



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

“Propriedades de materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com um éster de silsesquioxano”

DENISE DE SOUZA PEREIRA

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia, UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais – Especialidade: Física da Matéria Condensada.

DEDICATÓRIA

A Deus pelo amor incomparável, cuidado e sustento todos os dias.

Aos meus pais Adão e Lucimar pelo grande amor, força, ajuda, orações e valiosos conselhos.

Às minhas irmãs Daniele e Raquel pelo amor, companheirismo e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido saúde e força para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho, pelo incentivo, confiança, amizade e pela orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Aldo Eloiso Job, pela co-orientação e disponibilização do laboratório de análise térmica do departamento de Física, Química e Biologia da Unesp – Presidente Prudente.

Aos amigos do Laboratório de Nanocompósitos: Geovanna, Sibeli, Fabiane, Cleber, Reginaldo Mendonça e Patrícia, pelo apoio, carinho e momentos de descontração necessários.

Ao Deuber pela hospitalidade e apoio em Presidente Prudente.

Aos jovens da PIB em Ilha Solteira pela amizade, comunhão, alegria e descontração.

Aos irmãos e amigos na PIB em Ilha Solteira pelas orações e carinho.

Aos amigos do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, em especial ao Vábson, Willian, Raphael, Cristiano, Marcos, Leonardo, Nilcyneia, Rudi, Roberto, Salmo, Fábio, Simone, Lívia, Bacus, Rafael Bosso, Renata, Idalci, Reginaldo Reis, Élio e Joelson pela constante atenção, ajuda e companheirismo.

Aos professores do Departamento de Física e Química da Unesp de Ilha Solteira, pelo conhecimento, atenção e amizade dedicados.

Aos funcionários do departamento de química, biblioteca e secretaria da pós-graduação e demais pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

A CAPES pelas bolsas concedidas.

Que Deus vos abençoe

“Confie no Deus Eterno do todo o coração (...) Lembre-se de Deus em tudo o que fizer, e ele lhe mostrará o caminho certo.”

Provérbios 3: 5a- 6

RESUMO

Propriedades de materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/TETA modificado com um éster de silsesquioxano

Resinas epoxídicas são uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos usados para aplicações estruturais e como adesivos. Entretanto, os problemas em aplicações de resinas epoxídicas na engenharia incluem a baixa resistência à propagação de trincas devido a sua fragilidade. Para superar esta fragilidade, muitas vezes, dentre os aditivos em formulações multicomponentes de resinas epoxídicas, é utilizado um componente para aumentar a resistência, tais como enchimentos, oligosilsesquioxanos poliédricos (POSS), dendrímeros, etc.

POSS ($\text{RSiO}_{1,5}$)_n podem ser incorporados em polímeros termorrígidos para melhoramento de suas propriedades térmicas e mecânicas. O uso de POSS nanoestruturados na preparação de polímeros orgânicos pode levar a materiais nanocompósitos.

Neste trabalho, um POSS contendo oito grupos ésteres por molécula (MDPS) foi incorporado a uma matriz de polímeros termorrígidos epoxídicos DGEBA/TETA para melhorar suas propriedades mecânicas. Através de ensaios mecânicos foi observado um aumento de aproximadamente 90% (formulação 0,67/5) na resistência a fratura (K_{1C}) com um leve decréscimo no módulo de Young (E). Os valores de Tg, verificados por DMTA mostraram pequeno decréscimo nas composições modificadas. As análises termogravimétricas mostraram que a adição de silsesquioxano não influenciou na estabilidade térmica do material. A cinética de cura foi analisada pelo método de Ozawa.

As possíveis e prováveis causas deste significativo reforço podem ser atribuídas à formação de uma segunda fase, à miscibilidade residual dos grupos ésteres com a matriz epoxídica e às interações interfaciais entre a matriz epoxídica e os cubos de silsesquioxanos devido às suas dimensões nanométricas.

Palavras chaves: silsesquioxano, POSS, trietilenotetramina, DGEBA, resinas epoxídicas.

ABSTRACT

Properties of nanostructured materials of the epoxy system DGEBA/TETA modified with a silsesquioxane ester

Epoxy resins are one of the most important classes of thermosetting polymers used for structural and adhesive applications. However, the current problems in engineering applications of epoxy thermosets include the poor resistance to the crack propagation because they are brittle. To overcome brittleness, among other additives of the multi-component formulation of the epoxy resin, a toughening agent is often used, such as fillers, polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS), dendrimers, etc.

POSS, $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, can be incorporated into thermosetting polymers to improve their thermal and mechanical properties. The use of such nanosized POSS in the preparation of an organic polymer can lead to a nanocomposite materials.

In this work, a POSS containing eight ester groups per molecule (MDPS) was incorporated to an epoxy matrix of DGEBA/TETA thermosetting polymers to improve their mechanical properties. Through the mechanical tests an increase of about 90% (formulation 0,67/5) was observed in the fracture toughness (K_{1C}) with a little decreasing in the module of Young (E). The Tg values verified by DMTA showed smaller values for the compositions with the modifier. The thermogravimetric analyses showed that the addition of the silsesquioxane ester did not influence on the thermal stability of the material. The cure kinetics was analyzed by Ozawa's method.

The probable and possible causes of this significant reinforcement can be attributed to the formation of a second inorganic phase, residual miscibility of the ester groups with the epoxy matrix and to interfacial interactions between the epoxy matrix and silsesquioxanes cubes due their nanometric dimensions.

Keywords: silsesquioxane, POSS, triethylenetetramine, DGEBA, epoxy resin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de partículas de diferentes tamanhos sobre uma mesma superfície.	21
Figura 2: Ilustração de uma fase inorgânica descontínua segregada em uma fase orgânica contínua.	22
Figura 3: Típica estrutura molecular de um silsesquioxano cúbico.	22
Figura 4: Imagem TEM de cubo de silsesquioxano e aglomerados de 1,2 a 6,8nm de Au agregados por interações iônicas.	23
Figura 5: Fórmulas estruturais das unidades moleculares encontradas em siloxanos.	24
Figura 6: Unidades moleculares de silsesquioxano.	26
Figura 7: Esquema generalizado da formação dos silsesquioxanos do tipo gaiola aberta e gaiola fechada.	27
Figura 8: Precursor na formação de cubos POSS monofuncionalizados.	28
Figura 9: Síntese e estrutura de POSS monofuncional.	29
Figura 10: Octa(hidridodimetilsiloxil) silsesquioxano, um dos precursores muito utilizados na produção de POSS cúbicos multifuncionalizados.	30
Figura 11: Síntese e estrutura de POSS cúbico multifuncional.	30
Figura 12: Grupo epoxídico terminal.	31
Figura 13 : Estruturas de grupamentos epoxídicos.	31
Figura 14: Estrutura da resina comercial diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).	32
Figura 15: Determinação do equivalente por meio de titulação.	34
Figura 16 : Reação iniciada por agente de cura catalítico.	36
Figura 17: Reação iniciada por agente de cura não catalítico.	36
Figura 18: Reação de primária (A) e amina secundária (B) com resina epoxídica.	39
Figura 19. Exemplo de uma curva tensão versus deformação obtida através de um ensaio mecânico por tração.	41
Figura 20. Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de tração para determinação de E.	41

Figura 21. Modos de deslocamento da superfície da trinca em materiais isotrópicos.....	43
Figura 22. Corpos de prova solicitados por flexão de três pontos SE(B) e por tração C(T)....	44
Figura 23. Esquema de um equipamento genérico para calorimetria diferencial de varredura (DSC) com fluxo de calor.	46
Figura 24. Exemplo de curva de DSC para o sistema epoxídico com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.....	48
Figura 25: Preparação de cubos polimerizáveis.	58
Figura 26: Enxerto de monômero POSS em um polímero orgânico.	58
Figura 27: Copolímeros com cubos multifuncionalizados diferentes.	59
Figura 28. Esquema de preparação da solução de octaânion.	64
Figura 29. Reação de preparação do octacubo, via reação de hidrosililação.	65
Figura 30. Esquema para a reação de formação do MDPS.....	66
Figura 31. Estrutura da resina comercial diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).....	67
Figura 32. Espectro de infravermelho para a estrutura da resina epoxídica DGEBA.	68
Figura 33. Estrutura do agente de cura comercial trietilenotetramina (TETA).....	68
Figura 34. Esquema de um aduto de amina formado com moléculas do agente de cura DETA.	70
Figura 35. Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de tração para determinação de E.	71
Figura 36. Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de K_{IC}	73
Figura 37. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para a estrutura do octacubo.	76
Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido para a estrutura do cubo octamérico.....	77
Figura 39. Espectro na região do infravermelho para a estrutura do cubo octamérico.	77
Figura 40. Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido para a estrutura do MDPS.	79
Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido para a estrutura do MDPS.....	79
Figura 42. Espectro de RMN 1H para a estrutura do MDPS.....	80
Figura 43. Espectro na região do infravermelho para a estrutura do MDPS.	81

- Figura 44. Módulo de Young (E) em função da % MDPS em massa: (A) sistema epoxídico N = 0,40/(0-15% MDPS); (B) sistema epoxídico N = 0,67/(0-15% MDPS); (C) sistema epoxídico N = 1,00/(0-15% MDPS). 84
- Figura 45. Módulo de Young (E) em função de N: (A) sistema epoxídico sem MDPS; (B) sistema epoxídico com 5% de MDPS, (C) sistema epoxídico com 10% de MDPS, (D) sistema epoxídico com 15% de MDPS..... 85
- Figura 46. Resistência à fratura (K_{IC}) em função da % MDPS em massa: (A) sistema epoxídico N = 0,40/(0-15%) MDPS; (B) sistema epoxídico N = 0,67/(0-15%) MDPS; (C) sistema epoxídico N = 1,00/(0-15%) MDPS..... 87
- Figura 47. Resistência á fratura (K_{IC}) em função de N: (A) sistema epoxídico sem MDPS; (B) sistema epoxídico com 5% de MDPS, (C) sistema epoxídico com 10% de MDPS , (D) sistema epoxídico com 15% de MDPS..... 88
- Figura 48. Energia de fratura (G_{IC}) em função da % MDPS em massa: (A) sistema epoxídico N = 0,40/(0-15%) MDPS; (B) sistema epoxídico N = 0,67/(0-15%) MDPS; (C) sistema epoxídico N = 1,00/(0-15%) MDPS. 90
- Figura 49. Energia de fratura (G_{IC}) em função de N: (A) sistema epoxídico sem MDPS; (B) sistema epoxídico com 5% de MDPS; (C) sistema epoxídico com 10% de MDPS; (D) sistema epoxídico com 15% de MDPS..... 91
- Figura 50. Limite de resistência à tração (LRT) em função da % MDPS, em massa: (A) sistema epoxídico N = 0,40/(0-15%) MDPS; (B) sistema epoxídico N = 0,67/(0-15%) MDPS; (C) sistema epoxídico N = 1,00/(0-15%) MDPS..... 92
- Figura 51. Limite de resistência à tração (LRT) em função de N: (A) sistema epoxídico sem MDPS; (B) sistema epoxídico com 5% de MDPS, (C) sistema epoxídico com 10% de MDPS , (D) sistema epoxídico com 15% de MDPS..... 93
- Figura 52. Curvas de DSC de fluxo de calor em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento: (A) sistema epoxídico N = 0,67 e 0% MDPS e (B) sistema epoxídico N = 0,67 e 5% de MDPS. 95
- Figura 53. Curvas de DSC de fluxo de calor em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento: (A) sistema epoxídico N = 0,67 e 10% MDPS e (B) sistema epoxídico N = 0,67 e 15% de MDPS..... 96

Figura 54. Gráfico de Ozawa para diferentes taxas de aquecimento para o sistema epoxídico N = 0,67 sem modificador e com 5%, 10% e 15% de MDPS.	97
Figura 55. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas: (a) 1,00/0; (b) 0,67/0; (c) 0,40/0.	100
Figura 56. Tan δ em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,40/0; (b) 0,67/0; (c) 1,00/0.	101
Figura 57. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,67/0; (b) 0,67/5; (c) 0,67/10; (d) 0,67/15.	103
Figura 58. Tan δ em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,67/0; (b) 0,67/5; (c) 0,67/10; (d) 0,67/15.....	104
Figura 59. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas: (a) 1,00/0; (b) 1,00/5; (c) 1,00/10; (d) 1,00/15.	105
Figura 60. Tan δ em função da temperatura para os sistemas: (a) 1,00/0; (b) 1,00/5; (c) 1,00/10; (d) 1,00/15.....	106
Figura 61. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,40/0; (b) 0,40/5; (c) 0,40/10.	107
Figura 62. Tan δ em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,40/0; (b) 0,40/5; (c) 0,40/10.....	108
Figura 63. Análise termogravimétrica para os sistemas: (a) 0,67/0; (b) 0,67/5; (c) 0,67/10; (d) 0,67/15.....	109
Figura 64. Análise termogravimétrica para os sistemas: (a) 1,00/0; (b) 1,00/5; (c) 1,00/10; (d) 1,00/15.....	110
Figura 65: Micrografia do sistema epoxídico N = 0,67, sem adição de MDPS.	111
Figura 66: Micrografia do sistema epoxídico N = 0,67, com adição de 5% MDPS.	112
Figura 67: Micrografia do sistema epoxídico N = 0,67, com adição de 10% MDPS.	112
Figura 68: Micrografia do sistema epoxídico N = 0,67, com adição de 15% MDPS.	113
Figura 69. Espectro de raios-X do octacubo.	114
Figura 70. Difratogramas em função 2θ para o (A) MDPS e as composições: (B) 0,67/0; (C) 0,67/5; (D) 0,67/10; (E) 0,67/15.	115

- Figura 71. Micrografias do material 0,67/00, utilizados na análise de EDS em várias resoluções: (A) e (B) 200x; (C) e (D) 1000x..... 116
- Figura 72. Micrografias do material 0,67/10, utilizados na análise de EDS em várias resoluções: (A) e (B) 1000x; (B) e (C) 200X; (C) 1000x; (D) 43x; (E) 10.000x e (F) 30.000x. 117
- Figura 73. Mapeamento de EDS (A) das micrografias do material 0,67/10 e gráfico (B) mostrando o conteúdo de Si em extensão de aproximadamente 26 μ m. 118
- Figura 74. Mapeamento de EDS (A) das micrografias do material 0,67/10 e gráfico (B) mostrando o conteúdo de Si em extensão de aproximadamente 110 μ m; 118
- Figura 75. Mapeamento de EDS (A) das micrografias do material 0,67/10 e gráfico (B) mostrando o conteúdo de Si em extensão de aproximadamente 35 μ m. 119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resinas epoxídicas comerciais.	33
Tabela 2. Algumas propriedades da resina epoxídica DGEBA.	34
Tabela 3. Aminas utilizadas como agentes de cura comercial.	37
Tabela 4. Vantagens, desvantagens e algumas aplicações para resinas epóxi curadas com aminas e agente catalítico.	38
Tabela 5. Atribuições para as principais bandas no espectro de infravermelho ilustrado na Figura 38.	78
Tabela 6. Atribuição dos picos relativos ao espectro de RMN ¹³ C exibido na Figura 40.	80
Tabela 7. Atribuições dos picos do espectro de RMN ¹ H ilustrado na Figura 41.	81
Tabela 8. Atribuição para as principais bandas do espectro exibido na Figura 42.	82
Tabela 9. Resultados das propriedades mecânicas estudadas.	83
Tabela 10. Parâmetros cinéticos obtidos por DSC para diferentes composições dos sistemas epoxídicos estudados.	94
Tabela 11. Resultados das propriedades mecânicas e térmicas dinâmico mecânicas nas composições N=0,40, N=0,67 e N=1,00 e adições de 5, 10 e 15% de MDPS.	99
Tabela 12. Dados de difração de raio-X do octacubo.	114

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM : Sociedade americana para materiais e testes

ATPB : polibutadieno com amina terminal

ATBN : copolímero butadieno-acrilonitrila com amina

CDCl_3 : clorofórmio deuterado

CTBN : copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo terminal carboxila

DDM : 4,4 - diaminodifenilmetano

DDS : 4,4 - diaminodifenilsulfona

DETA : dietilenotriamina

DGA : diglicidil anilina

DGEBA : diglicidil éter de bisfenol A

DGEHG : diglicidil éter de hidroquinona

DMTA : análise térmica dinâmico mecânica

EDA : etilenodiamina

E : módulo de Young ou módulo de elasticidade

FTIR : espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Glicidilisobutil-POSS : 1-3 (glicidil) propoxi - 3,5,7,9,11,13,15 isobutil pentaciclo - [9,5,1,1(3,9).1(5,15).1(7,13)] octasiloxano

G_{IC} : energia de fratura

K_{IC} : resistência à fratura

E' : módulo de armazenamento

E'' : módulo de perda

LRT : limite de resistência à tração

NBR : copolímero acrilonitrila butadieno

OC : octa (dimetilsiloxil etil cicloetil epóxido)silsesquioxano

OG : octa (dimetilsiloxil glicidil epóxido)silsesquioxano

PES : poli(sulfona éter)

PDMS : poli(dimetil siloxano)

Phr : partes de endurecedor para 100 partes de resina epoxídica

PMMA : poli(metacrilato de metila)

POSS : oligômeros poliédricos de silsesquioxano

POSSMA : POSS monofuncionalizado com grupo metacrilato

Pseudo-RPIs : pseudo redes poliméricas interpenetradas

RMN : ressonância magnética nuclear

SBR : copolímero estireno-butadieno

Tan δ : amortecimento ou tangente de perda

TEM : microscopia eletrônica de transmitância

TETA : trietilenotetramina

Tg : temperatura de transição vítrea

TGDBBz : tetraglicidil diamino dibenzil

TGDDE : tetraglicidil diamino difenil éter

TGDDM : tetraglicidil diamino difenil metano

TGMDA : tetraglicidil diamino 4,4 difenil metileno

TGA : Triglicidil p-aminofenol

σ_e : limite de escoamento

ν : razão de Poisson

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	18
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1- MATERIAIS COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS	20
2.2- SILOXANOS	24
2.3- SILSESQUIOXANOS	24
2.4- FORMAÇÃO DE POSS	26
2.5- POSS OCTAÉDRICO OU CÚBICO ($\text{RSiO}_{1/2}$) ₈	27
2.6- FUNCIONALIZAÇÃO DOS SILSESQUIOXANOS CÚBICOS.....	27
2.6.1- POSS cúbicos monofuncionalizados	28
2.6.2- POSS cúbicos multifuncionalizados.....	29
2.7- RESINAS EPOXÍDICAS	31
2.7.1- Características de resinas epoxídicas.....	33
2.7.2- Reações dos grupos epoxídicos	35
2.8- AGENTES DE CURA OU ENDURECEDORES	35
2.8.1- Aminas como agentes de cura.....	36
2.8.2- Reações de cura com aminas primárias e secundárias.....	38
2.9- PROPRIEDADES MECÂNICAS	40
2.9.1- Módulo de Young ou módulo de elasticidade (E)	40
2.9.2- Limite de resistência à tração (LRT)	41
2.9.3- Resistência à fratura (K_{1C})	42
2.9.4- Energia de fratura (G_{1C}).....	44
2.10- PROPRIEDADE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA (DMTA).....	44
2.11- PROPRIEDADES TÉRMICA - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	46
2.12 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	49
2.13- UTILIZAÇÃO DO TRIETILENOTETRAMINA (TETA) COMO AGENTE DE CURA EM SISTEMAS EPOXÍDICOS COM E SEM MODIFICADORES	50
2.14- MODIFICADORES DE MATRIZES EPOXÍDICAS	55
2.14.1 - Elastômeros	55
2.14.2 - Termoplásticos.....	55
2.14.3- Partículas inorgânicas	56
2.15- SILSESQUIOXANOS CÚBICOS EM SISTEMAS EPOXÍDICOS	57

3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1- PREPARO DO MODIFICADOR UTILIZADO MDPS (OCTA [5-(DIMETILSILOXIL) – 3,3 – DIMETIL – PENTANOATO DE METILA] SILSESQUIOXANO (MDPS)), SINTETIZADO POR VECCHIA ¹³	63
3.1.1- Solventes e reagentes químicos utilizados na síntese do éster de silsesquioxano (MDPS)	63
3.1.2- Síntese do octaânion de silsesquioxano	63
3.1.3- Síntese do Octa[hidridodimetilsiloxi]silesquioxano (octacubo).	64
3.1.3- Preparação do catalisador de platina.....	65
3.1.4- Síntese do MDPS	65
3.2- TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO MDPS	66
3.2.1- Espectroscopia no infravermelho.....	66
3.2.2- Ressonância magnética nuclear ²⁹ Si, ¹³ C e ¹ H (RMN)	67
3.3- RESINA EPOXÍDICA E AGENTE DE CURA UTILIZADOS	67
3.4- SISTEMA ESTUDADO	69
3.4.1- Composições.....	69
3.4.2- Preparação das composições.....	70
3.4.3- Moldagem dos corpos de prova	71
3.5- TÉCNICAS UTILIZADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO ESTUDADO.....	72
3.5.1- Propriedades mecânicas: Módulo de Young (E) Resistência à fratura (K _{1C}).....	72
3.5.2- Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)	73
3.5.3- Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	73
3.5.4- Termogravimetria (TGA)	73
3.5.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	74
3.5.6- Difração de raios-X	74
3.5.7- Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)	75
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1- CARACTERIZAÇÕES	76
4.1.1- Caracterização estrutural do cubo octamérico por meio das técnicas de RMN ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido e espectroscopia no infravermelho.	76
4.1.2 - Caracterização estrutural do MDPS por meio das técnicas de RMN ²⁹ Si, ¹³ C, ¹ H e espectroscopia no infravermelho.....	78
4.2- PROPRIEDADES MECÂNICAS	82
4.2.1- Modulo de Young (E).....	83
4.2.2- Resistência à fratura (K _{1C})	86

4.2.3- Energia de fratura (G_{1c}).....	89
4.2.4- LIMITE DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (LRT).....	91
4.3- PROPRIEDADES TÉRMICAS	93
4.3.1- Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	93
4.3.2- Análise térmica dinâmico mecânico (DMTA).....	98
4.3.3- Termogravimetria (TGA)	108
4.4- MORFOLOGIA	110
4.4.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	110
4.4.2- Difração de raios-X	113
4.4.3- Análise de EDS.....	116
5- CONCLUSÕES	120
6- REFERÊNCIAS	122

1- INTRODUÇÃO

O principal objetivo da modificação de sistemas epoxídicos é diminuir a propagação de trincas, atribuindo maior resistência a fratura sem comprometer outras características que são fundamentais para as principais aplicações de materiais de resinas epoxídicas.

O silsesquioxano cúbico é uma nanopartícula de estrutura poliédrica (forma de gaiola) formando um oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS) com oito vértices e tem uma composição híbrida orgânico-inorgânica com 1 a 3nm de diâmetro total. O POSS é formado por um núcleo rígido inorgânico constituído de silício e oxigênio com aproximadamente 0,53 nm de diagonal, conectado a grupos R ligados externamente em seus vértices, de maneira que R pode ser hidrogênio ou substituintes formados somente por hidrocarbonetos (metil, etil, ciclopentil, cicloexil, ...) ou por estruturas com grupos funcionais apolares ou polares como aminas, halogenados, ésteres, fenóis, entre outros⁽¹⁾.

Tradicionalmente, partículas de borracha, partículas termoplásticas, esferas de vidro e silicatos são utilizados como modificadores de polímeros termorrígidos, como os epóxidos.

Atualmente, moléculas híbridas de POSS têm sido estudadas e aplicadas como modificadores de dimensões nanométricas em polímeros termorrígidos. A parte inorgânica e orgânica pode resultar em uma combinação de propriedades características de moléculas inorgânicas e orgânicas. A parte orgânica dos compostos de POSS pode torná-los compatíveis com sistemas orgânicos.

As resinas epoxídicas são polímeros termorrígidos e têm como principais características de aplicação, o alto módulo de Young, a baixa fluência, a boa resistência à corrosão, a estabilidade dimensional e boa adesão. São tipicamente aplicadas em revestimentos, como adesivos, moldes, laminados e matrizes de materiais compósitos. Sendo utilizadas em construção civil e marinha, materiais esportivos, componentes eletrônicos, materiais de blindagem, indústria aeroespacial e automobilística, geração de energia eólica, entre outros.

A formação de materiais frágeis depois de curados, com baixa resistência à propagação de trincas é um dos principais problemas que limitam as aplicações de resinas

epoxídicas. Estas características são influenciadas por vários fatores, como o agente de cura utilizado, condições de cura e a presença ou não de modificadores.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Materiais compósitos e nanocompósitos

Muitas aplicações tecnológicas exigem materiais que combinem propriedades não encontradas em materiais poliméricos, cerâmicos ou metálicos. Neste contexto, um novo material pode ser desenvolvido, contendo as propriedades desejadas para uma determinada aplicação, por meio da produção de um compósito.

Compósito é um material multicomponente que compreende diferentes fases (não gasosas), em que pelo menos uma fase é contínua (IUPAC)⁽²⁾.

O surgimento de materiais compósitos tem trazido mudanças na indústria de transportes, comunicação, construção civil, materiais esportivos, entre outras.

As propriedades dos compósitos podem ser preditas usando-se a “Regra das misturas”, a qual diz que as propriedades de um compósito são a soma das propriedades dos componentes das fases pela fração de volume de cada fase. A regra das misturas falha quando as interações interfaciais entre as fases são muito intensas e têm efeito significativo sobre as propriedades globais⁽³⁾.

Estas interações interfaciais tornam-se mais intensas à medida que o tamanho das fases diminui. Quando o tamanho de uma das fases se aproxima de poucos nanômetros, as propriedades esperadas em escala macroscópicas serão mais fortemente afetadas pelas interações interfaciais.

A Figura 1 ilustra interação na interface entre duas fases, quando uma das fases é uma partícula microscópica (a) e quando uma das fases é uma partícula de poucos nanômetros (b).

Uma partícula de dimensão de poucos nanômetros apresenta maior superfície de contato com uma outra fase do que uma partícula microscópica, beneficiando fatores/processos que são intensificados pelo aumento da área de contato, tais como, reações químicas, força de atrito (fricção), e adesão.

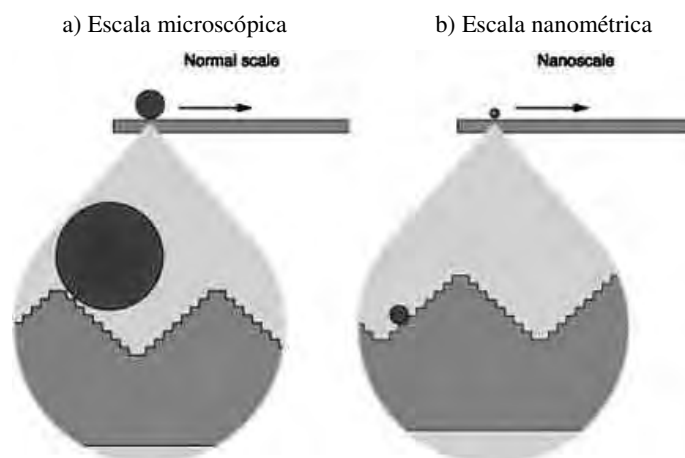


Figura 1: Ilustração de partículas de diferentes tamanhos sobre uma mesma superfície.

Quando uma massa original é subdividida em esferas nanométricas obtém-se um ganho extraordinário em superfície e as interações químicas e físicas que dependem da interface entre o composto e o substrato (as fases) são beneficiadas por isso⁽⁴⁾.

Como uma ilustração pode ser usada uma bola de 1Kg de ouro maciço. Uma esfera de ouro de 1 Kg de massa, possui um raio de cerca de 31 mm. A mesma massa de Au pode ser distribuída em trinta mil esferas de 1 mm de raio, com uma superfície total de 0,38 m². Pode ser dividida em trinta mil bilhões de esferas de 1 μm de raio, com uma superfície total de 380 m². Ou ainda, em trinta mil bilhões de bilhões de esferas de 1 nm de raio, com uma superfície total de 380.000 m².

Materiais constituídos com partículas nanométricas estão inseridos dentre os materiais nanoestruturados. Um material é nanoestruturado quando pelo menos um dos componentes deste material apresenta pelo menos uma das dimensões da ordem de nanômetros, tais como, as nanopartículas, os nanocristais, os nanotubos e os nanocompósitos.

“Nanocompósito é um compósito no qual ao menos uma das fases tem ao menos uma das dimensões da ordem de nanômetros” (IUPAC)⁽²⁾.

A Figura 2 ilustra um nanocompósito em que uma fase inorgânica descontínua está segregada em uma fase orgânica contínua.

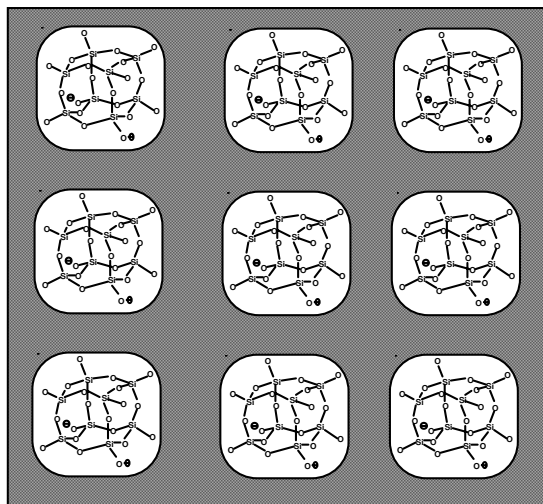


Figura 2: Ilustração de uma fase inorgânica descontínua segregada em uma fase orgânica contínua.

Diversas áreas, tais como a eletrônica, odontologia, indústria automobilística, transporte aéreo e marinho, procuram materiais de alto desempenho, que combinem propriedades, tais como resistência à fratura, resistência à tração, adesão, resistência térmica, baixa densidade e resistência química⁽⁵⁾.

Na busca por materiais com novas propriedades ou com propriedades mais adequadas a uma determinada aplicação, há um grande interesse no estudo de nanocompósitos desenvolvidos a partir de materiais modificados com nanopartículas de silsesquioxanos cúbicos, ilustrado na Figura 3⁽²⁾.

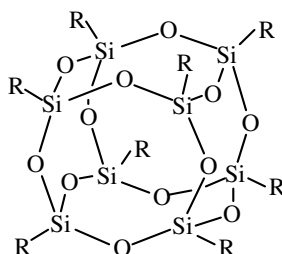


Figura 3: Típica estrutura molecular de um silsesquioxano cúbico.

Suspeita-se que esta seja a menor partícula molecular de sílica. Podendo ser um modificador covalente, iônico ou por interações físicas, de sistemas orgânicos e inorgânicos⁽¹⁾.

Cada molécula de silsesquioxano em forma gaiola tem substituintes orgânicos em sua superfície que podem fazer com que estas estruturas sejam compatíveis com sistemas biológicos, poliméricos orgânicos ou inorgânicos. Estes grupos orgânicos podem ser designados especialmente como reativos ou não reativos⁽¹⁾.

Carroll J e colaboradores, realizaram um trabalho com silsesquioxanos, em que unidades de silsesquioxanos cúbicos são usadas como modificadores iônicos de um sistema inorgânico (Au), mostrado em imagem TEM (microscopia eletrônica de transmitância) na Figura 4. O cubo de silsesquioxano, funcionalizado nos oito vértices com grupos amina de carga positiva está combinado por interações iônicas com partículas de Au (variando de 1,2 a 6,8nm) de carga negativa⁽⁶⁾.



Figura 4: Imagem TEM de cubo de silsesquioxano e aglomerados de 1,2 a 6,8nm de Au agregados por interações iônicas.

2.2- Siloxanos

Os siloxanos são estruturas inorgânicas contendo átomos de silício e oxigênio dispostos alternadamente na cadeia principal. As várias unidades de repetição que constituem estes materiais podem ser classificadas de acordo com a funcionalidade (f) e são descritas genericamente pela fórmula $R_{(4-f)}SiO_{f/2}$, onde $1 \leq f \leq 4$. Embora as unidades difuncionais, D, e trifuncionais (silsesquioxano), T, sejam os constituintes mais comuns dos siloxanos, as unidades monofuncionais, M, e tetrafuncionais, Q, ou silicatos, também podem ser encontradas nestes materiais. As estruturas das unidades M, D, T e Q estão ilustradas na Figura 5⁽⁷⁾.

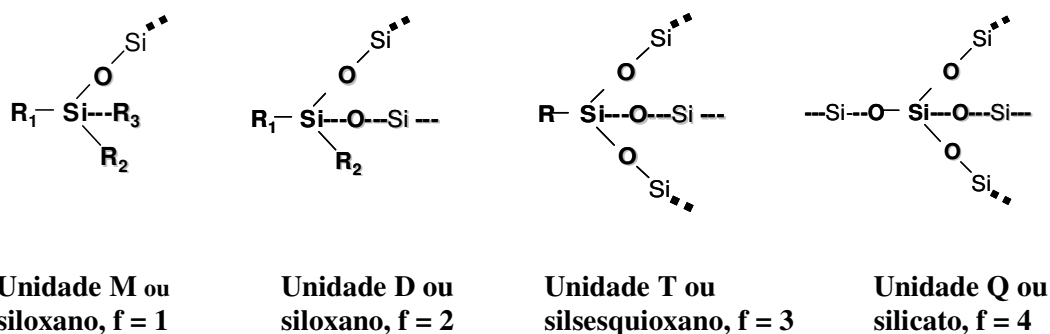


Figura 5: Fórmulas estruturais das unidades moleculares encontradas em siloxanos.

Materiais constituídos por combinações de unidades M, D, T e Q também são descritos, e são conhecidos genericamente por resinas de silicone⁽⁷⁾.

2.3- Silsesquioxanos

Artigos sobre síntese, estrutura e propriedades de silsesquioxanos começaram a surgir bem antes dos anos 40⁽⁸⁾. Porém, o primeiro oligômero de silsesquioxano foi descrito completamente em 1946 por Scott⁽⁹⁾ e sua fórmula geral foi determinada como sendo

$(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$. Em 1955, Barry e colaboradores⁽¹⁰⁾ descreveram a estrutura molecular de uma série de organosilsesquioxanos através da técnica de difração de raio X. Foram os primeiros a mostrar a estrutura de silsesquioxano completamente condensada (formato de gaiola).

Em 1965, Brown e Vogt, fizeram as maiores contribuições para a síntese de silsesquioxanos, condensados completa ou incompletamente^(8,11). A partir de 1989 Feher⁽¹²⁾ começou a trabalhar com silsesquioxanos e fez grandes contribuições no desenvolvimento de silsesquioxanos poliméricos.

Em 1991, Lichtenhan e o laboratório de pesquisa Air Force - Washington, US, originaram a Air Force Office of Scientific Research (AFOSR), com o propósito de desenvolver monômeros de silsesquioxanos contendo grupos funcionais polimerizáveis. Em 1998 foi formada a empresa, Hybrid Plastics in Fountain Valley, California, US, que atua no desenvolvimento de pesquisa e se destaca como fabricante de estruturas de silsesquioxanos⁽⁸⁾.

Hoje mais de 100 empresas trabalham pesquisando novos materiais com cubos de silsesquioxanos⁽⁸⁾. Existe um grande número de patentes lançadas e pesquisas desenvolvidas a partir dos POSS.

