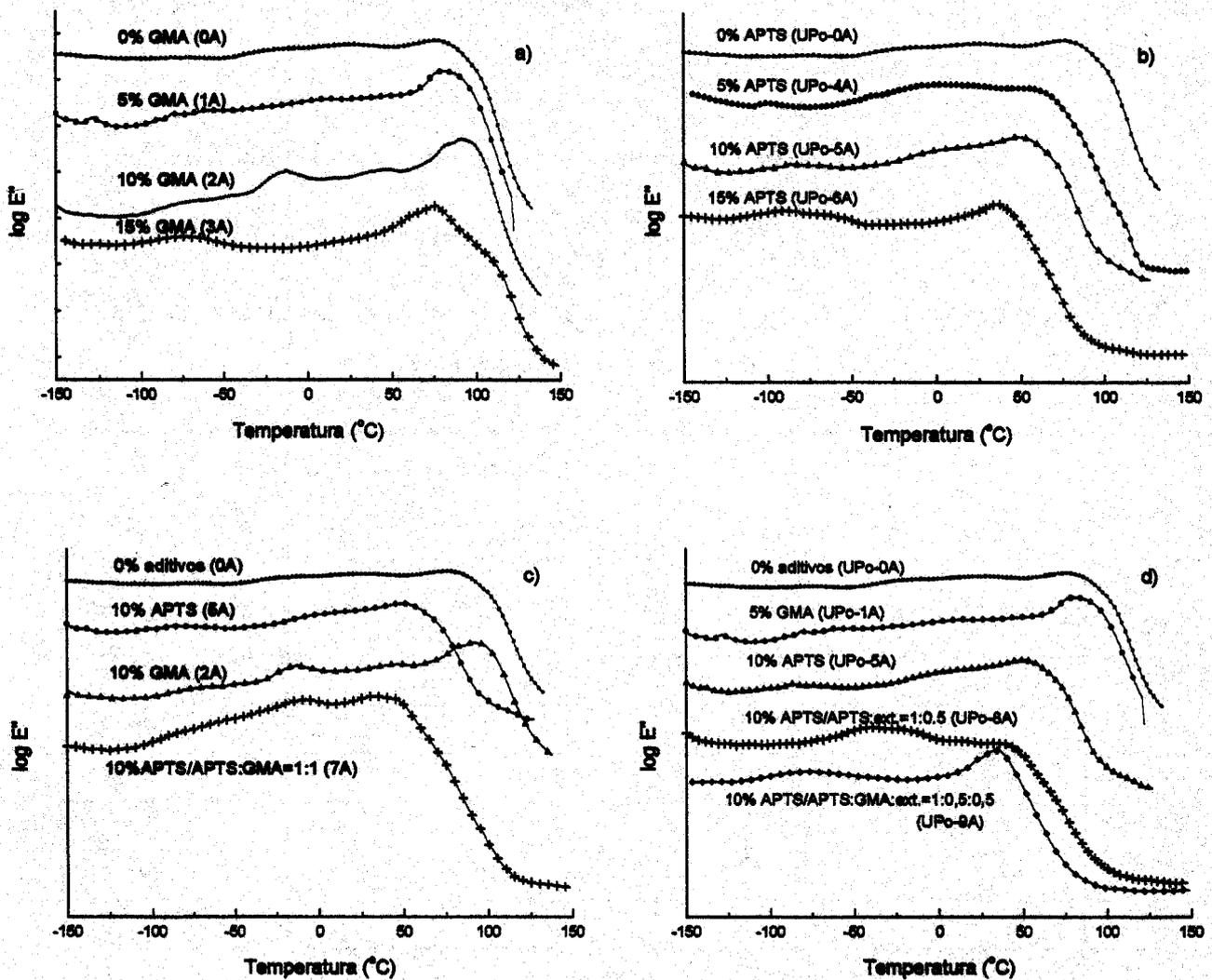
(o) = ombro

(l) = pico largo

Os experimentos com resina ortoftálica modificada com GMA, APTS e extensor em diferentes concentrações foram realizados com a finalidade de se avaliar a influência de cada

## Resultados e Discussão.

um dos componentes nas propriedades da resina de poliéster modificada. O método de cura escolhido para este estudo inicial foi o método A (Tabela 6.1) e as composições das amostras, bem como das respectivas temperaturas de transição vítrea estão descritas na Tabela 8.1. A temperatura correspondente ao máximo ou ao ombro do pico da curva de  $\log E'' \times T$  é atribuída à temperatura de transição vítrea, dependendo de qual delas é a maior.



**Figura 8.1:** Módulo de perda em função da temperatura para resinas de poliéster pura e modificada curadas pelo método A: (a) diferentes concentrações de GMA; (b) diferentes concentrações de APTS; (c) APTS e GMA; (d) APTS, GMA e extensor.

## Resultados e Discussão

Na Figura 8.1 (a) são apresentadas as curvas de módulo de perda em função da temperatura ( $\log E'' \times T$ ) para a resina ortoftálica curada pura e para a resina contendo diferentes teores de GMA.

O GMA introduzido na resina pode sofrer homopolimerização e copolimerização com a resina de poliéster via reação radicalar. O anel oxirana do GMA, por sua vez, pode reagir com os grupos nucleófilos da resina, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas residuais, contribuindo para o aumento da densidade de reticulação.

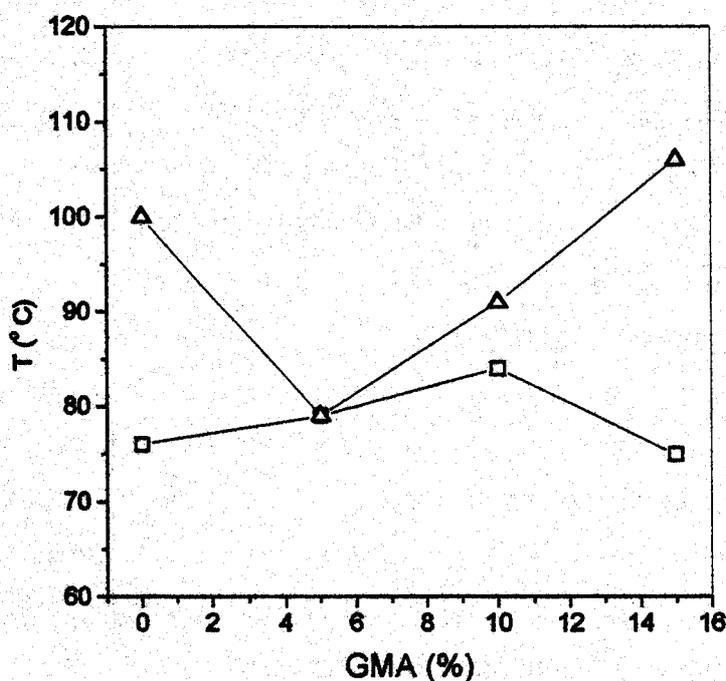
O pico relativo à transição vítrea da resina pura é largo e apresenta um pico com máximo a 76 °C e um ombro a 100 °C. A largura da transição e a presença clara de um ombro são fortes indícios da presença de heterogeneidades. Essas heterogeneidades na resina de poliéster podem estar relacionadas à segregação de fases ou à presença de micro-regiões com densidade de reticulação distintas<sup>47</sup>. A adição de GMA, inicialmente, abaixa a temperatura de transição vítrea, mas o aumento do teor de GMA causa o deslocamento da transição vítrea para temperaturas mais altas, sendo que este deslocamento aumenta com o aumento da concentração de GMA. Além disso, para concentrações de GMA de 10 e 15% observa-se um ombro no pico mais intenso, a 84 e 106 °C, respectivamente.

Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 8.2. A introdução de 5% de GMA na resina UP aparentemente causa o abaixamento da temperatura de transição vítrea. Entretanto, observando-se a curva de  $\log E'' \times T$  (Figura 8.1a), verifica-se que o pico relativo à transição vítrea da amostra contendo 5% de GMA é mais intenso e aparentemente mais estreito do que o referente à resina pura. Este resultado sugere que pode estar havendo uma sobreposição de relaxações. Com o aumento de GMA para 10%, surge novamente um ombro no pico atribuído à transição vítrea, neste caso, em uma temperatura inferior à correspondente ao máximo do pico. Ao passar para a concentração de 15% em GMA, a sobreposição de picos é evidente, indicando segregação de fases. Para esta composição, volta a ocorrer uma inversão nas intensidades dos picos, sendo o de menor intensidade, que ocorre à temperatura mais alta, atribuído à transição vítrea da fase poliéster curada.

Observa-se ainda que o aumento do teor de GMA (10 e 15%) faz com que as temperaturas correspondentes ao máximo e ao ombro do pico da curva de  $\log E'' \times T$  se afastem. Ou seja, a temperatura atribuída à transição vítrea aumenta, reforçando a idéia de que o GMA contribui para a reticulação da resina, enquanto que a outra transição se deloca para

## Resultados e Discussão

temperaturas menores. Estes resultados indicam que baixos teores de GMA flexibilizam a resina, ou seja, abaixam a  $T_g$ . O subsequente aumento da concentração de GMA para 10 e 15% acarreta em segregação de fases, havendo clara separação das transições: a transição à temperatura menor é atribuída à transição vítrea da fase mais rica em GMA. Esta atribuição se baseia no fato da temperatura de transição vítrea do poli(metacrilato de glicidila), PGMA, ser  $63\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>82</sup>. Assim, quanto maior o teor de GMA na fase, mais a transição se aproxima do valor de  $T_g$  observado para o PGMA puro.



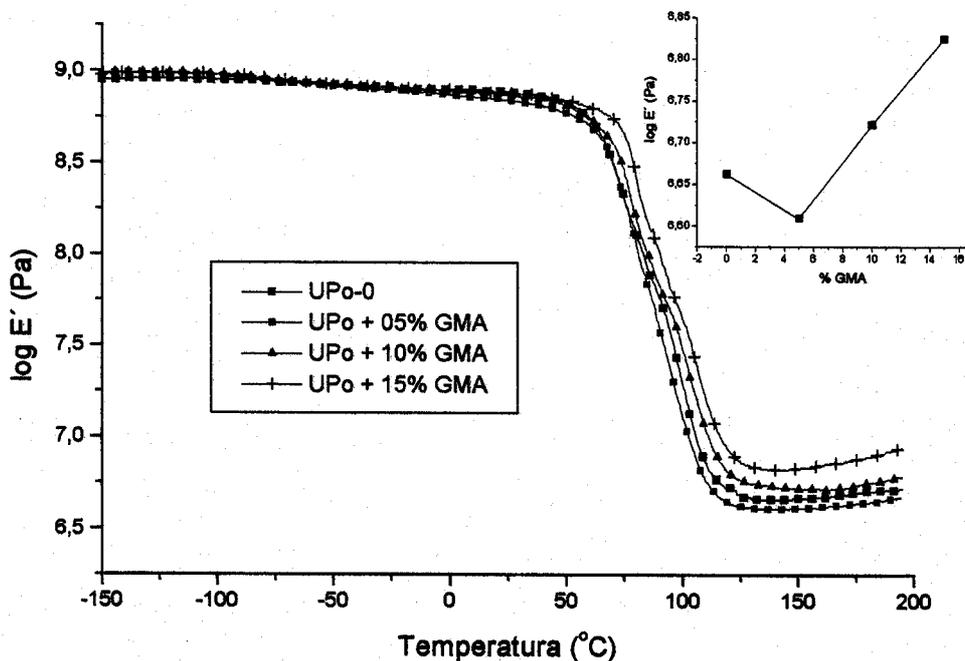
**Figura 8.2:** Temperatura de transição vítrea para resina de poliéster ortoftálica modificada com GMA: (Δ) fase rica em resina curada; (□) fase rica em GMA.

A intensidade dos picos da curva  $\log E'' \times T$  é uma função da concentração de grupos e segmentos de cadeia que estão relaxando. Entretanto, não há necessariamente uma relação entre a fração da fase no material e a concentração de grupos que relaxam, como é o caso dos sistemas reticulados. A reticulação tem como consequência a restrição da mobilidade e, portanto, das relaxações de segmentos de cadeia. Assim, a fração de material com densidade de reticulação maior poderá resultar em relaxações com baixa intensidade em função da baixa

## Resultados e Discussão.

concentração de grupos ou segmentos de cadeia que efetivamente relaxam. Desta forma, estabelecer relações entre as intensidades dos picos das curvas  $\log E'' \times T$  e a fração de cada uma das fases para as resinas contendo GMA é inviável.

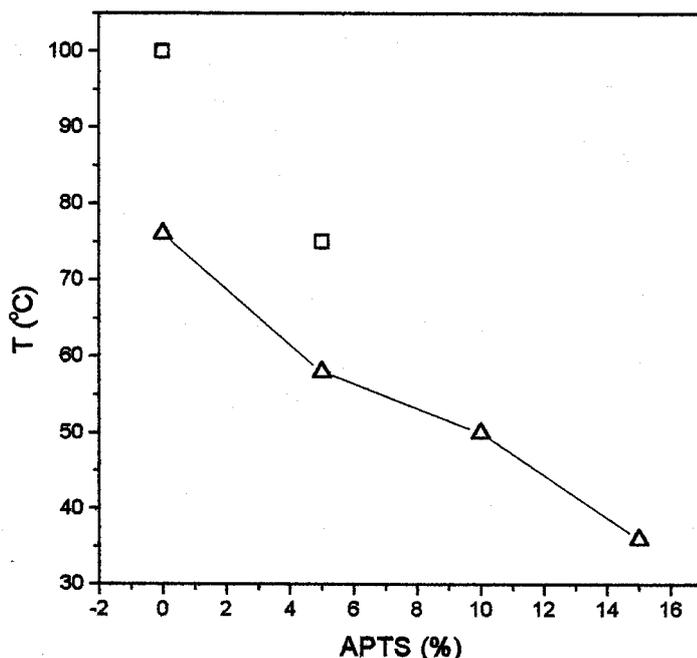
Na Figura 8.3 é mostrado o módulo de armazenamento em função da temperatura da resina ortoftálica pura e modificada com diferentes teores de GMA, e no detalhe é ilustrado a variação do módulo a 150 °C, ou seja, na região de comportamento elástico, em função do teor de GMA. A adição de 5% de GMA faz com que o valor de módulo seja inferior ao da resina pura, indicando que a densidade de reticulação diminuiu, o que explica o efeito de flexibilização. Com a adição de 10 e 15% de GMA, o módulo aumenta indicando o aumento da densidade de reticulação. Este aumento pode ser devido as reações paralelas que podem ocorrer entre o anel oxirana do GMA e grupos nucleófilos. Portanto, o aumento da concentração de GMA não só acarreta no aumento da densidade de reticulação, mas também promove o aumento da extensão de segregação de fases.



**Figura 8.3:** Módulo de armazenamento em função da temperatura para amostras de resina ortoftálica contendo diferentes porcentagens de GMA. Detalhe da variação do módulo em função da concentração de GMA a 150 °C.

## Resultados e Discussão

A influência da adição de APTS nas propriedades da resina de UP está ilustrada nas curvas de  $\log E'' \times T$  da Figura 8.1 (b). A transição vítrea da resina desloca-se para temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de APTS, como pode ser melhor visualizado na Figura 8.4.



**Figura 8.4:** Temperatura de transição vítrea para resina ortoftálica modificada com APTS: (Δ) temperatura correspondente ao máximo do pico; (□) temperatura correspondente ao ombro.

O APTS pode reagir com ácidos carboxílicos e grupos hidroxila terminais nas cadeias de poliéster insaturado, e desta forma se inserir como grupo terminal na cadeia polimérica ou pode estar simplesmente dissolvido na matriz polimérica. O grupo trietoxissilano, por sua vez, pode sofrer hidrólise originando grupos silanóis e liberando etanol. Já os silanóis podem reagir entre si, formando siloxanos através de policondensação ou mesmo microdomínios de unidades cíclicas ou segmentos duplos, como os ilustrados na Figura 8.5, ou seja, a policondensação pode dar origem a um poli(silsesquioxano) de baixa massa molar.

Pelos resultados obtidos por DMA, observou-se que ocorre um abaixamento na temperatura de transição vítrea em cerca de 60 °C quando se adiciona 15% de APTS,

## Resultados e Discussão

indicando que o mesmo não sofre hidrólise ou policondensação significativa e que boa parte deve permanecer livre na matriz. Mesmo que o APTS se ligue as hidroxilas residuais do poliéster ou que sofra hidrólise e policondensação, aumentando o volume livre da resina, este aumento não justifica tal queda no valor de  $T_g$ .

Com a incorporação do GMA, o efeito de plastificação do APTS torna-se mais efetivo (Figura 8.1c), ou seja, há um abaixamento ainda maior da  $T_g$ . A concentração de GMA, de 6,4% em massa na amostra contendo GMA e APTS (amostra UPO-7A na Tabela 8.1) está na faixa em que o GMA não causa segregação de fases acentuada (Figura 8.1a), mas causa o abaixamento da temperatura de transição vítrea da resina.

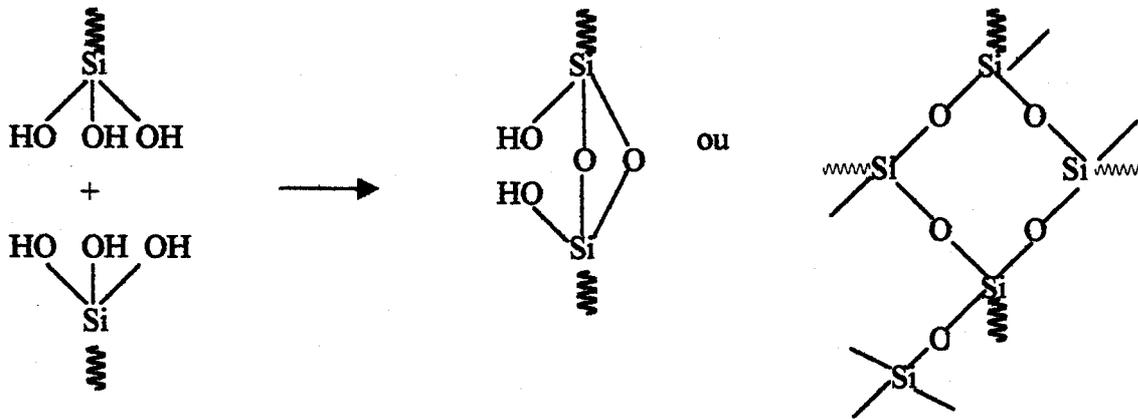


Figura 8.5: Compostos passíveis de serem formados pela condensação de silanóis.

Portanto, o efeito de plastificação mais acentuado observado para misturas contendo GMA e APTS pode ser consequência de :

1. Plastificação da resina pelo APTS. Esta hipótese assume que a extensão da reação entre o APTS e o GMA é mínima;
2. Inserção de um monômero com grupo pendente mais volumoso e flexível (APTS-GMA) na rede de poliéster insaturado. O grupo volumoso acarreta no aumento de volume livre do material e na diminuição da densidade de reticulação da resina, efeitos estes que contribuem para o abaixamento da  $T_g$ ;
3. Combinação das duas hipóteses.

Na Figura 8.1 (d) observa-se o efeito da incorporação do extensor no comportamento do módulo de perda em função da temperatura, causando um abaixamento ainda mais acentuado na Tg em relação à adição de APTS. As hipóteses que explicam este fato são as mesmas citadas acima: plastificação da resina pelo extensor, inserção de grupo volumoso contendo GMA, APTS e extensor ou a combinação de ambas. Verifica-se que a presença do metacrilato de glicidila propicia o aumento do efeito de plastificação do organossiloxano.

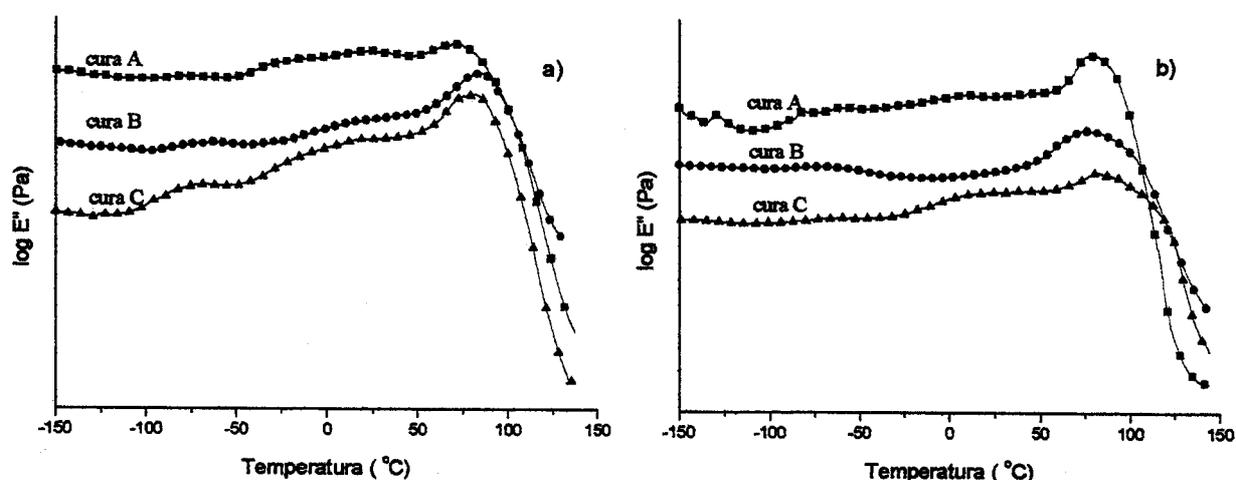
### *8.1.2. Influência das condições de cura sobre o comportamento de fases de resina UP modificadas:*

De acordo com a literatura <sup>6</sup>, as resinas de poliéster insaturado apresentam uma transição  $\beta$  a temperaturas inferiores à transição vítrea da resina, atribuída às relaxações de segmentos de cadeia do poliéster distante dos pontos de reticulação, ou melhor, distante dos grupos em torno das duplas ligações proveniente de ácido fumárico. Alguns autores, entretanto, atribuem esta transição às interações estéricas entre a cadeia principal e os segmentos de poliestireno que se ligam as cadeias do poliéster formando pontes, sendo que a temperatura em que ocorre e a intensidade dependem fortemente da estrutura química da resina, uma vez que o menor número de duplas ligações residuais leva a um deslocamento da transição  $\beta$  para temperaturas mais elevadas <sup>83</sup>. Por fim, a transição  $\gamma$  é atribuída às relaxações dos grupos fenila provenientes do estireno e é menos afetado pela estrutura química da resina, se comparada à relaxação  $\beta$ .

Quando analisamos o módulo de perda referente à resina ortoftálica sem modificadores (Figura 8.6a), observamos que as transições ficam mais nítidas quando a cura se dá pelos métodos B e C. A transição vítrea das amostras curadas por estes métodos se desloca ligeiramente para uma temperatura maior quando comparada ao método A (Tabela 8.2). A transição  $\beta$ , que se encontra na faixa de temperatura entre  $-25$  e  $50$  °C, é melhor definida em amostras curadas pelo método C, sendo o mesmo verificado para a transição  $\gamma$ , referente aos grupos fenila do estireno, em torno de  $-75$  °C. Este comportamento é condizente com o descrito pela literatura. Melot <sup>6</sup>, Martuscelli <sup>50</sup> e Cook <sup>78, 84</sup> mostraram que as variações de temperatura de transição decorrem das diferenças na condição de cura, na composição da

## Resultados e Discussão

resina e da metodologia usada. A densidade de reticulação da resina, por exemplo, afeta a  $T_g$ , sendo observado uma variação entre 90 a 175 °C nestes trabalhos e para a transição  $\beta$ , uma variação entre 2 a 98 °C. O modo de determinação das transições também pode levar a valores diferentes: a leitura obtida nas curvas de  $\log \tan \delta$  fornecem valores de transição vítrea superiores aos obtidos pela curva logarítmica do módulo de perda e ligeiramente inferiores para as transições  $\beta$  e  $\gamma$ .



**Figura 8.6:** Módulo de perda em função da temperatura para: a) resina ortoftálica pura e b) resina ortoftálica modificada com 5% de GMA e curada por diferentes métodos.

A presença de um pico largo na curva de  $\log E'' \times T$ , atribuído à transição vítrea para a resina contendo 5% de GMA e curada pelo método A poderia ser atribuída a uma cura incompleta da resina, à volatilização de monômeros residuais ou mesmo à segregação de fases (Figura 8.6b). Para se avaliar essas hipóteses foram realizados ensaios com amostras submetidas à cura pelos métodos B e C (Tabela 6.3). No método B, as amostras foram secas à vácuo na temperatura de 130 °C por 2 horas, possibilitando cura total e/ou volatilização de monômeros. Esta temperatura de secagem foi escolhida por estar acima da  $T_g$  da resina. A transição vítrea se alargou, mas novamente se observaram “ombros”, sendo descartadas as hipóteses de cura incompleta e volatilização de monômeros residuais. Portanto, os ombros e picos largos observados podem estar associados a heterogeneidades das resinas.

**Tabela 8.2:** Temperaturas correspondentes aos máximos dos picos de maior intensidade das curvas E''xT para resina ortoftálica contendo apenas acrílico nos sistemas de cura A, B e C.

Sistema de cura	T <sub>g</sub> (°C)
A	79
B	75 (l)
C	81 (l); 105 (o)

(o) = ombro  
(l) = pico largo

A diferença entre os métodos A e C é somente o tempo de pós-cura (5 e 24 horas a 65 °C, respectivamente). Porém, esta diferença acarreta uma modificação significativa no comportamento dinâmico-mecânico. O aumento do tempo de pós-cura a 65 °C resulta no alargamento da transição vítrea da resina ortoftálica modificada, da mesma forma que no método B (Figura 8.6b). Este alargamento é entendido como resultante da maior conversão, que conduz à formação de micro-heterogeneidades. Estas representariam regiões com dimensões da ordem de poucos segmentos de cadeia, com composição e/ou densidade de reticulação diferentes. Portanto, os métodos B e C parecem mais apropriados do ponto de vista de conversão para a reação. Outro ponto a favor do método C, que foi escolhido para a preparação das amostras nos testes posteriores, é a condição mais branda de secagem. Além disso, o acabamento superficial das amostras curadas via método C é melhor, pois as mesmas não apresentam superfície pegajosa na etapa de pós-cura.

Ainda comparando-se os métodos de cura, nota-se, para a resina modificada com 5% de GMA e curada pelo método B, que a relaxação secundária  $\beta$  desloca-se em direção à região da transição vítrea, sobrepondo-se. Isto sugere o aumento da densidade de reticulação, já que, de acordo com Lenk<sup>83</sup>, um menor número de duplas ligações residuais causa deslocamento da relaxação  $\beta$  para temperaturas mais elevadas.

## ***Resultados e Discussão***

### ***8.1.3. Influência da extensão da hidrólise do APTS sobre o comportamento dinâmico-mecânico de resinas modificadas***

Como já discutido no item 8.1.1, os aditivos GMA, APTS e o extensor incorporados à resina abaixam a  $T_g$ . A presença de água deve garantir a reação de hidrólise dos grupos etoxissilanos, resultando em silanóis que podem reagir via policondensação formando silsesquioxanos que incorporam segmentos de dissiloxanos provenientes do extensor de cadeia, como apresentado no esquema da Figura 4.5. A densidade de reticulação do poli(organoossiloxano) deve ser tanto maior quanto menor a concentração do extensor.

**Tabela 8.3:** Composição e temperatura de transição vítrea de resinas modificadas com a adição de água.

Amostra	Método de cura	APTS % massa	APTS:GMA (*)	APTS:água (*)	Massa total de aditivos (%) (**)	Tg (°C)
UPo-1B	A	-	-	-	-	75
UPo-2B	C	-	-	-	-	82
UPo-3B	A	5	1 : 1	1 : 0	8,2	61, 78
UPo-4B	A	5	1 : 1	1 : 3	9,4	56
UPo-5B	C	5	1 : 1	1 : 0	8,2	62, 85
UPo-6B	C	5	1 : 1	1 : 3	9,4	64

(\*) razão molar

(\*\*) em relação à massa de resina de poliéster

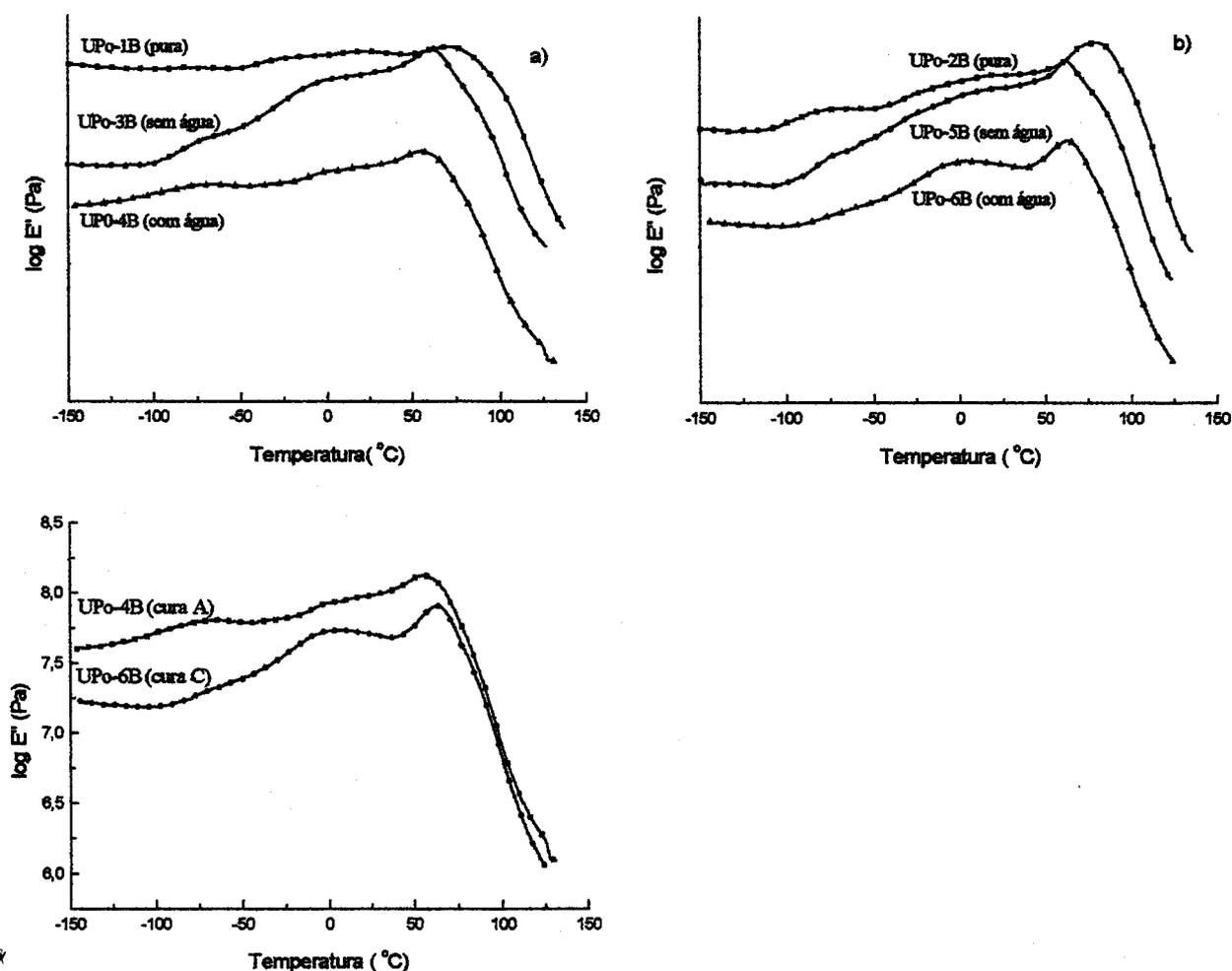
A influência da água durante a cura sobre a estrutura da resina de poliéster modificada foi avaliada por análise dinâmico-mecânica. As composições das resinas avaliadas e as curvas de  $\log E'' \times T$  se encontram na Tabela 8.3 e Figura 8.7, respectivamente. Analisando as curvas da Figura 8.7.a correspondentes às amostras modificadas com APTS (5% em massa) e GMA (APTS:GMA = 1:1) e curadas na ausência e na presença de água segundo método A, observa-se para o primeiro caso um pico largo relativo à transição vítrea com máximo a 61 °C e outras

duas transições, que se sobrepõem parcialmente, nas faixas de temperatura de  $-100$  a  $-50$  °C e de  $-50$  a  $+50$  °C. Estas transições são atribuídas a relaxações de grupos e segmentos de cadeia provenientes dos aditivos. Com adição de água, a transição vítrea se desloca para temperaturas mais baixas ( $56$  °C).

O efeito da água sobre as propriedades de resinas de poliéster curadas têm sido discutido na literatura<sup>78, 85, 86</sup>. Entretanto, não se encontrou nenhuma referência que discutisse o efeito da água sobre a reação de cura. Existem estudos sobre sistemas de poliéster em suspensão, usando água como veículo<sup>5</sup>, o que indica que a água não impede a cura radicalar.

De acordo com Lee<sup>86</sup>, perda de massa pode ocorrer quando a resina já curada é exposta à umidade, devido à difusão de voláteis residuais, como o estireno, ou à hidrólise ou por difusão de resíduos induzidos por trincas de forma discóide. O tipo de catalisador, de resina e das condições de cura afetam esta perda, sendo observado que a resina isoftálica curada com MEKP e submetida à pós-cura apresentou a menor perda de massa. Em alguns trabalhos, Cook e colaboradores<sup>78, 87</sup> analisaram a influência da água na resina de poliéster curada, que foi exposta a diferentes ambientes de umidade. Observou-se que a relaxação  $\gamma$  desloca-se para temperaturas mais baixas na presença de água devido à formação do complexo entre a água e grupos éster, especialmente os provenientes do fumarato.

Através das curvas de  $\log E'' \times T$  para amostras curadas na presença e na ausência de água ilustradas nas Figuras 8.7a e 8.7b, não se observa significativa alteração na relaxação  $\gamma$ . Comparando-se os métodos A e C (Figura 8.7c), observa-se, para a amostra curada pelo método A, que tanto a relaxação  $\gamma$  quanto a relaxação  $\beta$  tornam-se menos pronunciadas, porém a faixa de temperatura em que ocorrem não se altera. A diminuição da intensidade do módulo de perda está associada à diminuição da capacidade de conversão de energia mecânica em energia térmica pelo material, ou seja, está relacionada à mobilidade das cadeias, com o número de graus de liberdade das mesmas, que tende a diminuir com a formação da rede de poli(organossiloxano) com alta densidade de reticulação e com a maior conversão de gel provocada pela ciclização advinda de reações paralelas. No item 8.1.1 foi citada a possibilidade de formação de siloxanos pela hidrólise do APTS, sendo exemplificadas algumas estruturas na Figura 8.5.



**Figura 8.7:** Avaliação da influência da água no comportamento de fases de resinas ortoftálicas modificadas com APTS (5% em massa) e GMA (razão molar APTS:GMA = 1:1): a) cura A ; b) cura C e c) comparação entre os métodos A e C.

As amostras curadas pelo método C (Figura 8.7.b) apresentam comportamento similar as correspondentes amostras curadas pelo método A. A diferença é que para a amostra curada na presença de água pelo método C a relaxação entre -50 e 50 °C é bem mais intensa. Já a relaxação que ocorre à temperatura abaixo de -50 °C é muito mais nítida para a amostra curada pelo método A, seja na presença ou na ausência de água. Estes resultados ilustram claramente a influência das condições de cura da resina UP sobre suas propriedades dinâmico-mecânicas, devendo estas condições serem preestabelecidas para se avaliar a influência dos aditivos.

## Resultados e Discussão

Uma vez que a adição de água gera silanóis, que podem se condensar ou mesmo se estabilizar em pontes de hidrogênio com carbonilas do grupo éster, existe um número relativamente grande de possibilidades envolvendo interações inter ou intra-moleculares com os silanóis e as carbonilas. Estas interações afetam diretamente as relaxações.

A amostra curada pelo método C na presença de água, por apresentar uma relaxação larga e intensa em torno da temperatura ambiente deve ter propriedades mais interessantes sob o ponto de vista de resistência ao impacto comparada à mesma amostra curada pelo método A (Figura 8.7c).

### 8.1.4. Influência do poli(organossiloxano) nas propriedades de resina UP:

A função do extensor é, como seu próprio nome indica, aumentar o tamanho das cadeias entre os nós da rede do poli(organossiloxano), ou seja, aumentar a flexibilidade da cadeia. Para verificar o efeito do extensor sobre as propriedades do poli(organossiloxano) foram preparadas e analisadas amostras por DMA com composições descritas na Tabela 8.4

**Tabela 8.4:** Composição e temperatura de transição vítrea de resinas de poliéster modificadas curadas pelo método C com composição constante em relação ao APTS e GMA e diferentes teores em extensor.

Amostra	APTS % massa	APTS:GMA:extensor:água (*)	Massa total de aditivos (%) (**)	T <sub>g</sub> (°C)
UPo-6B	5	1:1:0:3	9,4	64
UPo-2C	5	1:1:1:3	14,5	32 (o), 54 (o)
UPo-3C	5	1:1:3:3	24,5	61 (l)

(\*) razão molar

(\*\*) em relação à massa de resina de poliéster. Inclui água

(l) pico largo

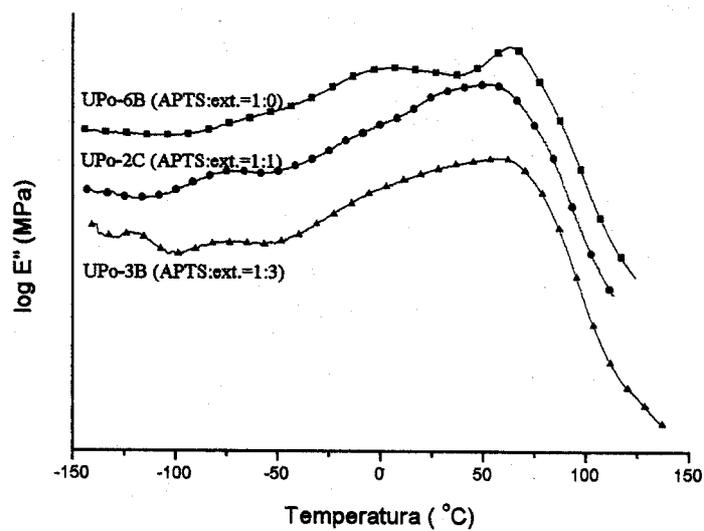
(o) ombro

Na Figura 8.8 são apresentadas as curvas de  $\log E''$  x T, onde se observa que a adição de extensor causa o aparecimento de uma relaxação entre -125 e -100 °C, que não é observada para a amostra UPo-6B (sem extensor) e por isso é atribuída a relaxações de uma fase flexível, o poli(organossiloxano). Portanto, o aumento da concentração do extensor conduz a formação

## Resultados e Discussão

de uma fase elastomérica, gerando uma expectativa positiva em relação à melhoria da resistência ao impacto.

Também se observa o alargamento da transição vítrea com o aumento do teor de siloxano, indicando a presença de micro-heterogeneidades.



**Figura 8.8:** Módulo de perda em função da temperatura para resinas ortoftálicas modificadas por APTS (5% em massa), GMA (razão molar APTS:GMA = 1:1), extensor (razão molar APTS:extensor variável) e água (APTS:água = 1:3) submetidas à cura C.