O nome genérico silsesquioxano, refere-se a razão entre silício e oxigênio em uma molécula de silsesquioxano completamente condensada (forma de gaiola fechada). O termo “sil”, “sesqui” e “oxane” indicam que cada átomo de silício está ligado a 1,5 átomos de oxigênio. Classificados dentro dos siloxanos, são genericamente descritos pela fórmula $(\text{RSiO}_{3/2})_n$. Os silsesquioxanos podem ser divididos em subclasses de compostos, de acordo com o número “n” da fórmula geral. Quando n é um valor indefinido, que representa muitas unidades de silsesquioxano, trata-se de uma estrutura de polissilsesquioxano (grego: *poli*, muitas), um polímero inorgânico. Quando n é um número definido, que representa poucas unidades, trata-se de um oligossilsesquioxano (grego: *oligo*, poucas). No caso dos oligossilsesquioxanos, quando n é um número par e definido igual a 4, 6, ..., 14, ocorre uma estrutura poliédrica (estrutura geométrica poliédrica) formando os *oligômeros poliédricos de silsesquioxano* (chamados de POSS)⁽⁷⁾.

As possíveis estruturas dos silsesquioxanos relatadas na literatura são: “aleatório”, “escada”, “gaiola fechada” ou “gaiola aberta”, Figura 6. A forma aleatória e escada são

estruturas constituintes de polissilsesquioxanos e as formas gaiola fechada e gaiola aberta são relacionadas às estruturas POSS⁽¹³⁾.

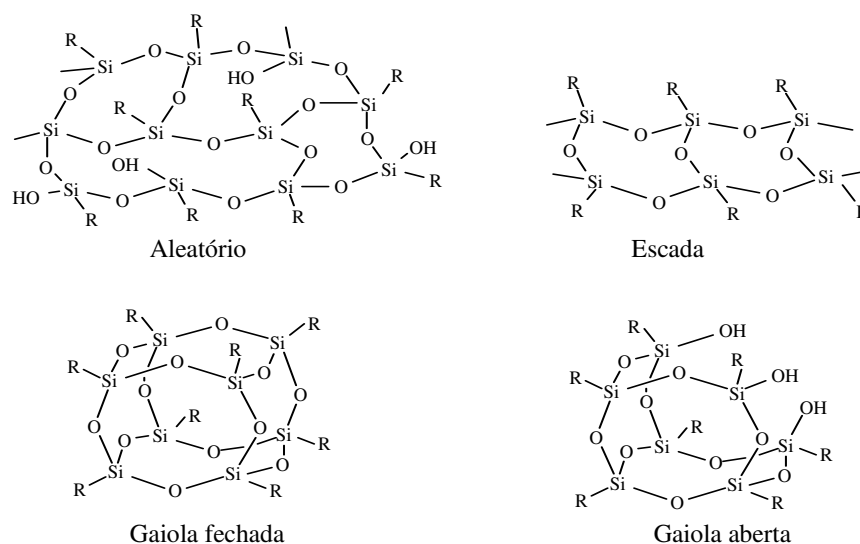


Figura 6: Unidades moleculares de silsesquioxano.

2.4- Formação de POSS

A síntese dos compostos de silsesquioxanos poliédricos é descrita por várias etapas de reações de hidrólise seguidas de reações de condensação (condensação hidrolítica), Figura 7. A primeira etapa (etapa *i*) é a hidrólise do precursor silano RSiX_3 (um grupo R e três grupos X ligados ao Si, formando o composto organopolisilanol trietoxisilano RSi(OH)_3 , com três grupos OH no lugar dos grupos X. Em um meio adequado, que depende da quantidade do solvente, pH e temperatura, um destes precursores pode condensar com outro, etapa *ii*, formando oligossilsesquioxanos, passando pelos dímeros e tetrâmeros, conduzindo a formação dos POSS trisilanol, tetrasilanol (de gaiola aberta) e as estruturas condensadas (gaiola fechada). A termodinâmica, cinética e solubilidade de cada produto individualmente determinará qual a mistura de produtos resultante^(11, 14).

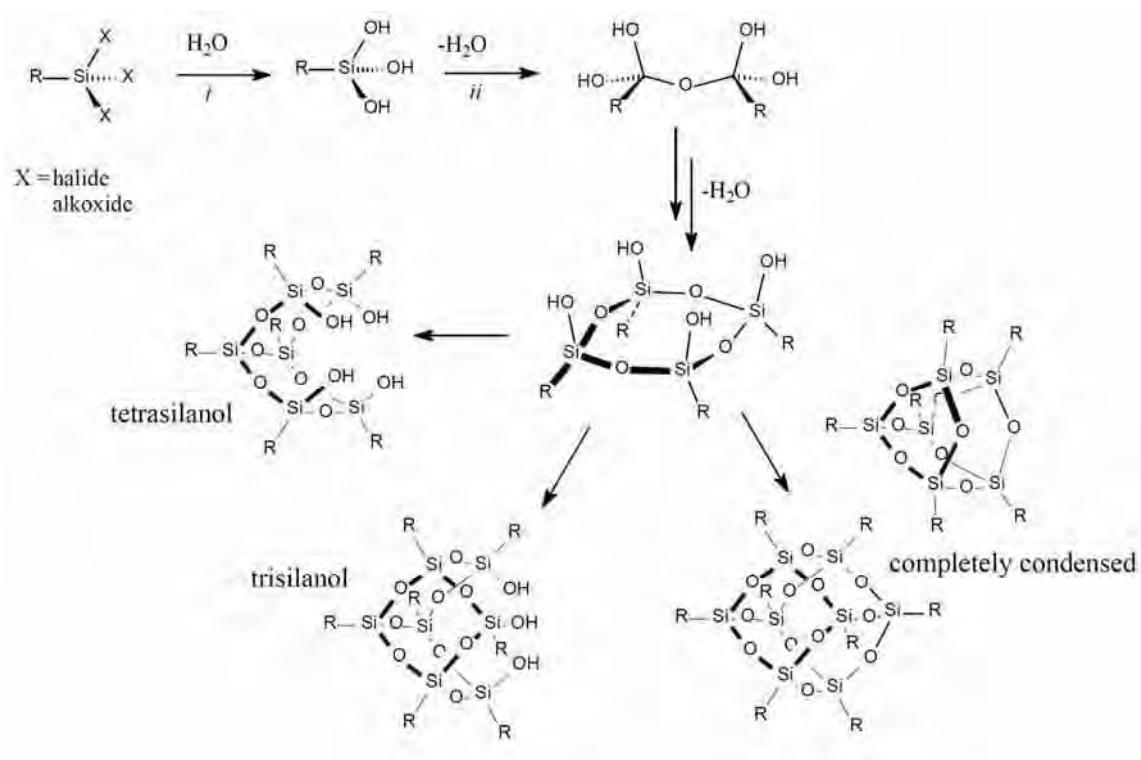


Figura 7: Esquema generalizado da formação dos silsesquioxanos do tipo gaiola aberta e gaiola fechada.

2.5- POSS octaédrico ou cúbico ($\text{RSiO}_{1/2}$)₈

Os POSS podem apresentar estruturas com 4, 6, 8, até 16 vértices em formato de gaiola. As estruturas de gaiola com oito vértices (T_8) têm destaque nas pesquisas baseadas em POSS. Nas sínteses, os POSS em formato cúbico são mais facilmente (maior rendimento) obtidos do que os POSS com outras conformações, como por exemplo, com 6 (T_6) ou 10 (T_{10}) vértices.

2.6- Funcionalização dos silsesquioxanos cúbicos

Um grande número de reações pode conduzir à funcionalização de silsesquioxanos cúbicos. Estas reações são divididas em dois grandes grupos dependendo da natureza do

material de partida que está sendo considerado. Os dois grupos incluem reações envolvendo novas ligações Si-O-Si (condensação hidrolítica) com subsequente formação de uma estrutura de gaiola poliédrica funcionalizada, como mencionado na seção 2.4. No primeiro grupo, a funcionalidade desejada R é definida na formação da estrutura poliédrica, a partir do precursor RSiX_3 . O segundo e maior grupo de reações envolve a introdução de substituintes R na estrutura do POSS já formado, permanecendo o “esqueleto” (Si-O-Si) da molécula inalterado, por meio de reação de hidrossililação⁽¹⁾.

O interesse por derivados de cubos POSS tem aumentado, assim como os esforços para síntese destes com uma variedade de substituintes. Os substituintes podem ser reativos e não reativos, em estruturas monofuncionalizadas e multifuncionalizadas.

2.6.1- POSS cúbicos monofuncionalizados

Estruturas monofuncionalizadas contêm um grupo reativo e outros sete grupos não reativos geralmente com a mesma funcionalidade. Variando-se o grupo funcional principal e os sete grupos não reativos, surge um grande número de possibilidades de combinações na preparação destes materiais. Estas combinações tem o objetivo de manipular propriedades e solucionar problemas no desenvolvimento de novos materiais.

A estrutura precursora na preparação de cubos monofuncionalizados é um heptâmero de silsesquioxano, formação parcial de um cubo (gaiola aberta), contendo 2 ou 3 grupos hidróxilas (-OH) ligados aos átomos de silício, Figura 8⁽¹⁾.

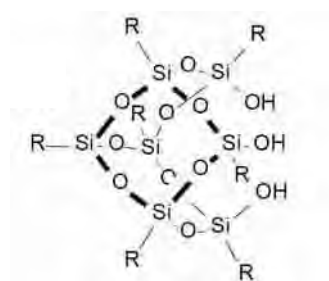


Figura 8: Precursor na formação de cubos POSS monofuncionalizados.

Um exemplo de monofuncionalização está mostrado na Figura 9. Reações de condensação hidrolítica de cicloexil triclorosilano resultaram em um produto bruto de composição variada de acordo com as condições e tempo das reações. São necessárias algumas condições específicas de reação para que os produtos predominantes sejam heptâmeros. Foram formados 45% do heptâmero contendo três funções Si-OH, 40% de hexâmero e 15% de octâmero silsesquioxanos. Devido à diferença de suas solubilidades, a estrutura de gaiola aberta foi facilmente separada dos outros 2 compostos. Os grupos OH remanescentes do heptâmero, sofrem ataque reativo de um monômero, como o trietoxissilano $\text{RSi}(\text{OH})_3$, formando uma estrutura totalmente fechada. As reações produziram um cubo de gaiola fechada, substituído em um dos vértices por um função única e específica, e nos outros sete vértices por grupos cicloexil⁽¹⁾.

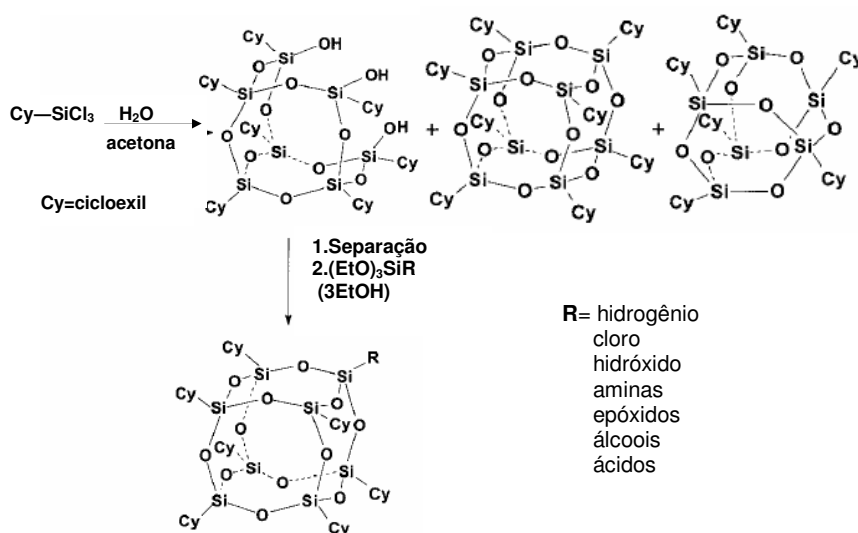


Figura 9: Síntese e estrutura de POSS monofuncional.

2.6.2- POSS cúbicos multifuncionalizados

Dois ou mais vértices do cubo são funcionalizados com um substituinte específico. Podem ser preparados a partir de $\text{RSi}(\text{X})_3$, seção 2.4, onde R é o grupo adequado de acordo com a aplicação do material. Uma outra maneira envolve a funcionalização de um precursor. Um precursor muito utilizado é o octa(hidridodimetilsiloxil) silsesquioxano

$((\text{HMe}_2\text{SiO})\text{SiO}_{1,5})_8$. O hidrogênio ligado ao Si da ramificação é substituído por um outro grupo orgânico⁽¹⁾.

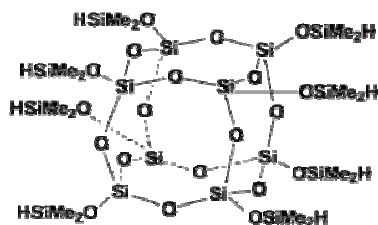


Figura 10: Octa(hidrodimetilsiloxil) silsesquioxano, um dos precursores muito utilizados na produção de POSS cúbicos multifuncionalizados.

A Figura 11 mostra um exemplo de uma reação que ocorre via catalisador de platina, onde 4 novos grupos são ligados às ramificações $-\text{SiMe}_2\text{O}$ (dimetilsiloxil). Os grupos ligantes estão em quantidade estequiométrica, são adicionados, preferencialmente, o mais distante possível uns dos outros e sofrem efeito estérico, devido ao tamanho do grupo⁽¹⁾.

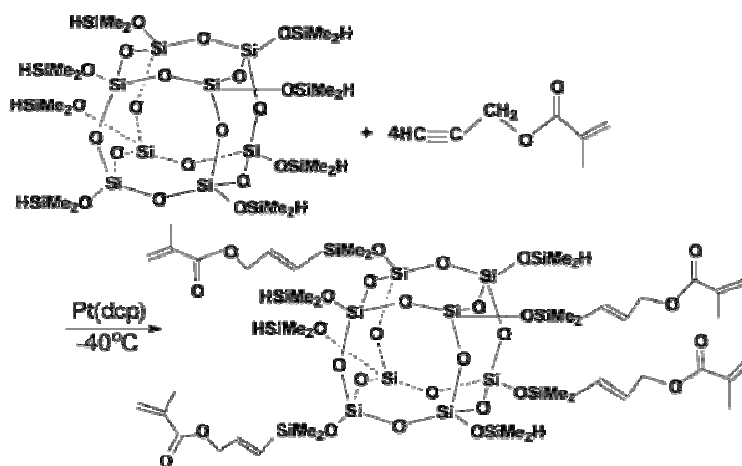


Figura 11: Síntese e estrutura de POSS cúbico multifuncional.

O formato do núcleo inorgânico do silsesquioxano cúbico, que é uma estrutura cristalina, é afetado pelos seus ligantes, por vários fatores, tais como, o tamanho dos grupos, suas funções químicas e o número de vértices que estão funcionalizados de forma idêntica.

Desta maneira, o poliedro pode ter um formato mais destorcido ou mais semelhante a uma estrutura esférica.

2.7- Resinas epoxídicas

Resinas epoxídicas são compostos que se caracterizam pela presença de pelo menos dois grupos epoxídicos e que são capazes de se converter em uma rede polimérica tridimensional termorrígida. Estes grupos são formados por um anel de três membros conhecido como epóxido, epóxi, oxirano ou grupo etoxilano, exemplificado na Figura 12 ^(15, 16, 17).

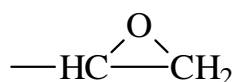


Figura 12: Grupo epoxídico terminal.

Outros átomos ou grupos de átomos podem estar ligados de diferentes maneiras aos átomos de carbono dos grupos epoxídicos, como ilustrado na Figura 13.

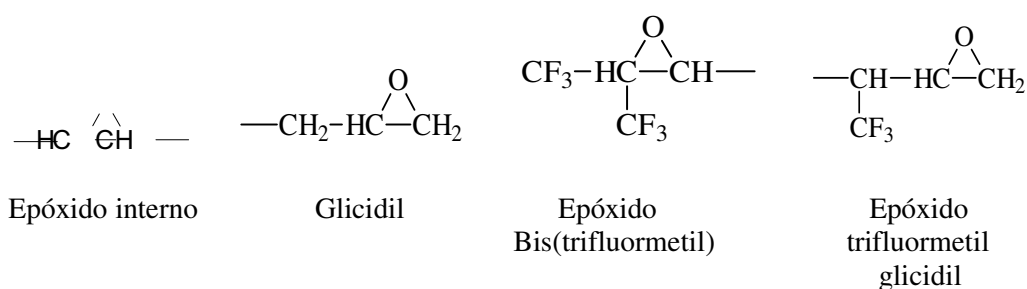


Figura 13 : Estruturas de grupamentos epoxídicos.

O grupo epoxídico é altamente reativo devido à facilidade com que se abre o anel (o anel reage), por estar altamente tencionado. Isto ocorre porque os ângulos das ligações no anel

epoxídico são de $61,5^\circ$, portanto, consideravelmente menor que o ângulo de $109,5^\circ$ de um carbono tetraédrico, ou do ângulo de 110° das ligações do oxigênio nos éteres de cadeia aberta⁽¹⁸⁾.

A maior parte das resinas epoxídicas comerciais são preparadas a partir da reação do bisfenol A (2,2-bis (4'- hidroxifenil)propano) com a epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano)^(15,19), produzindo a resina aromática diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), ilustrada na Figura 14.

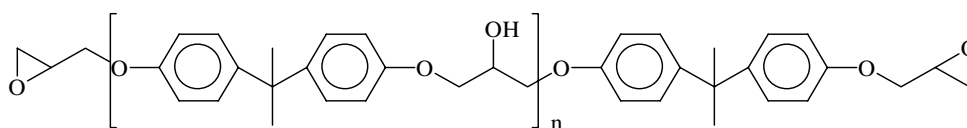


Figura 14: Estrutura da resina comercial diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

O valor “n” é determinado pela razão entre os reagentes. Quanto mais próximo de um for esta razão, maior será o peso molecular do produto e maior sua viscosidade. Se “n” for maior que dois a resina será sólida. A distribuição do peso molecular altera as propriedades da resina depois de curada (estado termorrígido)^(15, 20).

Resinas epoxídicas comercializadas podem ter estrutura alifática, cicloalifática ou aromática. Algumas resinas comerciais são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Resinas epoxídicas comerciais.

Resinas epoxídicas alifáticas	
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HC}-\text{CH}_2$	Diglicidil éter de neopentil glicol
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HC}-\text{CH}_2$	Diglicidil éter de butadienol
Resinas epoxídicas aromáticas	
	Triglicidil p-aminofenol (TGA)
	Tetraglicidil diamino difenil metano (TGDDM)

Estes compostos são convertidos em polímeros termorrígidos pela ação de substâncias chamadas agentes de cura ou endurecedores, com ou sem a presença de aditivos. O processo de cura consiste no endurecimento estrutural do material em função de uma reação entre a resina epoxídica e o agente de cura. A cura pode ser realizada a temperatura ambiente ou às altas temperaturas, dependendo dos reagentes de partida, do processo e das propriedades desejadas no produto final⁽¹⁵⁾.

2.7.1- Características de resinas epoxídicas

As principais aplicações de resinas epoxídicas são como revestimentos superficiais, como impregnantes, adesivos e matrizes de materiais compósitos^(16,20,21). Apesar do grande

número de aplicações, estas apresentam características de baixa resistência à propagação de trincas.

Resinas epoxídicas não curadas são caracterizadas por sua viscosidade, ponto de fusão, porcentagem de insaturação, peso molecular e distribuição de peso molecular. Estas características são determinadas por meio de procedimentos padronizados^(15, 20, 22).

A quantificação da resina epoxídica é expressa em termos de peso equivalente epóxi ou equivalente epóxi e pode ser definido como a quantidade de resina epoxídica (em gramas) que contém um anel epoxídico (um equivalente grama de epóxido). A análise de espectros no infravermelho ou a titulação com um grupo HX, Figura 15, podem ser usadas para determinação desse parâmetro^(20, 22).

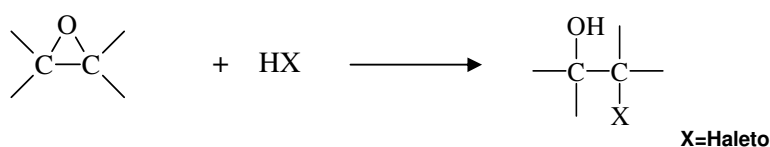


Figura 15: Determinação do equivalente por meio de titulação.

Em se tratando de resinas líquidas, a viscosidade é altamente dependente da temperatura, no caso específico do DGEBA, a variação de poucos graus pode produzir diferenças significativas nas características de processamento. Algumas propriedades da resina epoxídica são mostradas na Tabela 2⁽²⁰⁾.

Tabela 2. Algumas propriedades da resina epoxídica DGEBA.

Peso Molecular Médio	Equivalente Epóxi	Faixa de Viscosidade (mPa.s) 25 °C
340	172 – 178	4000 – 6000
350	178 – 186	6500 – 9500
370	186 – 192	11000 - 15000

A escolha da resina e de determinado agente de cura depende da aplicação e da combinação de características desejadas: viscosidade, vida útil, temperatura de transição vítrea (Tg); assim como temperatura e tempo de cura; propriedades mecânicas, químicas, térmicas, elétricas; limitações toxicológicas e custo⁽¹⁶⁾.

2.7.2- Reações dos grupos epoxídicos

As propriedades e o comportamento de materiais de resinas epoxídicas são resultantes da formação de ligações cruzadas durante a cura, transformando a resina epoxídica em um sistema tridimensional e infusível⁽¹⁶⁾.

A conversão das resinas epoxídicas em polímeros termorrígidos pode ocorrer de diferentes maneiras. Os grupos epoxídicos podem reagir uns com os outros, através de um agente catalítico, produzindo homopolímeros, ou reagir com hidrogênios ativos de outras moléculas para produzir um copolímero, contendo meros originados do agente de cura e das moléculas da resina epoxídica. Durante a cura, pode ocorrer uma ou ambas as reações⁽²³⁾.

O anel epoxídico é susceptível ao ataque de reagentes químicos de diferentes estruturas moleculares. Os grupos mais importantes presentes nas moléculas de agentes de cura auto catalíticas são aqueles que possuem átomos de hidrogênio ativo, fenóis, álcoois, tióis, aminas primárias e secundárias, e ácidos carboxílicos. As curas por catálise são iniciadas por ácidos de Lewis, como o trialeto de boro e por bases de Lewis, como as aminas terciárias⁽¹⁶⁾.

2.8- Agentes de cura ou endurecedores

Os agentes de cura podem ser catalíticos ou auto catalíticos. O catalítico funciona como um iniciador da homopolimerização da resina epoxídica, como está ilustrado na Figura 16, e o auto catalítico atua como um monômero no processo de polimerização, Figura 17. O agente de cura pode reagir com os anéis epoxídicos e grupos hidroxilas pendentes na cadeia da resina, por mecanismo aniônico ou catiônico.

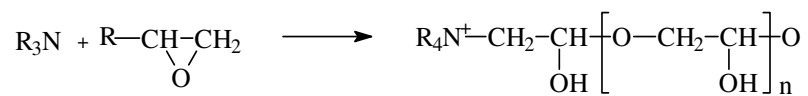


Figura 16 : Reação iniciada por agente de cura catalítico.

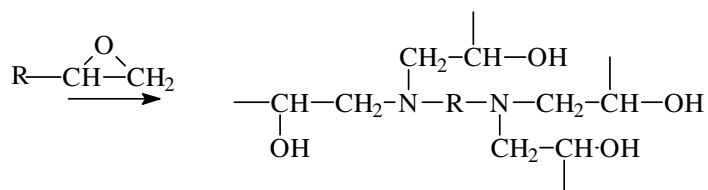
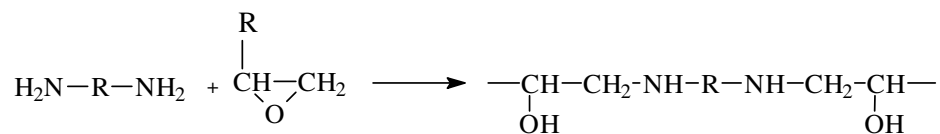
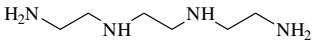
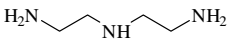
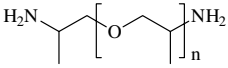
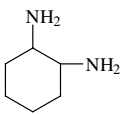
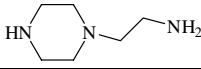
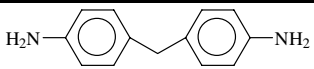
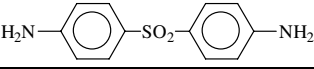


Figura 17: Reação iniciada por agente de cura não catalítico.

2.8.1- Aminas como agentes de cura

Várias moléculas de aminas são usadas como agentes de cura, algumas destas estruturas de uso comercial são exibidas na Tabela 3.

Tabela 3. Aminas utilizadas como agentes de cura comercial.

Fórmula estrutural	Nome
Alifáticas	
	trielenotetramina (TETA)
	dietilenotriamina (DETA)
	poli(oxipropilendiamina)
Cicloalifáticas	
	1,2- ciclohexanodiamina (DAC)
	N - etilpiperazinaamina (AEP)
Aromáticas	
	4,4' - diaminodifenilmetano (DDM)
	4,4' - diaminodifenilsulfona (DDS)

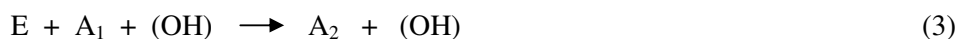
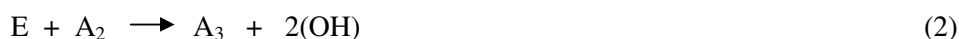
A Tabela 4 descreve vantagens, desvantagens e algumas aplicações para as resinas epoxídicas curadas com aminas e agentes catalíticos.

Tabela 4. Vantagens, desvantagens e algumas aplicações para resinas epóxi curadas com aminas e agente catalítico.

Tipo	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Aminas alifáticas	Baixa viscosidade, cura a temperatura ambiente, incolor.	Vida útil pequena, moderadamente tóxica, alta absorção de umidade.	Adesivos, pequenos vazamentos, encapsulante elétrico, uso na engenharia civil.
Aminas aromáticas	Bom desempenho a temperaturas elevadas, boa resistência térmica, longa vida útil, baixa absorção de umidade.	Incompatibilidade com resinas epóxi, longos ciclos de cura a altas temperaturas, tóxicas.	Compósitos de alta desempenho, revestimentos, adesivos, filamentos espiralados, encapsulante elétrico.
Agente catalítico	Resistência a altas temperaturas, vida útil muito longa.	Longos ciclos de cura a altas temperaturas, quebradiços.	Adesivos, encapsulante elétrico.

2.8.2- Reações de cura com aminas primárias e secundárias

O mecanismo de reação de uma resina epoxídica DGEBA (éter diglicidil de bisfenol A) com diaminas foi extensamente estudado por diferentes grupos de pesquisa. Esta reação mecanismo ocorre por dois mecanismos: o não catalítico e o auto catalítico, como é mostrado nas equações abaixo⁽²⁴⁾.



Onde E é o grupo epoxídico, OH é o grupo hidroxila inicial, formado pela reação entre os grupos epoxídicos e amina. A₁, A₂ e A₃ correspondem aos grupos amina primária,

secundária e terciária, respectivamente. As equações 1 e 2 correspondem ao mecanismo não catalítico e as equações 3 e 4 correspondem ao mecanismo auto catalítico.

Sabe-se que neste sistema químico ocorrem simultaneamente ambos os mecanismos, que podem ser mais ou menos importantes, dependendo da temperatura de cura. O processo de cura também é caracterizado pela gelatificação e vitrificação. A gelatificação ocorre quando o grau de reticulação alcança determinado valor, dependendo unicamente da funcionalidade, da estequiometria e da reatividade entre os grupos funcionais. Por outro lado, a vitrificação ocorre quando a temperatura de cura é inferior a da Tg do sistema epoxídico totalmente curado. Ou seja, durante a cura isotérmica, à medida que aumenta a reticulação, a Tg aumenta até igualar-se a temperatura de cura, a partir deste instante a Tg aumenta lentamente já que o polímero se encontra no estado vítreo⁽²⁴⁾.

Aminas primárias e secundárias são os agentes de cura mais utilizados com resinas epoxídicas. Aminas primárias e secundárias reagem de maneira similar com resinas epoxídicas, como pode ser observado na Figura 18.

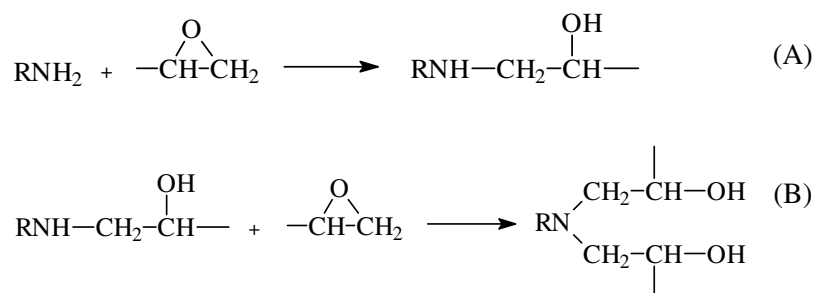


Figura 18: Reação de primária (A) e amina secundária (B) com resina epoxídica.

Reação de uma amina primária com um grupo epoxídico produz um álcool secundário e uma amina secundária. A amina secundária reage com o grupo epoxídico formando uma amina terciária e duas hidroxilas secundárias.

Pode ser detectada uma reação não competitiva entre a hidroxila secundária na cadeia principal e o grupo epoxídico desde que sejam mantidos o ponto estequiométrico ou o excesso de amina, e temperatura de cura conservada acima de 150°C. Entretanto, com excesso de

resina epoxídica, os grupos hidroxilas formados reagem com os anéis epoxídicos. Aminas primárias reagem duas vezes mais rápido que aminas secundárias⁽¹⁶⁾.

Quando DGEBA é curado com aminas alifáticas, as aminas primárias reagem duas vezes mais rápido que as aminas secundárias. No caso das aminas aromáticas, a cura é conduzida de maneira muito mais lenta em relação às aminas alifáticas. Esta diferença de reatividade pode ser relacionada a efeito de impedimento estérico e a presença de grupos circuncidando as aminas⁽²⁵⁾.

2.9- Propriedades mecânicas

2.9.1- Módulo de Young ou módulo de elasticidade (E)

Ensaio de tração consiste na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a sua ruptura. A variação da deformação é medida em função da carga. Materiais poliméricos termorrígidos, geralmente, apresentam comportamento frágil quando submetidos a um experimento tensão-deformação, em tração, apresentando, apenas uma deformação elástica até a ocorrência da ruptura. Uma deformação é elástica quando, um material solicitado por uma força sofre uma deformação e após a retirada da força aplicada, recupera suas dimensões originais. Esse comportamento é descrito matematicamente pela equação da elasticidade de uma mola⁽²⁶⁾.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças das ligações interatômicas, o que explica seu comportamento inversamente proporcional à temperatura. É determinado pelo quociente da tensão pela deformação na região de inclinação linear da curva no diagrama tensão-deformação, como exemplificado na Figura 19, de acordo com a norma ASTM E111 (1997).

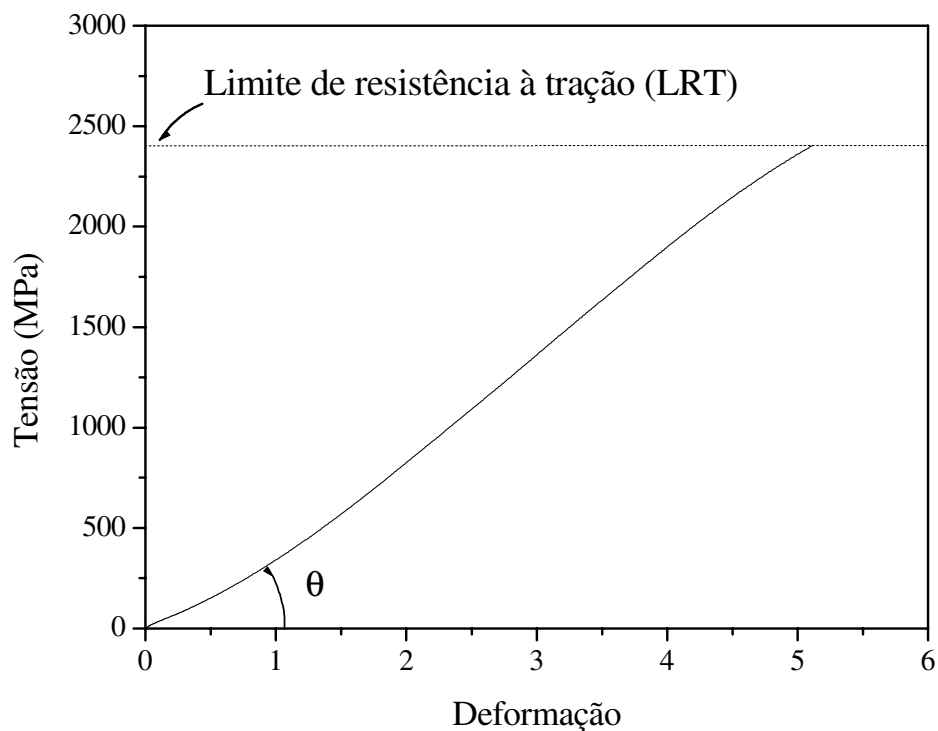


Figura 19. Exemplo de uma curva tensão versus deformação obtida através de um ensaio mecânico por tração.

A determinação de E neste trabalho será realizada de acordo com a norma ASTM E399 (1990) por tração, utilizado corpo de prova como mostrado na Figura 20.



Figura 20. Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de tração para determinação de E .

2.9.2- Limite de resistência à tração (LRT)

Em estruturas poliméricas, o limite de resistência à tração (LRT) corresponde à de tensão em que ocorre a fratura de um material que se encontra sob tensão, na curva tensão-deformação.

Os materiais de resinas epoxídicas, geralmente, apresentam comportamento frágil quando submetido a ensaio de tração. Quando estes materiais são submetidos a este ensaio é observado o LRT e pode ou não ser observado o limite de escoamento. O limite de escoamento consiste na tensão no momento em um material passa do comportamento elástico para o comportamento plástico em um ensaio tensão-deformação. O escoamento é um fenômeno localizado, caracterizado por um aumento de deformação relativamente grande, acompanhado de pequena variação de tensão^(27, 28).

Limite de resistência à tração (LRT) consiste na tensão no ponto de ruptura da curva de tensão-deformação para materiais termorrígidos conforme mostrado na Figura 19, e compreende a tensão máxima que pode ser sustentada por uma estrutura que se encontra sob tensão antes da ruptura⁽²⁶⁾.

2.9.3- Resistência à fratura (K_{IC})

O processo de fratura está associado com a formação de trincas nas regiões onde existe uma concentração localizada de tensões (como riscos, entalhes, defeitos).

As tensões em torno da descontinuidade de uma trinca (final da trinca) podem ser descritas pelo fator de intensidade de tensão (K), que dependem da tensão aplicada, do tamanho da trinca e da natureza do material. A fratura ocorre quando K alcança o nível crítico chamado de resistência à fratura (K_C).

A propriedade resistência à fratura consiste na habilidade de um determinado material resistir à fratura quando uma trinca está presente (resistência à propagação de trincas).

O ensaio para determinação de K_C envolve a aplicação de uma força ou tensão de tração ou flexão o teste em um corpo de prova entalhado tendo uma pré-trinca causada por fadiga ou por uma lâmina, induzindo a concentração de tensões. Este ensaio é utilizado para materiais frágeis (dentre eles os polímeros termofixos) que apresentam comportamento linear elástico até a ruptura.

Ensaio de fratura podem ser realizados envolvendo diferentes modos de deslocamentos da superfície das trincas presentes nos corpos de prova, como na Figura 21. O

modo I, chamado de abertura ou tração, é o mais utilizado e será empregado neste trabalho. O modo II é conhecido na literatura como modo de deslizamento ou cisalhamento puro, e o Modo III, como modo de rasgamento. Quando se trata do modo de fratura I, torna-se resistência à fratura em deformação plana, $K_{IC}^{(26,27)}$.

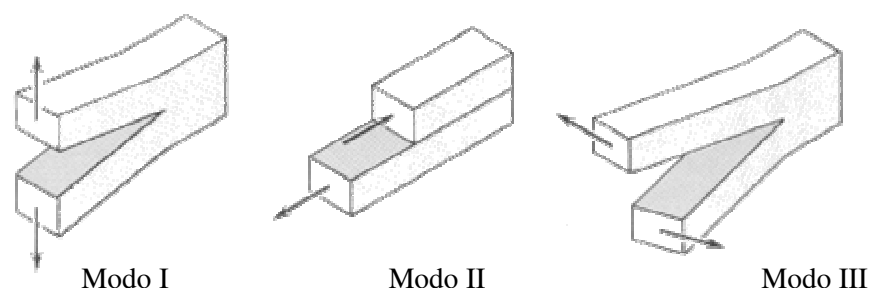


Figura 21. Modos de deslocamento da superfície da trinca em materiais isotrópicos.

Existem várias equações para as mais variadas configurações de corpos de prova, tamanho e formato de trincas e modo de ensaio, sempre dependentes de tensão aplicada σ e do comprimento da trinca induzida no corpo de prova a , sendo do tipo:

$$K = f(\sigma, a) \quad (MPa \cdot m^{1/2}) \quad (1)$$

Os resultados de ensaios de K_{IC} são influenciados por vários fatores como a temperatura, aumento da taxa de carregamento, adição de modificadores ao polímero e características do polímero como peso molecular e cristalinidade percentual⁽²⁷⁾.

As principais normas técnicas que tratam dos ensaios K_{IC} são a ASTM E 399-90 e a BS 7448-1991. A norma ASTM E 399-90 prevê diversas configurações de corpos de prova para a obtenção do K_{IC} . As configurações mais usadas são do tipo SE(B) e o C(T) e são diferenciadas, basicamente pelo tipo de sollicitação a que são submetidas. Solicita-se o corpo de prova do tipo SE(B) por flexão em três pontos, enquanto o corpo de prova C(T) por tração como mostra a Figura 22. A trinca deve ser produzida obedecendo a determinados parâmetros de tamanho e de tensão máxima, de acordo com a norma utilizada⁽²⁹⁾.

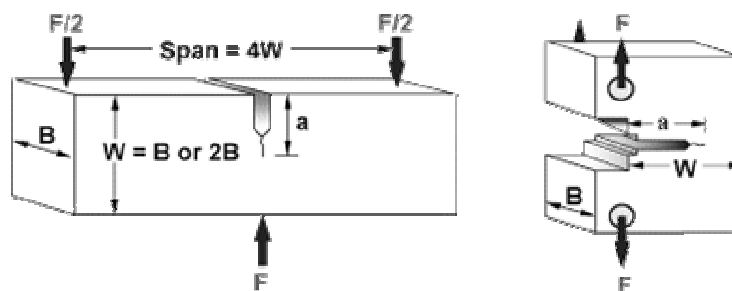


Figura 22. Corpos de prova solicitados por flexão de três pontos SE(B) e por tração C(T).

2.9.4- Energia de fratura (G_{1C})

Durante a aplicação de tensão em um material rígido e frágil, existe uma tendência de propagação de trincas existentes e o aparecimento de novas fraturas seguidas de ruptura do material. A energia necessária para iniciar e realizar a propagação das trincas até a sua ruptura é denominado de energia de fratura (G_{1C}) e está relacionada com K_{1C} e E .

No caso de fratura de material frágil em condição de deformação plana, a energia de fratura (G_{1C}) é calculada a partir da equação (3), onde E é o módulo de Young, K_{1C} é a resistência à fratura e ν é a razão de Poisson para o material, $\nu = 0,4$ para sistema epoxídico e $\nu = 0,35$ para o sistema epoxídico modificado com silicatos⁽³⁰⁾.

$$G_{1C} = (K_{1C}^2 / E)(1 - \nu^2) \quad (3)$$

2.10- Propriedade térmica dinâmico mecânica (DMTA)

Uma das aplicações da análise térmica dinâmico mecânica, DMTA, consiste na determinação de transições, normalmente não detectadas por técnicas convencionais como o DSC. Uma dessas transições é a transição α , causada pelo movimento dos segmentos das cadeias, que usualmente está relacionada com uma medida da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero.

Os polímeros apresentam comportamento viscoelástico, com características de líquidos viscosos e de sólidos elásticos. Sólidos elásticos têm a capacidade de armazenar energia em forma de energia potencial e fluidos viscosos, em um estado de tensão não hidrostática, têm a capacidade de dissipar energia sem armazená-la.

Desta maneira, quando materiais poliméricos são submetidos à tensão, parte da energia é armazenada como energia potencial e parte é dissipada na forma de calor. A energia dissipada como calor manifesta-se como um amortecimento mecânico⁽²⁰⁾.

DMTA mede a resposta de um material viscoelástico quando solicitado por uma tensão senoidal ou outra tensão periódica. Quando solicitado por uma tensão senoidal, este material também responde senoidalmente, porém com uma deformação atrasada em relação à solicitação. A tensão aplicada e a deformação variam com o tempo, numa taxa específica de frequência^(31,32).

A investigação de propriedades de materiais por meio de DMTA é baseada nos resultados de módulo de armazenamento ou módulo elástico (E'), módulo de perda (E'') e tangente de perda ou amortecimento ($\tan\delta$). E' , a componente real do módulo, é o módulo relativo à componente elástica que corresponde resposta elástica e quantifica a capacidade do material em armazenar energia. E'' , a componente imaginária, é o módulo relativo à componente viscosa ou plástica, que corresponde à capacidade do material dissipar energia na forma de calor durante a deformação. O $\tan\delta$ é obtido pela razão entre os módulos de perda e armazenamento durante um ciclo de oscilação^(33,31).

Para melhor compreensão dos resultados, o módulo de armazenamento E' será dividido em duas partes, a primeira na parte inicial (em baixas temperaturas, antes da dissipação de energia) da curva do módulo de armazenamento, chamado de módulo de armazenamento na região elástica ou módulo elástico (E_e') e a segunda, na parte final (em altas temperaturas, depois da dissipação de energia) da curva de armazenamento, chamado de módulo de armazenamento na região viscosa ou plástica ou módulo viscoso (E_v').

Uma larga faixa de temperatura e frequências variadas permitem a caracterização polimérica através de ensaios dinâmico mecânicos, utilizados para estudo de várias propriedades relacionadas com a aplicação de polímeros, como a temperatura de transição vítrea, relaxação, miscibilidade de fases, composição química de blendas, etc.⁽²⁰⁾.

2.11- Propriedades térmica - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - do inglês "Differential Scanning Calorimetry") encontra-se entre uma das técnicas de análises térmicas mais utilizadas, na qual se acompanha a variação da temperatura e fluxo de calor associados com transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura entre a amostra e a referência. Tais medidas fornecem informações sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos ou exotérmicos. Existem basicamente dois tipos de equipamentos de DSC.

O DSC por fluxo de calor consiste no arranjo mais simples, aquele em que a célula funciona como um porta-amostra contendo um disco de metal altamente condutor, este disco transfere calor para os locais reservados para a amostra e a referência (colocadas em panelas), e atua como um dos componentes para medir a temperatura, como na Figura 23. Tradicionalmente, a temperatura do forno é aumentada ou diminuída de maneira linear, enquanto a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência é monitorada por termopares fixados no lado de baixo do disco de metal. Este tipo de análise de DSC registra a diferença de potência fornecida para a amostra e para referência em função da temperatura de aquecimento.

DSC por compensação de potência consiste em um arranjo em que a referência e amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. Registra-se a quantidade de calor requerido para manter estas condições isotérmicas como uma função do tempo ou da temperatura de aquecimento⁽³⁴⁾.

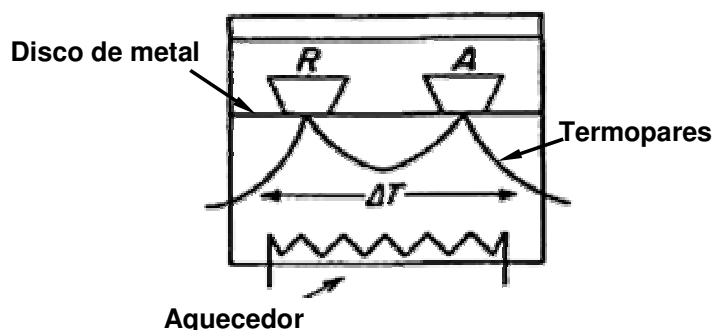


Figura 23. Esquema de um equipamento genérico para calorimetria diferencial de varredura (DSC) com fluxo de calor.

O registro da curva de DSC pode ser expresso em termos de fluxo de calor (mW) pela temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ou tempo (min). De modo geral, a faixa de temperatura de operação do equipamento de DSC varia de no mínimo -170°C até 700°C .

A técnica de DSC permite determinar os parâmetros cinéticos das reações de polimerização durante a cura. O estudo de cinética por meio de DSC auxilia na escolha das formulações epoxídicas, que necessitam de menor tempo e também de menos energia para atingir a polimerização.

A Figura 24 mostra um gráfico típico de cura do sistema epóxido/amina alifática. Os parâmetros exotérmicos associados com a cura, para a obtenção da energia de ativação, são determinados como segue:

T_i é a temperatura na qual é iniciada a reação de cura;

T_o é a temperatura de início da exoterma obtida pela extrapolação da região linear da exoterma até a linha base;

T_p é a temperatura do pico da exoterma;

T_f é a temperatura final da exoterma, e

ΔH é o calor da reação de cura, obtido a partir da área sob a curva exotérmica.

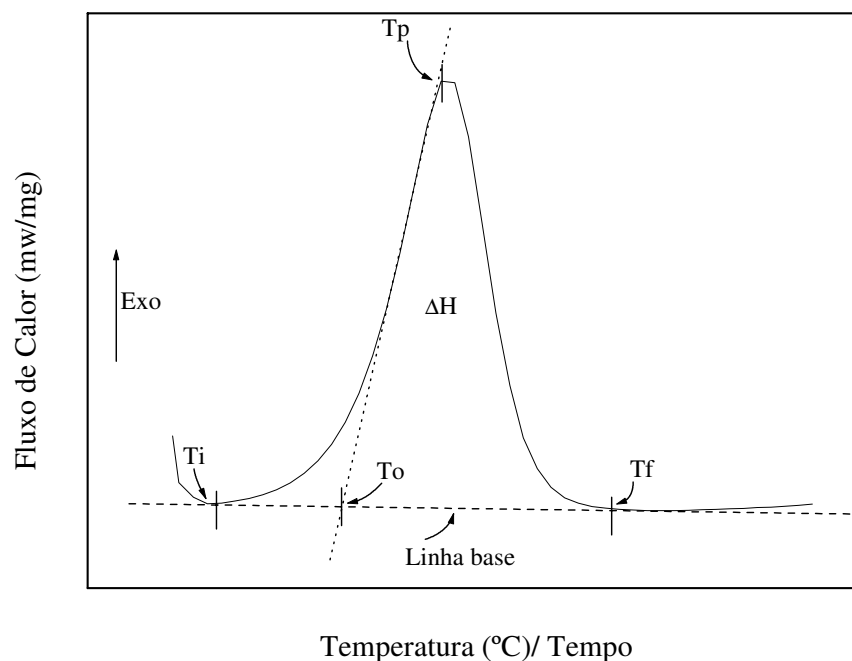


Figura 24. Exemplo de curva de DSC para o sistema epoxídico com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

Para obtenção dos dados de cinética, são utilizadas, no mínimo 3 curvas de DSC realizadas em diferentes taxas de aquecimento, que podem variar, geralmente, de 2,5 a 20°C/min. Os dados obtidos podem ser utilizados para determinação da energia de ativação utilizando vários métodos, como Kissinger e Ozawa. No presente trabalho foi utilizado o método de Ozawa, que presume que a extensão da cura na temperatura do pico da exoterma é constante e independente da taxa de aquecimento.

A hipótese básica para a aplicação do DSC é que o fluxo de calor medido, dH/dt , é proporcional a taxa de reação, $d\alpha/dt$. Sem conhecimento exato do mecanismo de reação, é razoável assumir que a taxa de reação a um dado tempo t é apenas uma função da fração de conversão α , ou

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad (4)$$

onde k é a constante da taxa de reação, e pode ser expressa pela forma de Arrhenius

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right), \quad (5)$$

onde k_0 é uma constante, R é a constante universal dos gases, Ea é a energia de ativação, T é a temperatura absoluta e $f(\alpha)$ é uma forma funcional de α dependente do mecanismo da reação. Baseado na equação 4, experimentos de DSC podem ser realizados com diferentes taxas de aquecimento, $\phi = dT/dt$. A energia de ativação Ea pode ser obtida através do gráfico gerado pela equação de Ozawa (equação 6), na qual $\ln\phi$ é graficado versus $1/T_p$, onde T_p é a temperatura do pico exotérmico. Então, a energia de ativação pode ser determinada a partir da inclinação do gráfico de Ozawa ($-Ea/R$).

$$\ln\phi = \ln K - E_a/RT_p \quad (6)$$

2.12 - Ressonância magnética nuclear (RMN)

Ressonância magnética nuclear consiste em uma forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectroscopia no infravermelho ou no ultravioleta.

Sob condições apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região das frequências de radio, em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. Um espectro de RMN constitui de um registro gráfico das frequências dos picos de absorção versus as intensidades dos picos.

Para produzir sinal na RMN, a soma dos prótons e nêutrons tem de ser ímpar, assim o número de spin (I) será diferente de zero ($I = 0$ correspondente a um núcleo que não gira em torno de seu eixo). Elementos químicos como o ^{12}C como e o ^{16}O possuem $I = 0$, não produzindo, portanto, sinal de RMN.

Vários núcleos possuem I de $\frac{1}{2}$, como por exemplo, ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P . O I determina o número de orientações diversas que um núcleo pode assumir quando colocado dentro de um campo magnético externo uniforme, de acordo com a fórmula $2I + 1$.

Como as unidades δ são expressas em partes por milhão, a expressão ppm é comumente usada na técnica de RMN. Para chegar aos valores de ppm, é construída uma escala com um solvente padrão, como por exemplo, o TMS em seu deuteroclorofórmio, com a aplicação de uma frequência específica, o pico do TMS é fixado em 0 Hz.

Os deslocamentos químicos podem, entretanto, ser especificados em unidades adimensionais (δ), independentes da frequência aplicada, dividindo ν pela frequência aplicada e multiplicando por 10^6 . Usando esta nova unidade, um pico a 60 Hz (ν 60) a partir do TMS estará quando a frequência aplicada é de 60 MHz, a δ 1,00 ppm⁽³⁵⁾.

2.13- Utilização do trietilenotetramina (TETA) como agente de cura em sistemas epoxídicos com e sem modificadores

Foi realizada uma revisão bibliográfica sobre a utilização da amina tetrafuncional, trietilenotetramina (TETA) como agente de cura das resinas epoxídicas.

Almeida e Monteiro⁽¹⁸⁾ estudaram a influência da quantidade de agente de cura no sistema epoxídico DGEBA/TETA por meio de ensaio solicitado por tração, no modo tensão. Os corpos de prova no formato gravata foram preparados à temperatura ambiente em oito formulações de 7 a 21% de TETA (em massa), passando pelo ponto estequiométrico (13% de TETA). Com a adição de agente de cura em quantidades superiores ao ponto estequiométrico, os resultados mostraram uma abrupta mudança nos valores de E , uma transição do comportamento frágil para o dúctil. Os valores de módulo variaram de 3,67GPa \pm 0,6 a 3,84GPa \pm 0,6 para as composições com 7 e 13% de TETA, respectivamente, e foram de 2,40GPa \pm 0,4 a 2,87GPa \pm 0,4 para as composições com 15% e 21% de TETA, respectivamente. Com o acréscimo de endurecedor foi observado crescente aumento nos

valores de deformação até a ruptura. Este comportamento foi associado a uma mudança no comprimento dos segmentos de cadeias do polímero. Formulações ricas em grupos epoxídicos (7 e 9%) seriam mais frágeis devido à total reação dos grupos funcionais das moléculas de amina, diminuindo o comprimento dos segmentos de cadeia e com isso aumentando a densidade de ligações cruzadas. O comportamento dúctil, em formulações ricas em amina (15 a 21%), foi associado à presença de grupos aminos que não reagiram (aminas secundárias são menos reativas que aminas primárias) devido a maior disponibilidade de grupos de aminas primárias, que acarretou em uma maior mobilidade dos segmentos de cadeia no polímero formado.

Yamini e Young⁽³⁶⁾ investigaram os parâmetros limite de escoamento (σ_e) e E do sistema epoxídico DGEBA/TETA em função da quantidade de agente de cura, da temperatura e da velocidade usada no teste de tração. Foram estudadas quatro formulações entre 7,4% a 14,7% de TETA, em massa. Em uma dada formulação, o aumento da velocidade do teste de tração de 0,005mm/min para 5mm/min e o decréscimo da temperatura de pós-cura de 150 para 50°C por 3 horas (após 24 horas de cura a temperatura ambiente) provocaram aumento nos valores de σ_e e E . Fixando-se as condições de velocidade (0,5 mm/min) usada no teste, temperatura de pós-cura (100°C) e temperatura de teste (25°C), o aumento da quantidade de agente de cura de 7,4phr (partes de endurecedor para partes de resina epoxídica) para 9,8phr, 12,3phr e 14,7 phr provocou decréscimos de, respectivamente, 6,33%, 27,5% e 34,2% nos valores de σ_e e decréscimo de 14,0%, 37,2% e 33,7% no valor de E . Foram realizados ensaios no modo tensão, por flexão de três pontos e por compressão uniaxial para a determinação, respectivamente, de E e de σ_e .

Roşu e colaboradores⁽³⁷⁾ investigaram a reação de cura de três resinas epoxídicas tetrafuncionais, TGDDM (tetraglicidil diamino difenil metano), TGDDE (tetraglicidil diamino difenil éter) e TGDBBz (tetraglicidil diamino dibenzil), com o agente de cura TETA, utilizando análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os parâmetros cinéticos da reação de cura foram obtidos por meio de vários métodos computacionais (Barrett, Borchart-Daniels e Kissinger). O processo de cura foi influenciado pelas taxas de aquecimento 5, 10, 20 C°/min, resultando em energias de ativação variando entre 43 e 80kJ/mol. Segundo o método de Barrett, a energia de ativação do sistema TGDDM/TETA aumentou com o aumento da taxa de aquecimento, resultando em 60,1kJ/mol (5°C/min), 77,8kJ/mol (10°C/min) e 72,6kJ/mol (20°C/min); no sistema TGDDE/TETA foram encontrados os

valores 46,9kJ/mol (5°C/min), 45,1kJ/mol (10°C/min) e 43,5kJ/mol (20°C/min) e no sistema TGDBBz/TETA foram observadas energias de ativação 60,8kJ/mol (5°C/min), 59,4kJ/mol (10°C/min) e 57,9kJ/mol (20°C/min). Por meio do método Borchardt-Daniels, a reação da cura do sistema TGDDM/TETA resultou nas seguintes energias de ativação 58,9kJ/mol (5°C/min), 72,3kJ/mol (10°C/min) e 76,0kJ/mol (20°C/min), para o sistema TGDDE/TETA as energias de ativação foram 77,5kJ/mol (5°C/min), 78,5°C/min (10°C/min) e 76,2kJ/mol (20°C/min). Pelo método de Kissinger são consideradas as mesmas energias para todas as taxas de aquecimento, de maneira que foram calculados os valores 74,5kJ/mol, 78,1kJ/mol e 71,1kJ/mol para os sistemas TGDDM/TETA, TGDDE/TETA e TGDBBz/TETA, respectivamente.

Roşu e colaboradores⁽³⁸⁾ também estudaram a cinética de cura de duas resinas epoxídicas difuncionais, DGEBA e DGEHG (diglicidil éter de hidroquinona), curadas com TETA e modificadas com o diluente reativo DGA (diglicidil anilina). A análise de DSC foi realizada em diferentes taxas de aquecimento (5, 10 e 20 C°/min). Através do modelo cinético de Šesták-Berggren foi observado que a presença de DGA provocou um decréscimo nas energias de ativação dos sistemas DGEBA/TETA e DGEHW/TETA, de 69,5KJ/mol e 267,0KJ/mol, para 59,1 KJ/mol e 230,5KJ/mol, respectivamente.

Morales⁽²⁰⁾ investigou a adição do elastômero CTBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo carboxila terminal) ao sistema epoxídico de DGEBA com TETA como agente de cura. A adição de CTBN promoveu um significativo aumento na resistência ao impacto, queda no módulo elástico (parte elástica do módulo de armazenamento (E')) e no Módulo de Young (no modo de tensão e por tração uniaxial) em menor intensidade, conferindo menos rigidez ao material. Através de análise de DMTA foi observada certa miscibilidade de CTBN na matriz de resina epoxídica, devido ao deslocamento da T_g para temperaturas mais baixas e ao alargamento do pico de $Tan\delta$.

McIntyre e colaboradores⁽³⁹⁾ estudaram nanocompósitos baseados na dispersão de uma argila montmorilonita (nanopartícula), chamada Cloisite 30B, nos sistemas epoxídicos formados por DGEBA curado com os agentes de cura TETA, DDS (4,4 - diaminodifenilsulfona) ou DDM (4,4 - diaminodifenilmetano) em razões estequiométricas. Por meio de análise de raio - x das amostras de DGEBA/TETA curadas a 100°C durante 6h e pós-curada a 160°C por 4h, foi observada a ausência do pico de difração associado à Cloisite 30B, indicando alto grau de dispersão de Cloisite 30B na matriz. Através da técnica de

DMTA foi observado que a adição de 5% Cloisite 30B (em massa), ao sistema DGEBA/TETA, provocou aumento da Tg de 113 para 125°C. Aumento do módulo na região viscosa ou plástica está associado à ação da argila como reforço e ao aumento da densidade de ligações cruzadas. A degradação térmica característica em análise de TGA, não foi alterada pela presença do modificador em nenhum dos sistemas epoxídicos. A adição de 12% Cloisite 30B no sistema mais rígido DGEBA/DDM, curado a 180°C por 16h, resultou em elevação da Tg de 114 para 140°C. No sistema DGEBA/DDS, a adição de 15% de Cloisite 30B provocou decréscimo da Tg de 256°C para 245°C.

Brown e colaboradores⁽⁴⁰⁾ estudaram a preparação e propriedades de uma série de nanocompósitos baseados na adição de argilas montmorilonita ao sistema epoxídico DGEBA/TETA em formulação estequiométrica. Foram comparadas quatro montmorilonitas diferentes: a argila natural Cloisite Na⁺ (montmorilonita sódica) e três argilas com modificadores orgânicos, Cloisite 6A, Cloisite 30B, em quantidades de 1 a 25%, em massa e a Cloisite 25A adicionada de 1 a 20%, em massa. As amostras foram curadas, inicialmente, a 60°C por 20h, depois curadas a 100°C por 24h e por último a 160°C. A análise de DMTA foi usada para estudar o efeito da incorporação de camadas do modificador intercaladas na matriz polimérica. O material foi uniformemente dispersado na matriz através de agitação em ultrassom a 80°C por 30 min. Foi observado um aumento do módulo elástico, como é esperado para um sistema polimérico com reforço e aumento do módulo viscoso indicando que a matriz polimérica está interagindo diretamente com a argila. A adição de 25% de Cloisite 30B resultou em 35% de aumento no módulo, 25% de Cloisite Na⁺ provocou 37% de aumento e 20% de Cloisite 25A aumentou o módulo em 22%. Cloisite 6A provocou um aumento não significativo de E. As Tgs das amostras contendo Cloisite 30B foram ~ 7°C menores (~133°C) que o material epoxídico convencional DGEBA/TETA (140°C). A amostra com 1% Cloisite Na⁺ apresentou Tg de 134°C, chegando a 139°C com acréscimo de 20%. A adição de Cloisite 25A não alterou significativamente os valores de Tg. Amostras do sistema DGEBA/TETA estudadas com aquecimento de até 100°C resultou Tg = 113°C. Os valores do módulo do material modificado com Cloisite 30B indicaram interações entre o polímero e as camadas do modificador e foi atribuído à ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxilas criados na abertura do anel epoxídico e hidroxilas presentes na Cloisite 30B. Não era esperado um aumento não significativo nos valores do Tg, indica que o aumento da densidade na matriz entre as camadas intercaladas com modificador não ocorre de maneira esperada e são atribuídos aos efeitos de plastificação.

Kar e Banthia⁽⁴¹⁾ estudaram o um compósito formado pela modificação do sistema epoxídico DGEBA/TETA com o elastômero polibutadieno com grupo amino terminal (ATPB). O material foi caracterizado por IR, RMN e análise elementar. O ATPB foi misturado à resina epoxídica com agitação à 200°C durante 5h e depois TETA foi adicionado em quantidade estequiométrica. O sistema com 0 a 20phr de ATPB foi curado a 25°C por 24h e depois a 50°C por 2h. Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados segundo a norma ASTM D 4812-93. Os resultados mostraram acréscimo de resistência ao impacto de ~100 J/m no material DGEBA/TETA até ~360 J/m com adição de 15% de ATPB, em massa. A análise de DMTA foi realizada a 1Hz, 3°C/min de 30 a 150°C. O aumento da concentração de ATPB, resultou em decréscimo dos valores de picos de $Tan\delta$, de 130 a 97°C e de E' de 2,45 para 1,20GPa, sendo o máximo decréscimo observado na composição 20 phr para ambas as análises. Os compósitos exibiram picos de $Tan\delta_{max}$ mais elevados (0,65, 0,72 e 0,67 para 7,5, 15 e 20phr, respectivamente) em relação ao sistema epoxídico não modificado (0,56), indicando melhor dissipação de energia mecânica e neste caso, maior resistência ao impacto.

Alcântara e colaboradores⁽⁴²⁾ estudaram um sistema de pseudo redes poliméricas interpenetradas (pseudo-RPIs) formado pelo epoxídica tetrafuncional TGDDM e poli (metil metacrilato) (PMMA), sintetizados simultaneamente. Metil metacrilato (MMA) foi polimerizado com peróxido de benzoil (polímero linear) enquanto a resina epoxídica TGDDM foi polimerizada com quantidade estequiométrica do agente de cura TETA ou do agente de cura EDA. Coeficiente de expansão térmica aumentou com o aumento na quantidade de MMA, porém, foi observada maior densidade de ligações cruzadas e menor expansão térmica no sistema de pseudo-RPIs preparado com TETA se comparado ao sistema preparado com EDA.

Nunes⁽⁴³⁾ e Silva Jr⁽⁴⁴⁾ utilizaram TETA como agente de cura de matriz epoxídica, no estudo de compósitos reforçados com fibras de vidro e alumina, submetido a impacto balístico. Os materiais foram testados em função do número de camadas do compósito e a formulação utilizada.

2.14- Modificadores de matrizes epoxídicas

Devido à fragilidade de resinas epoxídicas curadas, diversos modificadores, sejam eles flexíveis (elastômeros, termoplásticos, etc) ou rígidos (microesferas de vidro, partículas inorgânicas, nanopartículas, nanopartículas POSS etc) têm sido utilizados de modo a aumentar resistência à fratura ^(15, 45, 46, 47).

2.14.1 - Elastômeros

Resinas epoxídicas são frequentemente modificadas pela incorporação de um elastômero, formando uma segunda fase durante a cura, alterando a morfologia do material.

Elastômeros são os materiais mais utilizados como modificadores em resinas epoxídicas. São pré-polímeros que contem grupos reativos terminais chamados telequêlicos (grego: *telos*, final; *chele*, garra). Geralmente, os pré-polímeros telequêlicos são líquidos, o que facilita o seu processamento. Os elastômeros mais utilizados nos estudos de modificação de resinas epoxídicas são: o CTBN, ATBN (copolímero butadieno-acrilonitrila com grupo amino terminal), PDMS (poli(dimetil siloxano)), e SBR (copolímero estireno-butadieno).

Pardini⁽¹⁵⁾ estudou o sistema epoxídico formado pela resina epoxídica tetrafuncional TGMDA (tetraglididil diamino difenil metileno) e o agente de cura difuncional DDS (4,4'-diaminodifenilsulfona) e modificado pela adição de fibras de carbono e o elastômero CTBN. Observou que a incorporação de fibras de carbono e CTBN no sistema resultaram em decréscimo no módulo viscoso, aumento na miscibilidade de CTBN sem melhoria nas propriedades mecânicas, resultando em decréscimo dos valores de resistência a tração e nos resultados de resistência ao impacto, provavelmente devido à baixa adesão da matriz com as partículas de CTBN e efeito plastificante do CTBN na matriz.

2.14.2 - Termoplásticos

Polímeros termoplásticos são utilizados como modificadores de resinas termorrígidas, principalmente por suas características de alto módulo e temperatura de transição vítrea.

Alguns termoplásticos utilizados como modificadores de sistemas epoxídicos são: PES poli(sulfona éter), PEI poli(imida éter), poli(etileno ftalato), polisulfona.

Andrés e colaboradores⁽⁴⁸⁾ estudaram a variação da quantidade de agente de cura no sistema epoxídico DGEBA curado com DDM (4,4' - diaminodifenilmetano) e modificado com 15% de PES, em massa. Os sistemas formados foram estudados em função dos aspectos de microestrutura por meio de análise de MEV e TEM (microscopia eletrônica de transmitância). Foi observada separação de fases, uma fase contínua (epoxídica), uma segunda fase descontínua e algumas partículas esféricas no sistema modificado. A razão molar "r" entre DDM e DGEBA variou entre 0,6 e 1,5. Nos sistemas modificados, o acréscimo de DDM provocou 69% (r=1,2) de aumento de K_{IC} , obtido por flexão de três pontos, 10% de aumento de energia de fratura (G_{IC}) e acréscimo na T_g de 96°C (r=0,6) até 153°C (r=1,5), acompanhados de mudanças na morfologia e redução de até 26% (r=1,1) no módulo de Young (E), que foi relacionado com a miscibilidade do polímero na matriz.

2.14.3- Partículas inorgânicas

As partículas inorgânicas, tais como sílica⁽⁴⁹⁾ e esferas de vidro⁽⁵⁰⁾ são incluídas entre os modificadores de resinas epoxídicas.

Vallo e colaboradores⁽⁵⁰⁾ estudaram o sistema epoxídico DGEBA/EDA modificado com o elastômero copolímero acrilonitrila butadieno aleatório (NBR) e o sistema epoxídico híbrido modificado pela presença de partículas de vidro e o elastômero. Através de análise MEV foram exibidas diferentes morfologias, dependendo da quantidade do elastômero. Com a adição de até 10% de modificador, foram observados domínios esféricos dispersos na matriz epoxídica ricos em modificador, com a adição de 15%, foram formados domínios maiores e de formatos irregulares e com 20% fases contínuas do elastômero. Com a adição de NBR e sem a presença de partículas de vidro houve decréscimo de E . No material com 10% de NBR e 25% de partículas de vidro foi observado aumento de K_{IC} e G_{IC} , que foi relacionado à contribuição de ambos os modificadores para impedimento da propagação de trincas material.

2.15- Silsesquioxanos cúbicos em sistemas epoxídicos

Os POSS com estrutura cúbica têm sido incorporados como modificadores em diferentes materiais como polímeros orgânicos termoplásticos ou termorrígidos. Uma característica especialmente conveniente consiste em que a incorporação de POSS em matrizes não requerem condições de processo excessivamente controladas⁽¹⁾.

Quando incorporados em materiais poliméricos, estão associados a significantes aumentos nas propriedades de resistência mecânica, resistência térmica, retardamento de chamas e de separação de gases em polímeros tradicionais⁽¹⁾.

Os silsesquioxanos cúbicos multifuncionalizados ou os monofuncionalizados podem ser incorporados em matrizes sendo copolimerizados ou enxertados em condições específicas de reação ou ainda simplesmente misturados, agindo como um modificador sem reagir com a matriz.

Um copolímero é formado quando ocorre uma polimerização e a estrutura obtida é constituída por duas ou mais unidades meros diferentes. Os meros são unidades estruturais que se repetem ao longo de um dado composto (grego: *meros*, parte). Antes da polimerização, as unidades estruturais que irão reagir e formar o polímero são chamadas de monômeros.

Para formação de copolímeros com os POSS é necessária a funcionalização com grupos reativos que podem ser polimerizados, Figura 25. Cubos polimerizáveis são preparados, por exemplo, introduzindo grupos funcionais como: epóxido, epóxido cicloexil, metacrilato na plataforma inorgânica do poliedro⁽¹³⁾.

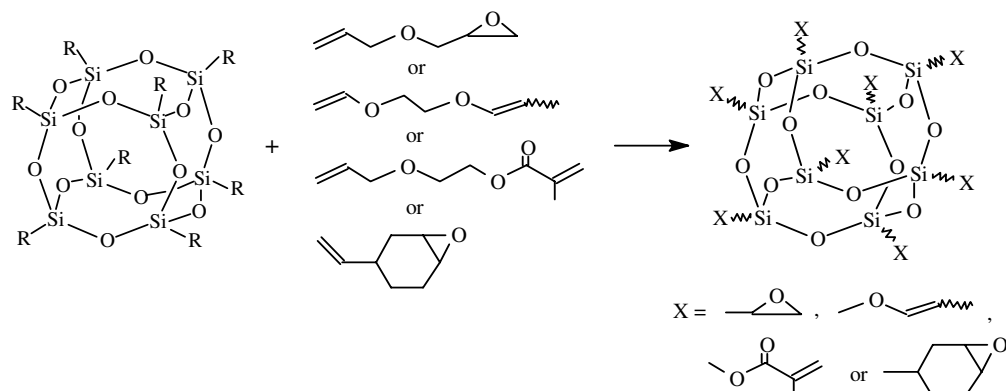


Figura 25: Preparação de cubos polimerizáveis.

Um POSS monofuncionalizado com um grupo reativo pode ser enxertado em uma cadeia de polímero orgânico formando um copolímero linear com ramificações laterais. Um exemplo é um copolímero sintetizado por Tsuchida e colaboradores⁽⁵¹⁾, Figura 26, formado por moléculas de POSS funcionalizadas com grupos vinil enxertados na cadeia de polipropileno, proporcionando aumento da estabilidade térmica do polímero.

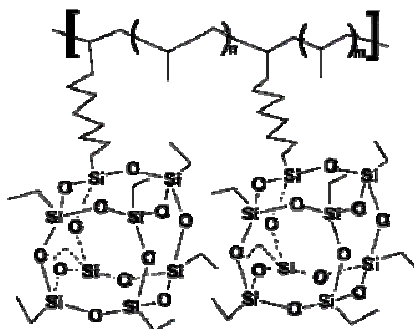


Figura 26: Enxerto de monômero POSS em um polímero orgânico.