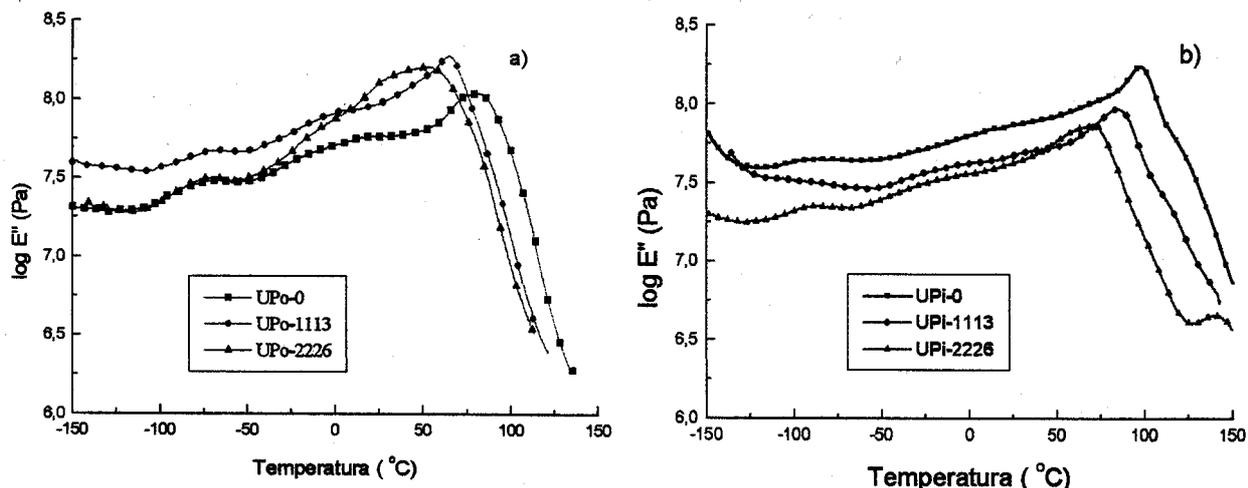
### 8.1.5. Influência da composição química das resinas de poliéster

As curvas de  $\log E'' \times T$  para as resinas orto e isoftálicas modificadas com 2,5 e 5% de APTS e GMA, extensor e água em quantidades estequiométricas 1:1:1:3 são mostradas na Figura 8.9 e as temperaturas correspondentes encontram-se na Tabela 8.5.

As resinas ortoftálica e isoftálica curadas sob as mesmas condições (método C) apresentam temperaturas de transição vítrea em 82 e 98 °C, respectivamente. Ambas as resinas apresentam relaxações secundárias na faixa de temperatura de -100 a -50 °C, correspondente à relaxação  $\gamma$ , e de -50 a +50 °C, correspondente à relaxação  $\beta$ . Ambas as relaxações são mais intensas para a resina ortoftálica (Figuras 8.9a e 8.9b). Este resultado é facilmente compreendido se consideramos que o empacotamento das cadeias da resina ortoftálica é menor

## Resultados e Discussão

do que o da resina isoftálica (cadeia linear), resultando em um maior volume livre para a resina ortoftálica. Volumes livres maiores aumentam a probabilidade de ocorrência de relaxações e causam a diminuição das temperaturas de relaxação.



**Figura 8.9:** Módulo de perda em função da temperatura para resinas puras e modificadas, submetidas à cura tipo C: a) resina ortoftálica; b) resina isoftálica.

**Tabela 8.5:** Composição e temperatura de transição vítrea de resinas orto e isoftálicas puras e modificadas.

Amostra	APTS (*) (% massa)	Estequiometria (**) APTS:GMA:ext.:água	Massa total de aditivos (%) <sup>(*)</sup>	Tg (°C)
UPo-0	0	-	0	82
UPi-0	0	-	0	98
UPo-1113	2,5	1:1:1:3	7,23	66
UPi-1113	2,5	1:1:1:3	7,23	84
UPo-2226	5,0	1:1:1:3	14,46	53
UPi-2226	5,0	1:1:1:3	14,46	71

(\*) em relação à massa de resina de poliéster

(\*\*) razão molar

A transição vítrea da fase poliéster das resinas modificadas diminui a medida que aumenta o teor de aditivos (Figura 8.9), independentemente da sua natureza. Aparentemente, os aditivos afetam as propriedades dinâmico-mecânicas das resinas estudadas de forma similar, porém com intensidade diferente. Pode-se observar o alargamento mais pronunciado do módulo de perda ( $E''$ ) com o aumento da concentração do modificador para resina ortoftálica, indicando a presença de micro-heterogeneidades. Estas micro-heterogeneidades refletem os diferentes ambientes formados pelas diferentes reações durante a cura da resina modificada. Aparentemente, a cadeia de organossiloxano não cresce muito, como o que estaria previsto no esquema da Figura 4.5.

### *8.1.6. Análise dinâmico-mecânica de resina de poliéster isoftálica modificada com diferentes proporções de aditivos*

Resinas isoftálicas foram modificadas com diferentes teores de APTS, GMA, extensor e água, conforme a Tabela 8.6. Na Figura 8.10 são apresentadas as curvas de  $\log E'' \times T$  para as resinas isoftálicas modificadas, apresentando a influência do teor de extensor (Figuras 8.10a e 8.10b), de água (Figura 8.10c) e de GMA (Figura 8.10d) sobre o comportamento de fases.

Para as resinas isoftálicas modificadas, o aumento do teor de extensor causa o alargamento e o deslocamento da transição vítrea para temperaturas menores (Fig. 8.9a). O mesmo ocorre para as demais transições, sendo que a de menor temperatura (entre  $-120$  e  $-50$  °C) se torna mais intensa com o aumento do teor de extensor, sugerindo ser uma transição relacionada ao polissiloxano se sobrepondo à relaxação  $\gamma$  do poliéster. O aumento da concentração de APTS para 5% (Fig. 8.9b) e o conseqüente aumento das concentrações dos demais aditivos acarreta no deslocamento ainda mais pronunciado da  $T_g$  para temperaturas mais baixas. O efeito do aumento da concentração do extensor sobre as transições a baixas temperaturas (deslocamento para temperaturas menores e aumento da intensidade) reforçam a hipótese de que a transição na faixa de  $-125$  a  $-50$  °C se relaciona à transição do poli(organossiloxano) sobreposta à relaxação  $\gamma$  da resina.

## Resultados e Discussão

**Tabela 8.6:** Composição e temperatura de transição vítrea de resinas isoftálica modificada com 2,5% de APTS e diferentes proporções de aditivos

Amostra	Estequiometria (*) APTS:GMA:ext.:água	Massa total de aditivos (%) (**)	T <sub>g</sub> (°C)	Relaxação β	Relaxação γ
UPi-0	-	0	97	-25 a 50	-85
UPi-1113	1:1:1:3	7,23	84	-50 a 50	-95
UPi-1123	1:1:2:3	9,73	78 e 92 (o)	-50 a 25	-85
UPi-1133	1:1:3:3	12,25	85 e 90 (o)	-50 a 25	-95
UPi-1136	1:1:3:6	12,86	76 (l)	-70 a 0	-85
UPi-1236	1:2:3:6	14,47	76	-70 a 0	-95
UPi-2226	1:1:1:3	14,46	71	-50 a 0	-85
UPi-2246	1:1:2:3	19,45	68	-25	-120

(\*) razão molar

(\*\*) em relação à massa de resina de poliéster

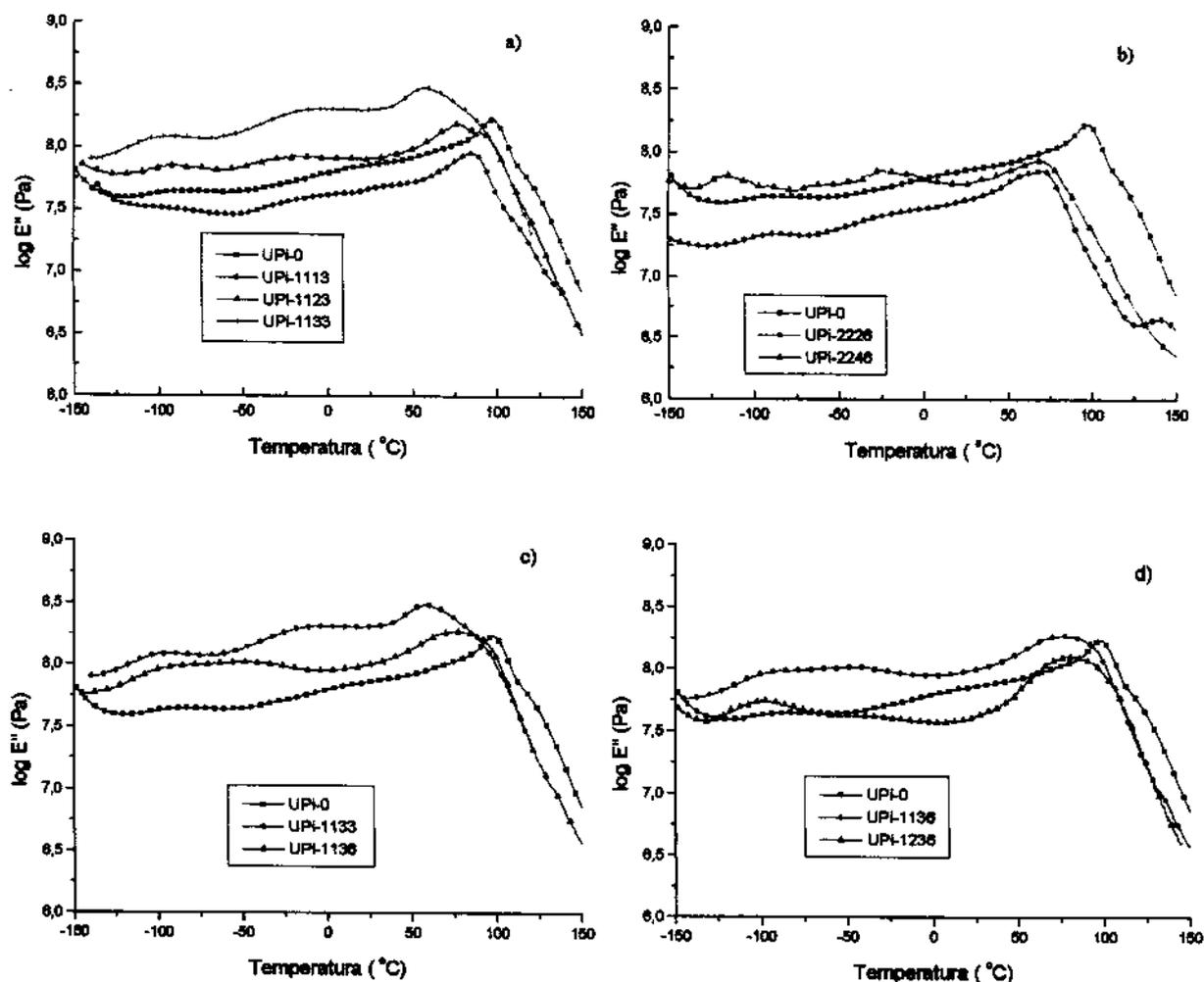
(o) ombro

(l) pico largo

A influência da água também é clara: quando se comparam as amostras UPi-1133 e UPi-1136 (Figura 8.10c), nota-se que, com o aumento do teor de água, a transição entre -50 e 50 °C se desloca para temperaturas mais baixas, sobrepondo-se à transição entre -100 e -50 °C, como ilustrado na Figura 8.9c. Observa-se também que quando se adiciona maior quantidade de água ao sistema a transição vítrea se alarga e não há mais a presença de ombro, que seria referente à transição vítrea da resina, o que pode ser reflexo da mudança de densidade de reticulação e da heterogeneidade do sistema.

Por fim, uma maior quantidade de GMA é adicionada à resina isoftálica com o intuito de se aumentar a incorporação de APTS (Figura 8.10d). Quando se compara as amostras UPi-1136 com UPi-1236, os valores de T<sub>g</sub> são os mesmos (76 °C), mas a amostra contendo maior quantidade de GMA tem um pico relativo à transição vítrea mais estreito, indicando que houve a inserção de APTS em mais pontos da rede, com subsequente diminuição do tamanho dos segmentos de poli(organossiloxano) enxertados, diminuindo a heterogeneidade da resina modificada. Outro ponto observado foi o deslocamento ainda maior da relaxação β para uma temperatura mais baixa devido às relaxações de cadeia lateral do GMA, que deve estar em

torno de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>82</sup>.



**Figura 8.10:** Módulo de perda em função da temperatura para resina isoftálica modificada com diferentes proporções de aditivos: a) concentração crescente de siloxano para amostras com 2,5% de APTS; b) concentração crescente de siloxano para amostras com 5% de APTS; c) concentração crescente de água para amostras com 2,5 % de APTS e d) concentração crescente de GMA para amostras com 2,5 % de APTS.

Os ensaios dinâmico-mecânicos mostraram que a adição de modificadores afeta principalmente a região de transição vítrea das resinas orto e isoftálica, sendo que para a resina ortoftálica há uma maior variação na intensidade e largura de suas transições.

## ***Resultados e Discussão***

---

Aparentemente não há formação de uma cadeia longa de poli(organossiloxano), mas a incorporação de segmentos flexíveis de organossiloxano com diferentes comprimentos de cadeia, responsáveis pela intensidade e largura do pico em torno da região de transição vítrea.

## Resultados e Discussão

### 8.2. Intumescimento:

Para a avaliação da densidade de reticulação relativa das amostras e da fração de material solúvel, foram realizados ensaios de intumescimento, sendo analisadas amostras de resina isoftálica pura e contendo 2,5% de silano e diferentes proporções dos diferentes aditivos. A título de comparação, duas amostras de resina ortoftálica também foram preparadas. Na Tabela 8.7 estão as composições estudadas bem como os respectivos coeficiente de intumescimento ( $q$ ) com acetona e de fração de material solúvel ( $f_s$ ), determinados gravimetricamente.

**Tabela 8.7:** Coeficiente de intumescimento e fração de material solúvel para resinas orto e isoftálica modificada com 2,5% de APTS e diferentes proporções de aditivos

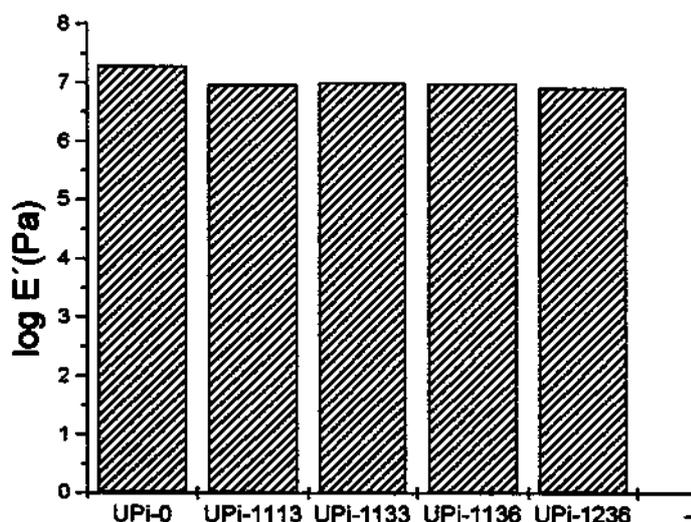
Amostra	Massa total de aditivos (%)	$q$ (%)	$f_s$ (%)
UPi-0	0	$10,6 \pm 0,1$	0
UPi-1113	7,23	$19,5 \pm 0,4$	0
UPi-1133	12,25	$16,1 \pm 0,8$	$2,9 \pm 0,5$
UPi-1136	12,86	$16,8 \pm 0,9$	$4,3 \pm 1,8$
UPi-1236	14,47	16,1	5,6
UPo-0	0	11,3	0
UPo-1136	12,86	$14,9 \pm 0,6$	$5,3 \pm 2,6$

A adição dos diferentes modificadores as resinas orto e isoftálica causa um aumento no coeficiente de intumescimento da resina, indicando que a densidade de reticulação diminui para ambas. Para a amostra UPi-1113, observa-se que o valor de  $q$  é maior. O aumento do teor de aditivos (amostras UPi-1133, UPi-1136 e UPi-1236) deveria causar uma diminuição ainda mais acentuada na densidade de reticulação, que resultaria em maiores valores de  $q$ . Entretanto, isto não acontece e uma possível explicação seria a segregação de fases, resultando em uma fase contínua (poliéster) e uma fase dispersa. Com a segregação de fases, a formação de rede de poliéster seria menos alterada.

## Resultados e Discussão

Comparando as resinas orto e isoftálica modificadas com mesma composição (UPO-1136 e UPI-1136), a resina ortoftálica tem menor densidade de reticulação, que não se justifica pelas diferenças individuais das resinas puras, mas que pode estar refletindo a extensão da segregação de fases. Neste caso, a resina isoftálica modificada poderia apresentar maior segregação de fases.

A Figura 8.11 ilustra o valor do módulo de armazenamento obtido através de análise dinâmico-mecânica na região elástica (150 °C) e os dados são coerentes com os obtidos por intumescimento: a adição de modificadores causa um decréscimo no módulo na região elástica, ou seja, diminui a densidade de reticulação.



**Figura 8.11:** Módulo de armazenamento para resinas isoftálicas pura e modificada obtidas na região de comportamento elástico (150 °C).

As resinas orto e isoftálica puras não perdem massa, indicando a ausência de espécies de massa molar suficientemente baixa para serem extraídas. Entretanto, as modificadas perdem massa, o que é atribuído a aditivos livres na rede e também a uma possível formação de espécies de baixa massa molar (oligômeros lineares). É importante notar que a maior parte dos aditivos estão covalentemente ligados à rede de poliéster, indicando a eficiência na enxertia do poli(organossiloxano).

**8.3. Ensaio de resistência ao impacto:**

Na Tabela 8.8 encontram-se os valores de resistência ao impacto para as resinas orto e isoftálica modificadas. Para a resina ortoftálica, a incorporação de pequena quantidade de aditivos (2,5% de silano e quantidades estequiométricas 1:1:1:3 dos outros componentes) aumenta a resistência ao impacto em cerca de 16% em relação à resina pura, enquanto que as amostras com 5% de APTS e estequiometria 1:1:1:3 dos demais aditivos apresenta resistência ao impacto comparável à resina pura. O resultado de um aumento na flexibilidade da cadeia no primeiro caso é devido à incorporação de segmentos pendentes flexíveis, porém quando maior quantidade de aditivos é incorporada ao sistema, aparece uma segunda fase não compatível com a matriz, que impede a transferência de tensões interfaciais e por isso não contribui para a resistência ao impacto. A análise dinâmico-mecânica mostrou esta separação de fase. (item 8.1.5). Na Figura 8.9 se observa o alargamento do pico do módulo de perda com o aumento da concentração dos aditivos modificadores, indicando a presença de micro-heterogeneidades.