Em cubos multifuncionalizados, os substituintes podem ser reativos ou não reativos. Quando são reativos podem levar a formação de polímeros, copolímeros com ligações cruzadas ou outra estrutura tridimensional. Quando não são reativos podem formar

compósitos com uma determinada matriz, formando fases ricas em POSS ou estando dispersos na matriz:

Um copolímero formado a partir de moléculas de POSS multifuncionalizados foi produzido por Zhang e colaboradores⁽⁵²⁾ e está representado na Figura 27. Estes materiais são estudados no desenvolvimento de novos materiais híbridos micro e mesoporosos. Em 1) X representa dois possíveis substituintes para os monômeros formadores da estrutura e em 2) R representa outros dois possíveis substituintes para os monômeros. A reação de 1) com 2) na presença de catalisador de platina e tolueno como solvente forma o copolímero representado abaixo, X representa a cadeia orgânica entre as partes inorgânicas na estrutura híbrida (orgânica-inorgânica) formada, que é variável dependendo de quais substituintes são atribuídos a 1) e 2)⁽¹⁾.

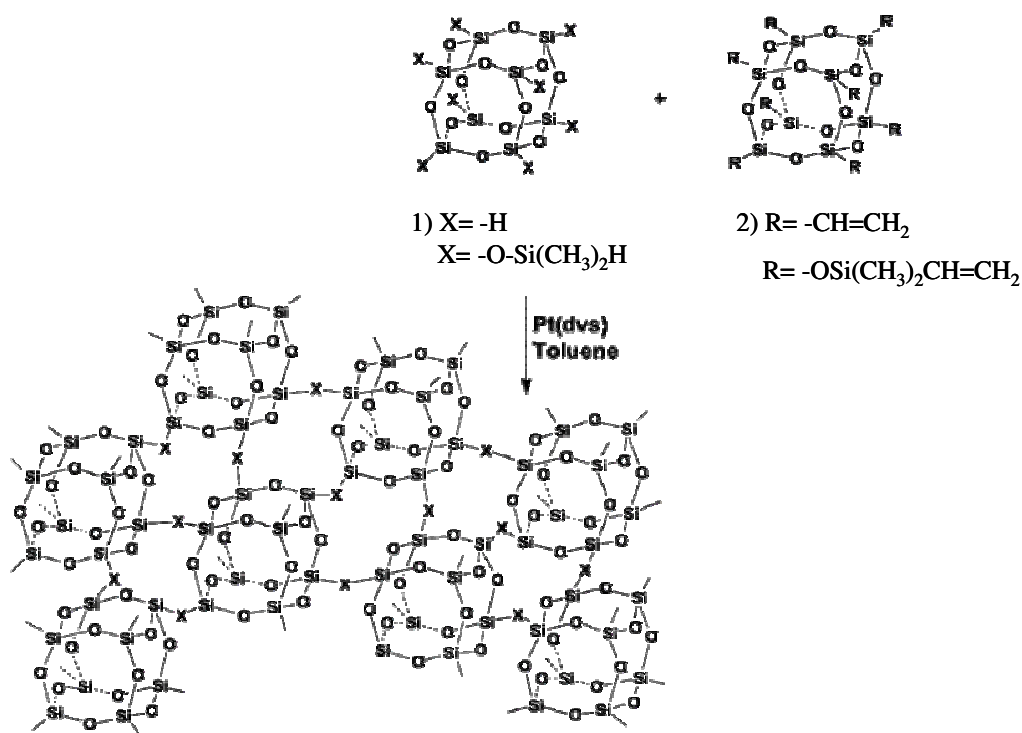


Figura 27: Copolímeros com cubos multifuncionalizados diferentes.

A fim de controlar a estrutura do material que contém a nanoestrutura POSS, vários grupos orgânicos, de diversas extensões, podem estar presentes nas estruturas dos

silsesquioxanos cúbicos, determinando os espaços presentes entre os seguimentos inorgânicos, de maneira a permitir ou não a realização de movimentos nesta estrutura.

Moléculas de POSS funcionalizadas com substituintes orgânicos não reativos podem ser compatíveis e solúveis na matriz orgânica ou inorgânica. Estas estruturas permitem ser incorporadas em polímeros tradicionais e resultam em nanocompósitos com completa ou incompleta dispersão destas nanopartículas em escala molecular⁽⁵³⁾.

Lee e Lichtenhan⁽⁵⁴⁾ realizaram estudos sobre o sistema epoxídico formado pelas resinas epoxídicas DGEBA e BDGE (1,4 - butanodiol diglicidil éter) e o agente de cura poli(oxipropilendiamina) modificado com um silsesquioxano cúbico multifuncionalizado com grupos epoxídicos. O material foi curado a 100°C por 24 horas, com adição de 5 e 9% em massa do modificador. A presença do cubo de silsesquioxano retardou o envelhecimento do material polimerizado. Através de análise de DSC foi observado aumento na Tg devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas. Concluíram que os POSS ocupavam pontos terminais na rede de ligações cruzadas, impedindo a movimentação molecular nas junções da rede. Não houve alteração do módulo na região plástica na análise de DMTA, indicando que o material tem influência sobre a movimentação molecular, porém, sem modificar o processo de deformação global das cadeias.

Li e colaboradores⁽⁵⁵⁾ investigaram dois sistemas formados por uma mistura de resinas epoxídicas alifática e bifuncional de baixa viscosidade curada com uma mistura de diaminas alifáticas. Um sistema foi modificado pela adição de um POSS multifuncionalizado com 4 grupos estireno e 4 grupos estirenos epoxídicos $[(C_6H_5CHCHO)_4 (Si_8O_{12}) (CH=CHC_6H_5)_4]$, nas proporções de 95/5 a 75/25, em massa e o outro pela adição de um composto silsesquioxano do tipo escada nas proporções de 95/5 a 85/15, em massa, funcionalizado com grupos fenil, o polifenilsilsesquioxano. Por meio do estudo de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observado que, provavelmente, até a concentração de 25%, em massa, os POSS estavam dispersos em escala molecular, enquanto, no sistema epoxídico com a adição de mais de 10% do polifenilsilsesquioxano, em massa, foi observada separação de fase. A incorporação de ambos os modificadores apresentou pouca influência sobre os valores de Tg. Com exceção da composição com a presença 25% de POSS, curado a 120°C por 25h, que apresentou Tg inferior (78,7°C) a do material sem modificador (87,4°C), curado nas mesmas condições. Quando curado a 120°C por 25h e depois a 150°C por 6h, o número de reações entre funções epoxídicas nas moléculas de POSS e os grupos aminos do agente de cura foi

intensificado, fazendo aumentar a densidade de ligações cruzadas e a T_g , para valores próximos ao do material convencional. O módulo viscoso foi maior em ambos os sistemas epoxídicos modificados em relação ao sistema convencional. A dispersão dos POSS pode ser devido à presença de dois grupos substituintes diferentes em sua estrutura, a habilidade dos grupos epoxídicos em reagir com a matriz durante a cura e a baixa tendência das partículas de POSS se agruparem após serem dispersas.

Laine e colaboradores^(56,3) estudaram dois nanocompósitos baseados nos POSS multifuncionalizados com grupos epoxídicos OG (octa (dimetilsiloxil glicidil epóxido)silsesquioxano) e OC (octa (dimetilsiloxil etil cicloexil epóxido)silsesquioxano), curados com o agente de cura DDM e comparados com a resina epoxídica convencional DGEBA, também curada com DDM. Na análise de DMTA foram observados picos de T_g em 110 e 60°C para os sistemas DGEBA/DDM e OG/DDM (em $N=1,00$), respectivamente, e elevação do módulo viscoso na composição estequiométrica ($N=0,5$) para os dois sistemas, indicando maior densidade de ligação cruzadas nesta composição. O sistema OC/DDM ($N=1,00$), curado a 150°C por 10h, apresentou E de 2,3GPa e K_{IC} de 0,6MPam^{1/2} e o mesmo valor de T_g (110°C) que o sistema DGEBA/DDM. Os maiores valores de E exibidos pelos sistemas DGEBA/DDM e OG/DDM foram 2,4±0,25 e 1,8±0,15 GPa, em $N=1$. Os valores máximos de K_{IC} foram encontrados nas composições com excesso de amina ($N=1$), 1,25 e 1,375 MPa m^{1/2} para os sistemas DGEBA/DDM e OG/DDM, respectivamente.

Choi e colaboradores⁽⁵⁷⁾ estudaram um compósito formado pela modificação do sistema nanocompósito OC/DDM com partículas de borracha copolímero estireno-butadieno (SBR) de aproximadamente ~100nm. O sistema formado por OC/DDM apresenta excelentes características de E (~2,3GPa) e estabilidade térmica (perdeu 5% de massa a 410°C), porém, baixa resistência à fratura. OC/DDM forma uma fase híbrida (orgânico-inorgânica) que é usada como matriz para hospedar as partículas de borracha. A caracterização do sistema OC/DDM/SBR mostrou que a adição de SBR provocou significativo acréscimo nos valores de K_{IC} e pequena influência sobre os valores de E e a estabilidade térmica. Os ensaios de módulo foram realizados segundo a norma ASTM E111(1997), por tração, e o ensaio de K_{IC} segundo a norma ASTM E399(1990), no modo tração. O sistema modificado foi curado a 200°C por 24h e o sistema OC/DDM foi curado a 150°C por 10h. Com o acréscimo de 8% de SBR, K_{IC} aumentou de 0,60±0,01 para 0,95±0,05 MPam^{1/2}.

Pellice e colaboradores⁽⁵⁸⁾ investigaram um material POSS, constituído por uma mistura de octaedros, nonoedros e decaedros, funcionalizados com grupos orgânicos flexíveis e volumosos, contendo três hidroxilas secundárias em cada uma das ramificações. Foram utilizados como modificadores do sistema epoxídico formado pela homopolimerização de DGEBA em presença do agente de cura, a amina terciária benzildimetilamina. Formulações contendo de 0 a 50% de POSS, em massa, foram curadas durante 3h a 80°C, e depois por mais 3h a 120°C. A adição de POSS provocou decréscimo dos valores de K_{1C} de 0,56MPam^{1/2} (sem POSS) até 0,32 MPam^{1/2}, seguindo a norma ASTM D5045-93. A adição de 50% de POSS resultou em acréscimo no E de 2,8GPa para 3,4GPa e no limite de escoamento (σ_e), acréscimo de 84MPa para 100MPa, estes resultados foram obtidos por em ensaio de compressão uniaxial em corpo de prova cilíndrico. Isto se deve, especialmente, ao aumento da densidade de energia de coesão produzida pelas ligações de hidrogênio, devido aos grupos hidroxila presentes nas ramificações dos POSS. Através de DMTA, a adição do modificador ocasionou diminuição da T_g , devido ao decréscimo da densidade de ligações cruzadas, decorrente da flexibilidade das ramificações orgânicas presentes nos POSS. A combinação de redução da T_g (efeito plastificante) com decréscimo do módulo viscoso (efeito de antiplastificante), neste caso, não é resultado da redução das relaxações (transições) abaixo da T_g e sim devido ao aumento da densidade de energia de coesão.

Lichtenhan e colaboradores⁽⁵⁹⁾ prepararam um composto POSS monofuncionalizado com grupo metacrilato (POSSMA) e o polímero linear correspondente poli(metilacrilato de metila) (PMMA). Amostras em forma de pó foram estudadas por análise de difração de raios X, por DSC a 10°C/min e por análise de DMTA a 3°C/min. Não foram observadas transições térmicas nas análises de DSC ou DMTA (de 0 a 400°C) para o POSSMA polimerizado (ramificação de metacrilato polimerizada). Contrastando com os resultados de T_g para o PMMA nas configurações isotática (43°C), sindiotática (160°C) ou atática (105°C). A estabilidade térmica observada (388°C) para o POSSMA polimerizado foi bem mais elevada que a observada para o PMMA (200°C). Através da análise de raios X não foi observada cristalinidade nas amostras do polímero de POSSMA em pó, diferentemente dos grupos POSS pendentes que são caracterizados por apresentarem alta cristalinidade. A falta de cristalinidade pode ser devido à pequena extensão do segmento orgânico, não permitindo que os grupos POSS se separem dos movimentos amorfs da cadeia polimérica.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Preparo do modificador utilizado MDPS (octa [5-(dimetilsiloxil) – 3,3 – dimetil – pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS)), sintetizado por Vecchia¹³

A síntese do MDPS foi realizada em três etapas, a primeira para obtenção do octaânion, a segunda para a produção do octacubo a partir do octaânion e a terceira consistindo na funcionalização do octaânion com grupos ésteres para obtenção do MDPS.

3.1.1- Solventes e reagentes químicos utilizados na síntese do éster de silsesquioxano (MDPS)

Os reagentes utilizados na síntese foram dimetilclorosilano, hidróxido de tetrametilamônio (TMAH), tetraetilortosilicato (TEOS), dimetil formamida (DMF), metil-3,3-dimetil-4-pentenoato e catalisador de Spiers (H_2PtCl_6), estes reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Hexano, tolueno, metanol, sulfato de sódio foram adquiridos da Synth e benzofenona da Vetec.

3.1.2- Síntese do octaânion de silsesquioxano

A solução de octaânion ($Si_8O_{20}^{8-}$) foi preparada seguindo os procedimentos da literatura⁽⁶⁰⁾. A Figura 28 ilustra o esquema da reação.

Em um balão de fundo redondo de 2,0L, com três bocas, foram adicionados 100,0mL de TMAH, 48,9mL de metanol e 36,6mL de água destilada, sob agitação mecânica e banho de gelo. Com o auxílio de um funil de separação, foram adicionados 53,6mL de TEOS no decorrer de aproximadamente 2 horas, por gotejamento. Após o término da adição, a solução

foi mantida sob agitação mecânica e banho de gelo durante 12 horas. Em seguida o material foi filtrado por meio de filtração simples, sendo obtida uma solução incolor de octaânion de tetrametilamônio com rendimento 80%.

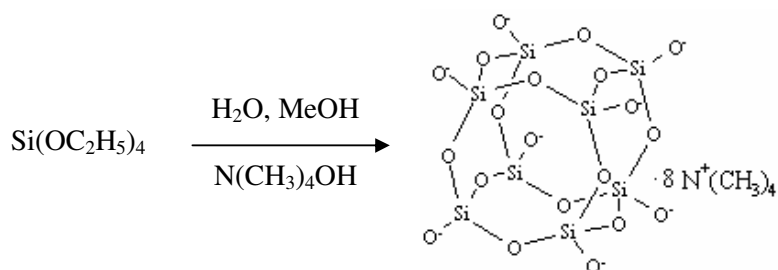


Figura 28. Esquema de preparação da solução de octaânion.

3.1.3- Síntese do Octa[hidridodimetilsiloxi]silesquioxano (octacubo).

Em um balão de 2,0L foram adicionados 125,0mL de hexano e 21,8mL de dimetilclorosilano, sob agitação e banho de gelo. Com auxílio de uma funil de separação foram adicionados 50,0mL da solução de octaânion de tetrametilamônio, por gotejamento durante aproximadamente 2 horas. Em seguida o sistema foi mantido por mais 2 horas sob agitação magnética e banho de gelo. Após este período, o sistema ficou em repouso em funil de separação por mais 2 horas para separação das fases, sendo em seguida separadas. A solução orgânica incolor (fase superior) foi secada com sulfato de sódio anidro e filtrada após 24 horas. Para a remoção do solvente foi utilizado evaporador rotativo, o sólido branco resultante foi lavado com metanol e separado por filtração a vácuo. O produto foi seco a 80°C em estufa a vácuo durante 2 horas. O rendimento do material seco foi de 72%. A Figura 40 ilustra o esquema de formação do octacubo.

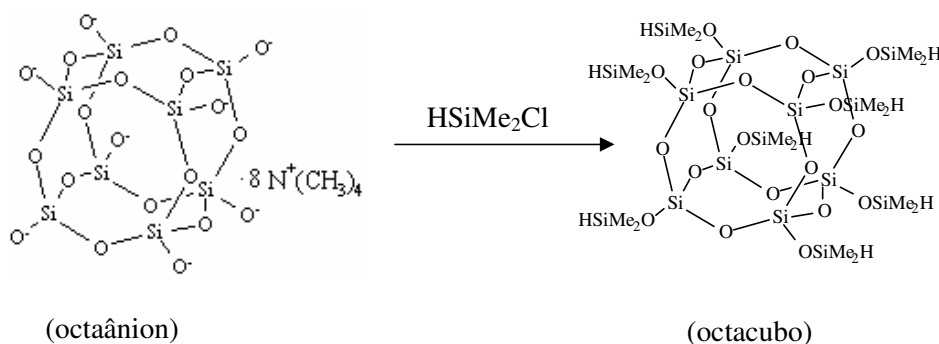


Figura 29. Reação de preparação do octacubo, via reação de hidrosililação.

3.1.3- Preparação do catalisador de platina

Em um balão de 50 mL de duas bocas e com septo foram adicionados 0,0062 g do catalisador H_2PtCl_6 e em seguida foram adicionados 7,6 mL de N,N'-Dimetil formamida (DMF) em atmosfera saturada de N_2 .

3.1.4- Síntese do MDPS

Em um balão de 250,0mL de fundo redondo com duas bocas, sistema de refluxo e atmosfera de nitrogênio foram adicionados 30,0g de octacubo previamente seco em estufa. Sob agitação magnética foram adicionados 81,0mL de hexano anidro, 50,0mL de metil-3,3-dimetil-4-pentenoato e 3,0mL de catalisador de platina (1,3% H_2PtCl_6 em DMF). O sistema foi mantido sob agitação constante e atmosfera de nitrogênio por 4 horas a 40°C , em seguida a temperatura foi elevada aos poucos até 120°C para que o sistema entrasse em refluxo. Após 96 horas o sistema foi desligado e o solvente presente no produto final foi removido em evaporador rotativo. O rendimento do material final foi de 80%. A Figura 30 ilustra a reação entre o octacubo e o éster metil-3,3-dimetil-4-pentenoato produzindo o éster de silsesquioxano MDPS, de aspecto viscoso, translúcido e com tom caramelado.

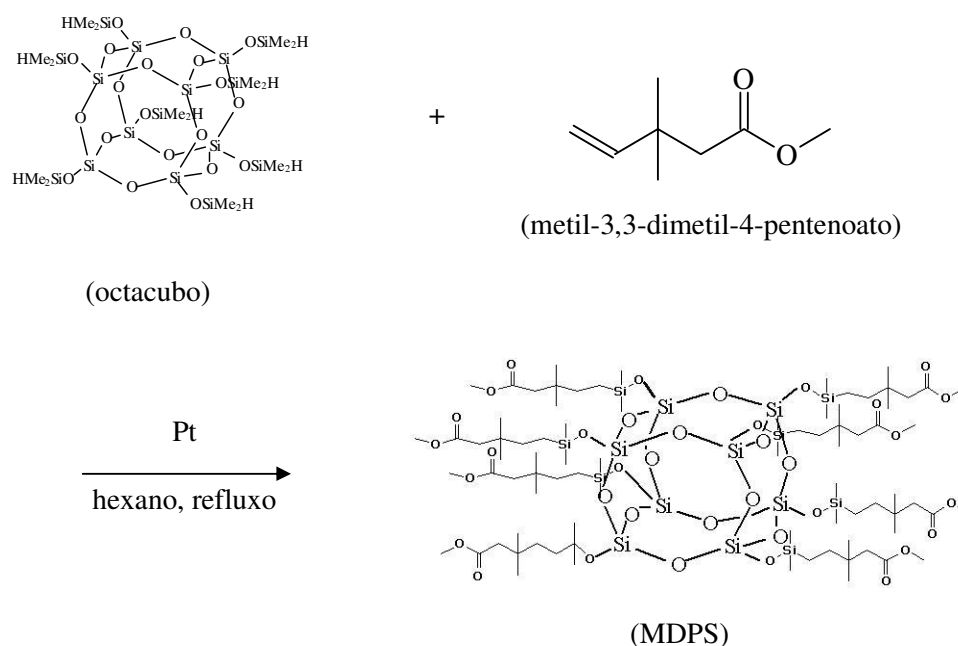


Figura 30. Esquema para a reação de formação do MDPS.

3.2- Técnicas utilizadas para a caracterização estrutural do MDPS

3.2.1- Espectroscopia no infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para caracterizar a estrutura química dos materiais sintetizados (octacubo e MDPS), para acompanhar a reação síntese do MDPS e para caracterizar a resina epoxídica DGEBA.

As amostras foram misturadas em almofariz com brometo de potássio (KBr) na proporção 150:1mg pra preparo das pastilhas de KBr, as medidas realizadas no intervalo de $400 - 4000\text{cm}^{-1}$, utilizando 32 varreduras com resolução de 4cm^{-1} . Foi utilizado um espectrofotômetro Nicolet 670 FTIR (Nicolet Instruments), no Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) em Ilha Solteira.

3.2.2- Ressonância magnética nuclear ^{29}Si , ^{13}C e ^1H (RMN)

A análise de ressonância magnética nuclear foi utilizada na identificação e caracterização dos materiais sintetizados (octacubo e MDPS).

Todas as amostras foram preparadas com o solvente CDCl_3 (clorofórmio deuterado), as medidas foram realizadas utilizando um aparelho da marca BRUKER, modelo DRX 400 com frequências de 79,48MHz para as medidas de RMN ^{29}Si , 77,817MHz para ^{13}C e 400,13MHz para ^1H e a temperatura ambiente. Todas as análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) em São Carlos.

3.3- Resina epoxídica e agente de cura utilizados

A resina epoxídica comercial utilizada (DGEBA), exibida na Figura 31, foi adquirida da MAXEPOXI São Paulo (empresa HUNTSMAN). A estrutura química de DGEBA possui peso equivalente epóxido na faixa de 183,8 – 190,8g/eq.epóxido, teor epóxido 5,30-5,45 eq/Kg, densidade 1,1 – 1,12g/cm³ e viscosidade 10000 – 14000 cP a temperatura de 25°C, conforme informações do fabricante. Na Figura 32 é apresentado o espectro na região do infravermelho para a estrutura do DGEBA, com atribuição para as principais bandas⁽⁶¹⁾.

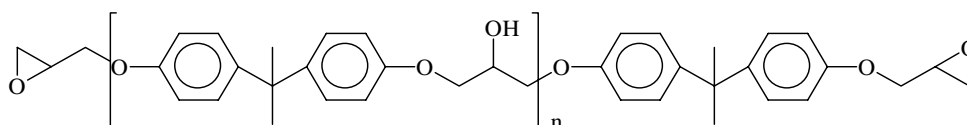


Figura 31. Estrutura da resina comercial diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

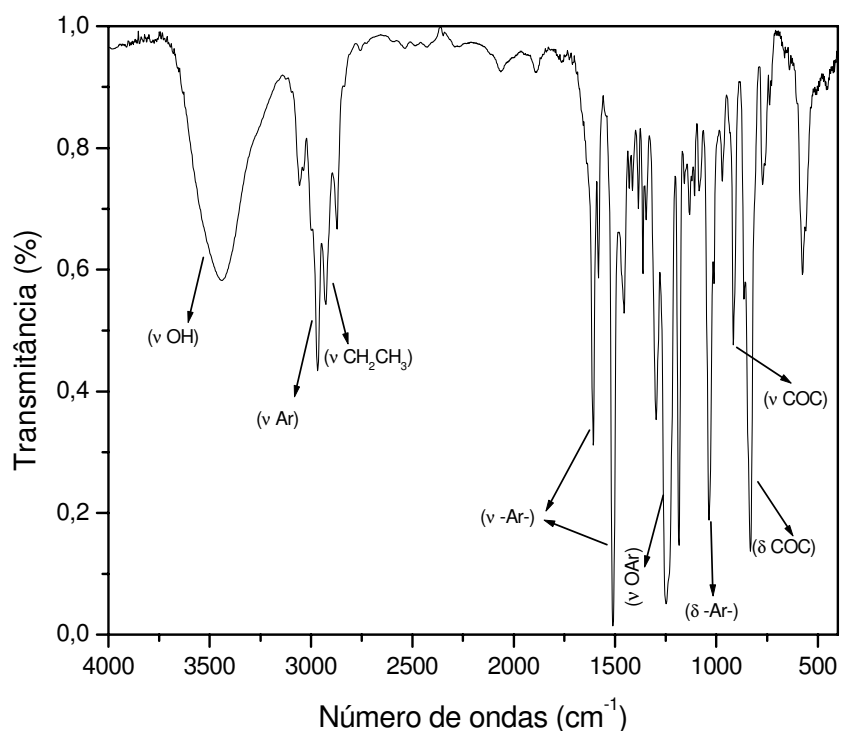


Figura 32. Espectro de infravermelho para a estrutura da resina epoxídica DGEBA.

O agente de cura utilizado consiste em uma poliamina alifática contendo quatro grupos aminos em sua estrutura. O trietilenotetramina TETA, mostrado na Figura 33. Foi adquirido na MAXEPOXI São Paulo (empresa HUNTSMAN) com o nome comercial Aradur 951. Este agente de cura apresenta viscosidade aproximadamente 30 mPas a 25°C, peso específico 0,98g/cm³, massa molar 146,17g e é caracterizado pela cura a temperatura ambiente.

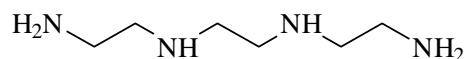


Figura 33. Estrutura do agente de cura comercial trietilenotetramina (TETA).

Além de ser um endurecedor, também age como diluente devido à sua baixa viscosidade. Em formulações curadas a temperatura ambiente, TETA é um componente redutor de custo, devido a seu baixo custo.

3.4- Sistema estudado

O material nanoestruturado MDPS foi utilizado como modificador de uma matriz epoxídica, formada pela resina DGEBA e TETA como agente de cura. O material formado tem suas propriedades influenciadas pela presença de um POSS multifuncionalizado com grupos ésteres (o MDPS).

3.4.1- Composições

O sistema convencional DGEBA/TETA foi comparado ao sistema modificado DGEBA/MDPS/TETA com a presença de 5%, 10% e 15% de MDPS, em várias composições entre DGEBA e TETA.

As diferentes composições entre o agente de cura TETA e da resina epoxídica DGEBA foram definidas por uma razão **N (número de grupos aminas/número de grupos epóxidos)**. Foram estudadas formulações no ponto estequiométrico $N=0,67$ (quatro grupos aminas para seis grupos epóxidos), formulações com 50% de TETA em excesso $N=1,0$ (seis grupos aminas para seis grupos epóxidos) e com DGEBA em excesso $N=0,40$ (quatro grupos aminas para dez grupos epóxidos).

Ponto estequiométrico: $N = 0,67$ ($N = 4$ grupos amina/ 6 grupos epoxídicos = $0,67$)

Redução de 38,5% de TETA: $N= 0,40$ ($N = 4$ grupos amina/ 10 grupos epoxídicos = $0,40$)

Excesso de 50% de amina: $N= 1,00$ ($N = 6$ grupos amina/ 6 grupos epoxídicos = $1,00$)

Nos sistemas epoxídicos com a presença de excesso de amina pode haver a formação de adutos de amina, como ilustrado na Figura 34. Os adutos de aminas são resultantes da mistura de resina epoxídica ou diluente reativo com excesso de amina. Com isso se obtém uma cadeia maior e menos volátil, com seus radicais hidrogênio parcialmente reagidos e possuem, conseqüentemente, uma relação de mistura menos crítica, geram menor exotermia, curam mais completamente e possuem menor toxicidade.

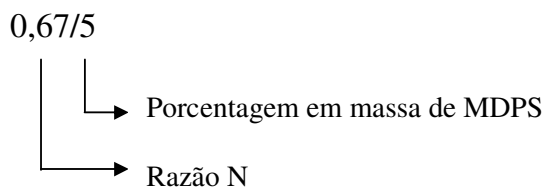


Figura 34. Esquema de um aduto de amina formado com moléculas do agente de cura DETA.

Foram testadas amostras com menor quantidade de TETA (com redução de 62% de TETA em relação ao sistema $N = 0,67$), mas não curavam a temperatura ambiente mesmo após várias horas (mais de 8 horas).

Foi utilizada uma nomenclatura para os sistemas estudados que indica a razão entre DGEBA e TETA (N) e a quantidade do modificador 5%, 10% e 15%, em massa.

Por exemplo, um sistema com $N = 0,67$ e 5% de MDPS é indicado da seguinte maneira:



3.4.2- Preparação das composições

Em uma panela de alumínio com capacidade para 20mL, TETA foi misturado manualmente com DGEBA ou com a mistura DGEBA/MDPS, durante aproximadamente 30 minutos o sistema permaneceu na panela e ao atingir um aumento de viscosidade (ponto gel), o material foi transferidos para o molde adequado. Nas composições com a presença do modificador, DGEBA e MDPS foram misturados manualmente antes da adição de TETA, com o objetivo de se obter uma melhor homogeneização do sistema.

3.4.3- Moldagem dos corpos de prova

A moldagem de cura destes sistemas foi conduzida à temperatura ambiente, $25 \pm 2^\circ\text{C}$, conforme recomendação do fabricante. Passado um período de uma hora e meia a 5 horas, as barras foram retiradas do molde (o tempo variou de acordo com a composição). O molde feito de alumínio eletrolítico foi revestido com papel alumínio em sua base inferior e com fluido desmoldante QZ 1300 BR da Vantico, nas laterais em contato com o material a ser moldado. As barras sólidas obtidas aguardaram no mínimo dez dias antes de serem submetidas aos ensaios.

Para os ensaios mecânicos, o material foi colocado em moldes em formato gravata, com dimensões para produzir corpos de prova com aproximadamente: 165 mm de comprimento, 13 mm de largura (na parte mais estreita do corpo de prova) e 3 mm ($\pm 0,2$) espessura, com margens de erros de $\pm 0,5$ para o comprimento e $\pm 0,2$ para largura e espessura. Como mostrado na Figura abaixo.



Figura 35. Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de tração para determinação de E.

Para a análise térmica dinâmico-mecânica foram utilizados corpos de prova em formato retangular com as dimensões de 50,0 mm de comprimento, 10,0 mm de largura e 3,0 mm de espessura, com margens de erro de $\pm 0,5\text{mm}$ para o comprimento e $\pm 0,2\text{mm}$ para largura e espessura.

3.5- Técnicas utilizadas para a caracterização do compósito estudado

3.5.1- Propriedades mecânicas: Módulo de Young (E) Resistência à fratura (K_{IC})

Todos os ensaios mecânicos foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), submetidos a uma tração, com uma velocidade de 1mm/min em uma máquina de ensaios universal Emic DL 2000, com célula de carga de 50Kgf.

Para determinação de E e LRT neste trabalho, os ensaios foram realizados de acordo com a norma internacional ASTM E399 (1990) por tração, utilizando corpo de prova como mostrado na Figura 35.

Para determinação de K_{IC} de acordo com a norma utilizada neste trabalho, ASTM E399 (1990) por tração, uma trinca foi induzida no corpo de prova, Figura 36, utilizando uma lâmina, considerando a razão entre o comprimento da trinca e a largura do corpo de prova (a) de 0,5 a 0,55. Durante o ensaio os corpos de prova foram tencionados por tração até o rompimento. A tensão no momento do rompimento foi registrada e utilizada para determinação do valor de K_{IC} , calculado pela equação (2)⁽⁶¹⁾.

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \cdot a^{1/2} \quad (2)$$

Onde,
$$Y = \left[1,99 - 0,41 \left(\frac{a}{w} \right) + 18,70 \left(\frac{a}{w} \right)^2 - 38,48 \left(\frac{a}{w} \right)^3 + 53,85 \left(\frac{a}{w} \right)^4 \right]$$

e
$$\sigma = \frac{P_b}{B \cdot w}$$

P_b é a tensão que causa o crescimento da trinca, B e w são a espessura e a largura da amostra, respectivamente, e Y é o fator adimensional correspondente à configuração geométrica do corpo-de-prova e a da trinca.

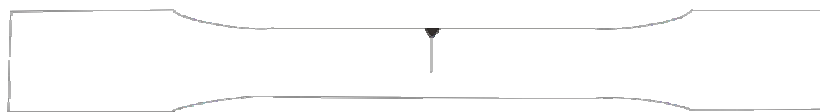


Figura 36. Modelo de corpo de prova utilizado nos ensaios de K_{1C} .

3.5.2- Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

As análises térmicas dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento de DMTA marca NETZSCH DMA 242. O equipamento foi operado no modo flexão em três pontos, a uma frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de 5°C/min, intervalo de temperatura de - 50 a 200°C e deformação de 240µm. Foram registrados gráficos de módulo de armazenamento (E') e de tangente de perda ($\text{Tan } \delta$) em função da temperatura.

3.5.3- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da marca NETZSCH DSC modelo 204, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min. As massas utilizadas para as medidas foram de 5,0 a 8,0mg e as taxas de aquecimento 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 °C/min. Foram registradas curvas do fluxo de calor em função da temperatura e do tempo, variando a temperatura de 25 a 200°C.

Após a mistura dos reagentes, o sistema foi homogeneizado manualmente e as amostras foram pesadas em panelinhas de alumínio não hermeticamente fechadas. Como referência foi utilizada uma panelinha de alumínio vazia não hermeticamente fechada.

3.5.4- Termogravimetria (TGA)

As análises por termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca Netzsch, modelo 209, no intervalo da temperatura ambiente (26°C ± 2) até 1000°C,

com taxa de aquecimento de 10°C/min e massa da amostra de 5,0mg. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio puro com fluxo de 15mL/min.

3.5.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O objetivo de realizar medidas de MEV foi obter informações sobre a morfologia do material modificado com MDPS em relação ao material convencional DGEBA/TETA, assim como relacionar os resultados de morfologia com outras propriedades estudadas neste trabalho.

As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e com a superfície da fratura voltada para cima, foram coladas com cola de éster de cianocrilato em suportes metálicos apropriados para MEV. Devido à necessidade de se obter uma superfície condutora, as amostras foram cobertas com uma fina película de ouro. A análise da morfologia foi realizada na superfície do material fraturado.

Foi utilizado um equipamento MEV Digital Scanning Microscopy DSM 960 (West Germany), uma fonte geradora de elétrons de filamento tungstênio, com voltagem máxima de 1 a 30 KeV, com uma resolução de 150nm. Foi usada uma corrente de 0,75 μ A, a ampliação foi de 5000 X e a escala obtida foi de 2 μ m. As microscopias foram realizadas no instituto de física da USP de São Carlos (IFSC).

3.5.6- Difração de raios-X

Foram feitas medidas de raios-X do MDPS (líquido), octacubo (em pó) e amostras dos materiais epoxídicos curados, nas composições N = 0,67 sem e com a adição de 5, 10 e 15% de MDPS, com o objetivo de observar as alterações na cristalinidade.

Foi utilizado um equipamento de difração de raios-X RINT2000, modelo RU 200B, câmara “goniometer multipurpose”, Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), 50KV e uma corrente de 100mA, do Instituto de física da USP-São Carlos.

3.5.7- Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

As análises de EDS foram realizadas em equipamento JEOL - 330, do Instituto de Química da Unicamp-Campinas.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterizações

4.1.1- Caracterização estrutural do cubo octamérico por meio das técnicas de RMN ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido e espectroscopia no infravermelho.

O espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido para a estrutura do composto precursor está ilustrado na Figura 37. Os dois picos em $-2,897\text{ppm}$ e $-108,697\text{ppm}$ são relativos aos átomos de silício (H-Si-CH₃) e (Si-O) respectivamente.

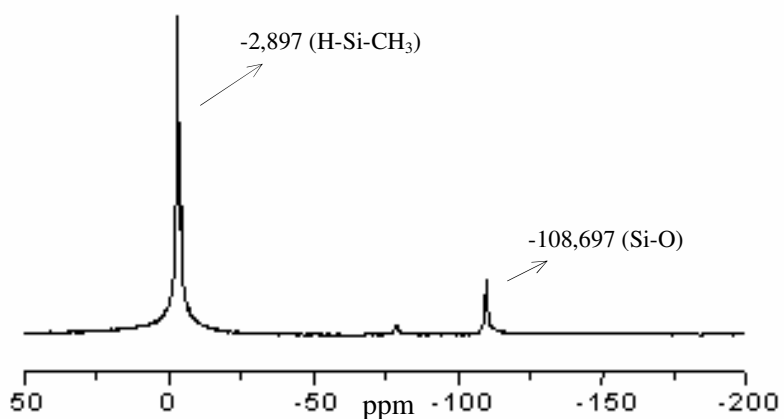


Figura 37. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido para a estrutura do octacubo.

O espectro de RMN ^{13}C no estado sólido ilustrado na Figura 38 exibe apenas um pico em $0,059\text{ppm}$ relacionado ao carbono (H-Si-CH₃).

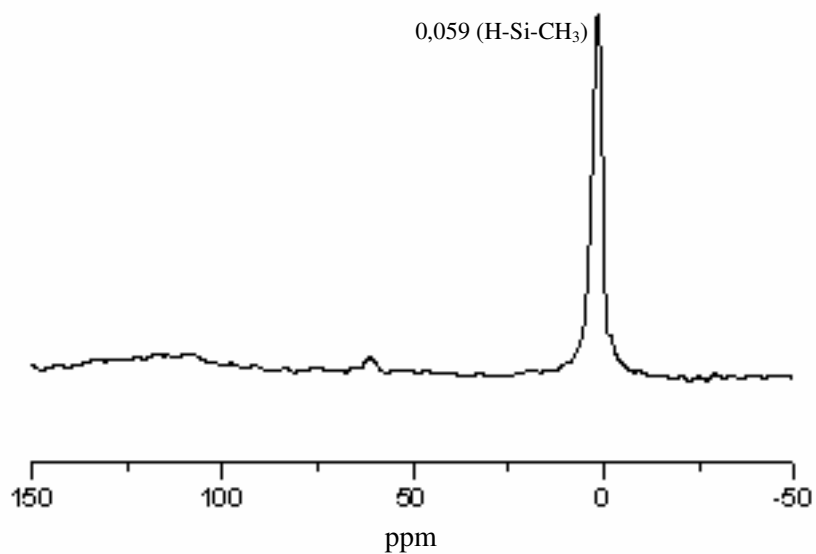


Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido para a estrutura do cubo octamérico.

A Figura 39 ilustra o espectro na região do infravermelho para a estrutura do cubo octamérico com as atribuições para as principais bandas.

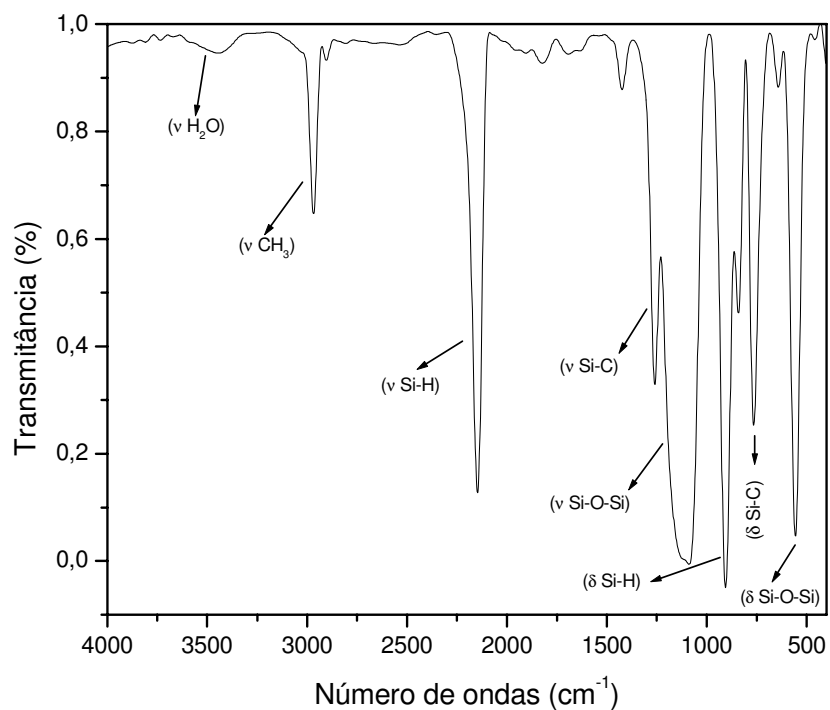


Figura 39. Espectro na região do infravermelho para a estrutura do cubo octamérico.

No espectro de infravermelho ilustrado na Figura 39 a banda em 1100cm^{-1} está relacionada ao estiramento simétrico Si-O-Si [vs (Si-O)], característico da formação de silsesquioxano tipo gaiola. A banda na região de 870cm^{-1} é atribuída à deformação angular do Si-H e a banda em 565cm^{-1} esta relacionada à deformação do esqueleto dos silsesquioxanos. A Tabela 5 traz as principais atribuições relacionadas ao octacubo de acordo com a literatura^(61,62,35).

Tabela 5. Atribuições para as principais bandas no espectro na região do infravermelho ilustrado na Figura 39.

Grupo funcional	Numero de ondas (cm^{-1})	Tipo de vibração
Si-H	2146	ν_s
Si-H	950 a 800	δ_s
Si-C	1250	ν_s
Si-O-Si	1110 a 1030	ν_s
OH devido a H_2O (livre)	3650 a 3580	ν_s

4.1.2 - Caracterização estrutural do MDPS por meio das técnicas de RMN ^{29}Si , ^{13}C , ^1H e espectroscopia no infravermelho.

A estrutura do MDPS exibida na Figura 30 foi caracterizada por meio das técnicas de RMN ^{29}Si , ^{13}C , ^1H no estado sólido e espectroscopia no infravermelho.

Na Figura 40 é apresentado o espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido para a estrutura química do MDPS, as atribuições dos picos são: 79,48ppm CDCl_3 , -6,6ppm $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$ e -129,15ppm $\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. A ausência de um pico em -2,897 ppm (H-Si-CH_3), apresentado no espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido do cubo octamérico, Figura 38, sugere a funcionalização dos vértices do cubo octamérico.

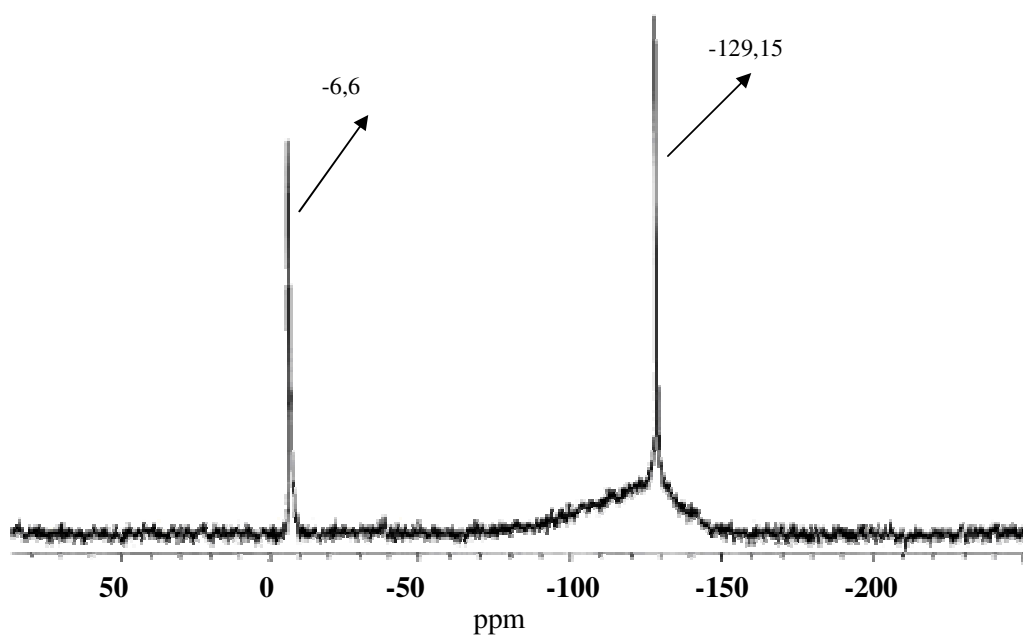


Figura 40. Espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido para a estrutura do MDPS.

A Figura 41 ilustra o espectro de RMN ^{13}C no estado sólido para estrutura do MDPS. As atribuições dos picos são exibidas na Tabela 6.

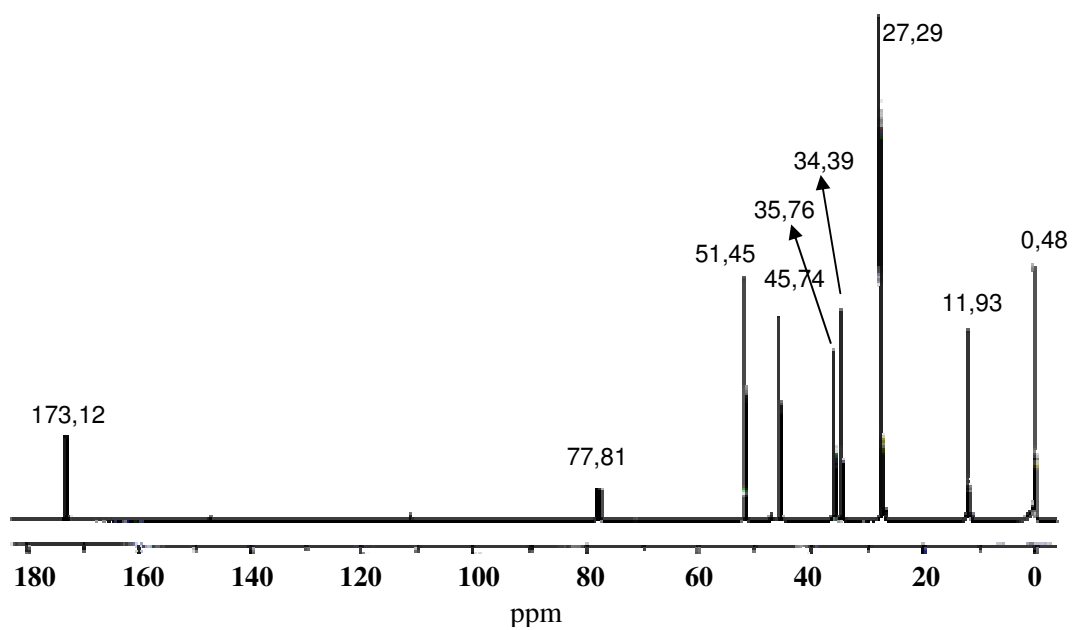


Figura 41. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido para a estrutura do MDPS.

Tabela 6. Atribuição dos picos relativos ao espectro de RMN ^{13}C exibido na Figura 41.

Posição dos picos (ppm)	Carbono relacionado
173,12	s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
77,81	CDCl_3
51,45	s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
45,74	s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
35,76	s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
34,39	s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
27,29	s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
11,93	s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$
0,479	s, Si-CH_3

A Figura 42 exibe o espectro de RMN ^1H no estado sólido para a estrutura química do MDPS e as atribuições dos picos observados são exibidas na Tabela 7.

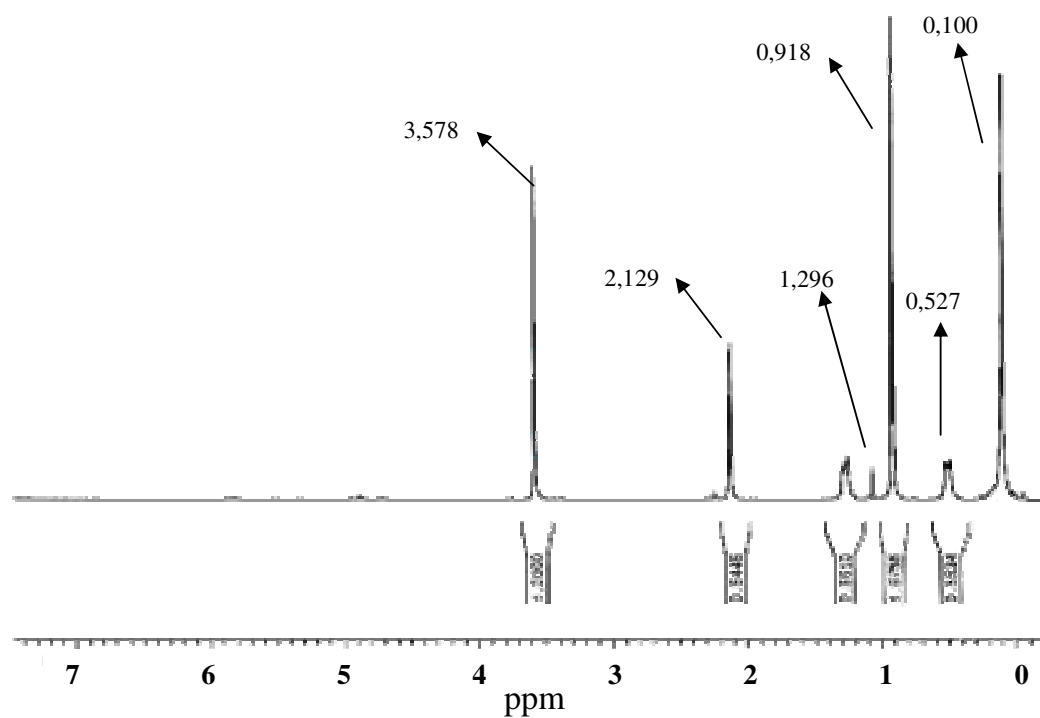
Figura 42. Espectro de RMN ^1H para a estrutura do MDPS.

Tabela 7. Atribuições dos picos do espectro de RMN ^1H ilustrado na Figura 42.

Posição dos picos (ppm)	Hidrogênio relacionado	Nº de hidrogênios
3.578	s, OCH_3	24H
2.129	s, CH_2CO	16H
1.296	m, SiCH_2CH_2	16H
0.918	s, CH_3	48H
0.527	m, SiCH_2	16H
0.100	s, Si-CH_3	48H

Na Figura 43 é apresentado o espectro de infravermelho para o MDPS. As atribuições para as principais bandas do espectro segundo a literatura são exibidas na Tabela 8^(61,35).

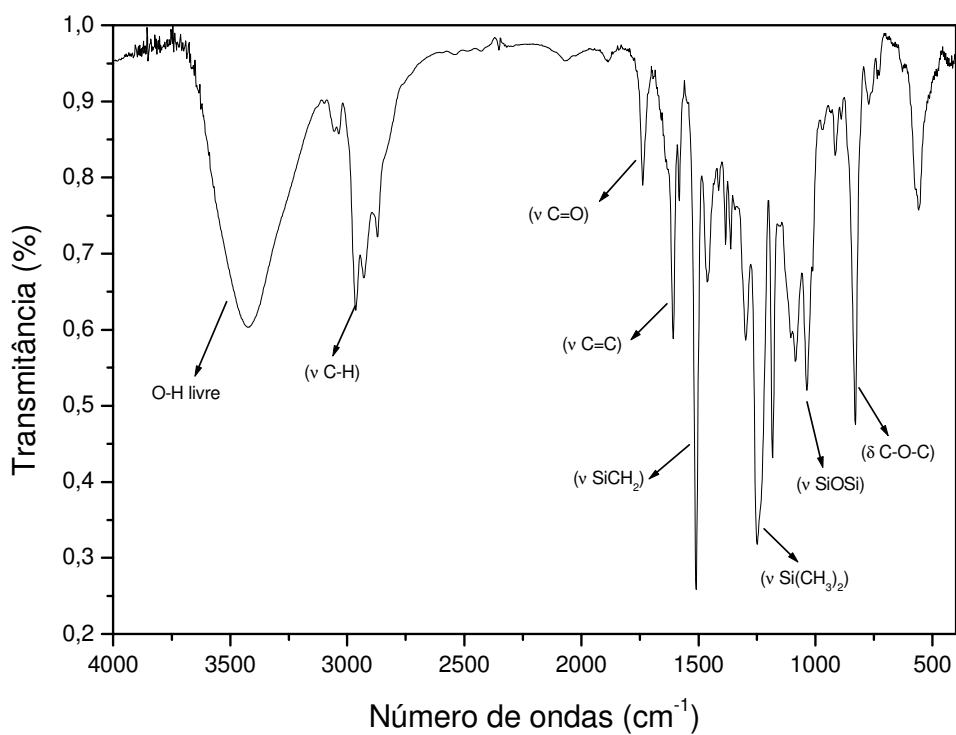


Figura 43. Espectro na região do infravermelho para a estrutura do MDPS.

Tabela 8. Atribuição para as principais bandas do espectro exibido na Figura 43.

Grupo funcional	Numero de ondas (cm ⁻¹)	Tipo de vibração
C-H	2965	v _s
C=O	1741	v _s
Si-CH ₃	1259	v _s
Si-O	1085	v _s
C-O-C	906	δ _s

4.2- Propriedades mecânicas

Para melhor visualização e compreensão, os resultados das propriedades mecânicas estudadas, módulo de Young (E), resistência à fratura (K_{1C}), energia de fratura (G_{1C}) e limite de resistência à tração (LRT) são exibidos na Tabela 9. Nas seções referentes a cada propriedade mecânica estudada, os resultados são expressos por meio de gráficos da propriedade versus a % de modificador e versus N.

Tabela 9. Resultados das propriedades mecânicas estudadas.

Composições N/% MDPS	E (GPa)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	G_{IC} (KJ/m ²)	LRT (MPa)
0,40/0	0,99 ± 0,07	0,55 ± 0,21	0,26	1204,54 ± 100,66
0,40/5	1,07 ± 0,03	0,98 ± 0,1	0,79	1219,43 ± 261,94
0,40/10	0,94 ± 0,03	0,67 ± 0,21	0,42	1041,00 ± 114,61
0,40/15	0,86 ± 0,05	0,4 ± 0,25	0,19	910,50 ± 120,00
0,67/0	1,62 ± 0,03	0,8 ± 0,25	0,33	1799,53 ± 403,7
0,67/5	1,48 ± 0,03	1,49 ± 0,15	1,3	2026,34 ± 142,6
0,67/10	1,35 ± 0,07	1,52 ± 0,16	1,5	1855,00 ± 150,0
0,67/15	1,23 ± 0,07	1,3 ± 0,33	1,2	1327,35 ± 194,58
1,00/0	1,51 ± 0,02	1,3 ± 0,3	0,94	2049,90 ± 192,56
1,00/5	1,25 ± 0,04	1,82 ± 0,25	2,4	1679,33 ± 76,22
1,00/10	1,1 ± 0,03	2,12 ± 0,28	3,6	1298,67 ± 51,80
1,00/15	1,01 ± 0,085	0,74 ± 0,22	0,48	1009,96 ± 138,96

4.2.1- Modulo de Young (E)

A Figura 44 ilustra o módulo de Young (E) com variação da quantidade de modificador. A adição de MDPS ao sistema epoxídico provoca decréscimo nos valores de E em relação ao material convencional, este decréscimo ocorre de maneira gradativa com a adição de 5 até 15% MDPS, para qualquer valor de N (curvas A, B e C), exceto na composição $N = 0,40$, em que o material 0,40/5 apresenta maior valor de E do que o material sem MDPS (0,40/0).

Observam-se as menores alterações nos valores de E nos sistemas com excesso de epóxido $N = 0,40$ (Figura 44 curva A), com 8,0% de aumento em 0,40/5 e 5,1% e 13,0% de decréscimo nas composições 0,40/10 e 0,40/15, respectivamente. Nas composições no ponto estequiométrico $N = 0,67$ (Figura 44 curva B), ocorrem decréscimos de 8,6%, 16,7% e 24,0%, nas composições 0,67/5, 0,67/10 e 0,67/15, respectivamente. Os maiores decréscimos apresentam-se nos sistemas $N = 1,00$ (Figura 44 curva C), com 17,2%, 27,2% e 33,1% de redução nas composições 0,67/5, 0,67/10 e 0,67/15, respectivamente.

O comportamento de módulo em materiais epoxídicos modificados, frequentemente está associado à formação de uma segunda fase na matriz. O decréscimo nos valores de E mediante a adição do modificador MDPS pode ser atribuído à formação de segunda fase rica em MDPS e esta fase ter efeito plastificante na matriz epoxídica^(20,48,63,64)

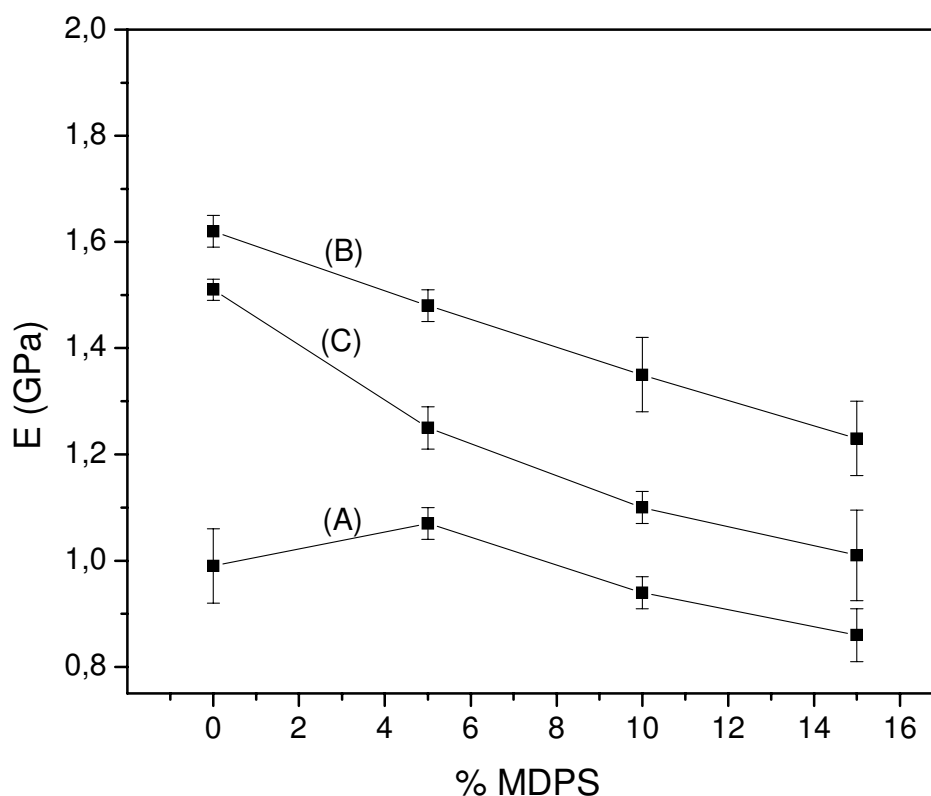


Figura 44. Módulo de Young (E) em função da % MDPS em massa: (A) sistema epoxídico N = 0,40/(0-15% MDPS); (B) sistema epoxídico N = 0,67/(0-15% MDPS); (C) sistema epoxídico N = 1,00/(0-15% MDPS).

Com relação à quantidade de agente de cura, observam-se os menores valores de E nas composições com excesso de epóxido N = 0,40. Nas composições no ponto estequiométrico N = 0,67, em que há a presença de mais amina, há um aumento nos valores de E, com posterior decréscimo mediante a adição de amina em excesso (N = 1,00), porém a valores intermediários entre as composições N = 0,40 e N = 0,67.

Nas composições $N = 0,40$, com menores valores de E em relação às composições estequiométricas, Figura 45, há menor disposição de grupos aminas no meio, desta maneira, a maior parte deles reagem com grupos epoxídicos, porém a polimerização da cadeia é interrompida nos pontos em que grupos epóxidos ficam sem reagir. A presença de grupos epóxidos nas extremidades das moléculas de DGEBA intensifica a dificuldade desses grupos encontrarem com grupos aminas, podendo haver grupos aminas sem reagir, formando cadeias menos extensas e DGEBA agir como plastificante, dificultando formação de ligações.

Nas composições com modificador e com excesso de agente de cura $N = 1,00$, Figura 45, há uma maior disposição de grupos aminas para reagir com os grupos epóxidos, não sendo necessário a reação com todos os H ativos presentes nos grupos aminas (principalmente aminas secundárias), desta maneira, aumenta a extensão dos segmentos de cadeia e aumenta a mobilidade deles, provocando decréscimo pouco acentuado nos valores de E do material⁽⁶⁵⁾.

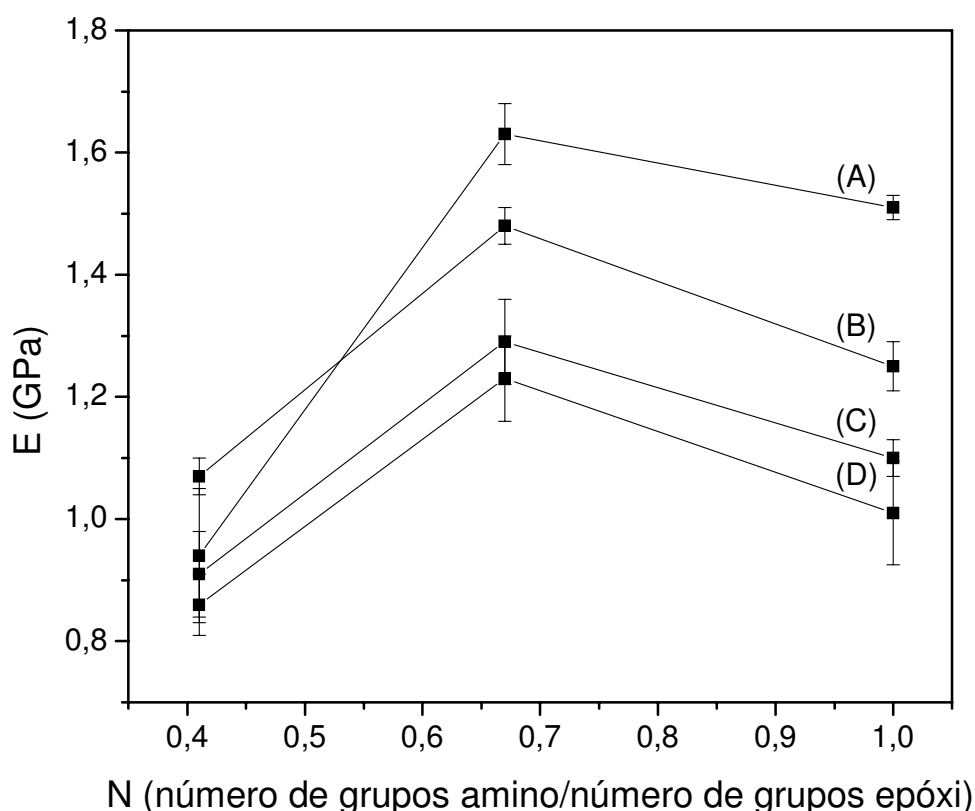


Figura 45. Módulo de Young (E) em função de N : (A) sistema epoxídico sem MDPS; (B) sistema epoxídico com 5% de MDPS, (C) sistema epoxídico com 10% de MDPS, (D) sistema epoxídico com 15% de MDPS.

A intensidade dos decréscimos obtidos nos valores de E concordam com o objetivo do trabalho, que é a modificação do sistema epoxídico melhorando a propriedade de K_{IC} sem decréscimos elevados de E.

Com relação à quantidade de agente de cura, o módulo de Young é diretamente influenciado pela quantidade de agente de cura, que está relacionada com a densidade de ligações cruzadas. Segundo a literatura, a composição estequiométrica apresenta maior densidade de ligações cruzadas quando comparada com excesso de epóxido ou amina, para materiais que sofreram tratamentos de pós cura a temperaturas bem acima da temperatura ambiente^(36,65).

Monteiro, em 2003 também sugeriu que menores valores de E para os sistemas com excesso de epóxido ou amina podem estar relacionados com cristalização de porções das moléculas de epóxido ou amina que não reagiram no sistema formado. A presença de cristalinidade tornaria o material mais quebradiço (frágil), diminuindo o E. A cristalinidade pode ser estudado por meio de difração de raios – X de composições com diferentes quantidades de agente de cura⁽¹⁸⁾.

4.2.2- Resistência à fratura (K_{IC})

A Figura 46 ilustra as curvas de resistência à fratura para os sistemas estudados. Para estas curvas, observa-se aumento nos valores de K_{IC} com a presença de 5% e 10% de MDPS, nas composições no ponto estequiométrico (Figura 46B) e com excesso de amina (Figura 46C). Nos sistemas com adição de 15% de MDPS, o valor de K_{IC} decresce levemente no ponto estequiométrico 0,67/15 e acentuadamente no sistema com excesso de amina (1,00/15). No sistema com excesso de epóxido, K_{IC} aumenta na composição 0,40/5 e decresce nas composições 0,40/10 e 0,40/15.

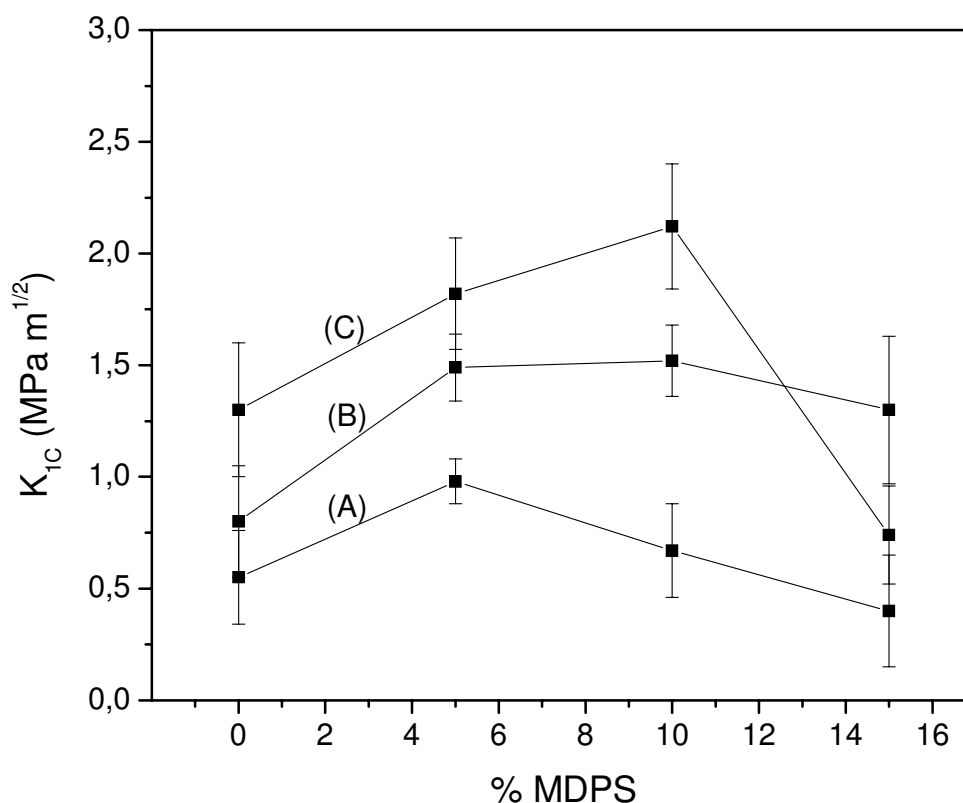


Figura 46. Resistência à fratura (K_{1C}) em função da % MDPS em massa: (A) sistema epoxídico N = 0,40/(0-15%) MDPS; (B) sistema epoxídico N = 0,67/(0-15%) MDPS; (C) sistema epoxídico N = 1,00/(0-15%) MDPS.

Variando-se o conteúdo de DGEBA e TETA, Figura 47, são observados maiores valores de K_{1C} com o aumento da quantidade de agente de cura de N=0,40 até N=1,00. Apenas com adição de 15% MDPS, a composição com N=1,00 apresenta valor de K_{1C} menor que no sistema com N=0,67.

Quando se relaciona os aumentos observados de K_{1C} com os resultados de E, observa-se que as composições 0,67/5, e 0,67/10 apresentam melhor combinação das propriedades K_{1C} e E, com maiores acréscimos nos valores de K_{1C} , 86,3% para 0,67/5 e 90,0% para 0,67/10 combinados com menores decréscimos, 8,6% e 16,7%, respectivamente, nos resultados de E.

A formulação 0,40/5 apresenta aumento de 78,18% no valor de K_{1C} e aumento de 8% no E, porém, os valores de K_{1C} e E para esta composição são baixos comparados com os

encontrados nas composições no ponto estequiométrico e com excesso de amina, sendo mais vantajosa para maioria das aplicações os sistemas com maiores K_{1C} e E.

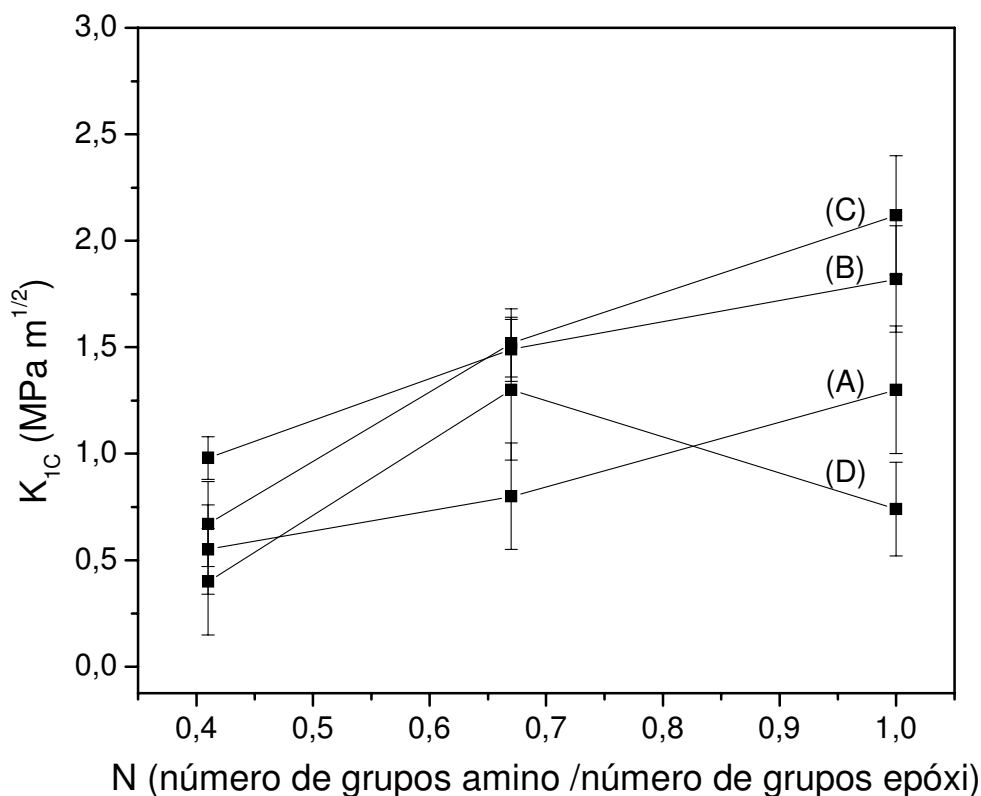


Figura 47. Resistência á fratura (K_{1C}) em função de N: (A) sistema epoxídico sem MDPS; (B) sistema epoxídico com 5% de MDPS, (C) sistema epoxídico com 10% de MDPS, (D) sistema epoxídico com 15% de MDPS.