**Tabela 8.8:** Resistência ao impacto de resinas orto e isoftálica pura e modificada

Amostra	APTS (*) (% massa)	Estequiometria (**) APTS:GMA:ext.:água	Massa total de aditivos (%) (**)	Resist. ao impacto (J/m)
UPo-0	-	-	0	15,1±1,7
UPo-1113	2,5	1.1:1:3	7,2	17,5±1,8
UPo-2226	5,0	1.1:1:3	14,5	15,1±1,9
UPi-0	-	-	0	13,3 ±1,5
UPi-1113	2,5	1.1:1:3	7,2	14,9±1,7
UPi-1133	2,5	1.1:3:3	12,3	11,3±1,4
UPi-1136	2,5	1.1:3:6	12,9	14,7±1,7
UPi-1236	2,5	1.2:3:6	14,5	19,1±0,3
UPi-2226	5,0	1.1:1:3	14,5	13,3±1,1

(\*) em relação à massa de resina de poliéster

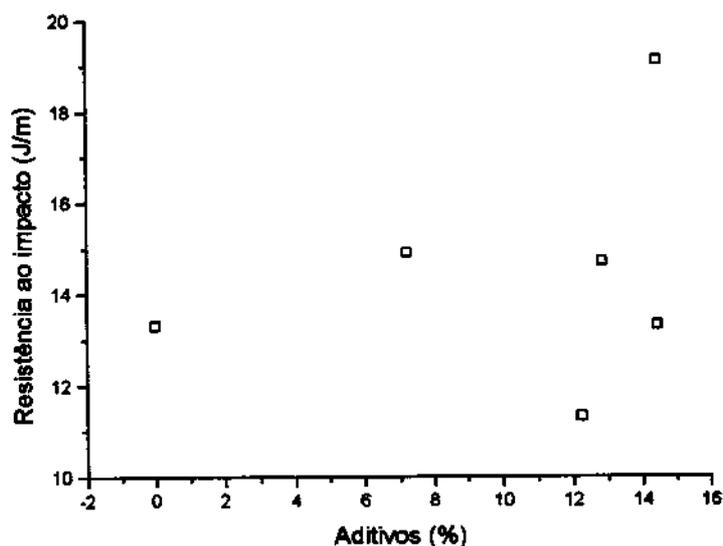
(\*\*) razão molar

## Resultados e Discussão

Para a resina isoftálica modificada com aditivos nas mesmas condições e concentrações, se constata comportamento semelhante ao da resina ortoftálica, porém o aumento de resistência ao impacto da amostra UPi-1113 em comparação à resina pura é de 12%, enquanto que a variação para a resina orto foi de 16%.

Comparando-se as amostras de resina isoftálica UPi-0, UPi-1113 e UPi-1133, observa-se que o aumento na concentração de extensor não favorece a resistência ao impacto. Este fato é explicado com base no comportamento de fases da resina modificada de forma similar as resinas ortoftálicas: o aumento da concentração do extensor causa o alargamento da transição vítrea, indicando a presença de micro-heterogeneidades, com consequência negativa sobre a resistência ao impacto.

Entretanto, quando se aumenta o teor de água (amostra UPi-1136), o valor de resistência ao impacto se eleva ao patamar alcançado na modificação UPi-1113 (14,7 J/m). A água garante a hidrólise do APTS, permitindo o crescimento de cadeias de siloxano. Este resultado, portanto, indica que a eficiência na formação da rede de poli(organoossiloxano) é fundamental para as propriedades mecânicas das resinas modificadas.



**Figura 8.12:** Variação da resistência ao impacto em função do teor de aditivos para resina isoftálica.

## ***Resultados e Discussão***

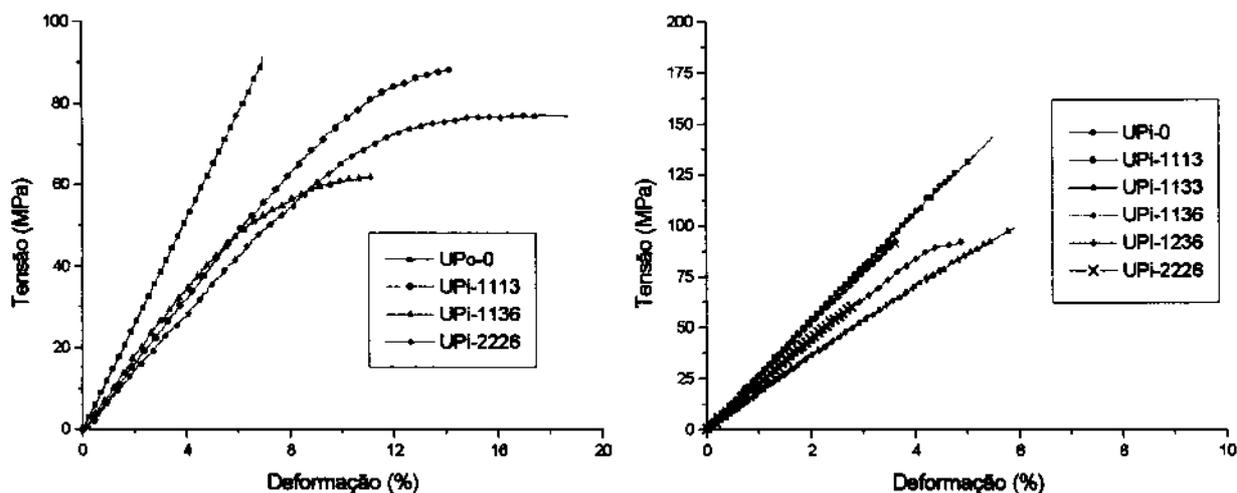
---

O aumento da concentração de GMA (comparando-se UPi-1136 com UPi-1236), como já discutido no item 8.1.6, favorece a incorporação do APTS à cadeia do poliéster. Com isso, a resistência ao impacto é ainda maior, como pode ser verificado pelos dados da Tabela 8.8.

A Figura 8.12 ilustra o comportamento da resistência ao impacto em função do teor de aditivos adicionado à resina isoftálica, ilustrando que a proporção entre os diferentes aditivos deve ser otimizada para se obter o máximo de resistência.

**8.4 Ensaio de flexão:**

Os aditivos modificadores influenciam de forma diferente as propriedades das resinas orto e isoftálica, como ilustra a Figura 8.13. Para as amostras de resina ortoftálica, o modificador causa a queda no módulo e na tensão máxima e um aumento do alongamento na ruptura. Ou seja, torna a resina mais tenaz. Por outro lado, as resinas isoftálicas modificadas apresentam diminuição nos valores de tensão, módulo e para a maioria das composições, um decréscimo também no alongamento. Ou seja, há uma fragilização das propriedades mecânicas das resinas isoftálicas.



**Figura 8.13:** Curva de tensão de flexão x deformação de resinas de poliéster puras e modificadas: a) resina ortoftálica e b) resina isoftálica.

Na Tabela 8.9 encontram-se os valores de tensão máxima de flexão na ruptura ( $\sigma_{rup}$ ), alongamento máximo na ruptura ( $\epsilon_{rup}$ ) e o módulo de flexão (E).

Para as resinas orto e isoftálicas com o mesmo grau de modificação, por exemplo, UPo-1113 e UPI-1113, o efeito dos aditivos sobre o módulo é mais significativo para a primeira: enquanto a amostra UPo-1113 apresenta valor de módulo 30% menor do que a correspondente amostra pura, a resina UPI-1113 apresenta uma queda de apenas 9% em relação à resina iso pura. Para as amostras UPo-2226 e UPI-2226, onde a concentração de aditivos é duas vezes

## Resultados e Discussão

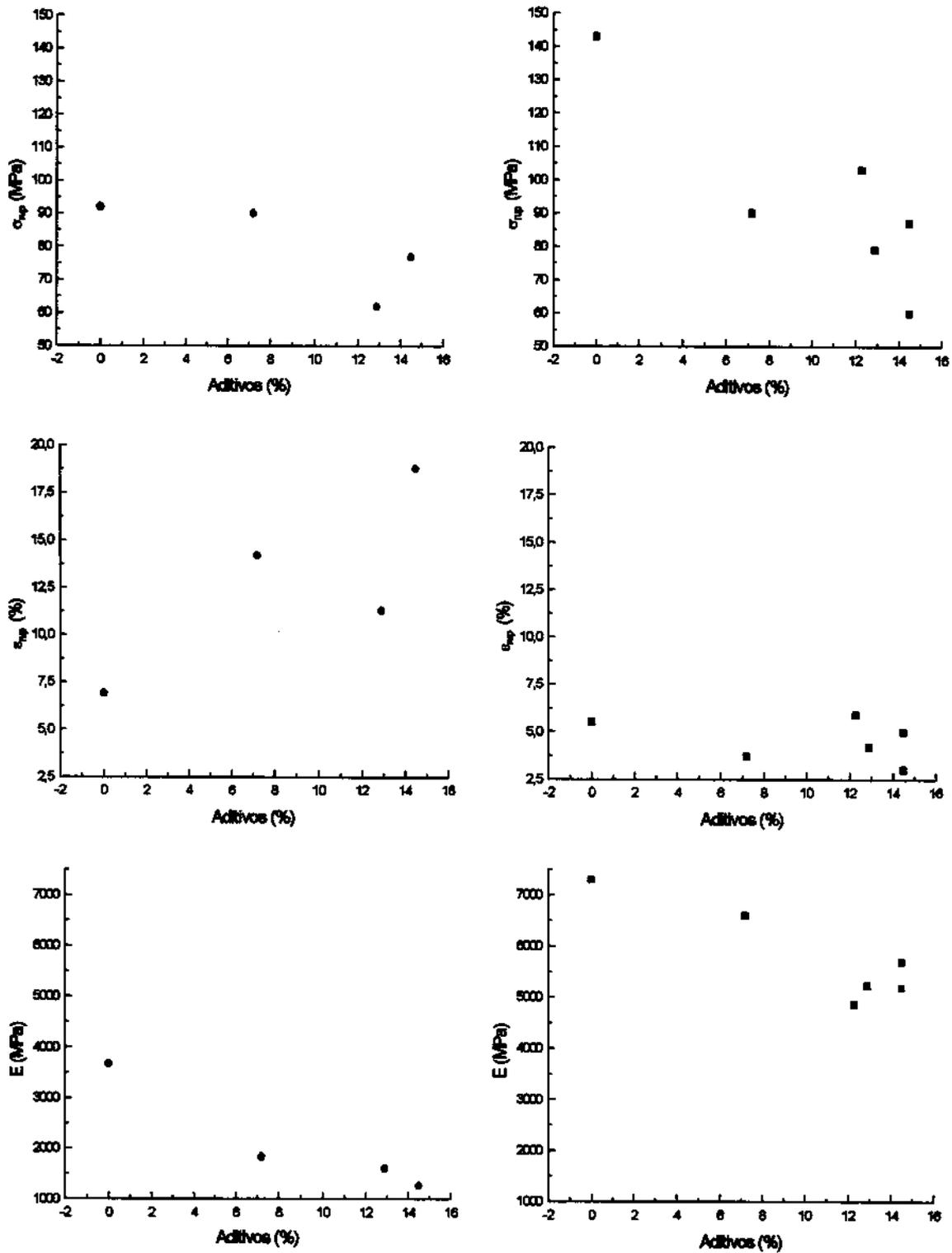
maior, observa-se uma queda no módulo de 43 e 28%, respectivamente. No entanto, quando se comparam as amostras UP-1113 e UP-1136, ou seja, quando se aumenta o teor de extensor e água, praticamente não há alteração no módulo das amostras de resina ortoftálica modificadas, mas nas respectivas amostras de resina isoftálica o valor do módulo cai de 97 para 77 MPa. Estes resultados devem refletir a extensão da segregação de fases e a compatibilidade entre as redes de poli(organoossiloxano) e de poliéster insaturado.

**Tabela 8.9:** Resultados de flexão para resina orto e isoftálica pura e modificada

Amostra	$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\epsilon_{rup}$ (%)	E (MPa)
UPo-0	92 ± 32	6,9 ± 1,6	3673 ± 309
UPo-1113	90 ± 6	14,2 ± 2,7	1835 ± 320
UPo-2226	77 ± 11	18,8 ± 3,4	1271 ± 158
UPo-1136	62 ± 9	11,3 ± 1,9	1606 ± 401
UPi-0	143 ± 16	5,5 ± 0,8	7293 ± 873
UPi-1113	90 ± 17	3,7 ± 0,5	6595 ± 532
UPi-1133	103 ± 13	5,9 ± 0,7	4862 ± 481
UPi-1136	79 ± 18	4,2 ± 0,8	5233 ± 607
UPi-1236	87 ± 12	5,0 ± 1,4	5186 ± 473
UPi-2226	60 ± 9	3,0 ± 0,5	5692 ± 644

A análise da tensão de ruptura mostra resultado inverso ao do módulo: a resina isoftálica apresenta queda mais acentuada de tensão em comparação à resina ortoftálica. Comparando-se as amostras UP-1113 observa-se queda de 4 e 39% para as resinas orto e isoftálica, respectivamente e de 20 e 60% para as respectivas amostras UPo-2226 e UPi-2226, revelando a maior fragilidade da resina isoftálica.

**Resultados e Discussão**



**Figura 8.14:** Resistência à flexão, módulo e alongamento na ruptura para resinas puras e modificadas: (o) resina ortoftálica e (□) resina isoftálica.

## ***Resultados e Discussão***

---

A Figura 8.14 mostra a variação das propriedades de flexão em função do teor de aditivos e pode se observar, como no ensaio de resistência ao impacto (Figura 8.13), que a proporção entre os aditivos influencia na tensão, deformação e módulo, como consequência da extensão da segregação de fases.

Os aditivos modificadores parecem ter maior influência sobre as propriedades de flexão das resinas do que sobre a resistência ao impacto. Isto se verifica, por exemplo, para as amostras UPo-1113 e UPi-1113, onde os aditivos causam uma queda no valor do módulo mais acentuada para a resina ortoftálica, enquanto que para a resistência ao impacto, a variação desta propriedade em relação as resinas puras não difere tanto para as resinas orto e isoftálica.

O fato das resinas isoftálicas modificadas se tornarem mais frágeis do que as correspondentes resinas ortoftálicas pode, em princípio, refletir o maior grau de segregação de fases da primeira.

**8.5. Contração:**

A análise de contração feita com amostras curadas em cilindros de polietileno mostrou um aumento na contração para amostras modificadas, como mostrado na Tabela 8.10.

***Tabela. 8.10:*** Contração de resinas pura e modificadas

Amostra	Contração na cura <sup>24</sup> (%)	Contração na pós-cura (%)
UPo +5% GMA	8,4	8,6
UPo +10% GMA	8,5	9,4
UPo +15% GMA	8,3	8,6
UPo-0	8,4±0,6	8,8±1,1
UPo-1113	14,5±1,3	16,1±1,5
UPo-1133	9,6±0,7	11,1±0,9
UPo-1236	11,9±1,1	13,4±0,9
UPi-0	4,0±0,8	4,2±0,7
UPi-1113	9,1±0,1	10,5±0,5
UPi-1133	9,3±0,3	11,0±0,6
UPi-1236	12,0±3,3	12,1±3,3

Como citado no capítulo 3, o aumento de massa molar causa uma maior imiscibilidade entre a resina e o poli(estireno) e aumenta a tendência de reticulação intramolecular (ciclização), que é responsável pela formação de microgéis e menor conversão final. Com isso, as partículas de microgel tendem a ser menores e devem contrair ainda mais. Com a modificação de poliéster pela incorporação de poli(organossiloxano), o aumento da massa molar de ambos diminui a miscibilidade favorecendo a ciclização, ou seja, as reações intramoleculares que são responsáveis pelo tamanho dos microgéis (ver cap. 3) e

## **Resultados e Discussão**

---

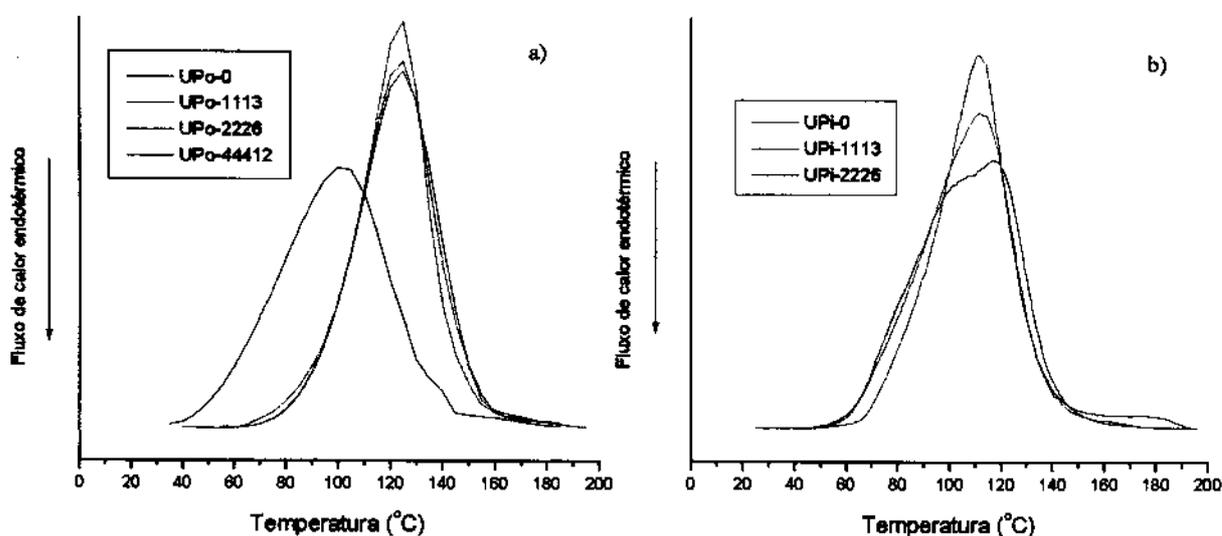
consequentemente, resulta em resinas curadas com maior contração. A diminuição da miscibilidade faz com que as macromoléculas tornem-se mais enoveladas, favorecendo ainda mais a ciclização e consequentemente aumentando a contração.

As amostras contendo apenas GMA não apresentaram contração significativa quando comparadas à resina ortoftálica pura. Isto reforça a teoria de que a ciclização e consequentemente a contração aumenta devido ao aumento da imiscibilidade entre a resina e o polissiloxano. Também se observa que existe uma tendência de aumento de contração com o aumento de massa de aditivos.

Entretanto, outro fator que influi na contração das resinas é a evaporação dos voláteis durante o processo de cura. Estes voláteis são o etanol e a água e sua massa não deve ultrapassar 2,5% da massa total da resina modificada, porém pode acarretar uma pequena mudança nas dimensões das amostras curadas.

### 8.6. Análise de cura por DSC:

A Figura 8.15 mostra as curvas de DSC obtidas para a cura dinâmica das resinas orto e isoftálicas e na Tabela 8.11 encontram-se os respectivos dados sobre a temperatura de início de cura,  $T_i$ , e a temperatura máxima característica da reação,  $T_{max}$ , além da entalpia de reação de cura e a entalpia corrigida em função da massa de resina e de GMA. A reação de cura é exotérmica, enquanto que o calor envolvido na cura do poli(organoossiloxano) é insignificante comparativamente ao poliéster<sup>88</sup>. Assim, a entalpia de reação determinada pode ser considerada como sendo relativa à reação radicalar.



**Figura 8.15:** Cura dinâmica de resina de poliéster contendo diferentes proporções de modificadores: a) resina ortoftálica e b) resina isoftálica.

Avaliando-se a Figura 8.15 se observa um deslocamento da curva correspondente às amostras de resina ortoftálica com a adição de modificadores, o que não ocorre com a resina isoftálica. Também se observa, para ambas as resinas o estreitamento e o aumento da intensidade do pico exotérmico relativo à reação de cura. Para a resina ortoftálica há um deslocamento da faixa de temperatura de cura para valores maiores quando a resina é modificada, indicando que ocorre um atraso na reação quando a resina é modificada. Este fato tem implicações diretas sobre o potencial de utilização das resinas modificadas, que seria em

## Resultados e Discussão

situações onde fosse necessário empregar uma resina com velocidade de cura baixa, para efeitos de minimização de cura irregular.

Para as correspondentes resinas isoftálicas modificadas ocorre apenas um estreitamento da faixa de temperatura de cura, que está compreendida entre aproximadamente 60 e 150 °C para todos os casos.

**Tabela 8.11:** Dados sobre a cura dinâmica de resinas de poliéster insaturado modificadas.

Amostra	APTS % massa	Estequiometria APTS:GMA:ext.:água	Massa total de aditivos (%)	$\Delta H$ (J/g)	$\Delta H_{corr}$ (J/g)	$T_i$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
UPo-0	0	-	0	351	351	47	101
UPo-1113	2,5	1:1:1:3	7,23	285	301	78	123
UPo-2226	5,0	1:1:1:3	14,46	279	310	77	123
UPo-44412	10,0	1:1:1:3	29,0	280	343	75	123
UPi-0	0	-	0	591	591	60	120
UPi-1113	2,5	1:1:1:3	7,23	401	424	62	111
UPi-1133	2,5	1:1:3:3	12,25	547	605	59	112
UPi-1136	2,5	1:1:3:6	12,86	491	546	65	112
UPi-1236	2,5	1:2:3:6	14,47	533	593	65	112
UPi-2226	5,0	1:1:1:3	14,46	541	515	68	110

A entalpia de reação varia de forma significativa com a presença do aditivos. Isto pode ser devido a dois efeitos:

1. A entalpia de reação está expressa em termos de massa total de amostra e não em termos de massa de material que de fato libera o calor;
2. Os aditivos podem atuar como diluente diminuindo a conversão da reação de cura do poliéster.

Quando a entalpia ( $\Delta H_{corr}$ ) é corrigida em função da massa de resina e metacrilato, observa-se que, para as amostras ortoftálicas modificadas, a entalpia diminui, indicando o efeito de diluição, que acarreta a diminuição da conversão. Este efeito é confirmado pelos

## Resultados e Discussão

resultados de intumescimento (item 8.2), que mostraram o aumento do teor de solúveis com a adição dos modificadores. Além disso, a ciclização leva à menor conversão, fazendo com que o  $\Delta H$  também diminua. O aumento de ciclização com a adição de modificadores é confirmado pelo ensaio de contração (item 8.5).

Entretanto, o mesmo não ocorre com as amostras de resina isoftálica (Figura 8.15b), onde as amostras modificadas podem ter valor de entalpia maior, menor ou equivalente à resina pura. O fato dos aditivos pouco interferirem na faixa de temperatura de cura, aliado ao comportamento de entalpia de reação sugere que miscibilidade entre a resina de poliéster e o modificador é baixa, levando à segregação de fases a baixos valores de conversão. Este fato teria como consequência a formação de micro-regiões com composição e densidade de reticulação diferentes. Esta hipótese é confirmada pelos ensaios de DMA (item 8.1.5) que demonstram a existência de micro-heterogeneidades e a menor influência dos modificadores sobre a transição vítrea da resina. Uma outra hipótese estaria baseada no fato de que a resina isoftálica, por ter menor índice de acidez que a resina ortoftálica, é menos susceptível à reação com o anel oxirana do GMA e com o APTS, podendo causar um atraso na gelificação do sistema da resina ortoftálica.

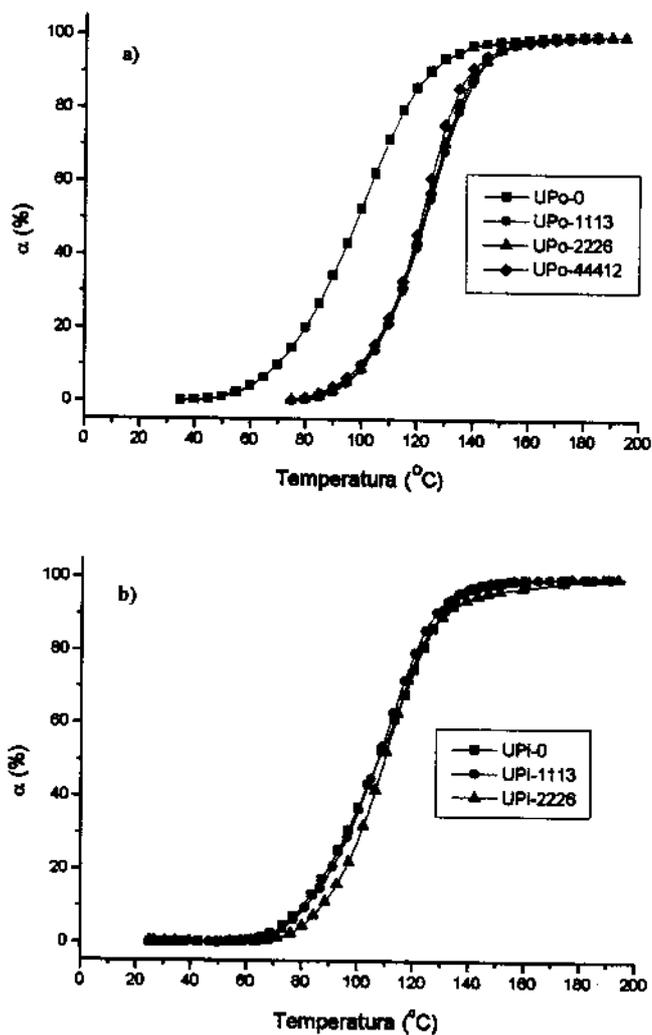
A Figura 8.16 ilustra a conversão da reação ( $\alpha$ ) em função da temperatura obtida a partir das curvas de DSC ilustradas na Figura 8.15. Semelhante ao comportamento observado nesta figura, ocorre um atraso na conversão da reação quando a resina ortoftálica é modificada, o que não acontece com a resina isoftálica. As diferentes proporções de modificadores, entretanto, não alteram o perfil da curva de conversão quando comparadas entre si, seja para resina ortoftálica ou para isoftálica.

Utilizando-se o modelo de Barret (capítulo 3), a constante de velocidade ( $k$ ) é obtida através dos dados da curva de  $\Delta H \times T$ , conforme a equação 3.9. Através do gráfico de  $\ln k \times 1/T$  mostrado na Figura 8.17, obtém-se a energia de ativação, conforme a equação de Arrhenius (equação 3.11). Como o gráfico obtido não apresentou perfil linear, indicando ordem de reação diferente de 1, foi tomada a faixa entre 5 e 30% de conversão para a determinação do coeficiente linear, o que representa uma limitação do método de Barret para este sistema.

Os valores correspondentes de energia de ativação para resina orto e isoftálica se encontram na Tabela 8.12. A modificação das resinas orto e isoftálica faz com que a energia de ativação de ambas as misturas aumente. Entretanto, para o mesmo grau de modificação, a

## Resultados e Discussão

diferença de energia de ativação entre a resina orto modificada e a orto pura é maior do que a diferença observada para as resinas isoftálicas modificada e pura. Este resultado reflete a menor miscibilidade entre a resina isoftálica e os modificadores, que resulta na formação de micro-heterogeneidades e faz com que as diferenças de composição e de densidade de reticulação advindas destes microssistemas afetem menos a velocidade de reação, e conseqüentemente a energia de ativação.



**Figura 8.16:** Curva de conversão ( $\alpha$ ) em função da temperatura para resinas: a) ortoftálica e b) isoftálica.

## Resultados e Discussão

Ainda através do gráfico de  $\ln k \times 1/T$ , é possível se estimar o ponto de gel, definido como sendo o ponto de máximo da curva<sup>89</sup>. Para a resina ortoftálica (Figura 8.17a), o máximo da curva desloca-se para temperaturas maiores quando os aditivos são adicionados à resina, ou seja, o ponto de gel desloca-se para temperaturas mais elevadas. Para a resina isoftálica (Figura 8.17b), entretanto, não há considerável variação. Na Tabela 8.12 encontram-se os valores de conversão e temperatura no ponto de gel ( $\alpha_{gel}$ ,  $T_{gel}$ ) para as resinas puras e modificadas.

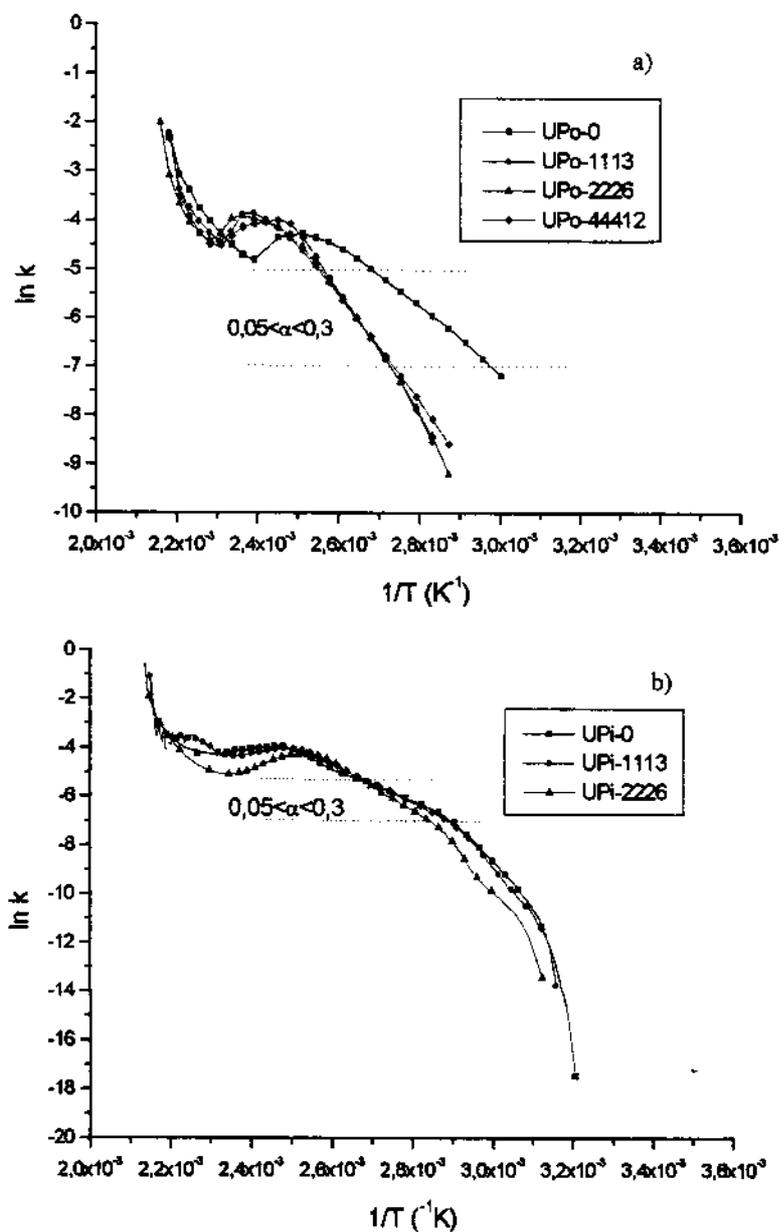


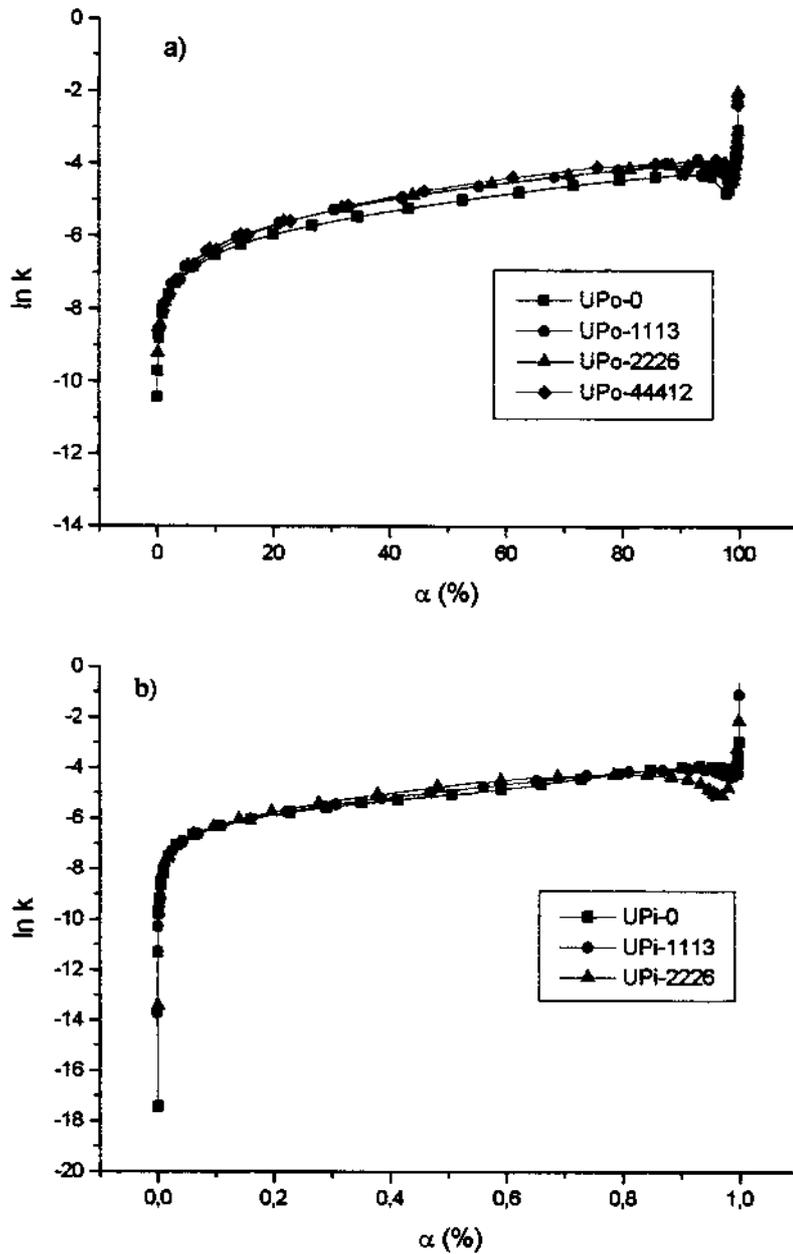
Figura 8.17: Curvas de  $\ln k \times 1/T$  para resinas: a) ortoftálica e b) isoftálica.

**Tabela 8.12:** Energia de ativação para resina orto e isoftálica obtidos pelo método de Barret na região de 5 a 30% de conversão, temperatura e conversão no ponto de gel

Amostra	$E_A$ ( J/s )	$T_{gel}$	$\alpha_{gel}$ (%)
UPo-0	$55 \pm 1$	125	90
UPo-1113	$93 \pm 1$	145	93
UPo-2226	$95 \pm 1$	150	96
UPo-44412	$96 \pm 1$	135	86
UPi-0	$59 \pm 0$	132	92
UPi-1113	$66 \pm 0$	129	92
UPi-1133	$63 \pm 0$	144	98
UPi-1136	$73 \pm 0$	140	96
UPi-1236	$74 \pm 0$	142	97
UPi-2226	$82 \pm 0$	120	80

Para a resina ortoftálica, tanto  $\alpha_{gel}$  como  $T_{gel}$  aumentam com a adição de 7,23 e 14,46% de modificador (UPo-1113 e UPo-2226) e retrocede com o aumento do teor de aditivo para 21% (UPo-44412). Isto significa que o aumento do teor de modificador afeta menos a cinética de reação, o que só pode ser entendido com base na segregação de fases. O aumento do teor de aditivo aumenta a imiscibilidade e, portanto, a extensão da segregação de fases, originando regiões com alta e baixa concentração de aditivos, ou seja, regiões ricas em aditivos e ricas em resina. Quanto menor o teor de aditivo na fase, mais a cinética se aproxima da cinética de cura da resina pura.

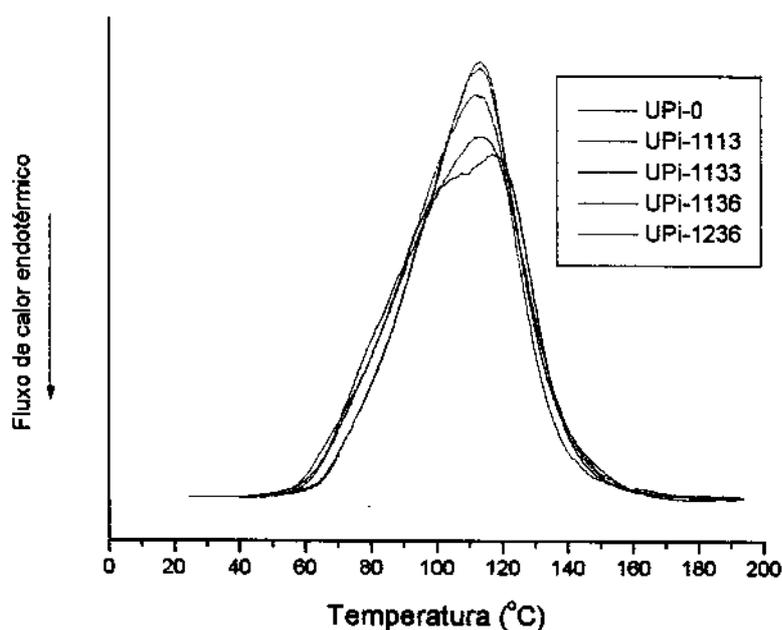
A Figura 8.18 ilustra a curva de  $\ln k$  em função da conversão, onde é mais fácil se observar as etapas de cura. Na etapa de iniciação, a constante de velocidade da reação aumenta rapidamente para baixas conversões, especialmente para a resina isoftálica, indicando que o processo é autocatalítico. Entre 5 e 95% de conversão ocorre a propagação da reação com uma dependência da constante de velocidade menos acentuada com a conversão e após esta etapa o sistema se vitrifica. Pode-se verificar a diferença de reatividade entre ambas as resinas: a constante de velocidade referente à resina ortoftálica aumenta de maneira mais gradual do que a isoftálica.



**Figura 8.18:** Curva de  $\ln k$  x  $\alpha$  para resinas: a) ortoftálica e b) isoftálica.

## Resultados e Discussão

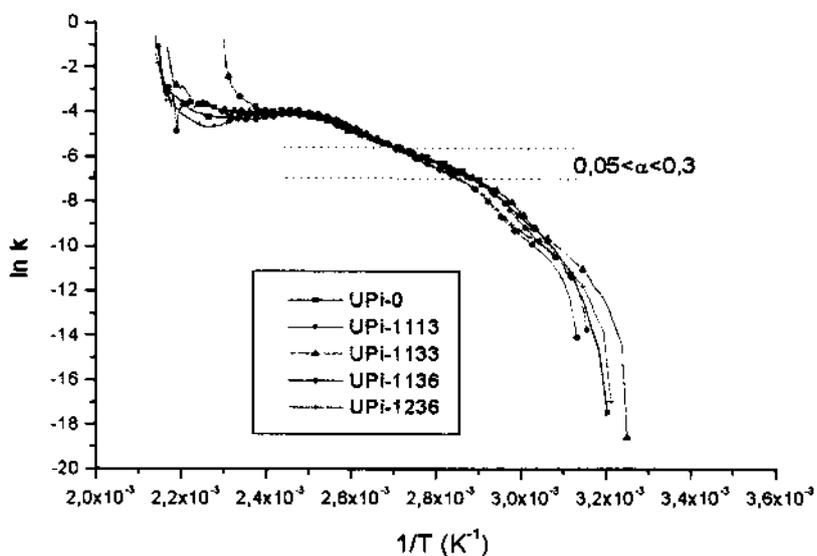
Nas curvas de DSC apresentadas na Figura 8.15b para as resinas isoftálicas é avaliada a influência do teor de APTS e, portanto, de todos os demais componentes sobre a cinética de cura. Na Figura 8.19 são apresentadas as curvas de DSC para a cura de resinas isoftálicas modificadas, variando-se o teor de GMA, extensor e água. O comportamento observado é similar ao do primeiro caso, não havendo variação significativa da faixa de temperatura em que a reação ocorre, nem de  $T_{max}$  (Tabela 8.11).