As composições 1,00/5 e 1,00/10 também apresentam aumentos significativos de K_{1C} , 40% e 63,1%, respectivamente, porém com reduções mais acentuadas nos valores de E, 17,2% e 27,2%, respectivamente, quando comparadas com as composições 0,67/5 e 0,67/10 no sistema no ponto estequiométrico.

A resistência à fratura é influenciada pela quantidade de agente de cura no sistema, que está relacionada com a densidade de ligações cruzadas. Conforme relatado na literatura em sistemas DGEBA/TETA sem a presença de modificadores, a composição com excesso de amina apresenta maior resistência à fratura quando comparada com outras proporções entre DGEBA/TETA⁽⁶⁶⁾.

Além da influencia da quantidade de agente de cura, os acréscimos nos valores de K_{IC} nas composições modificadas podem ser decorrentes do efeito plastificante da fase rica em MDPS dispersa na matriz e pela miscibilidade parcial do MDPS na matriz epoxídica. Como os poliedros multifuncionalizados com grupos ésteres se assemelham a esferas, a ocorrência de uma segunda fase pode influenciar para um aumento de resistência a fratura no sistema^(63,64).

Os decréscimos de K_{IC} observados nas composições 0,40/15 e 1,00/15 podem ser devido à combinação do excesso de epóxido (0,41/15) ou de amina (1,00/15) com uma maior quantidade de MDPS (15%) presentes em quantidades destrutivas para as propriedades do sistema, Figura 47D.

4.2.3- Energia de fratura (G_{IC})

Os valores de G_{IC} foram calculados utilizando os valores médios de E e K_{IC} , segundo a equação 3, na seção 2.9.4.

Comparando as curvas na Figura 48, observa-se nas composições no ponto estequiométrico e excesso de amina, que a adição de 5% e 10% de MDPS promove aumento na energia de fratura. Com a adição de 15% de MDPS, o valor de G_{IC} apresenta leve redução na composição 0,67/15, mas continuando acima do valor de G_{IC} em 0,67/0 e na composição 1,00/15 apresenta decréscimo acentuado. As formulações com excesso de epóxido apresentam acréscimo no valor de G_{IC} na composição 0,40/5 e decréscimo nas composições 0,40/10 e 0,40/15.

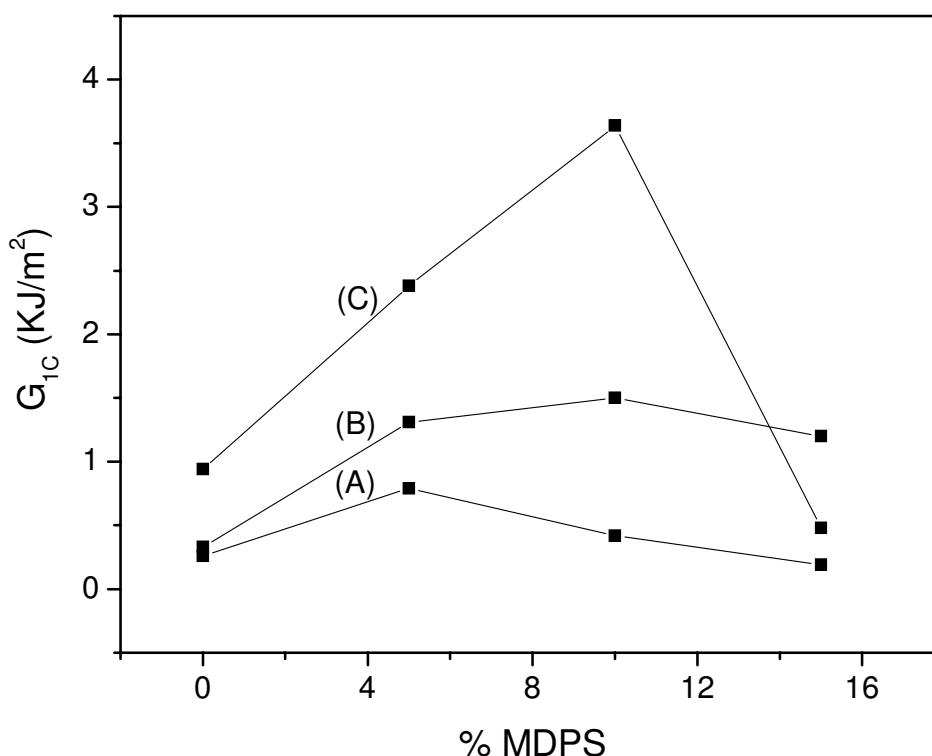


Figura 48. Energia de fratura (G_{1C}) em função da % MDPS em massa: (A) sistema epoxídico N = 0,40/(0-15%) MDPS; (B) sistema epoxídico N = 0,67/(0-15%) MDPS; (C) sistema epoxídico N = 1,00/(0-15%) MDPS.

Os maiores aumentos nos valores de G_{1C} são observados nas composições 0,67/5 e 0,67/10, com 277,5% e 352,5% de aumento, respectivamente. Sendo que os valores mais altos correspondem às composições 1,00/5 e 1,00/10, com 2199,2 e 3484,0KJ/m², respectivamente.

O aumento de G_{1C} decorrente da adição de MDPS, de excesso de amina ou de excesso de epóxido, com uma ação plastificante no meio, representa um aumento na energia crítica necessária para a propagação de fraturas na matriz epoxídica. Nas composições em que houve decréscimo de G_{1C} em relação aos sistemas sem MDPS, o decréscimo pode estar relacionado com a presença da maior quantidade de MDPS e excesso de amina ou epóxido (1,00/15, 0,40/15) degenerando as propriedades do sistema.

De acordo com o comportamento de G_{1C} observados na Figura 49, a fragilidade da matriz nas formulações ricas em epóxido parece controlar as propriedades de fratura, diminuindo os valores de G_{1C} para todas quantidades de MDPS. Para as misturas ricas em

amina, o aumento na ductilidade da matriz devido a presença de moléculas de amina em excesso, juntamente com o aumento da resistência obtida como consequência da adição do modificador, elevam a tensão crítica necessária para propagar as trincas, consequentemente aumentam os valores de G_{1C} ^(48,50,67).

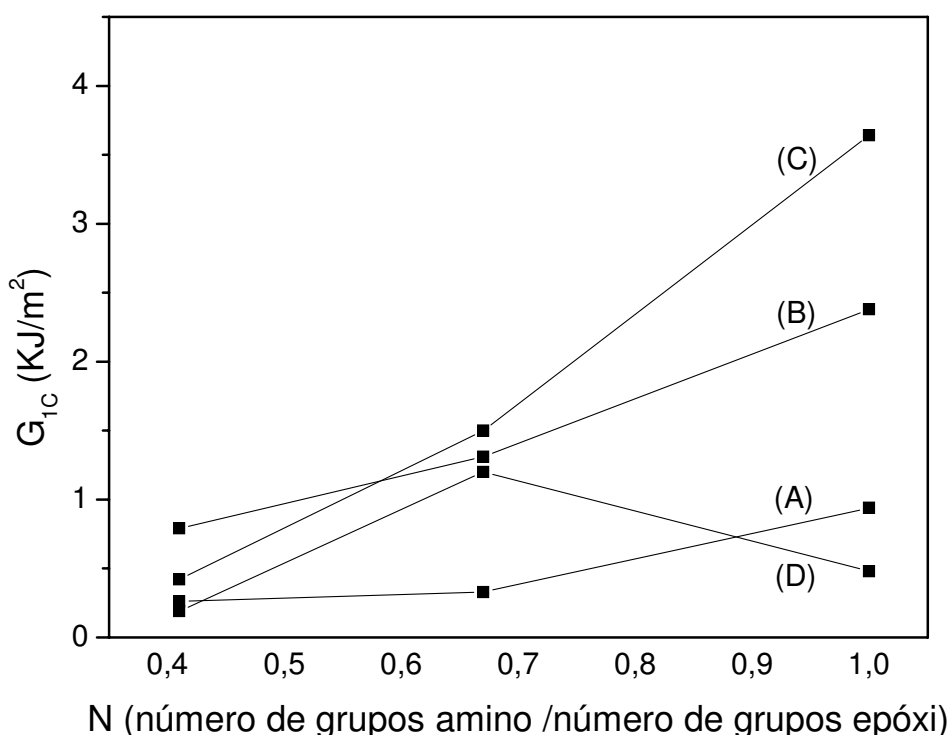


Figura 49. Energia de fratura (G_{1C}) em função de N: (A) sistema epoxídico sem MDPS; (B) sistema epoxídico com 5% de MDPS; (C) sistema epoxídico com 10% de MDPS; (D) sistema epoxídico com 15% de MDPS.

4.2.4- Limite de resistência à tração (LRT)

Quando polímeros termorrígidos são submetidos a uma tração nas condições ambientes, geralmente não apresentam deformação plástica, que é relacionada ao escoamento das cadeias poliméricas. O ensaio mecânico tração/deformação não apresenta escoamento, que corresponde ao momento em que o material passa do seu comportamento elástico para o comportamento plástico. Desta maneira, a curva obtida nesse tipo de ensaio apresenta a deformação elástica seguida pela ruptura do material.

Para todas as proporções entre DGEBA e TETA, os sistemas epoxídicos apresentam redução gradativa de LRT com o acréscimo de MDPS, como ilustrado na Figura 50.

Na Figura 51 observa-se que sem a presença de MDPS, o valor de LTR aumenta com o acréscimo de amina. Em composições com a presença de MDPS, os valores de LRT nas composições com excesso de amina são superiores aos apresentados nas composições com excesso de epóxido, sendo os maiores valores apresentados pelas formulações no ponto estequiométrico.

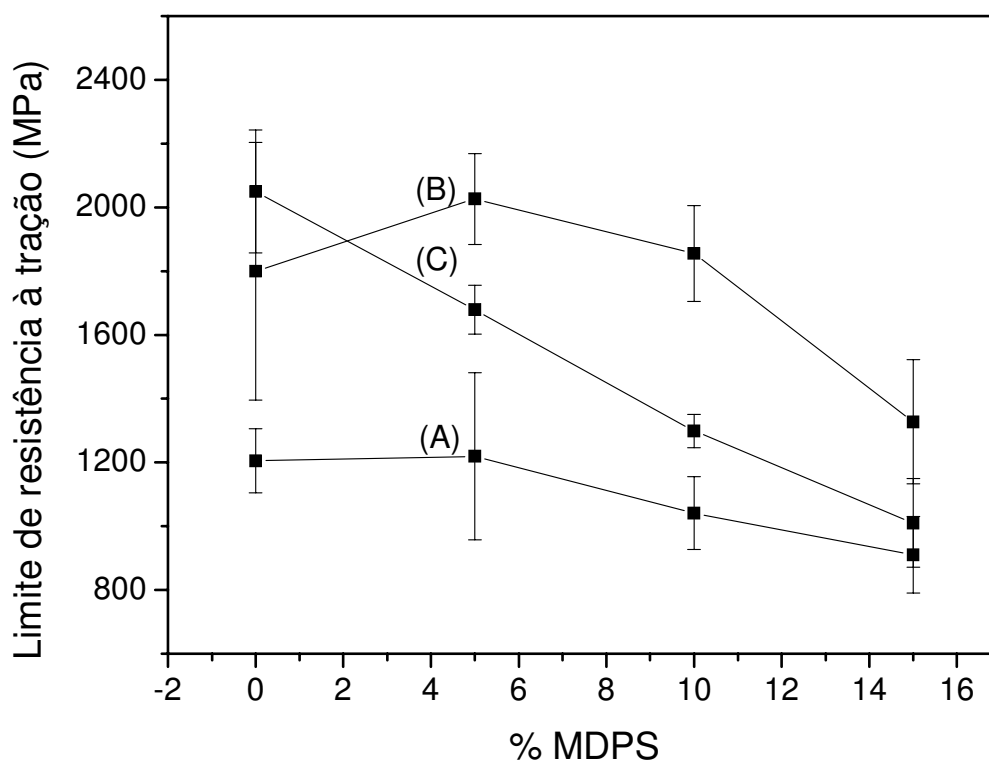


Figura 50. Limite de resistência à tração (LRT) em função da % MDPS, em massa: (A) sistema epoxídico N = 0,40/(0-15%) MDPS; (B) sistema epoxídico N = 0,67/(0-15%) MDPS; (C) sistema epoxídico N = 1,00/(0-15%) MDPS.

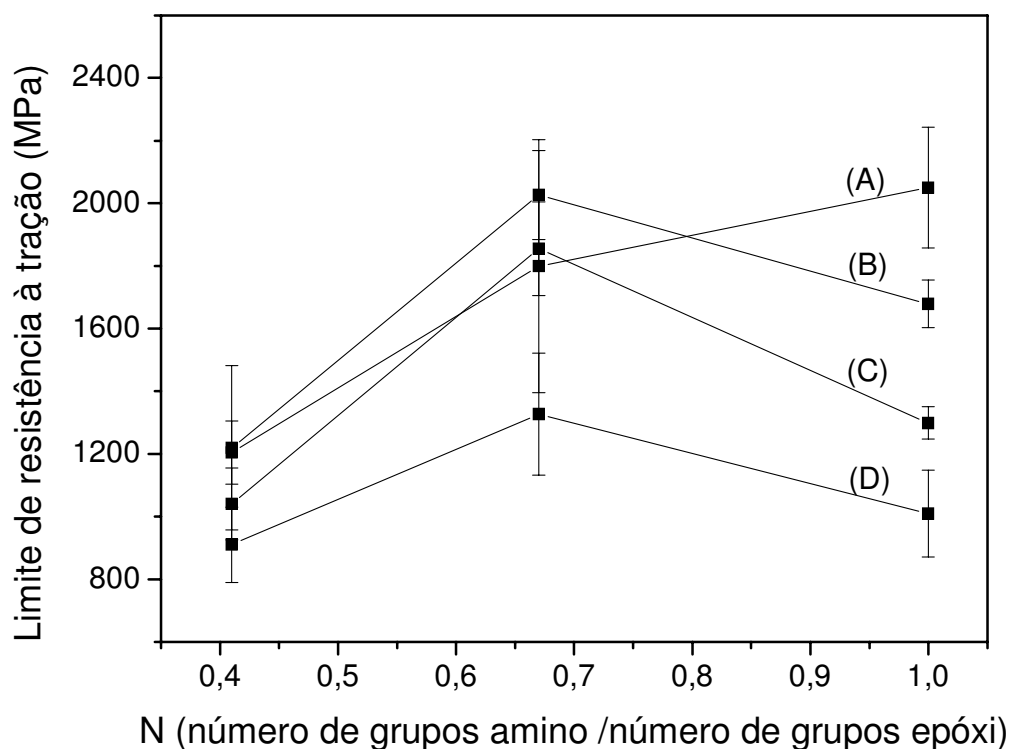


Figura 51. Limite de resistência à tração (LRT) em função de N: (A) sistema epoxídico sem MDPS; (B) sistema epoxídico com 5% de MDPS, (C) sistema epoxídico com 10% de MDPS, (D) sistema epoxídico com 15% de MDPS.

4.3- Propriedades térmicas

4.3.1- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC foi utilizada para estudo da cinética de cura do sistema epoxídico no ponto estequiométrico com e sem a presença de MDPS.

A Tabela 10 contém os parâmetros cinéticos obtidos por meio das curvas de DSC dos compósitos estudados, em taxas de aquecimento 5, 10, 15 e 20°C/min.

Tabela 10. Parâmetros cinéticos obtidos por DSC para diferentes composições dos sistemas epoxídicos estudados.

Composições	Taxa de aquecimento (°C/min)	Ti ^a (°C)	Tf ^b (°C)	To ^c (°C)	Tp ^d (°C)	ΔH ^e (J/g)	Ea ^f (KJ.mol ⁻¹)
0,67/0	5	33,5	145,2	50,0	84,8	208,9	62,0
0,67/0	10	33,8	184,9	60,2	97,5	145,1	
0,67/0	15	36,5	183,5	67,5	105,3	154,9	
0,67/0	20	42,0	185,9	71,3	109,0	124,7	
0,67/5	5	31,7	164,2	51,7	87,9	198,7	65,5
0,67/5	10	36,8	186,3	60,2	99,5	84,1	
0,67/5	15	36,1	192,0	67,9	107,0	115,7	
0,67/5	20	42,1	187,9	70,4	112,3	73,6	
0,67/10	5	31,4	148,8	50,7	88,7	438,2	68,2
0,67/10	10	39,6	176,1	62,3	100,8	283,0	
0,67/10	15	41,1	188,5	66,6	106,7	297,1	
0,67/10	20	47,9	190,8	70,6	112,6	256,9	
0,67/15	5	34,8	146,6	52,7	80,5	442,3	61,1
0,67/15	10	37,7	175,2	59,9	100,8	310,0	
0,67/15	15	42,1	185,8	68,2	109,1	308,0	
0,67/15	20	50,3	188,8	70,62	114,9	300,0	

^aTi é a temperatura na qual é iniciada a reação de cura; ^bTf é a temperatura final da exoterma; ^cTo é a temperatura de início da exoterma obtida pela extrapolação da região linear da exoterma até a linha base; ^dTp é a temperatura do pico da exoterma; ^eΔH é o calor da reação de cura, obtido a partir da área sob a curva exotérmica; ^fEa é a energia de ativação.

Nas análises de DSC foram obtidos picos exotérmicos (Figura 52 e Figura 53) referentes à liberação de calor (calor de reação ΔH) durante a formação de ligações cruzadas no processo de cura do material, devido à reação entre a resina epoxídica e o agente de cura. Comparando os comportamentos de cura das várias composições estudadas, observa-se o deslocamento das temperaturas de pico (Tp) para temperaturas mais altas com aumento da taxa de aquecimento.

Com a presença de MDPS no sistema epoxídico, as temperaturas de pico (Tp) aumentam, ΔH decresce na cura do sistema 0,67/5 e aumenta na cura dos sistemas 0,67/10 e 0,67/15 com relação à composição 0,67/0.

Na Figura 52, estão ilustradas as curvas de DSC para os sistemas DGEBA/TETA 0,67/0 (Figura 52A) e DGEBA/MDPS/TETA 0,67/5 (Figura 52B) e na Figura 53 as curvas de DSC para os sistemas DGEBA/MDPS/TETA 0,67/10 (Figura 53A) e 0,67/15 (Figura 53B).

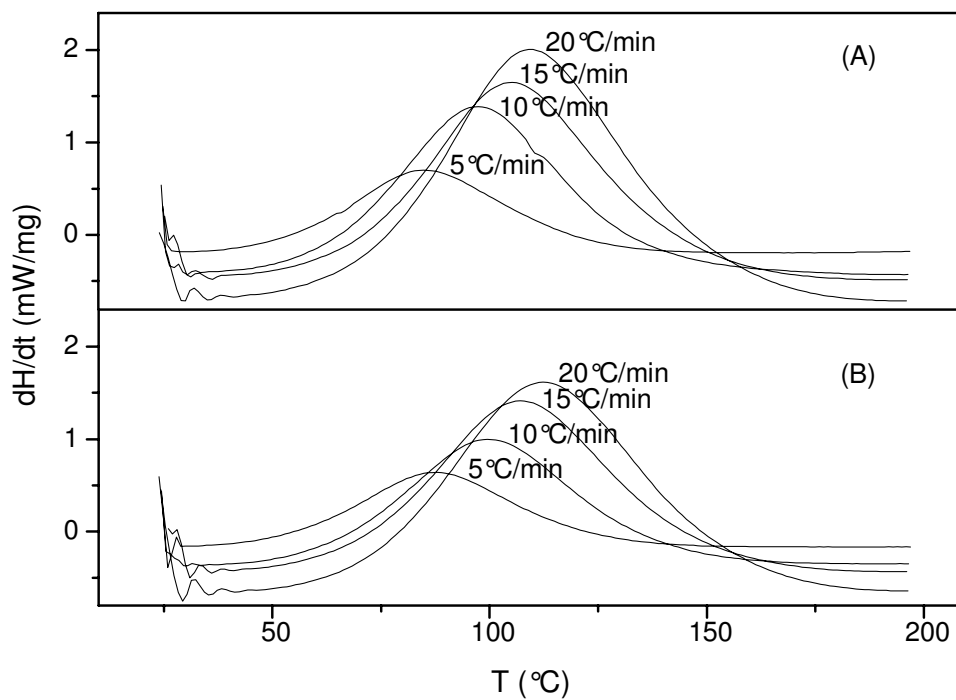


Figura 52. Curvas de DSC de fluxo de calor em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento: (A) sistema epoxídico N = 0,67 e 0% MDPS e (B) sistema epoxídico N = 0,67 e 5% de MDPS.

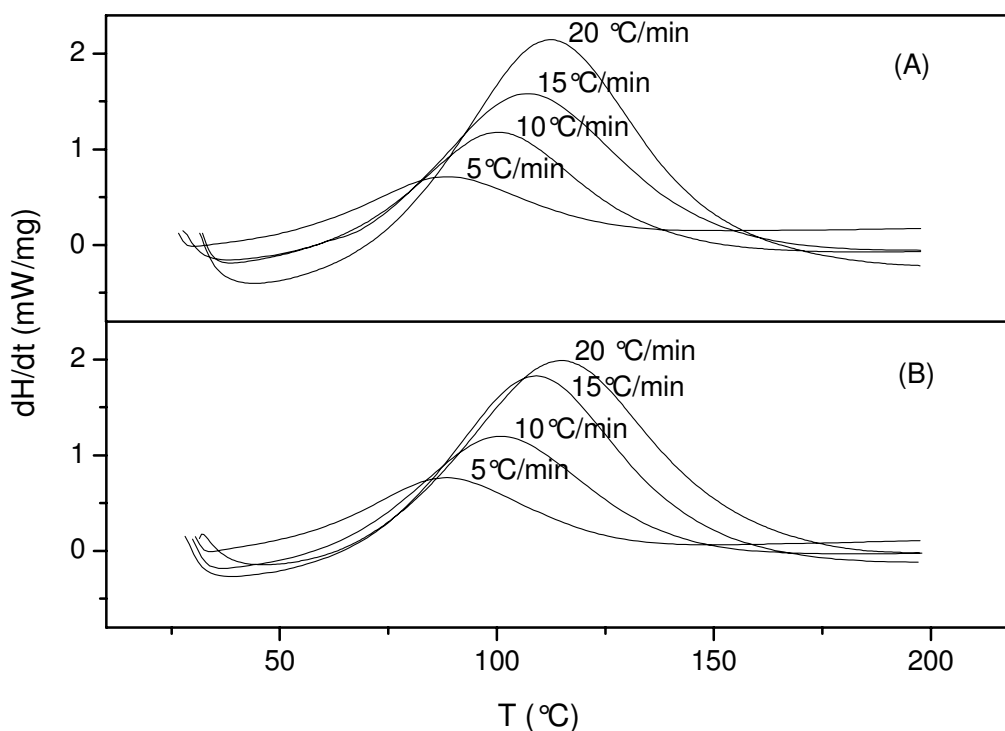


Figura 53. Curvas de DSC de fluxo de calor em função da temperatura, em diferentes taxas de aquecimento: (A) sistema epoxídico N = 0,67 e 10% MDPS e (B) sistema epoxídico N = 0,67 e 15% de MDPS.

O método de Ozawa foi utilizado para determinação da energia de ativação (E_a) das composições estudadas. A Figura 54 ilustra as curvas $1000/T_p$ versus $\ln dT/dt$ dos sistemas epoxídicos e as respectivas retas de regressão linear. A E_a é obtida a partir da inclinação da reta obtida E_a/R .

Os valores de E_a calculados para as composições 0,67/0; 0,67/5; 0,67/10; 0,67/15 são, respectivamente, 62,0 KJ/mol, 65,5 KJ/mol, 68,2 KJ/mol e 61,1 KJ/mol. Pode ser observado que a presença de MDPS nas formulações 0,67/5 e 0,67/10 está associada a aumentos de 5,6% e 10% na E_a , respectivamente, e na formulação 0,67/15 a um decréscimo de 1,5% na E_a .

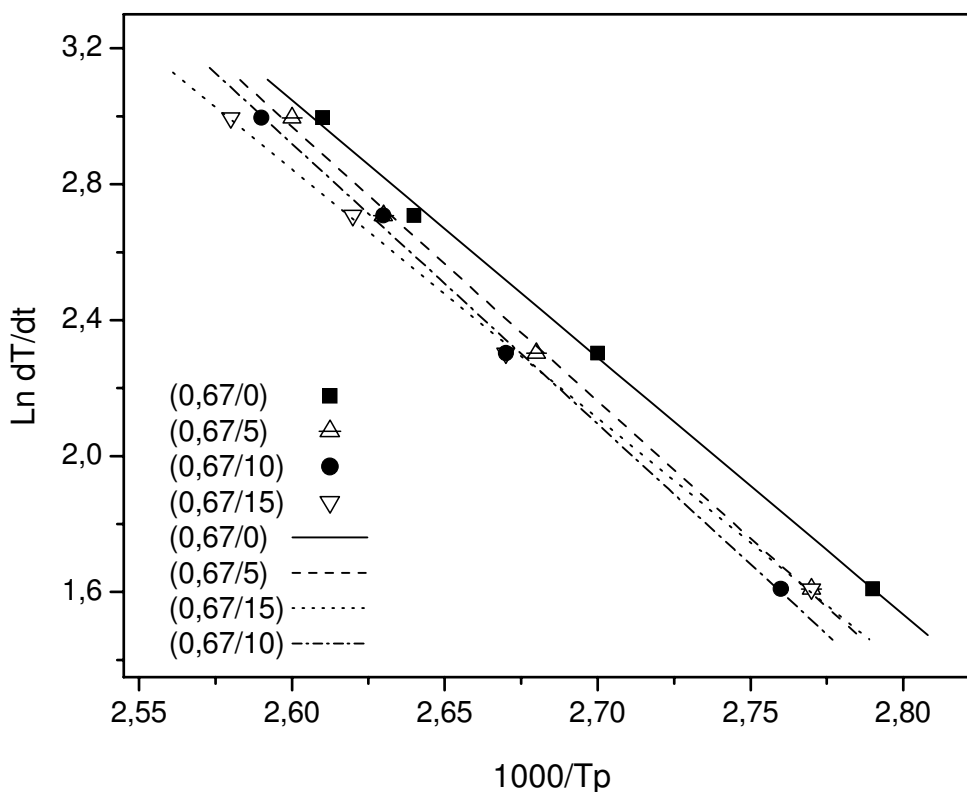


Figura 54. Gráfico de Ozawa para diferentes taxas de aquecimento para o sistema epoxídico N = 0,67 sem modificador e com 5%, 10% e 15% de MDPS.

Considerando a liberação de calor durante o processo de cura devido à reação exotérmica entre os grupos epoxídicos e os grupos amina, formando as ligações cruzadas, espera-se que o decréscimo de E_a esteja associado à formação de menor número de ligações cruzadas, que pode estar relacionado à formação de segunda fase no material. Processo bastante influenciado pelas variações entre as quantidades de resina epoxídica e agente de cura.

Nos sistemas modificados com MDPS, os aumentos de E_a nas composições 0,67/5 e 0,67/10 podem estar associados à absorção de energia (calor) pelo modificador⁽⁶⁸⁾.

Na composição 0,67/15, a E_a pode estar sofrendo influência da absorção de energia pelo modificador, que tem efeito de aumentar a E_a e a quantidade maior de modificador (15%) tem o efeito plastificante intensificado, provocando decréscimo na densidade de ligações, levando a diminuir a E_a , até ficar um pouco abaixo da E_a no sistema 0,67/0.

4.3.2- Análise térmica dinâmico mecânico (DMTA)

Na Tabela 11 são exibidos os resultados das propriedades mecânicas e térmicas dinâmico mecânicas para melhor comparação dos resultados.

A Figura 55 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, variando a proporção entre DGEBA e TETA. O acréscimo de agente de cura provoca decréscimo no módulo de armazenamento na região de deformação elástica (E_e') e o maior módulo de armazenamento na região de deformação viscosa (E_v') foi observado no ponto estequiométrico.

Tabela 11. Resultados das propriedades mecânicas e térmicas dinâmico mecânicas nas composições N=0,40, N=0,67 e N=1,00 e adições de 5, 10 e 15% de MDPS.

Composições N/% MDPS	E (GPa)	K _{1C} (MPa.m ^{1/2})	G _{1C} (KJ/m ²)	LRT (MPa)	Pico de Tanδ (Tg (C°))	E _e ' elástico (MPa)	E _r ' viscoso (MPa)
0,40/0	0,99 ± 0,07	0,55 ± 0,21	0,26	1204,54 ± 100,7	53,1	10423,5	404,4
0,40/5	1,07 ± 0,03	0,98 ± 0,1	0,79	1219,43 ± 261,9	52,8	8971,7	455,2
0,40/10	0,94 ± 0,03	0,67 ± 0,21	0,42	1041,00 ± 114,61	55,3	8289,8	356,1
0,40/15	0,86 ± 0,05	0,40 ± 0,25	0,19	910,50 ± 120,0	-	-	-
0,67/0	1,62 ± 0,03	0,80 ± 0,25	0,33	1799,53 ± 403,7	82,5	8861,4	632,8
0,67/5	1,48 ± 0,03	1,49 ± 0,15	1,31	2026,34 ± 142,6	66,5	8373,7	456,3
0,67/10	1,35 ± 0,07	1,52 ± 0,16	1,50	1855,00 ± 150,0	67,5	7157,6	275,8
0,67/15	1,23 ± 0,07	1,30 ± 0,33	1,20	1327,35 ± 194,6	73,8	7541,7	284,9
1,00/0	1,51 ± 0,02	1,30 ± 0,3	0,94	2049,90 ± 192,6	115,5	7813,3	337,2
1,00/5	1,25 ± 0,04	1,82 ± 0,25	2,38	1679,33 ± 76,22	102,5	7077,7	309,8
1,00/10	1,1 ± 0,03	2,12 ± 0,28	3,64	1298,67 ± 51,8	94,0	7504,8	300,3
1,00/15	1,01 ± 0,085	0,74 ± 0,22	0,48	1009,96 ± 138,9	93,0	5652,3	295,2

E é o módulo de Young; K_{1C} é a resistência à fratura; G_{1C} é a energia de fratura; LRT; limite de resistência à fratura; E_e' módulo de armazenamento na região elástica; E_r' módulo de armazenamento na região viscosa.

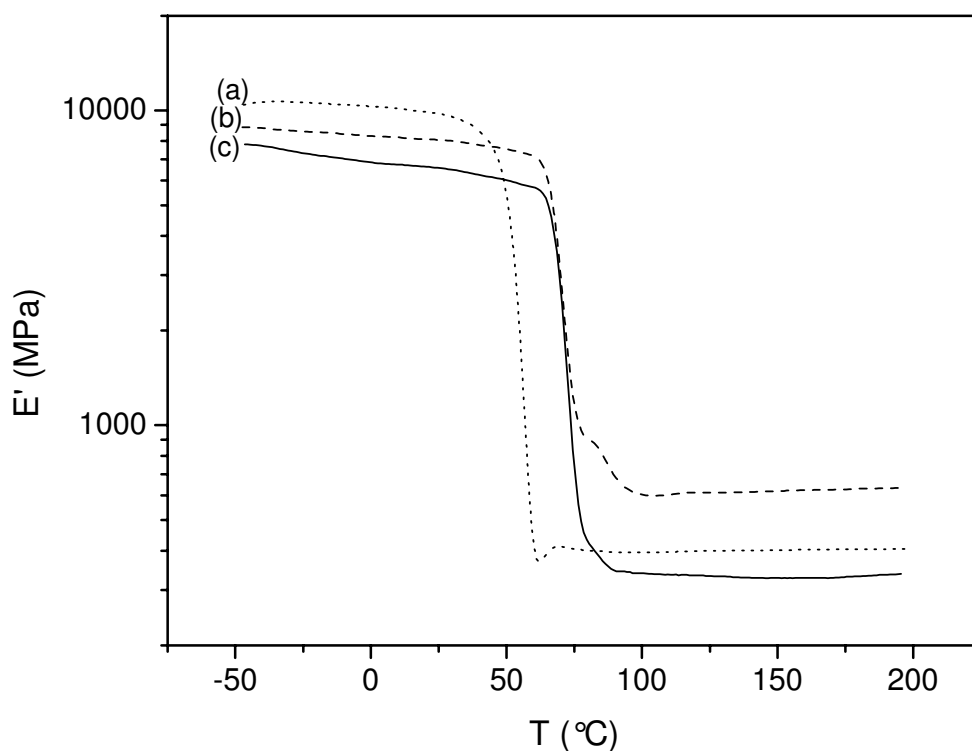


Figura 55. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas: (a) 1,00/0; (b) 0,67/0; (c) 0,40/0.

Os gráficos de tangente de perda ($Tan\delta$) em função da temperatura exibem curvas com pico de relaxação que é relacionado com a temperatura de transição vítrea sofrida pelo material durante o aquecimento.

A Figura 56 mostra o deslocamento da T_g para temperaturas mais altas com o aumento da quantidade de TETA, este aumento também é observado na literatura para o sistema DGEBA/TETA curado a frio^(69, 70).

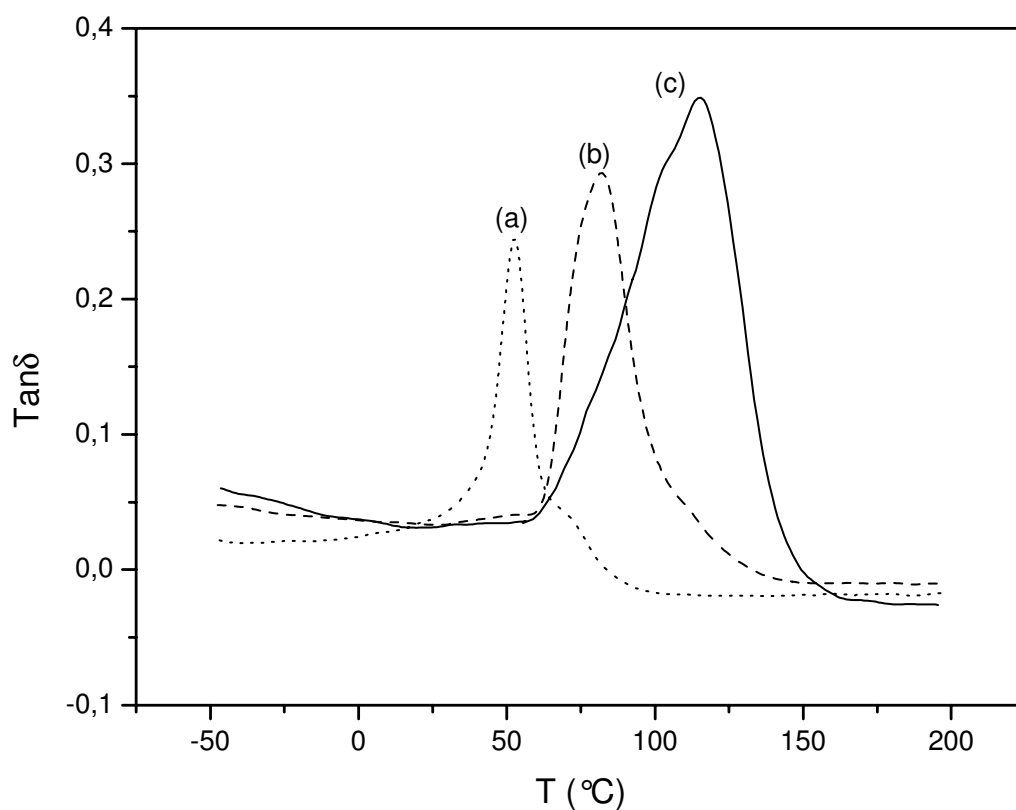


Figura 56. Tan δ em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,40/0; (b) 0,67/0; (c) 1,00/0.