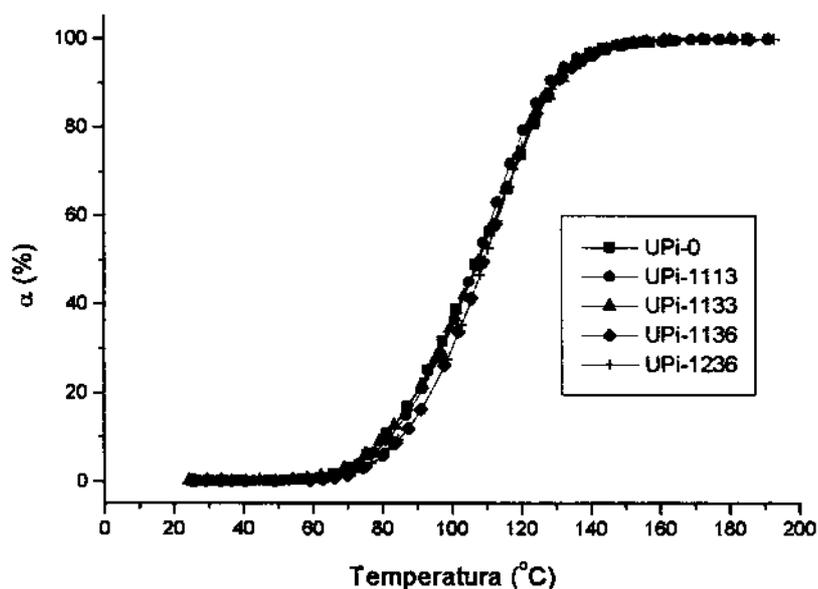
**Figura 8.19:** Cura dinâmica de resina de poliéster isoftálica contendo diferentes proporções de modificadores.

**Tabela 8.13:** Energia de ativação para resina isoftálica obtidos por diferentes métodos

Amostra	$E_A$ (J/s)		
	Barret ( $0,05 < \alpha < 0,3$ )	Meia-largura	Osawa
UPi-0	$58,78 \pm 0,39$	28,30	42,69
UPi-1113	$65,97 \pm 0,20$	42,60	52,99
UPi-1133	$62,56 \pm 0,31$	48,38	58,15
UPi-1136	$72,79 \pm 0,23$	44,00	55,39
UPi-1236	$73,63 \pm 0,32$	44,98	62,33



**Figura 8.20:** Curvas de  $\ln k \times 1/T$  para resina isoftálica com diferentes proporções de modificadores.

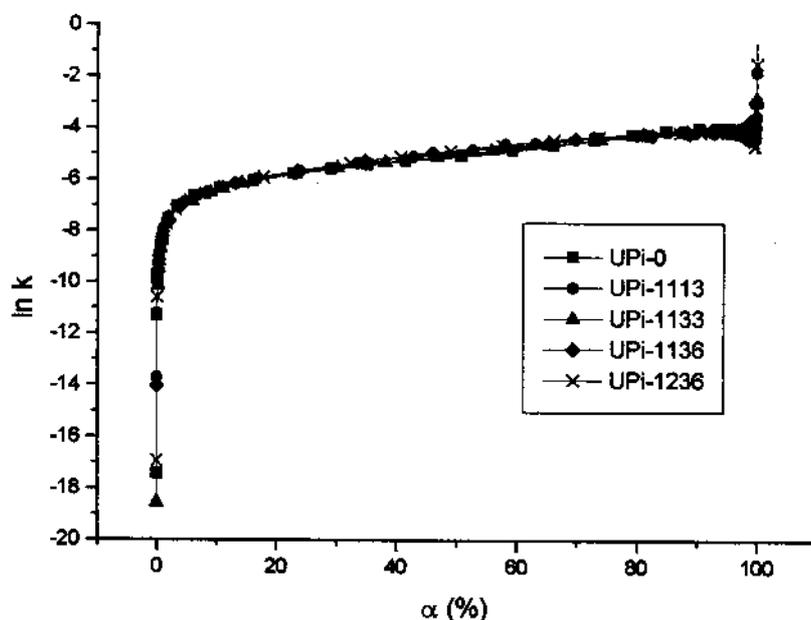


**Figura 8.21:** Curvas de conversão em função da temperatura para resina isoftálica com diferentes proporções de modificador.

A energia de ativação para a reação de cura de resinas isoftálica modificadas com diferentes proporções de aditivos foi determinada pelo método de Barret, através da curva de  $\ln k \times 1/T$  (Figura 8.20) e também pelos métodos de meia-largura e Ozawa (capítulo 3) e os resultados se encontram na Tabela 8.13.

Embora a conversão e o início da reação não sejam significativamente afetadas pela incorporação dos aditivos, como ilustrado nas Figuras 8.21 e 8.22, a energia de ativação aumenta com a modificação, independentemente do método empregado para sua determinação. O método de Barret, apresenta valores superiores aos demais. De acordo com dados obtidos por Abadie<sup>30</sup> pelo método isotérmico, a ordem de reação de uma resina isoftálica curada com 1% de MEKP é  $n = 1,35$  para o modelo de ordem  $n$  e  $n = 1,75$  e  $m = 0,25$  para o modelo autocatalítico, cuja equação pode ser descrita como:

$$d\alpha/dt = k' \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n \tag{3.14}$$



**Figura 8.22:** Curvas de  $\ln k \times \alpha$  para resina isoftálica com diferentes proporções de modificador.

## ***Resultados e Discussão***

---

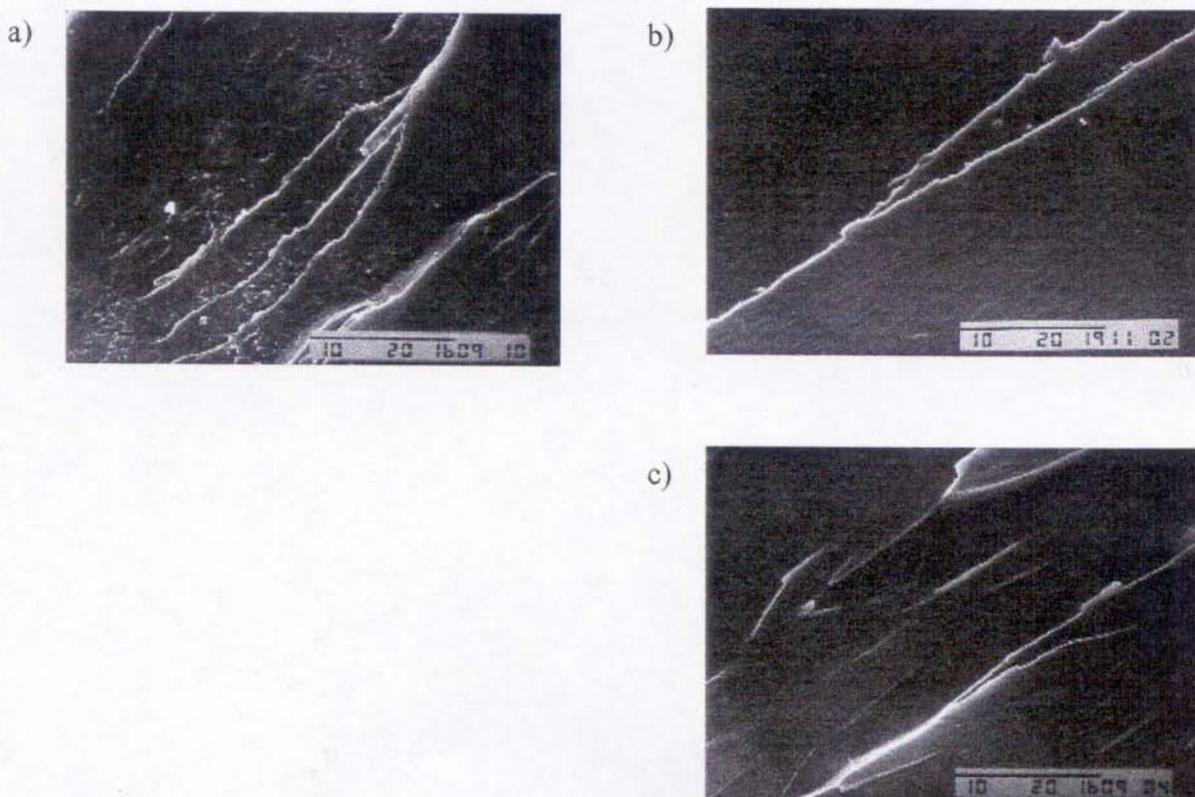
Isso pode explicar os valores elevados de energia de ativação obtidos por Barret, que assume ordem de reação igual a 1. Vale lembrar que o método de Ozawa é também adequado para reações autocatalíticas<sup>23</sup>, diferentemente do método de Barret.

Por causa das diferentes considerações que cada um dos métodos assume, os valores de energia de ativação obtidos variam com o método escolhido, porém, o comportamento deste parâmetro é o mesmo. Embora o método de Barret tenha fornecido valores de energia de ativação bastante superiores aos outros métodos, é especialmente útil para se acompanhar os diferentes estágios da reação de cura.

### **8.7. Microscopia eletrônica de varredura**

Através da análise por SEM não se observa a presença de domínios correspondentes à fase elastomérica até o aumento de 3000 vezes. Uma vez que os resultados da análise dinâmico-mecânico revelam a presença de micro-heterogeneidades, deve-se então, considerar que a fase de poli(organoossiloxano) está dispersa pela matriz, não sendo possível observar a sua presença por microscopia eletrônica de varredura nas condições de análise.

A análise por microscopia eletrônica de varredura, utilizando espectroscopia de energia dispersiva acusou a presença de silício disperso homogeneamente na matriz, reforçando a idéia de micro-heterogeneidade.



**Figura 8.23:** Microscopia eletrônica de varredura de resinas modificadas: a) UPO-1113; b) UPI-1113 e c) UPI-2226.

Portanto, a cadeia de organossiloxano não cresceu muito, gerando segmentos flexíveis de organossiloxano (tipo silsesquioxano) e não cadeias de poliorganossiloxano, como esperado no esquema ilustrado na Figura 4.5.

A Figura 8.23 mostra micrografias das amostras de poliéster pura e modificadas, onde se nota que a fratura é frágil, especialmente quando a matriz é de resina isoftálica (Figura 8.23b e 8.23c). Através da análise das curvas de tensão x deformação obtidas no ensaio de flexão (Figura 8.13), se observou que propagação de trincas é frágil e instável, do tipo “stick-slip”, como ocorre com a maioria dos termofixos<sup>38</sup>.

Não se observam mecanismos de fratura que seriam típicos de matriz rígida modificada com elastômero, como o esbranquecimento, característico de um mecanismo de fratura por cavitação. Apenas através das análises de fratura não se pode definir claramente qual o mecanismo de fratura envolvido, embora seja possível que o mesmo se dê pela formação de bandas de cisalhamento.

### **8.8. Adesão em compósito de resina isoftálica modificada**

#### *8.8.1. Efeito da composição da resina sobre a adesão entre a matriz e o reforço*

O efeito da composição da resina de poliéster sobre a adesão entre o poliéster e a fibra de vidro foi avaliado inicialmente em amostras contendo fibra de vidro não tratada. A Figura 8.24 mostra as curvas referentes aos eventos acumulados e ao número de eventos (RDC-ringdown counts) em função da deformação para resinas isoftálica pura e modificadas nas composições UPi-1113, 1133 e 1236. O termo  $\Sigma AE$  indica a soma dos eventos acumulados

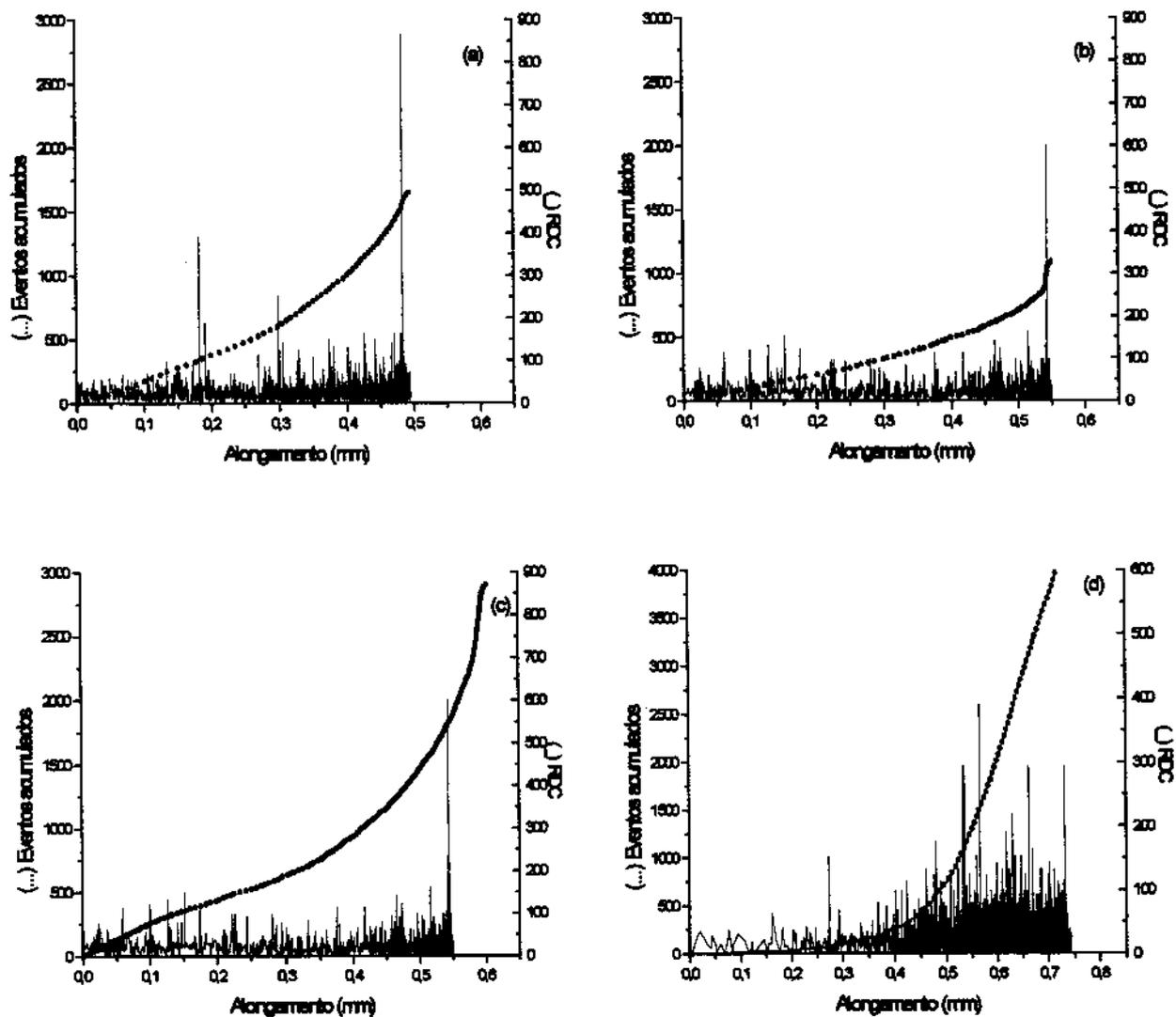
Quando comparamos as amostras modificadas (Figuras 8.24b, 8.24c e 8.24d) com a amostra pura (Figura 8.24a), observamos que o modificador torna a resina mais dútil, ou seja, há um aumento do alongamento na ruptura.

A análise do número de eventos (RDC) não parece ser sensível à formulação da resina, entretanto, com base na soma de eventos acumulados se constata que a melhor adesão entre fibra e matriz é obtida para a amostra UPi-1236, seguida pela amostra UPi-1133, uma vez que o número de eventos varia inversamente com a natureza e intensidade da junta adesiva em um compósito<sup>90</sup>. Estudos em compósitos reforçados com fibra picada mostram que a adesão fibra-matriz se reflete melhor em dados de amplitude ou energia dos eventos acústicos<sup>91</sup>. Além disso, a divisão da força aplicada durante o ensaio em 2 regiões (I - de zero até 80% do carregamento e II - de 80% até o carregamento máximo) é bastante útil para se distinguir entre a quantidade relativa e os vários tipos de eventos devido as falhas individuais: descolamento interfacial da fibra (fiber debonding), destacamento de fibra (pull-out) e fratura da fibra.

Ainda de acordo com a literatura,<sup>91, 92</sup> é possível correlacionar os valores de amplitude ou energia com os diferentes tipos de falha individual. Pode-se supor que amplitudes entre 15 e 25 dB correspondam as microtrincas na matriz; de 25 a 40 dB à falha interfacial (debonding) e de 40 a 60 dB aos eventos tipo "pull-out". Acima destes valores deve ocorrer fratura da fibra. Entretanto, como o comprimento da fibra utilizada como reforço da resina está definitivamente abaixo do comprimento crítico para que isso ocorra, não esperamos significativa quantidade de eventos acima de 60 dB. Este comprimento crítico pode variar em função do material utilizado, mas, em experimento realizado por Okoroafor<sup>66</sup> com uma matriz de poliéster reforçada com

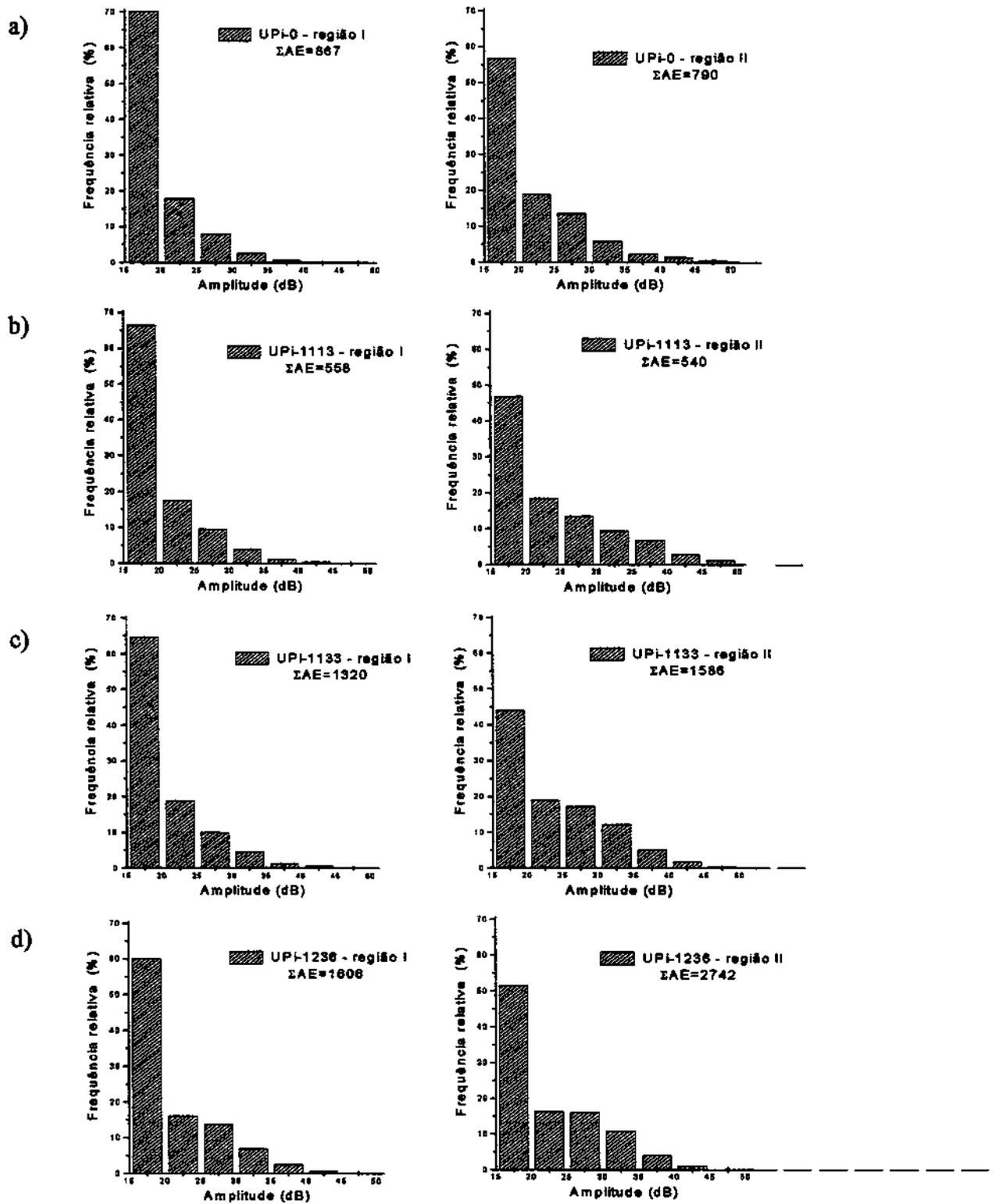
## Resultados e Discussão

fibra de vidro tipo E forneceu um valor de aproximadamente 0,5 mm para o comprimento crítico (a fibra utilizada neste trabalho tem comprimento de 130  $\mu\text{m}$ , ou 0,13 mm).