As Figuras 57 a 59 apresentam os materiais convencionais comparados a seus respectivos sistemas modificados contendo 5, 10 e 15% de MDPS.

Nas formulações no ponto estequiométrico, a adição de MDPS provoca decréscimos na T_g, porém os decréscimos são menores com o aumento da concentração de MDPS. Estas observações podem ser explicadas em termos dos espaços vazios presentes no material entre as cadeias do polímero⁽⁴⁰⁾.

Parte das moléculas de POSS pode estar em domínios ricos em Si dispersos na matriz e parte dispersa em escala nanométrica na matriz rica em epóxico. A adição de 5% de modificador dificulta a formação de ligações entre amina e resina epoxídica na matriz, provocando um aumento nos espaços entre os segmentos de cadeia. Os espaços vazios

facilitam o movimento dos segmentos de cadeia, resultando em decréscimo da Tg. Processo semelhante ao relatado por Ni e colaboradores em trabalho com resina epoxídica modificada com POSS⁽⁷¹⁾.

Uma sugestão para explicar aumento na Tg com acréscimo de maior quantidade de MDPS nos sistemas no ponto estequiométrico está em considerar a estrutura semelhante a esferas das moléculas de POSS, parcialmente dispersas em dimensões nanométricas na matriz. Com o aumento da concentração de MDPS, parte das moléculas de MDPS pode começar a ocupar espaços vazios formados e restringir o movimento de segmentos de cadeia próximos das moléculas. Esta restrição pode retardar a relaxação dos segmentos, levando a um menor decréscimo da Tg com a adição de 10 e 15% MDPS⁽⁴⁰⁾.

Na Figura 57, a composição 0,67/0 apresenta maior E'_e , em relação às composições com MDPS. Na região E'_v , o módulo decresce com a presença de 5% MDPS e apresenta menores decréscimos com 10 e 15% de MDPS, concordando com os resultados de Tg.

Os decréscimos de E'_e com o aumento da quantidade de MDPS podem ser associados à formação de domínios ricos em MDPS dispersos na matriz, como pode ser observado por MEV e EDS. Com o aumento de MDPS observa-se aumento na quantidade destes domínios.

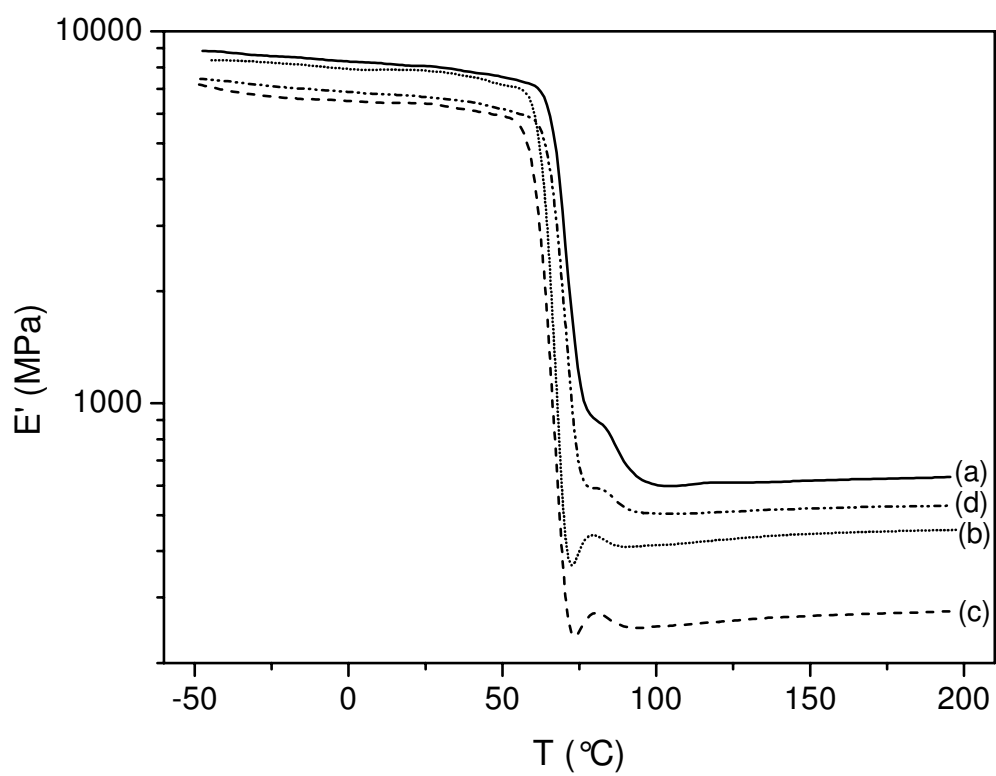


Figura 57. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,67/0; (b) 0,67/5; (c) 0,67/10; (d) 0,67/15.

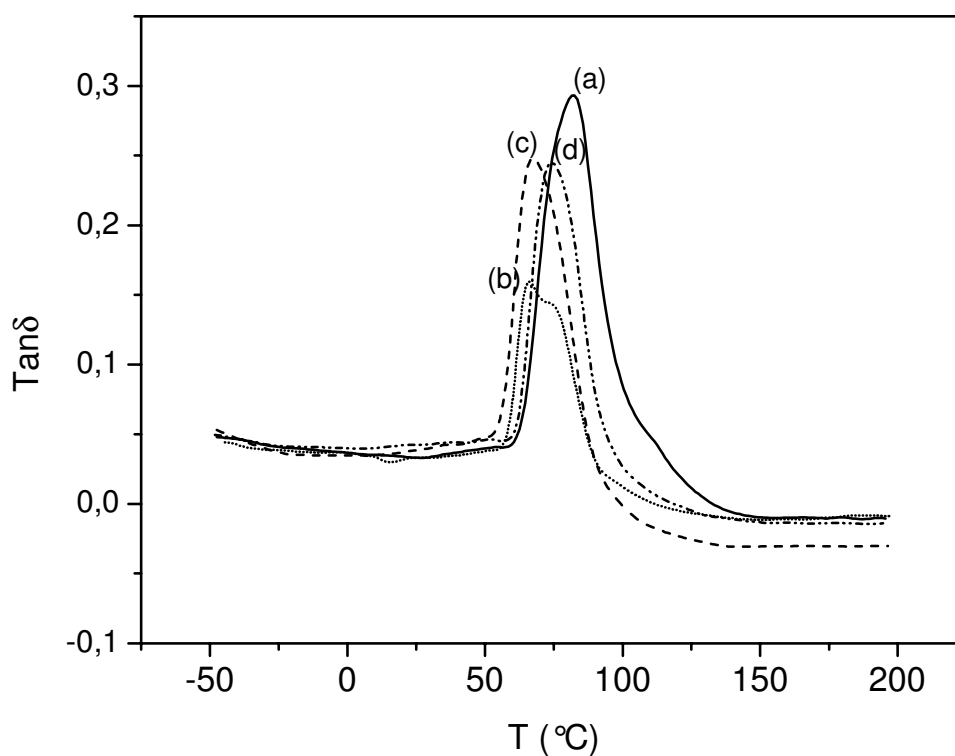


Figura 58. Tanδ em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,67/0; (b) 0,67/5; (c) 0,67/10; (d) 0,67/15.

Na Figura 59 e Figura 60, são apresentados, respectivamente, os resultados de módulo de armazenamento e Tanδ para os sistemas com N=1,00. Nas composições modificadas, o módulo e a Tg são influenciados pela combinação de presença de MDPS na matriz com agente de cura em excesso, que pode provocar um efeito plastificante diminuindo a restrição ao movimento das cadeias no sistema, fazendo decrescer os valores de módulo (E_e' e E_v') e Tg.

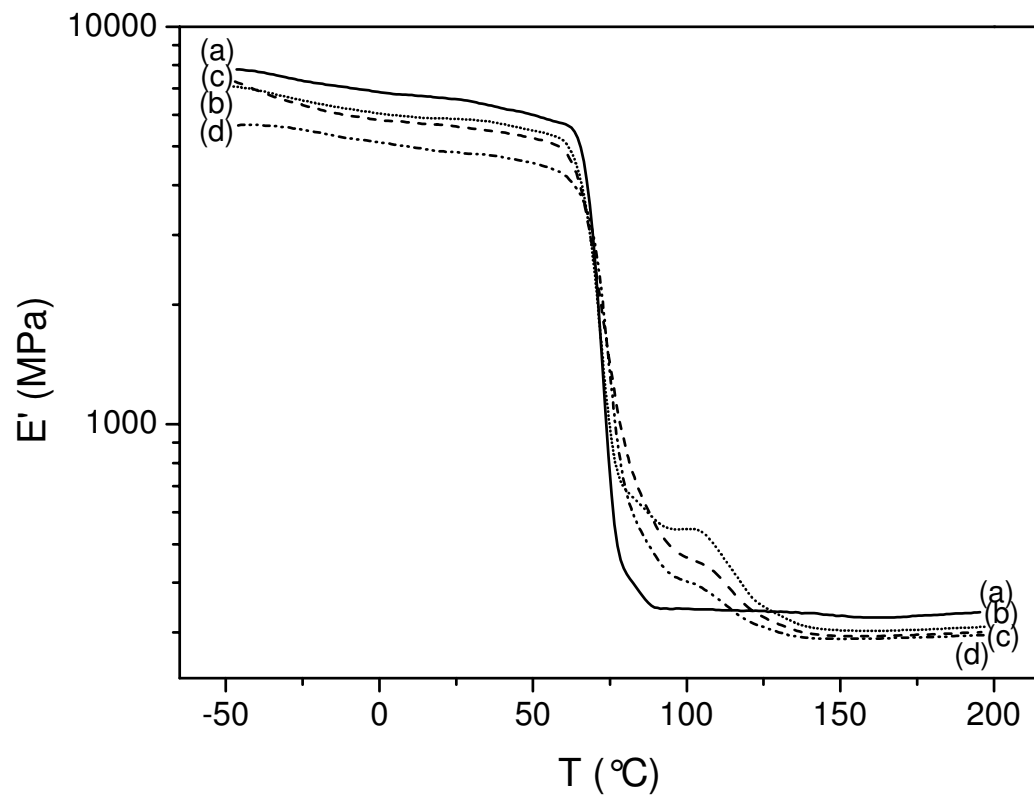


Figura 59. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas: (a) 1,00/0; (b) 1,00/5; (c) 1,00/10; (d) 1,00/15.

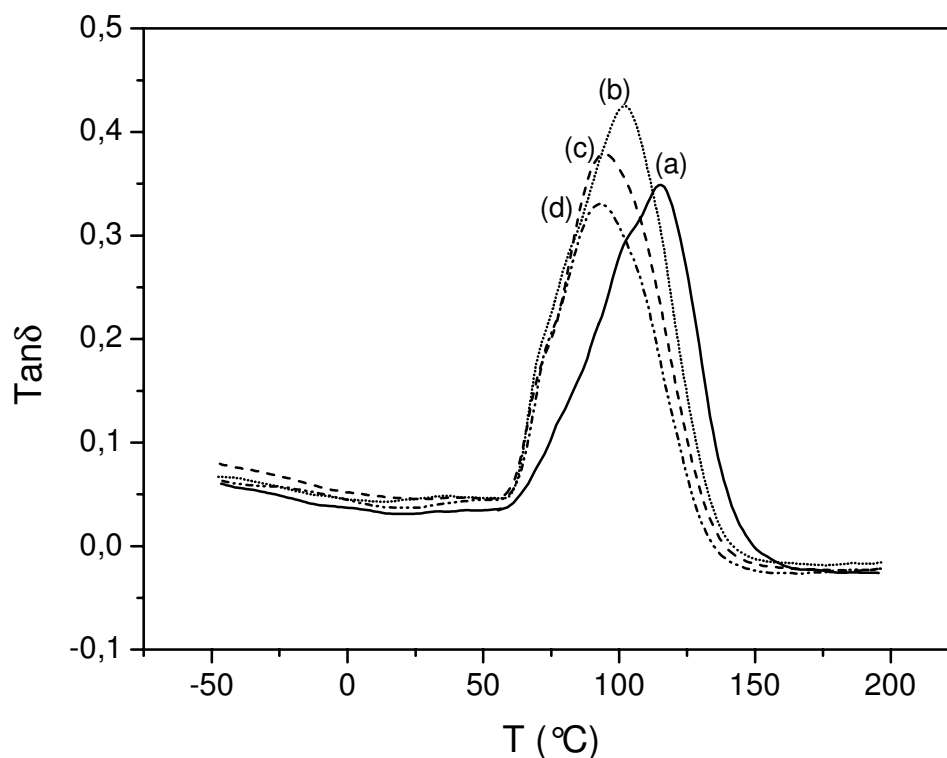


Figura 60. Tan δ em função da temperatura para os sistemas: (a) 1,00/0; (b) 1,00/5; (c) 1,00/10; (d) 1,00/15.

No sistema rico em epóxico, Figura 61, o módulo de armazenamento elástico E_e' decresce com a adição de 5% e 10% MDPS e o valor módulo viscoso no sistema 0,40/5 é maior que no sistema sem modificador. Na Figura 62, a presença de MDPS provoca decréscimo não significativo no valor da T_g .

Nas composições $N = 0,40$, os valores altos de E_e' podem estar relacionados a rigidez da matriz rica em epóxico. A presença de grupos epóxidos sem reagir, interrompendo a continuidade da cadeia em alguns pontos, que pode contribuir para os baixos valores de K_{1C} e T_g quando comparados com os valores obtidos nas composições $N = 0,67$ e $N = 1,00$ ⁽¹⁸⁾.

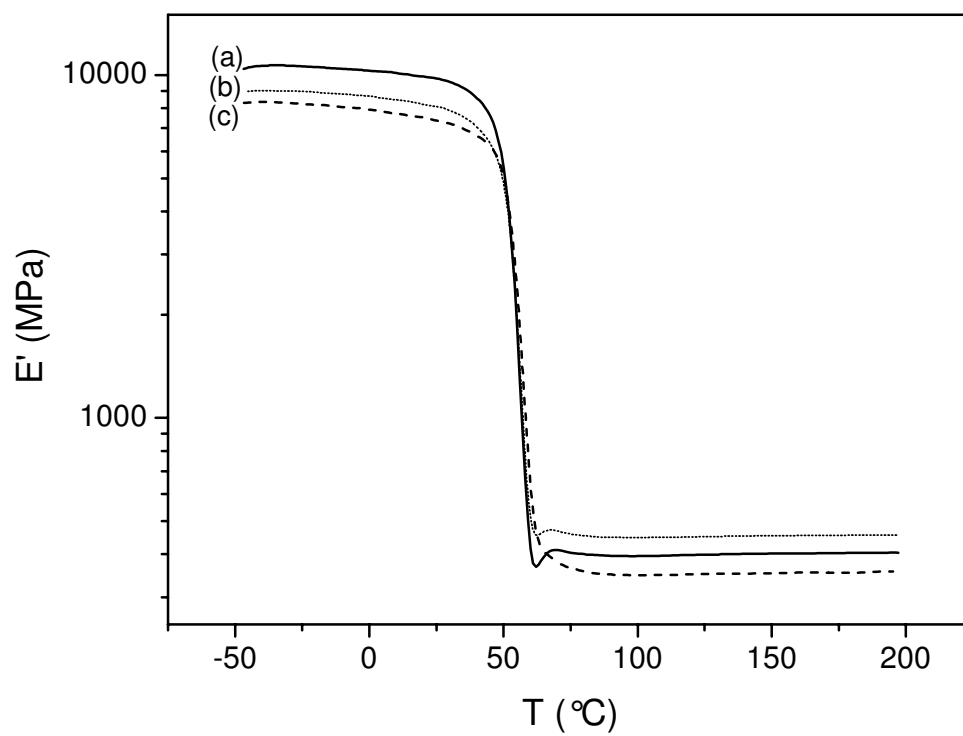


Figura 61. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,40/0; (b) 0,40/5; (c) 0,40/10.

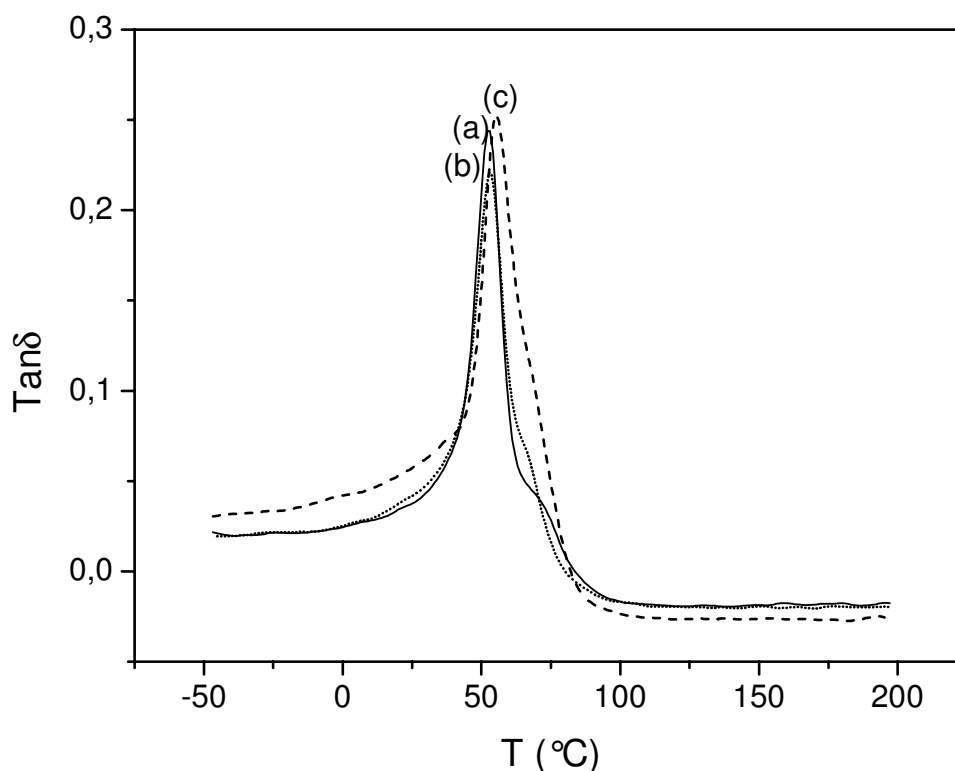


Figura 62. $\text{Tan}\delta$ em função da temperatura para os sistemas: (a) 0,40/0; (b) 0,40/5; (c) 0,40/10.

4.3.3- Termogravimetria (TGA)

Todas as composições ilustradas na Figura 63 e Figura 64 apresentam temperaturas próximas para perda de 5% de massa. Desta maneira, a adição de MDPS não provoca alterações na estabilidade térmica do sistema epoxídico DGEBA/TETA no ponto estequiométrico e com excesso de 50% de amina ($N=1,00$).

O rendimento cerâmico é o resíduo final do material que permanece na panela de TGA após a estabilização da curva, próximo à temperatura final do aquecimento. Com o acréscimo na quantidade de MDPS, o rendimento cerâmico aumentou. Este comportamento está relacionado com a presença do núcleo inorgânico de Si-O nas moléculas de MDPS, principal responsável pelo aumento na quantidade de resíduo após a degradação do material.

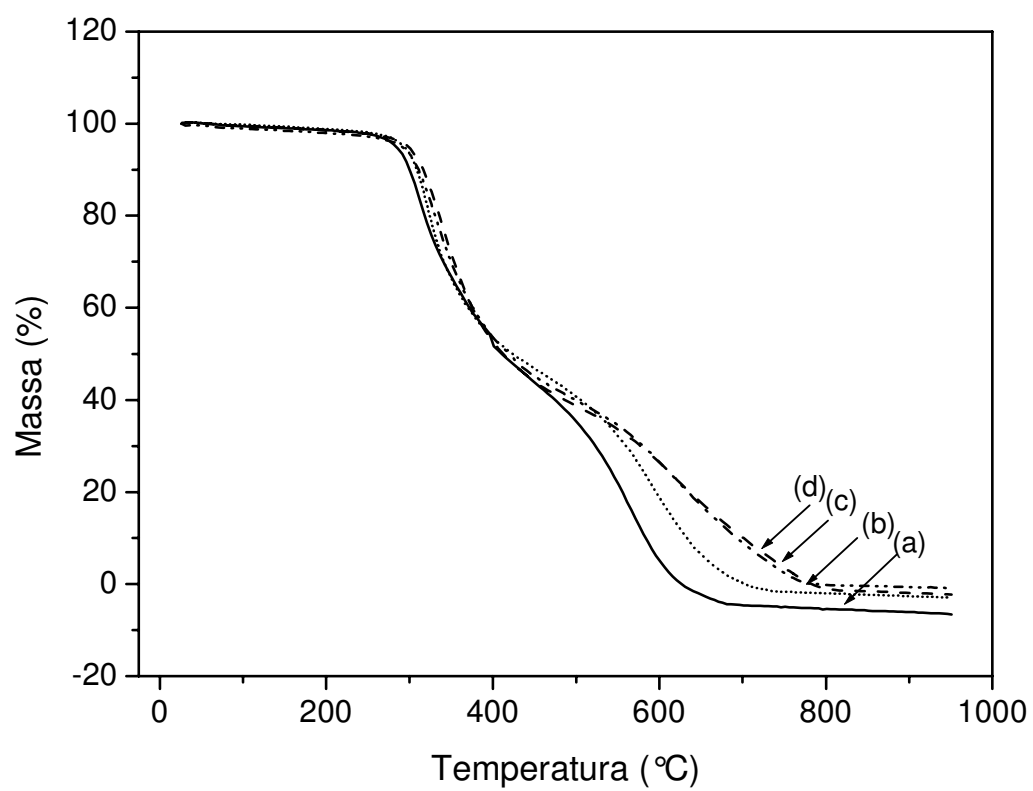


Figura 63. Análise termogravimétrica para os sistemas: (a) 0,67/0; (b) 0,67/5; (c) 0,67/10; (d) 0,67/15.

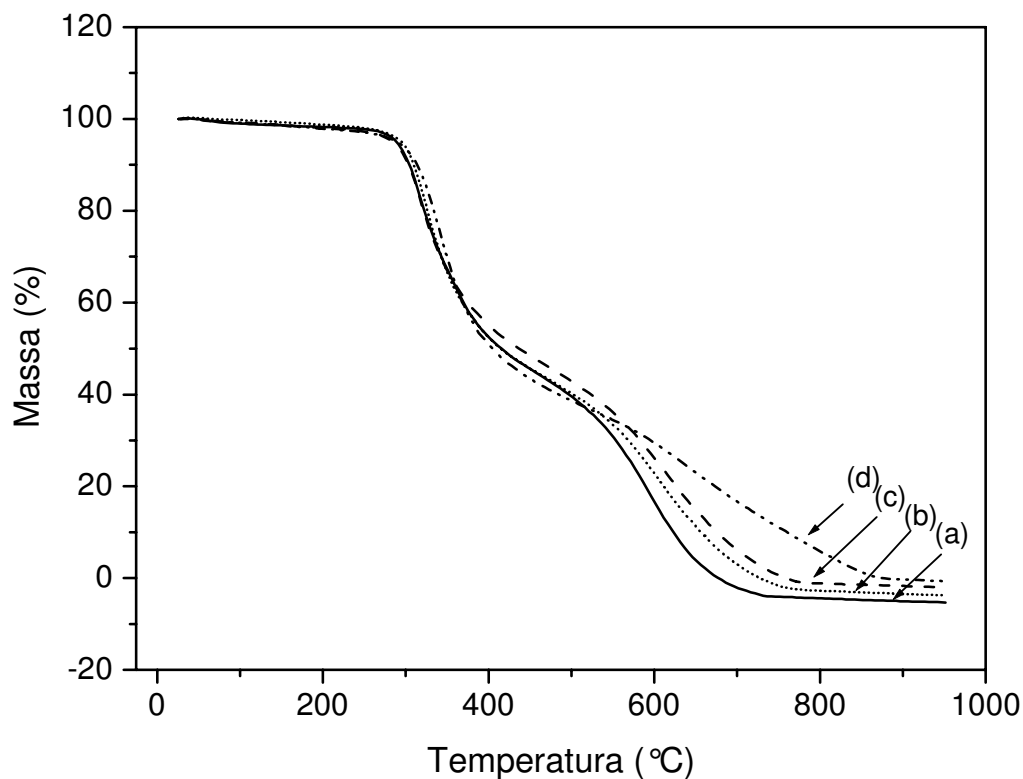


Figura 64. Análise termogravimétrica para os sistemas: (a) 1,00/0; (b) 1,00/5; (c) 1,00/10; (d) 1,00/15.

4.4- Morfologia

4.4.1- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas na composição no ponto estequiométrico $N = 0,67$ com a adição de 5, 10 e 15% de MDPS.

A Figura 65 mostra a micrografia da superfície da fratura do material epoxídico sem presença de MDPS, a superfície uniforme, escura e com aspecto áspero apresenta alguns pontos brancos que podem estar relacionados a estilhaços causados pela fratura em N_2 líquido.

Pode ser observada mudança nos aspectos de microscopia das superfícies de fratura dos materiais com a presença de 5, 10 e 15% MDPS. As micrografias da superfície dos materiais com modificador apresentam formação de alguns domínios esféricos que aparentam ser cavidades esféricas⁽⁷¹⁾.

Pode ser observado aumento na quantidade de cavidades esféricas mediante o aumento na quantidade de MDPS, Figuras 66 a Figura 68.

A formação das cavidades esféricas pode está relacionada à formação de fase rica em MDPS. A presença de maior número destas cavidades no polímero com 15% MDPS tem efeito de provocar decréscimo nos resultados das propriedades mecânicas no ponto estequiométrico.

Parte do MDPS pode estar na segunda fase, rica em MDPS e parte estar dispersa na matriz, devido à miscibilidade parcial do modificador na matriz. Podendo indicar formação de fase em escala nanométrica na matriz e desta maneira não visível em escala de 2 μ m.

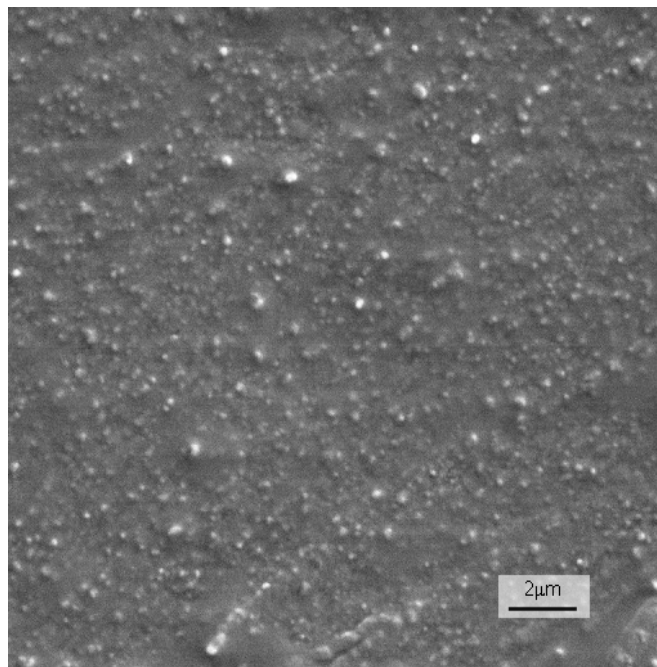


Figura 65: Micrografia do sistema epoxídico N = 0,67, sem adição de MDPS.

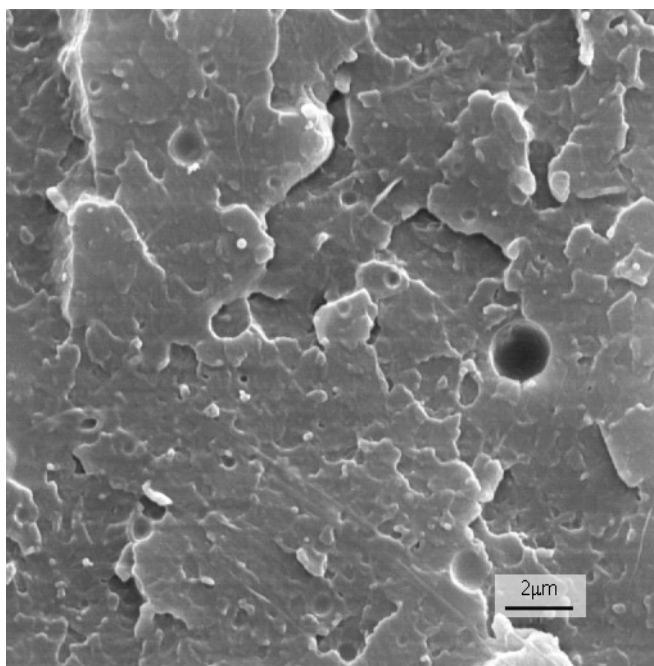


Figura 66: Micrografia do sistema epoxídico N = 0,67, com adição de 5% MDPS.

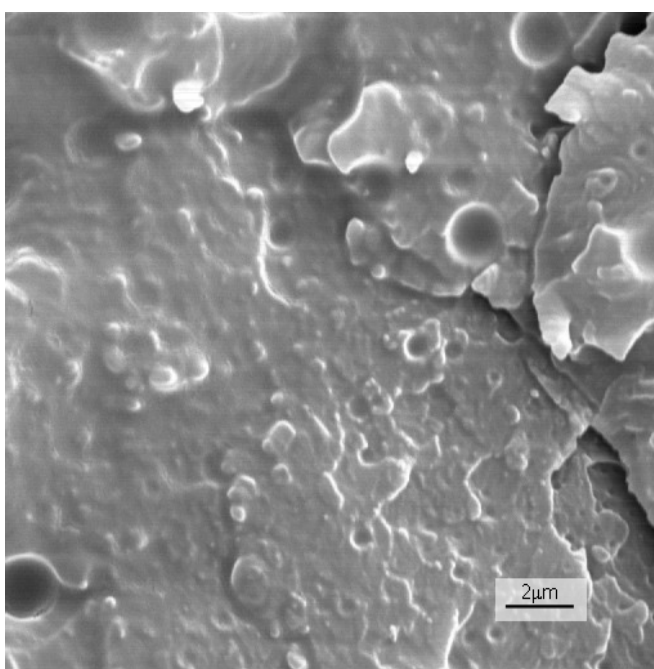


Figura 67: Micrografia do sistema epoxídico N = 0,67, com adição de 10% MDPS.

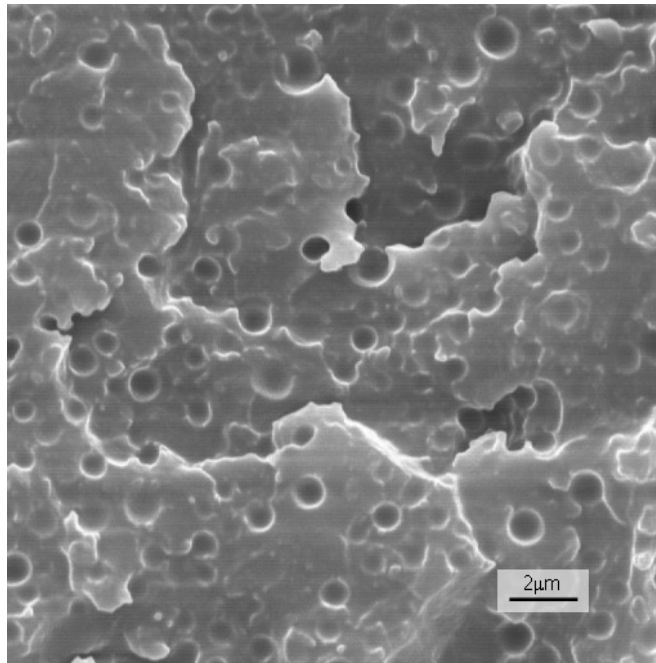


Figura 68: Micrografia do sistema epoxídico N = 0,67, com adição de 15% MDPS.

4.4.2- Difração de raios-X

Na Figura 69, é mostrado o difratograma do pó do octacubo. O difratograma do octacubo apresentou os principais picos em $8,02^\circ$, $10,64^\circ$, $11,78^\circ$, $16,08^\circ$, $18,62^\circ$, $24,18^\circ$, correspondentes as distâncias (d), 11,03; 8,32; 7,52; 5,28; 4,78; e $3,68\text{\AA}$, respectivamente, exibidos na Tabela 12. O espectro de difração obtido é semelhante aos observados para outras moléculas de POSS. Cristalograficamente, a estrutura do POSS pode ser hexagonal e romboédrica, porém a estrutura hexagonal corresponde melhor as características físicas desses materiais^(72, 73).

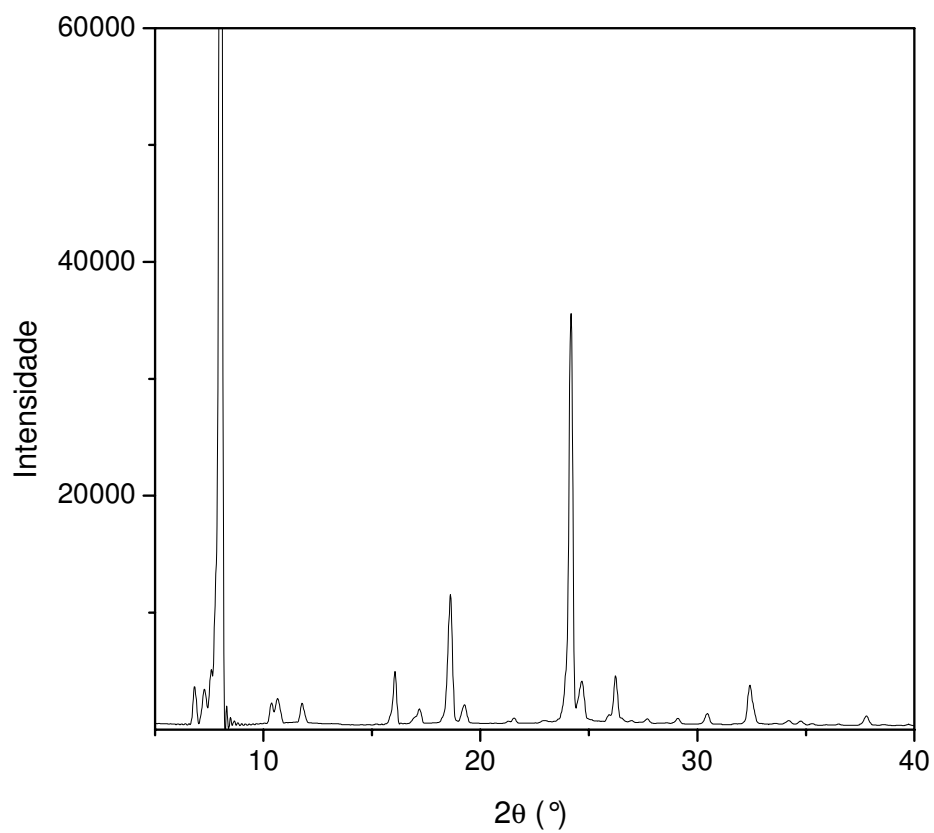


Figura 69. Espectro de raios-X do octacubo.