**Figura 8.24:** Eventos acumulados e número de eventos em função do alongamento para resina isoftálica reforçada com fibra de vidro sem tratamento: a) UPI-0-NT; b) UPI-1113-NT, c) UPI-1133-NT e d) UPI-1236-NT.

## Resultados e Discussão



**Figura 8.25:** Distribuição de amplitude para resinas isoftálicas reforçadas com fibra de vidro tratada: a) UPI-0-NT; b) UPI-1113-NT, c) UPI-1133-NT e d) UPI-1236-NT.

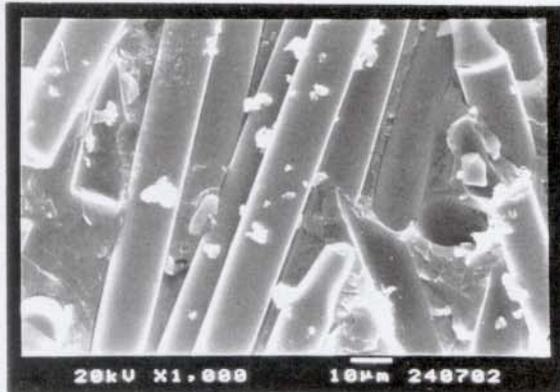
Comparando a distribuição de amplitude dos eventos acústicos nas regiões I e II para as formulações analisadas e mostradas na Figura 8.25, podemos observar a melhor adesão entre a fibra e a matriz para as amostras modificadas, uma vez que o perfil do histograma se desloca levemente para valores mais altos de amplitude quando comparadas com a resina pura, com uma pequena mudança na sua forma. A análise da região II acusa um ligeiro aumento da frequência relativa na faixa de amplitude entre 40 e 60 dB para a amostra UPi-1113, sugerindo maior adesão para esta composição.

Uma vez que a amostra UPi-1236 contém maior quantidade de metacrilato de glicidila, esperaria-se melhor adesão devido à possível reação dos grupos epóxi com a fibra. Entretanto, os resultados de amplitude não mostram diferença na adesão entre as amostras modificadas. O número de eventos acumulados para a amostra UPi-1236 (Figura 8.24) é superior ao das demais amostras, porém observam-se poucos eventos no início do carregamento e a fratura da amostra ocorre com uma deformação bastante superior. Isso pode significar que o GMA reage preferencialmente com o APTS, e não com a fibra de vidro, resultando em maior incorporação e distribuição do poli(organossiloxano) à cadeia.

A análise da microestrutura das amostras fraturadas (Figura 8.26) sugere que o comprimento das fibras expostas na fratura é maior para a resina não-modificada e menor para a amostra UPi-1113. Como o comprimento das fibras arrancadas varia inversamente com a intensidade da ligação entre fibra e matriz, este resultado pode reforçar os de distribuição de amplitude. Em todas as amostras modificadas se verifica a presença de fibras sem interação com a matriz, o que é condizente com a alta frequência relativa de amplitudes entre 25 e 40 dB, que são referentes ao descolamento interfacial das fibras (debonding).

Pode-se também observar pelas micrografias que com o aumento na concentração de modificador ocorre maior adesão da resina à fibra em pontos isolados (Figura 8.26c).

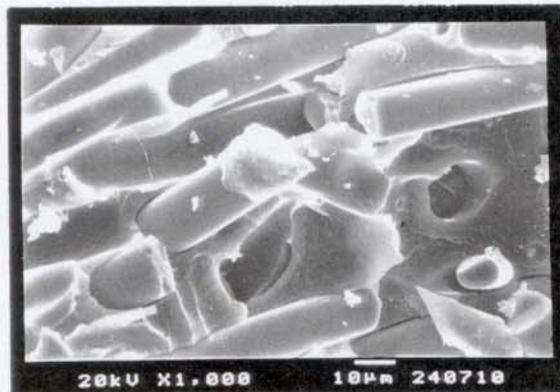
a)



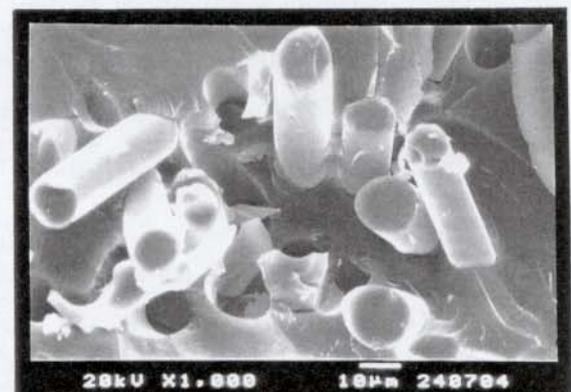
b)



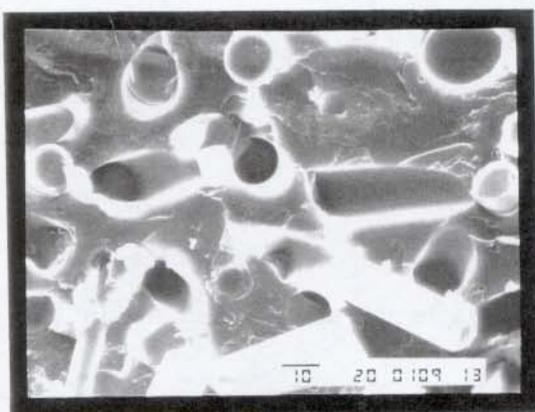
c)



d)



e)



**Figura 8.26:** Microestrutura de amostras reforçadas com 50% em massa de fibra de vidro não tratada: a) UPi-0-NT; b) UPi-1113-NT, c) UPi-1133-NT; d) UPi-1236-NT e e) UPi-1236-ST.

### ***8.8.2. Efeito do tratamento do reforço sobre a adesão no compósito:***

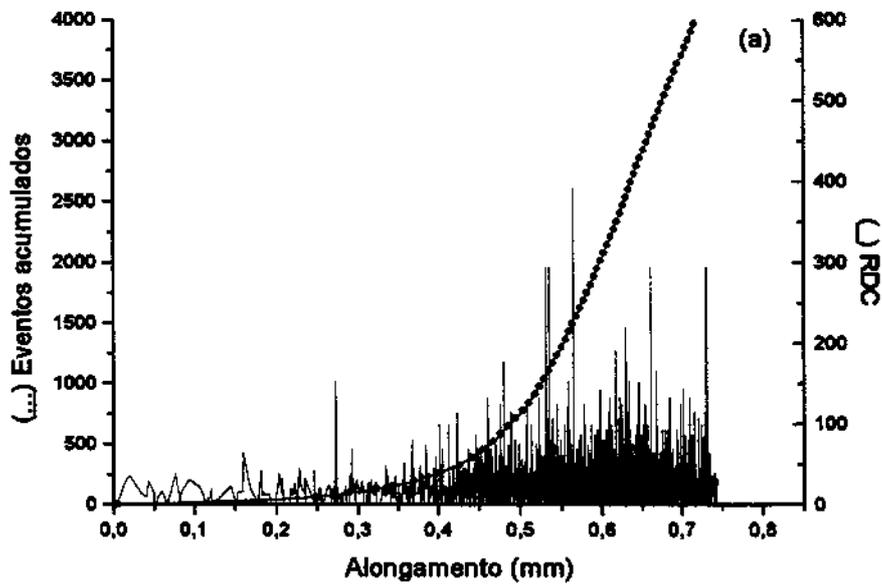
A amostra UPi-1236 foi escolhida para avaliar se o efeito da modificação da matriz sobre a adesão do compósito poderia eliminar o tratamento da fibra com agente de acoplamento. Assim, foram comparadas as amostras UPi-1236-NT (fibra não tratada) e UPi-1236-ST (fibra tratada com silano).

A Figura 8.27 mostra os resultados referentes ao número de eventos e os eventos acumulados em função do alongamento. Observa-se que, para a amostra contendo fibra tratada com silano (Figura 8.27b), o número de eventos acumulados aumenta acentuadamente para valores de alongamento mais altos, indicando com isso, uma maior adesão entre fibra e resina comparativamente à resina contendo fibra não-tratada. Entretanto, a amplitude dos eventos acústicos, mostrada na Figura 8.28 não reflete claramente este resultado. Apenas os valores de energia (Figura 8.29) indicam de que há uma tendência de maior adesão na amostra contendo fibra tratada pois o perfil da curva na região mais próxima à fratura (região II) tende a se deslocar para valores maiores.

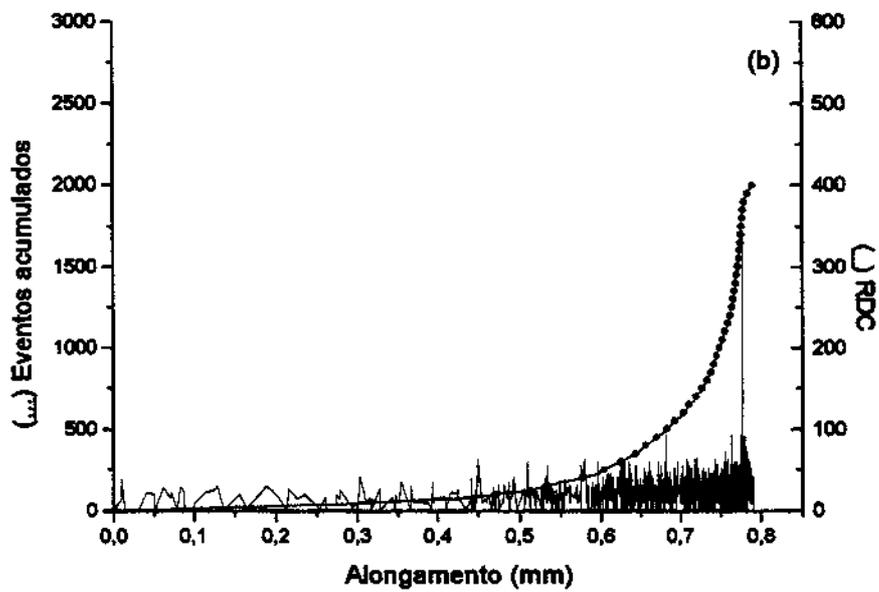
A análise da superfície de fratura das amostras reforçadas com fibra de vidro tratada e não tratada, mostradas na Figura 8.26, mostra uma sutil melhora na adesão do compósito contendo fibra de vidro tratada. Neste caso pode-se observar a presença tanto de descolamento interfacial da fibra quanto de destacamento da mesma, porém também pode-se observar que a amostra com fibra tratada apresenta alguns pontos localizados onde a fibra está mais aderida à matriz, o que justifica o leve aumento de energia e o menor número de eventos acumulados para uma mesma deformação quando comparado ao compósito contendo fibra de fibra sem tratamento.

Com base nos resultados discutidos acima, pode-se dizer que a modificação da resina de poliéster contribui para a maior adesão entre fibra e matriz, mas não elimina a necessidade de tratamento do reforço com agente de acoplamento, que garante uma adesão ainda melhor ao compósito.

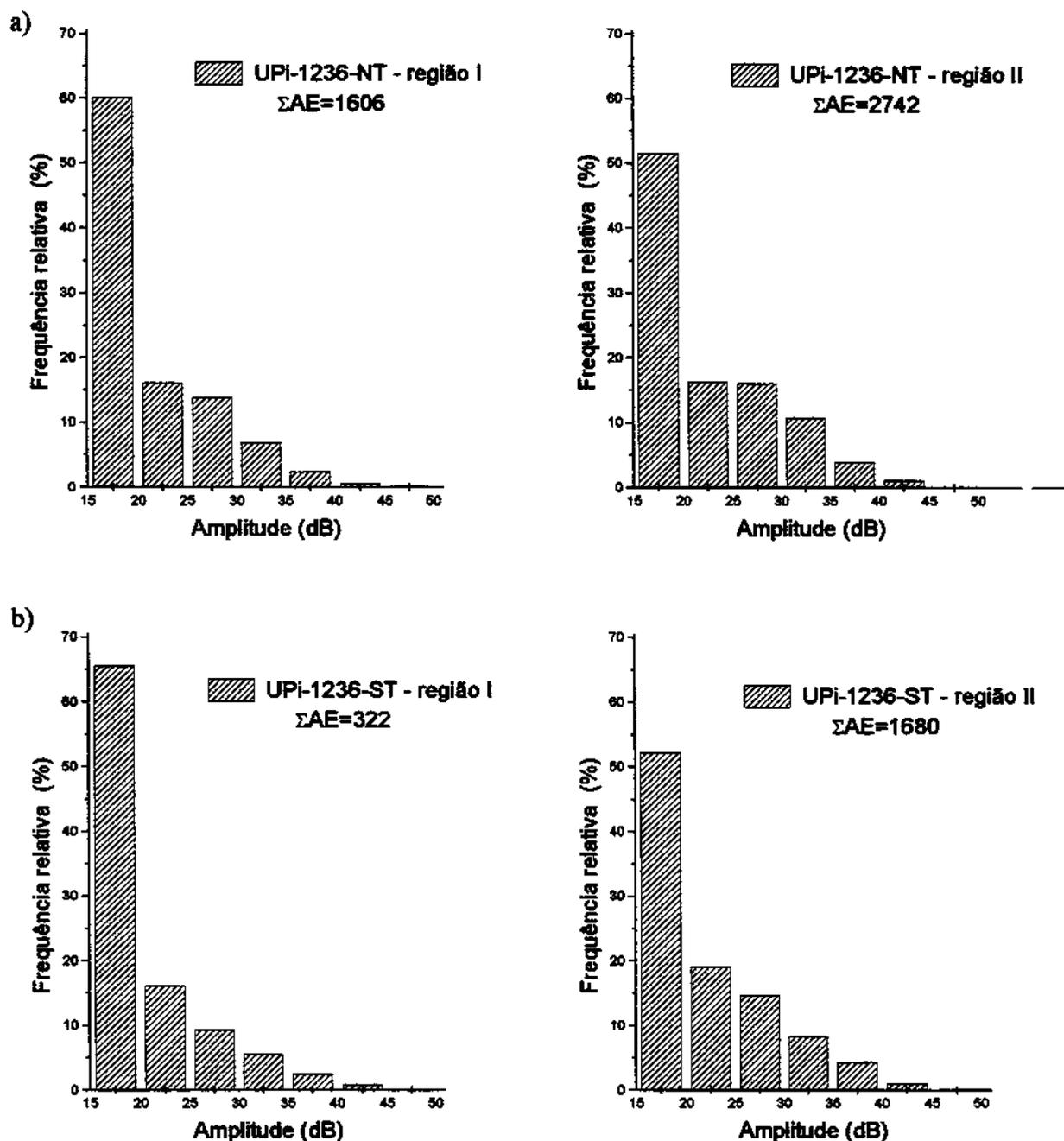
a)



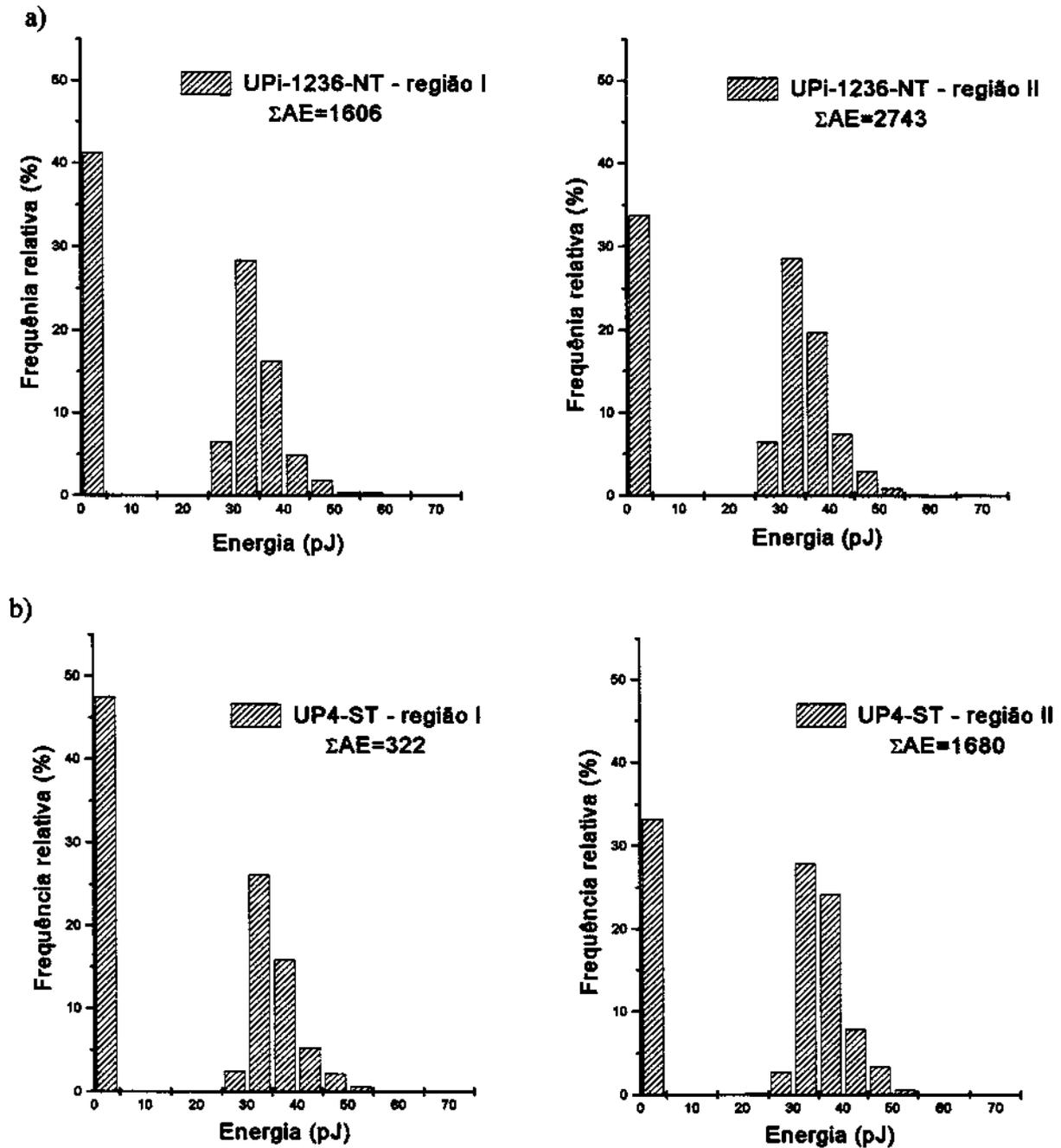
b)



**Figura 8.27:** Eventos acumulados e número de eventos em função do alongamento da resina isoftálica modificada e reforçada com: a) fibra não tratada (UPi-12364-NT) e b) fibra tratada com agente silano (UPi-1236-ST).



**Figura 8.28:** Distribuição de amplitude para resinas isoftálicas modificadas e reforçadas com: a) fibra de vidro não tratada (UPI-1236-NT) e b) fibra de vidro tratada com silano (UPI-1236-ST).



**Figura 8.29:** Distribuição de energia para resinas isoftálicas modificadas e reforçadas com: a) fibra de vidro não tratada (UPI-1236-NT) e b) fibra de vidro tratada com silano (UPI-1236-ST).

## **9. CONCLUSÕES:**

A incorporação de segmentos flexíveis de poli(organossiloxano) à rede de poliéster insaturado foi obtida pela adição de metacrilato de glicidila (GMA) como agente de acoplamento, 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) e 1,1,3,3-tetrametil 1,3-dietoxidissiloxano como precursores do poli(organossiloxano). Entretanto, várias reações paralelas podem ocorrer, tais como reações entre o anel oxirana do GMA e os grupos nucleófilos da resina, hidrólise do APTS com formação de segmentos tipo poli(silsesquioxano), incorporação de silano e siloxano diretamente à cadeia do poliéster, criando microdomínios com diferentes composições e densidades de reticulação e com conseqüente influência sobre a extensão da segregação de fases. Como resultado desta modificação tem-se uma fase de poli(organossiloxano) finamente dispersa na matriz de poliéster e em alguns casos, com dimensão da ordem de segmentos (micro-heterogeneidades).

A otimização das propriedades mecânicas de flexão, resistência ao impacto e contração depende do tipo de resina utilizada e da proporção entre os diferentes modificadores.

Assim, para amostras com alto teor de modificador, a resistência ao impacto não é favorecida devido a baixa adesão entre as fases. O mesmo acontece quando o teor de extensor aumenta, o que deve resultar em cadeias maiores, favorecendo o aparecimento de micro-heterogeneidades.

Por outro lado, o aumento do teor de GMA permite que mais unidades de organossiloxano se incorporem à rede de poliéster, melhorando a resistência ao impacto. A otimização das propriedades caminha, então, no sentido de se aumentar os pontos de ancoragem para esta incorporação.

A resistência à flexão sofre um decréscimo com a modificação devido à presença de segmentos flexíveis, sendo que a resina isoftálica torna-se mais frágil, enquanto que a resina ortoftálica torna-se mais dútil. Este comportamento é um reflexo da extensão da segregação de fases mais acentuada para a resina isoftálica. Portanto, o comportamento de flexão e de impacto é governado pela miscibilidade resina-poli(organossiloxano).

## ***Conclusões***

---

A cinética de cura das resinas de poliéster modificadas também é governada pela miscibilidade. Observa-se que ocorre um atraso no início da reação de cura quando a resina ortoftálica é modificada, enquanto que este atraso não é significativo para resina isoftálica.

A introdução de segmentos de organossiloxano na matriz de poliéster contribui em pequena extensão para a adesão da resina à fibra de vidro, porém não dispensa o tratamento das mesmas com um agente de acoplamento.

## **10. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS:**

1. Análise de morfologia através da técnica de SAXS (small angle X-ray scattering – espalhamento de raio-x de baixo ângulo) para detectar domínios de organossiloxano.
2. Avaliação das propriedades de tração das resinas puras e modificadas.
3. Estudo da tenacidade de fratura das resinas modificadas.

## 11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- <sup>1</sup> Elvers, B., Hankins, S., Schulz, G. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", vol A21, 5<sup>a</sup> ed., Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1992.
- <sup>2</sup> Informação on-line obtida no site da Associação Brasileira dos Fabricantes de Embalagem PET. <http://www.abepet.com.br/>
- <sup>3</sup> Blass, A. "Processamento de Polímeros", 2<sup>a</sup> ed., Florianópolis, Ed. da UFSC, 1988.
- <sup>4</sup> Lawrence, J. R. "Polyester Resins", Von Nostrand Reinhold Co., USA, 1960.
- <sup>5</sup> Paul, D. R., Barlow, J. W., Keskula, H. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol.12, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley and Sons, USA, 1986.
- <sup>6</sup> Melot, D. et al, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 32 (2) 249-260, 1994.
- <sup>7</sup> Critchly, J. P "Heat-resistant Polymers", 2nd. ed., NY, Plenum Press, 1986.
- <sup>8</sup> Abdel-Azim, A. A. et al., *Polym. Adv. Techn.*, 5, 269-274, 19, 1994.
- <sup>9</sup> Salla, J. M. e Ramis, X., *J. Appl. Polym. Science*, 51 (3) 453-462, 1994.
- <sup>10</sup> Cook, W.D. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 64 (4) 769-781, 1997.
- <sup>11</sup> Beaunez, P., Helary, G. and Sauvet, G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32 (8) 1459-1469, 1994.
- <sup>12</sup> Butt, L. T. e Wright, D. C. "Use of polymers in chemical plant construction", London, Applied Science, 1980.
- <sup>13</sup> Othmer, D. F. ed., "Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology", 3<sup>a</sup> ed., Nova Iorque, Wiley-Interscience, 1982.
- <sup>14</sup> Liu, S. B., Liu, J. L. e Yu, T. L., *J. Appl. Polym. Science*, 53 (9) 1165-1177, 1994.
- <sup>15</sup> Hsu, C. P. e Lee, L. J., *Polymer*, 34 (21), 4496-4504, 19, 1993.
- <sup>16</sup> Sanchez, E. M. S., Tese de Doutorado, FEM – Unicamp, 1996.
- <sup>17</sup> Hsu, C. P. e Lee, L. J., *Polymer*, 32 (12), 2263-2271, 19, 1991.
- <sup>18</sup> Yang, Y.S. e Lee, L.J., *Polymer*, 29 (10), 1793- 1800, 1988.

## Referências bibliográficas

---

- <sup>19</sup> Chen, J.S. e Yu, T.L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 69 (5) 871-878, 1998.
- <sup>20</sup> Turi, E. A., ed. "Thermal characterization of polymeric materials", Orlando, Academic Press, 1981.
- <sup>21</sup> Hild, G. e Okasha, R., *Macromol. Chem.*, 186, 389-, 1985.
- <sup>22</sup> Minnema, L e Staverman, A. J., *J. Polym.Sci*, 29, 281-, 1958.
- <sup>23</sup> Martín, J. L. , Cadenato, A e Salla, J. M., *Termochim. Acta*, 306, 115-126, 1997.
- <sup>24</sup> Ramis, X. e Sall, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 227-236, 1992.
- <sup>25</sup> Yousefi, A. e Lafleur, P.G., *Polym. Comp.*, 18(2), 157-168, 1997.
- <sup>26</sup> Borchardt, H. J. e Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 41, 1, 1957.
- <sup>27</sup> Barret, K. E. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 1617-1626, 1967.
- <sup>28</sup> Brown, M. E. e Phillipotts C. A. R., *J. Chem. Edu.*, 55 (9) 556-560, 1978.
- <sup>29</sup> Waters, D. N. e Paddy, J. L., *Anal. Chem.*, 60 (1), 53-57, 1988.
- <sup>30</sup> Abadie, M. J. M. e Sakkas, D., *Eur. Polym. J.*, 28 (8), 873-879, 1992.
- <sup>31</sup> Kenny, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 761-764, 1994.
- <sup>32</sup> de Miranda, M.I.G., Bica, C. I. D. e Samios, D. , *Polymer*, 38 (19), 4843-4846, 1997.
- <sup>33</sup> Osawa, T., *J. Therm. Anal.*, 2, 301-, 1970.
- <sup>34</sup> Olabisi, O., Roberson, L. M. e Shaw, M. T., "Polymer-polymer miscibility", New York, Academic Press, 1979.
- <sup>35</sup> F. L. Matthews e R. D. Rawlings, *Composite Materials: Engineering and Science*, Oxford, Chapman & Hall, 1994.
- <sup>36</sup> Bucknall, C.B., Partridge, I. K. e Phillips, M. J., *Polymer*, 32(4), 636-640, 1991.
- <sup>37</sup> Lucas, J. C., Borrajo, J. and Williams, J. J., *Polymer*, 34 (9), 1886-1890, 1993.
- <sup>38</sup> Huang, Y. e Su, C., *Polymer*, 35(11), 2397-2410, 1994.
- <sup>39</sup> Han, C. D. e Lem, K. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 3207-3225, 1983.

## Referências bibliográficas.

---

- <sup>40</sup> Han, C. D. e Lem, K. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 3185-3206, 1983.
- <sup>41</sup> Kinkelaar, M., Bing, W. e Lee, L. J., *Polymer* 35(14), 3011-3022, 1994.
- <sup>42</sup> Li, W. e Lee, L. J., *Polymer*, 39 (23), 5677-5687, 1998.
- <sup>43</sup> Huang, Y-J. e Wen, Y-S., *Polymer*, 35(24), 5259-5268, 1994.
- <sup>44</sup> Grossman, R. F., in *Rubber Toughened Plastics*; Riew, C. K. Ed.; *Advances in Chemistry Series*, 222, American Chemistry Society, Washington, 415-426, 1987.
- <sup>45</sup> McGarry, F. J. in *Rubber in Crosslinked Glassy Polymers*; Rubber Division, American Chemistry Society, Washington, 1986.
- <sup>46</sup> Pandit, S. B. e Nadkarni, V. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2778-2788, 1994.
- <sup>47</sup> Tieghi, G., Levi, M. e Fallini, A., *Polymer*, 33(17), 3748-3750, 1992.
- <sup>48</sup> Rodriguez, E. L., *Polym. Eng. Sci.*, 33 (2), 115-121, 1993.
- <sup>49</sup> Alvarez-Castillo, A. e Castaño, V. M., *Polym. Bull.*, 35, 174-194, 1995.
- <sup>50</sup> Martuscelli E. et al, *Polymer*, 37(18), 4025-4032, 1996.
- <sup>51</sup> Abbate, M. et al, *Ang. Makromol. Chem.*, 241, 11-29, 1996.
- <sup>52</sup> Yee, A. F., Pearson R. A., *J. Mat. Sci.*, 21 (7) 2462-2474, 1986.
- <sup>53</sup> Kinloch, A. J., Shaw, S. J. e Hunston, D. L., *Polymer*, 24 (10) 1341-1354, 1983.
- <sup>54</sup> Crosbie, G. A., Phillips, M. G., *J. Mat. Sci.*, 20 (2) 563-577, 1985.
- <sup>55</sup> Abbate, M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 62 (12) 2107-2119, 1996.
- <sup>56</sup> Hodgkin J. H., Simon, G. P. e Varley, R. J., *Polym. Adv. Techn.*, 9 (1), 3-10, 1998.
- <sup>57</sup> Kim, D.S., Cho, K., Na, J.H. e Park, C. E., *J. Mat. Sci.*, 29 (7), 1854-1866, 1994.
- <sup>58</sup> Maspoch, M. LL., Martinez, A. B., *Polym. Eng. Sci.*, 38 (2), 290-298, 1998.
- <sup>59</sup> Maspoch, M. LL., Martinez, A. B., *Polym. Eng. Sci.*, 38 (2), 282-289, 1998.
- <sup>60</sup> Chua, P. S., Dai, S. R. and Piggott, M. R., *J. Mat. Sci.*, 27 (4) 913-918, 1992.
- <sup>61</sup> Drzal, L. T. and Madhukar, M., *J. Mat. Sci.*, 28 (3 ) 569-610, 1993.

## Referências bibliográficas

---

- <sup>62</sup> Epstein, M. and Shishoo, R. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 863-874, 1993.
- <sup>63</sup> Dickinson, J. T. et al., *Thin Sol. Films*, 72, 223-228, 1980.
- <sup>64</sup> Idem, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17 (1), 429-432, 1980.
- <sup>65</sup> Lipatov, YU. S. et al., *J. Adhes.*, 35, 217-227, 1991.
- <sup>66</sup> Okoroafor, E. U. and Hill, R., *J. Phys. D - Appl. Phys.*, 28 (9), 1816-1825, 1995.
- <sup>67</sup> Czigány, T. and Karger-Kocsis, J., *Pol. Bull.*, 31 (4), 495-501, 1993.
- <sup>68</sup> Karger-Kocsis, J. and Czigány, T., *J. Mat. Sci.*, 28 (9), 2438-2448, 1993.
- <sup>69</sup> Zubov, V.P. et al., *Plasticheskie Massy*, 5, 3-5, 1993.
- <sup>70</sup> Bradley, K. C., *Chem. Mater.*, 5, 1445-1455, 1993.
- <sup>71</sup> Kiefer, L. A. et al., *J. Polym. Sci.: Part A*, 35, 3495-3506, 1997.
- <sup>72</sup> Sung, PH. e Lin, CY, *Eur. Polym. J.*, 33 (6), 903-906, 1997.
- <sup>73</sup> Sung, PH. e Lin, CY, *Eur. Polym. J.*, 33 (3), 231-233, 1997.
- <sup>74</sup> Yilgor, I., Steckle Jr., W.P., Yilgor, E., Freelin, R.G., Riffle, J.S., *J. Polym. Sci.- Polym. Chem.*, 27, 3673, 1989.
- <sup>75</sup> Blomquist, A.T. e Wasserman, H. H., *Organix Chemistry – A Serie of Monographs – vol. 29, Polymer Synthesis – vol. II-chapter 3*, Academic Press, Nova Iorque, 1977.
- <sup>76</sup> Catálogo fornecido pela Resana S. A.
- <sup>77</sup> Felisberti, M. I. , Apostila do curso de "Caracterização térmica e termo-mecânica de polímeros" ministrado na Universidade Estadual de Campinas.
- <sup>78</sup> Cook, W.D. et al., *J. Polym. Sci.- Pol. Phys.*, 15 (11) 1967-1982, 1977.
- <sup>79</sup> Nielsen, L. E. "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, USA, 1974.
- <sup>80</sup> Catálogo online do fabricante Degussa Corporation:  
<http://www.degussa.com/Silica/html/aerosil.html>
- <sup>81</sup> Catálogo online do fabricante Byk-chemie GmbH:

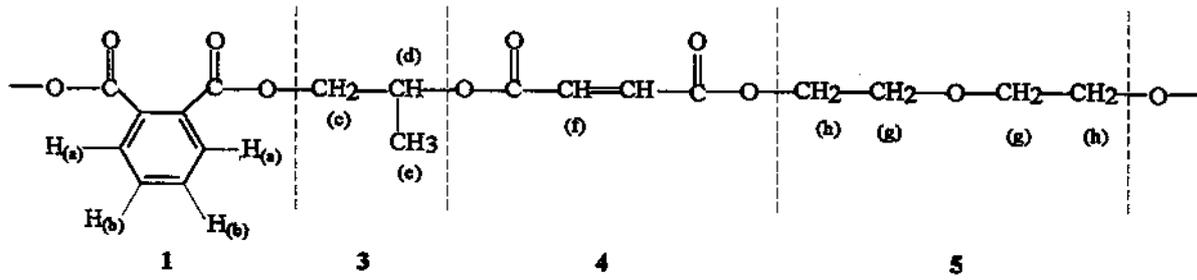
## ***Referências bibliográficas.***

---

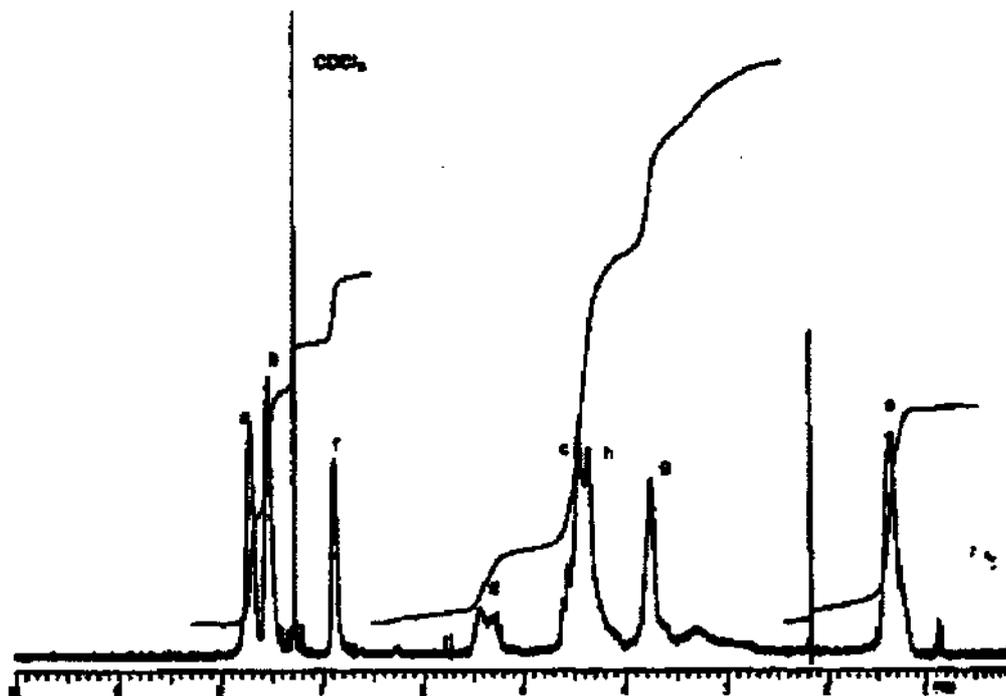
<http://www.byk-chemie.com/PlasticAdditives/english/>

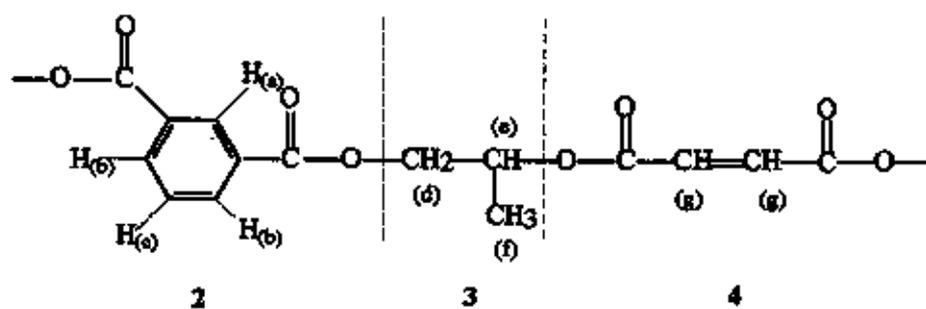
- <sup>82</sup> El-Hamouly, S. H., Aziz, W. e El-Shamy, E. H., *Polym. Degrad. Stab.*, 37, 41-49, 1992.
- <sup>83</sup> Lenk, R. S. e Padget, J. C., *Eur. Polym. J.*, 11 (4) 327-329, 1975.
- <sup>84</sup> Cook, W. D. e Delatycki, O., *J. Polym. Sci. - Pol. Phy.*, 12, 2111-2118, 1974.
- <sup>85</sup> Lee, S. B., Rockett, T. J. e Hoffman, R. D., *Polymer*, 33 (11), 2353-2363, 1992.
- <sup>86</sup> Lee, S. B., Rockett, T. J. e Hoffman, R. D., *Polymer*, 33 (17), 3691-3697, 1992.
- <sup>87</sup> Cook, W. D. e Delatycki, O., *J. Polym. Sci.- Pol. Phy.*, 13, 1049-1056, 1975.
- <sup>88</sup> Rubo, A. N., Tese de Doutorado, IQ- UNICAMP, prevista para 1999.
- <sup>89</sup> Rocha, S. M., Tese de Doutorado, IQ- UNICAMP, dezembro de 1998.
- <sup>90</sup> J.Karger-Kocsis and T.Czigány, *Composites - Part A*, 29 (9-10), 1319-1330, 1998.
- <sup>91</sup> T.Czigány and J.Karger-Kocsis, *Polymer Bulletin*, 31, 495-501, 1993.
- <sup>92</sup> J.Wolters, *J. Acous. Emis.*, 3, 51-58, 1985.

# ANEXO I – ESPECTROS DE RMN



a) Resina ortoftálica





b) Resina isoftálica