Tabela 12. Dados de difração de raio-X do octacubo.

2θ (°)	d (Å)
8,02	11,03
10,64	8,32
11,78	7,52
16,08	5,28
18,62	4,78
24,18	3,68

Na Figura 70 é apresentado o espectro de raios-x do MDPS e dos sistemas epoxídicos no ponto estequiométrico. A presença de grupos orgânicos ligados ao núcleo cristalino de Si-O do MDPS alteram o espectro de raios-X, resultando em picos largos, devido a presença de parte orgânica amorfa, como pode ser visto na Figura 70A, com ângulos (2θ) de difração $6,48^\circ$, $17,52^\circ$ e $25,14^\circ$ e suas respectivas distâncias (d) $13,64$, $5,06$ e $3,54$ Å.

Os difratogramas do sistema DGEBA/TETA nas composições 0,67/0, 0,67/5, 0,67/10 e 0,67/15 são ilustrados na Figura 70 B-E. Os espectros dos sistemas modificados apresentam picos semelhantes ao do sistema 0,67/0 com apenas um pico largo em aproximadamente $17,7^\circ$, com $d5,01$ Å. Decrescendo levemente as intensidades com o acréscimo de MDPS. Nas composições modificadas, os espectros semelhantes ao encontrado no sistema 0,67/0 indicam que os domínios ricos em MDPS e parte do modificador miscível na matriz estão dispersos na matriz.

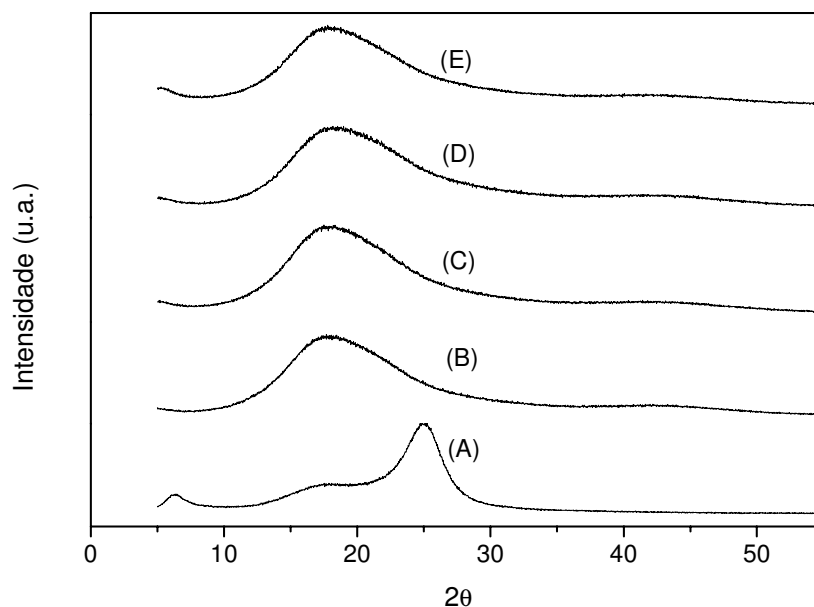


Figura 70. Difratogramas em função 2θ para o (A) MDPS e as composições: (B) 0,67/0; (C) 0,67/5; (D) 0,67/10; (E) 0,67/15.

4.4.3- Análise de EDS

Nas Figura 71 e Figura 72 são exibidas as micrografias nas superfícies dos materiais 0,67/0 e 0,67/10. As Figura 73 a Figura 75 mostram os mapeamentos de EDS do material 0,67/10 e os gráficos mostrando a quantidade de Si presente nas regiões analisadas (onde passa as flechas). Pode-se observar claramente nas figuras os domínios esféricos, representados por manchas amarelas, ricos em Si e a presença de Si disperso pela matriz, representado pelos pontos amarelos na matriz.

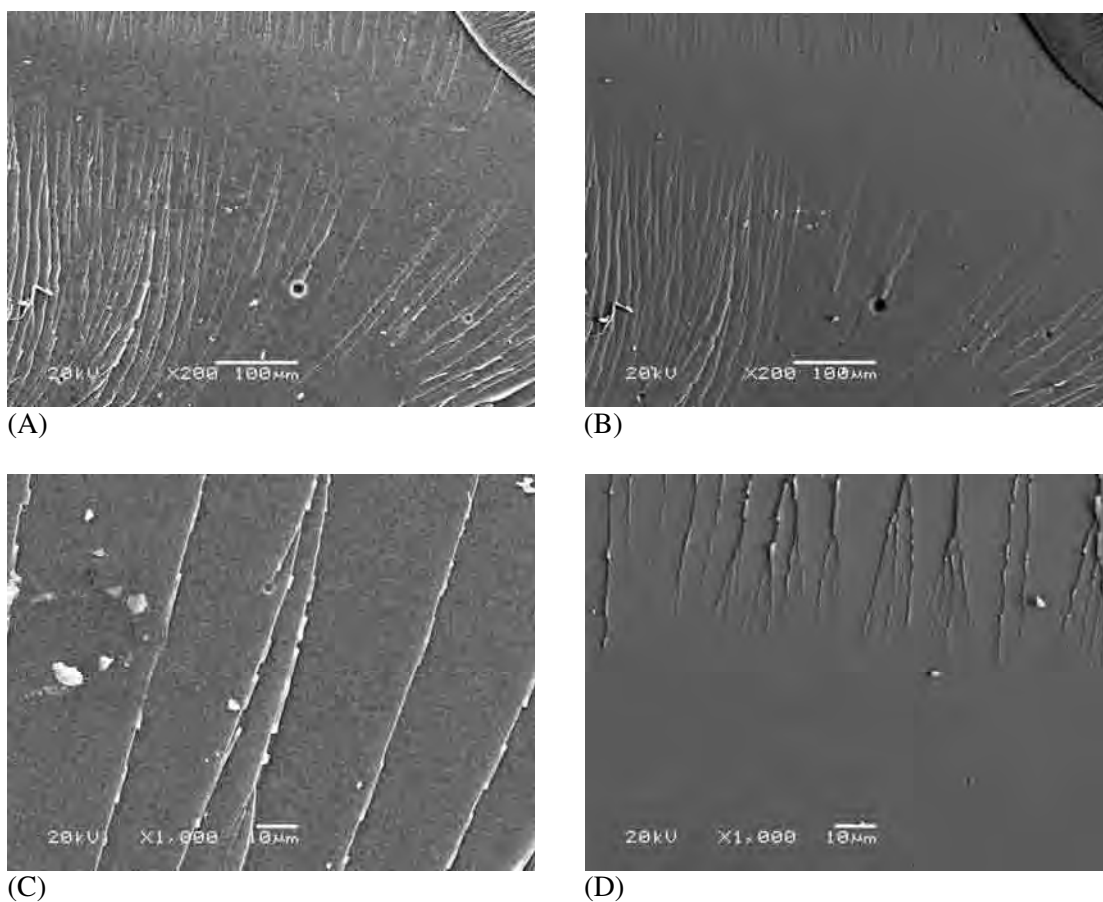


Figura 71. Micrografias do material 0,67/00, utilizados na análise de EDS em várias resoluções: (A) e (B) 200x; (C) e (D) 1000x.

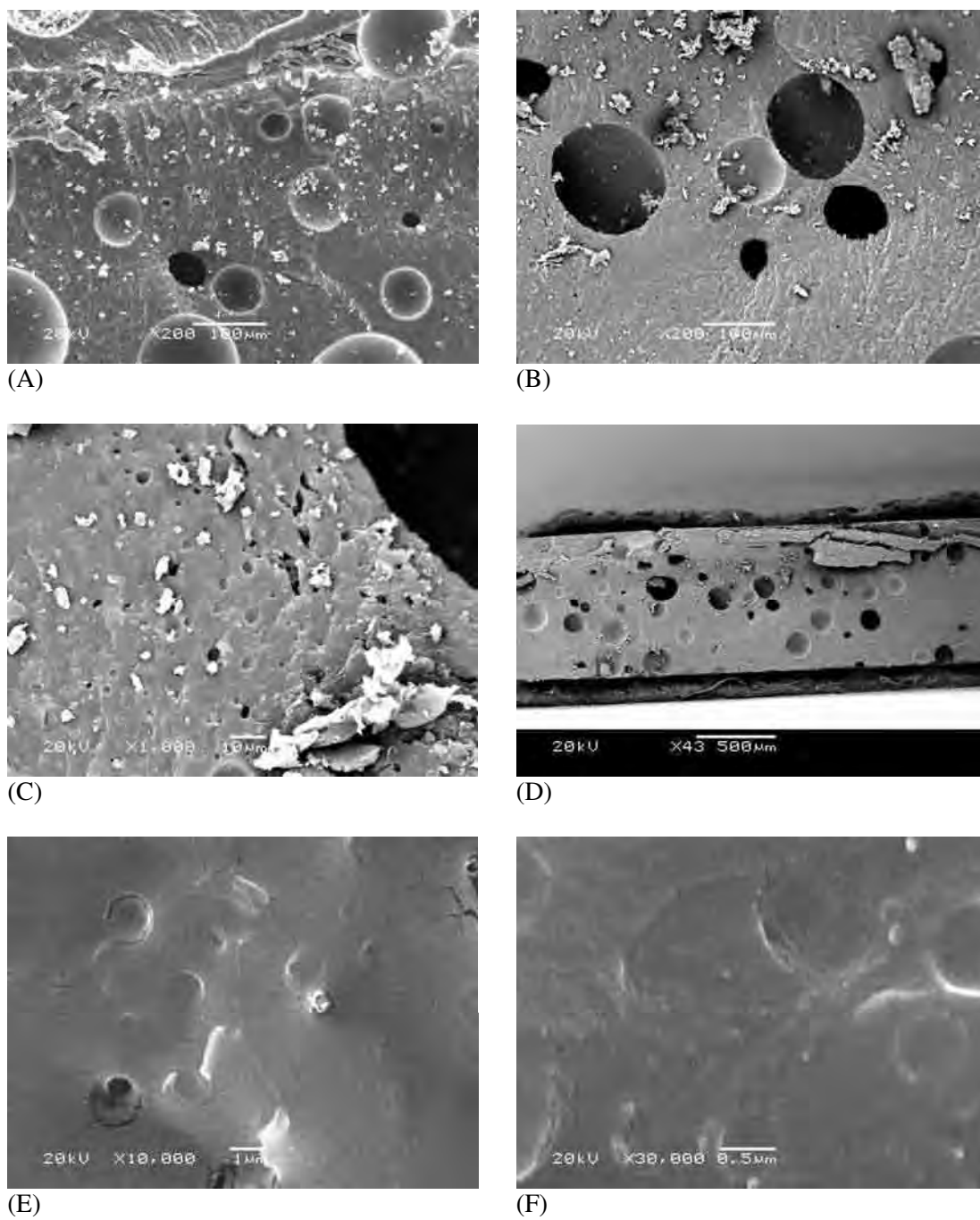


Figura 72. Micrografias do material 0,67/10, utilizados na análise de EDS em várias resoluções: (A) e (B) 1000x; (B) e (C) 200X; (C) 1000x; (D) 43x; (E) 10.000x e (F) 30.000x.

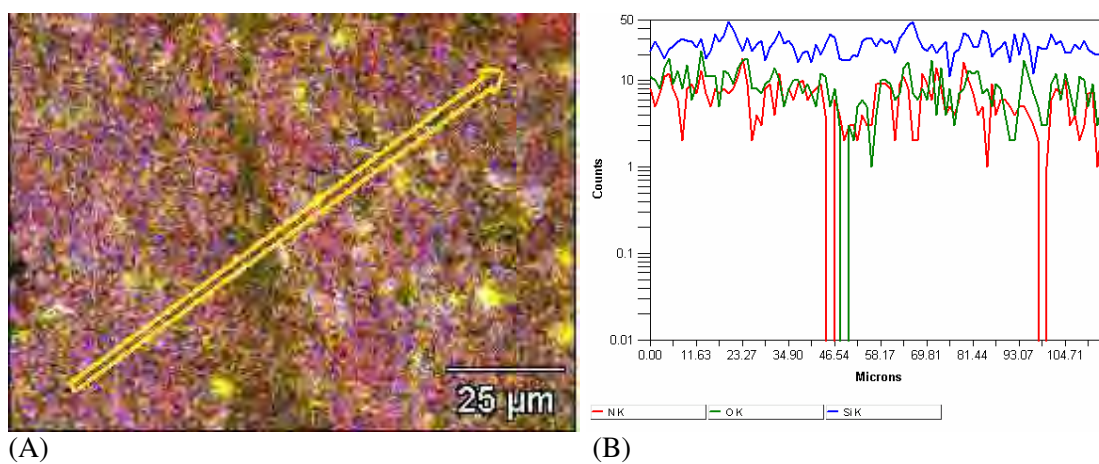


Figura 73. Mapeamento de EDS (A) das micrografias do material 0,67/10 e gráfico (B) mostrando o conteúdo de Si em extensão de aproximadamente 26µm.

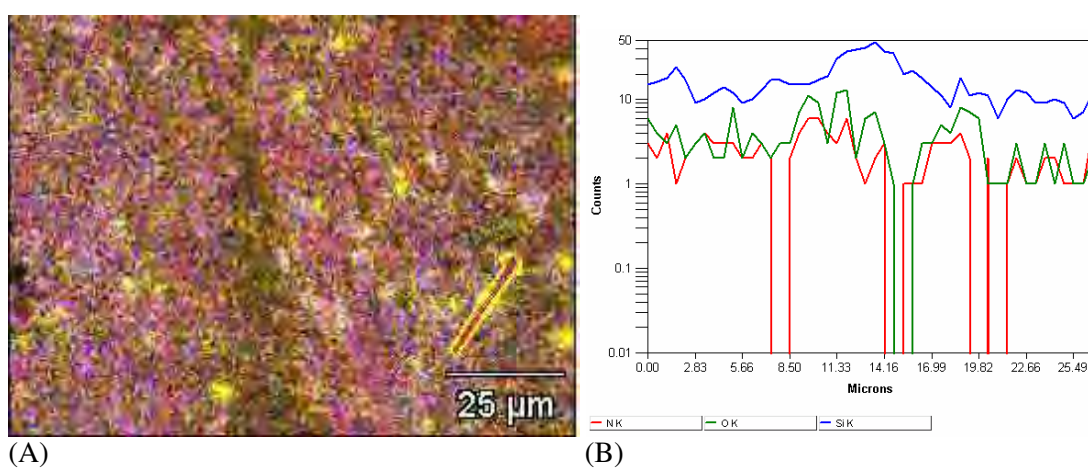


Figura 74. Mapeamento de EDS (A) das micrografias do material 0,67/10 e gráfico (B) mostrando o conteúdo de Si em extensão de aproximadamente 110µm;

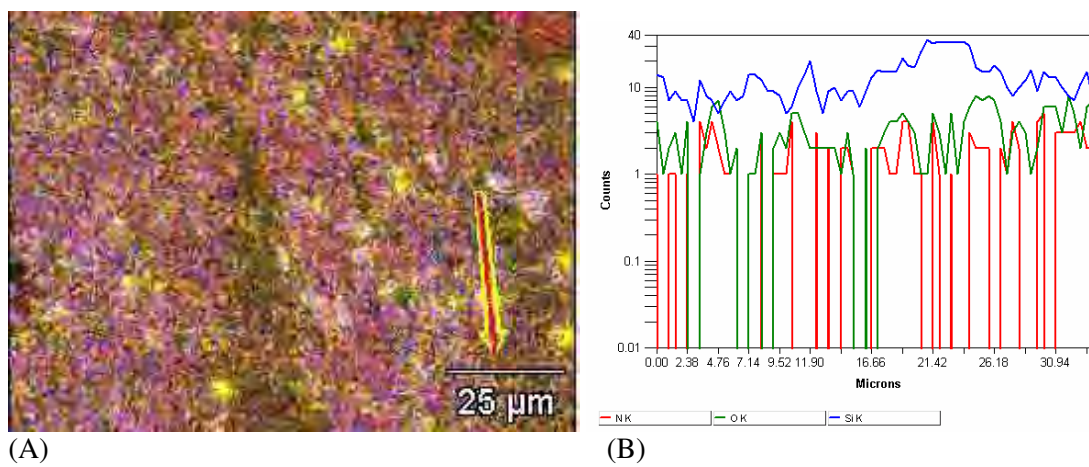


Figura 75. Mapeamento de EDS (A) das micrografias do material 0,67/10 e gráfico (B) mostrando o conteúdo de Si em extensão de aproximadamente 35μm.

5- CONCLUSÕES

As análises de caracterização por FTIR e RMN confirmaram a formação do modificador MDPS.

Os objetivos do trabalho de modificar o sistema epoxídico e obter aumento da resistência à fratura (K_{IC}) com redução não pronunciada nos valores de módulo (E) e conservação da estabilidade térmica do material foram alcançados com sucesso. A formulação 0,67/5 alcançou melhor desempenho na combinação de suas propriedades, com 86% de aumento de K_{IC} e 8,6% de decréscimo em E em relação ao sistema sem modificador 0,67/0.

Os ensaios de DMTA mostraram que a adição de MDPS afeta diferentemente os sistemas N=0,67, N=1,00 e N=0,40. A adição de MDPS ao sistema N=1,00 resultou em decréscimos nos valores de Tg, nos sistemas N=0,67 a Tg diminui com presença de 5% MDPS e apresenta menor decréscimo com a presença de 10% e 15% MDPS e nos sistemas com N=0,40 a adição de MDPS não provocou alterações pronunciadas nos valores de Tg. O aumento da quantidade de TETA desloca os valores de Tg para temperaturas mais altas.

A cinética de cura realizada por DSC mostrou aumento na E_a com o acréscimo de 5% e 10% de MDPS e decréscimo com a presença de 15%, que pode estar relacionada a um decréscimo maior na densidade de ligações cruzadas provocada pela presença de maior quantidade do modificador.

A adição de MDPS não provocou alteração na estabilidade térmica dos sistemas epoxídico DGEBA/TETA com N=0,67 e N=1,00 quando medida depois de 5% de perda de massa.

Os resultados de MEV mostraram a presença de domínios esféricos, com aparência de cavidades nos sistemas modificados com 5%, 10% e 15% de MDPS comparados ao sistema sem modificador, sem a presença de domínios, apenas pontos brancos que aparentam ser estilhaços produzidos na fratura.

Conforme análise de raios-X, a funcionalização do octacubo com grupos ésteres diminuiu a cristalinidade do POSS sintetizado (MDPS) e nos sistemas modificados, o MDPS adicionado não apresenta pico característico mostrando estar disperso na matriz epoxídica.

A análise de EDS mostrou a presença de domínios, como manchas, ricos em Si dispersas pela matriz e a presença de Si fora dos domínios disperso na matriz na composição 0,67/10 comparada com a composição 0,67/0, sem a presença destes domínios.

6- REFERÊNCIAS

- ¹ LI, G.; WANG, L.; NI, H.; PITTMAN, Jr. C. U., **Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers= A Review**, Journal of Inorganic and Organometallic Polymer, v. 11, n. 3, p. 123 (2001)
- ² IUPAC, **Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials**, Pure Applied. Chemical., v. 76, n. 11, p.1985-2007 (2004)
- ³ LAINE, R., M.; CHOI, J.; LEE, I., **Organic-inorganic nanocomposites com completely defined interfacial interactions**, Advanced Materials, v. 13, n. 11, p.800-803 (2001)
- ⁴ COSTA, V., R., **Rumo ao nanomundo**, Ciência Hoje, v. 33, n. 193, p. 6-11 (2003)
- ⁵ CHOI, J.; HARCUP, J.; YEE, A. F.; ZHU, Q.; LAINE, R. M.; **Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanos**, Journal of American Chemical Society, v.123, p. 11420-11430 (2001)
- ⁶ CARROLL, J. B.; FRANKAMP, B. L.; SRIVASTAVA, S.; ROTELLO, V. M., **Eletrostatic self-assembly of structured gold nanoparticle/polyhedral oligomeric silsesquioxano (POSS) nanocomposites**, Journal of Materials Chemistry, v. 14, n. 4, p. 690 - 694, 2004. Disponível em: <<http://www.rsc.org/publishing/journals/JM/article.asp?doi=b311423f>>. Acesso em: 14 set. (2005)
- ⁷ PRADO, L. A. S. de A., **Resinas de silicona à base de silsesquioxanos: síntese, estudo estrutural, morfológico e avaliação do comportamento térmico**. 2001. 101 f. Tese (Doutorado em química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2001)
- ⁸ PHILILIPS, S. H.; HADDAD, T. S.; TOMEZAK, S. J., **Developments in nanociencia: polyhedral oligomeric silsesquioxano (POSS)-polymers**, Curr.Opin.Solid.Stat Mater.Scie., v. 8, p. 21-29, march (2004)
- ⁹ SCOTT, D. W., **Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysilanes**, Journal of American Chemical Society, v. 68, p. 356- 358 (1946)
- ¹⁰ BARRY, A. J.; DAUDT, W. H.; DOMICONE, J. J.; GILKEY, J. W., **Crystalline organosilsesquioxanes**, Journal of American Chemical Society., p. 77, v. 4248-4252 (1955)
- ¹¹ HANSEN, R. W. J. M., **On the formation and reactivity of multinuclear silsesquioxane metal complexes**. 2003. 114 f. Tese (doutorado em química) - Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven (2003)
- ¹² FEHER, F. J.; NEWMAN, D. A.; WALZER, J. F.; **Silsesquioxanes as models for silica surfaces**, Journal of American Chemical Society., v. 111,p. 1741-1948 (1989)
- ¹³ VECCHIA, D. G; DIAS FILHO, N. L; **Materiais nanocompósitos de sistemas epóxi**. PI0305903-0 (2003)
- ¹⁴ HANSEN, R. W. J. M., **On the formation and reactivity of multinuclear silsesquioxane metal complexes**. 2003. 114 f. Tese (doutorado em química) - Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven (2003)

-
- ¹⁵ PARDINI, L., C., **Comportamento dinâmico-mecânico e á fratura de materiais compostos epóxi/elastômero/fibra de carbono**. 1990. 154 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.
- ¹⁶ MARK, H.F., BIKALES, M. N., OVERBERGER, C. G.; MENGES, G., **Encyclopedia of polymer science and engineering. Emulsion polymerization to fibers, manufacture**, v.6, John Wiley & sons, New York (1986)
- ¹⁷ PEARSON, R. A. **Sources of toughness in modifield epoxies**. 1990. 249f. PHD Thesis, University of Michigan (1990)
- ¹⁸ D' ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S. N. **The influence of the amount of hardener on the tensile mechanical behavior of an epoxy system**. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 9, p. 216-221 (1998)
- ¹⁹ McDERMOTT, J., **The structure of the advanced composites industry**: Advance Composites Bluebook (1990)
- ²⁰ MORALES, A., R., **Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epóxi/elastômeros/fibra de carbono**. 1990. 204 f. Dissertação (Mestrado em engenharia dos materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (1990)
- ²¹ SAUNDERS, K. *Journal of Organic Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1973).
- ²² LEE, H., NEVILLE, K., **Handbook of epoxy resins**. MacGraw-Hil, Inc. USA (1967)
- ²³ **Encyclopedia of polymer science and technology. Plastics, resins, rubber, fibers**, Jon Wiley & Sons, New York (1972)
- ²⁴ GARCIA, F. G.; FERNANDEZ, N. G. **Estudio de la reacción de curado del sistema éter diglicídico del bisfenol-A (DGEBA) y la dietilenetriamina (DETA) por calorimetria diferencial de barrido**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, p. 218-223 (2000)
- ²⁵ **Encyclopedia of polymer science and engineering. Emusion polymerization to fibers, manufacture, Inc.** USA, p. 3443-344 (1986)
- ²⁶ CALLISTER, JR. W. D., tradução: Soares, S. M. S., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**, Rio de Janeiro. LTC. 5° ed., p. 310-320 (2002)
- ²⁷ GARCIA A.; SPIN J. A.; SANTOS C. A. **Ensaio dos materiais**, p. 9-11 (1999)
- ²⁸ ANDRES, M. A.; GARMENDIA, J.; VALEA, A.; ECEIZA, A.; MONDRAGON, I., **Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: influence of stoichiometry on the morphology of the mixtures**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, p. 183-191 (1998)
- ²⁹ GUIMARÃES, V., A.; HEIN, L., R., O.; Zangrandi Filho, J. **Sistema de baixo custo para nucleação de pré-trincas por fadiga em corpos de prova de tenacidade à fratura**. *Materials Research*, v. 4, n. 3, p. 205-209 (2001)
- ³⁰ KORNMN, X., THORMANN, R., MÜLHANUP, R. FINTER, J., BERGLUND, L., **Synthesis of amine-cured, epoxy-lyered silicate nanocomposites: the influence of the silicate surface modification on the properties**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, p. 2643 (2002)

-
- ³¹ HAMDAN, S.; HASHIM, D., M., A.; FONG, S., W. **DMTA studies of the effect of storage time on the curing process of sheet moulding compound**. High Performance Polymer, v. 10, p. 331-340 (1998)
- ³² CASSU S., N.; FELISHERU, M. I. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas**. Química Nova, v. 28, n. 2, p. 255-263 (2005)
- ³³ CANEVAROLO, S. V., **Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos. Parte 1 – amortecimento (Tang δ)**. Boletim ABPol, v. 6, p. 37. (1991)
- ³⁴ BERNAL, C.; COLTO, A., B.; BREVIGLIERI, S., T.; CAVALHEIRO, E., T., G. **Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC**. Química Nova, v. 25, n. 5 (2002)
- ³⁵ SILVERSTEIN, R. M., WELBSTER, F. X., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, Jonh Wiley and Sons, New York (1996)
- ³⁶ YAMINI, S.; YOUNG, R. J. **The mechanical properties of epoxy resins Part 1 Mechanical of plastic deformations**. Journal of materials science, v. 15, p. 1814-1822 (1980)
- ³⁷ ROȘU, D.; MUSTAȚĂ, F.; CAȘCAVAL, C. N. **Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using diferencial scanning calorimetry**. Thermochemica Acta, v. 370, p. 105 - 110 (2001)
- ³⁸ ROȘU D.; CAȘCAVAL C. N.; MUSTAȚĂ, F.; CIOBANU C. **Cure kinetics of epoxy resins sudied by non-isothermal DSC data**. Thermochemica Acta, v. 383, p. 119-127 (2002)
- ³⁹ MCINTYRE, S.; KALTZAKORTA, I.; LIGGAT, J. J.; PETHRICK, R. A.; RHONEY, I. **Influence of the epoxy structure on the physical properties of epoxy resin nanocompósitos**. Journal of American Chemical Society,
- ⁴⁰ BROWN, J; RHONEY, I; PETHRICK, R. A. **Epoxy resin based nanocomposites: 1. diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) with triethylenetetramine (TETA)**. Polymer International, v. 53, n. 2130-2137 (2004)
- ⁴¹ KAR, S.; BANTHIA, A. K. **Synthesis evaluation of liquid amine-terminated polybutadiene rubber and its role in epoxy toughening**. Jounal Applied Polymer Science, v. 96, p. 2446-2453 (2005)
- ⁴² ALCÂNTARA, R. M.; PIRES, A. T. N.; BARROS, G. G.; BELFIORE, L. A. **Pseudo-interpenetrating polymer networks based on tetrafunctional epoxy resins and poly(methylmethacrylate)**. Journal of Applied Polymer Science, v. 89, p. 1859-1868 (2003)
- ⁴³ NUNES L. M.; PACIORNIK, S.; d'ALMEIDA, J. R. M. **Evaluation of the damaged area of glass-fiber-reinforced epoxy-matrix composite material submitted to ballistic impacts**. Composites Science and Technology, v. 64, p. 945-954 (2004)
- ⁴⁴ SILVA Jr, J. E. L; PACIORNIK, S.; d'ALMEIDA, J. R. M. **Evaluation of the effect of the ballistic damaged area on the residual impact strength and tensile stiffness of glass-fabric composite materials**. Composite Structures, v. 64, p. 123-127 (2004)
- ⁴⁵ VOSTEEN, L. F. **TOUGH Composite Materials**, Nasa Conference Publicatio, n. 2334 (1984)

-
- ⁴⁶ BUCKNALL, C. B.; GILVERT, A. H. **Toughening tetrafunctional epoxy resins using polyetherimide**, *Polymer*, v. 30, p. 213-217 (1989)
- ⁴⁷ RACHAVA, R. S. **Development and characterization of thermosetting - thermoplastic polymer for applications in Damage – tolerant composites**. *Journal of Polymer Science: part B: polymer physics Ed*, v. 26, n, 1, p. 63-99 (1988)
- ⁴⁸ ANDRÉS, M., A.; GARMEDIA, A.; VALEA, A.; ECEIZA, A.; MONDRAGON, I. **Fracture toughness of epoxy resins modified with polyethersulfone: influence of stoichiometry on the morphology of the mixtures**. *Journal of Applied Polymer science*, v. 69, p. 183-191 (1998)
- ⁴⁹ NAKAMURA, Y.; YAMAGUCHI, M. **Effect of particle size on the fracture toughness of epoxy resin filled with spherical silica**. *Polymer*, v. 33, p. 3415-3426 (1992)
- ⁵⁰ VALLO, C. I.; HU, L; FRONTINI, P. M.; WILLIAMS, R. J. J. **Toughened-hybrid epoxies: influence of the rubber-phase morphology on mechanical properties**. *Journal of Material Science*, v. 29, p. 2481 (1994)
- ⁵¹ TSUCHIDA, A.; BOLLN, C.; SERNETZ, F. G.; FREY, H.; MULHAUPT, R. **Ethene and propene copolymers containing silsesquioxane side groups**. *Macromolecules*, v. 30, n. 10, p. 2818-2854 (1997)
- ⁵² ZHANG, C.; BABONNEAU, F.; BONHOMME, C.; LAINE, R. M.; SOLES, C. L.; HRISTOV, H. A.; YEE, A. F. **Highly porous polyedral silsesquioxane polymer. Synthesis and characterization**. *Journal of American Chemical Society*, v. 120, n. 33, p. 8380-8391 (1998)
- ⁵³ YOUNG, N.; SIXUN, Z.; KANGMING, N. **Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanos**. *Polymer*, v. 45, p. 5557-5568 (2004)
- ⁵⁴ LEE, A.; LICHTENHAN, J. D. **Viscoelastic responses of oligosilsesquioxane reinforced epoxy systems**. *Macromolecules*, v. 31, p. 4970-4974 (1998)
- ⁵⁵ LI, G. Z.; WANG, L.; TOGHIANI, H.; DOULTON, T. L. **Viscoelastic and mechanical properties if epoxy/multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites and epoxy/ladderlike polyphenylsilsesquioxane blends**. *Macromolecules*, v. 31, p. 8686-8693 (2001)
- ⁵⁶ CHOI, J.; HARCUP, J.; YEE, A. F. Y.; ZHU, Q.; LAINE, R. M. **Organic/Inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanos**. *Journal of American Chemical Society*, v. 123, p. 11420-11430 (2001)
- ⁵⁷ CHOI, J.; YEE, A. F.; LAINE, R. M. **Toughning of cubic silsesquioxano epoxy nanoconposites using core-shell rubber particles: a three - component hybrid system**. *Macromolecules*, v. 37, n. 9, p. 3267-3276 (2004)
- ⁵⁸ PELLICE, S. A.; FASCE, D. P., Williams R. J. J. **Properties of epoxy networks derived from the reaction of diglycidyl ether of bisphenol a with polyhedral oligomeric silsesquioxanes bearing OH-functionalized organic substituents**. *Journal of Polymer Science*, v. 41, p. 1451-1461 (2003)
- ⁵⁹ LINHTENHAN, J. D.; OTONARI, Y. A.; CAM, M. J. **Linear hybrid polymer building blocks: methacrylae-functionalized polyedral oliomeric silsesquioxanes monomers and polymers**. *Macromolecules*, v.28, p. 8435-8437 (1995)

-
- ⁶⁰ VECCHIA, G. D. **Nanocompósitos de sistema epóxi: Cura da resina epóxi DGEBA com o octa(metil-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano e a etilenodiamina.** Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais), Departamento de Física e Química, UNESP, Ilha Solteira SP (2003)
- ⁶¹ CHOI, J.; YEE, A. F.; LAINE, R. M., **Organic/Inorganic hybrid composites from silsesquioxanes. Epoxy resins of octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxide) silsesquioxanos.** *Macromolecules*, v.36, p.5666 (2003)
- ⁶² AGNELLI, J. A. M., **Caracterização de polímeros por espectroscopia no infravermelho.** Apostila da Associação Brasileira de Polímeros, São Carlos (1991)
- ⁶³ SÖRENSEN, K.; PETTERSSON, B.; BOOGH, L.; MANSON, J. A. **A thermosetting material,** PCT/SE95/01491; WO 96/19537 (1996)
- ⁶⁴ HULT, A.; MALMSTRÖM, E.; JOHANSSON, M.; SÖRENSEN, K. **Dendritic macromolecule, process for preparation thereof and use thereof,** PCT/SE93/00148; WO93/17060 (1993)
- ⁶⁵ JO, W. H.; KO, J. K. **The effects of physical aging on the thermal and mechanical properties of an epoxy polymer.** *Polymer engineering and science*, v. 31, p. 239-244 (1991)
- ⁶⁶ YAMINI, S.; YOUNG, R. J. **The mechanical properties of epoxy resins Part 2 Effect of plastic deformations upon crack propagation.** *Journal of materials science*, v. 15, p. 1814-1822 (1980)
- ⁶⁷ ALMEIDA, J. R. M.; MENEZES, G. W.; MONTEIRO S. N. **Ageing of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions.** *Material Research*, v. 6, p. 415-420 (2003)
- ⁶⁸ NUNEZ, L.; FRAGA, F.; CASTRO, A; FRAGA, L. **Elastic moduli and activation energies for na epoxy/m-XDA system by DNA and DSC.** *Juornal of thermal analysis*, v. 52, p. 1013-1022 (1998)
- ⁶⁹ CHO, J. D.; JU, H. T.; HONG, J. W.; **A study on curing and swelling behaviors of (DGEBA/TETA) system.** *Kongop Hwahak*, v. 14, p. 1046-1050 (2003)
- ⁷⁰ KULESHOV, I. V.; IGONIN, L. A.; KALNIN, M. M.; **Kinetics of changes in the viscosity of epoxy composites during curing.** *Plasticheskie Massy*, v. 9, p. 35-36 (1985)
- ⁷¹ NI, Y., ZHENG, S., NIE, K. **Morphology and termal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyedral oligomeric silsesquioxanes.** *Polymer*, v. 45, p. 5557-5568 (2004)
- ⁷² FU, B. X.; ZHANG, W. H.; HSIAO, B. S.; RAFAILOVICH, M.; SOKOLOV, J.; JOHANSSON, G.; SAUER, B. B.; PHILLIPS, S.; BALNSKI, R. **Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanos (POSS) molecules.** *Polymer*, v. 42, p. 599-611 (2001)
- ⁷³ WADDON, A. J.; COUGHLIN, E., B. **Crystal structure of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nano-materials: a study by X-ray. Diffraction and electron microscopy.** *Chem Mater*, v. 15, p. 4555-4561 (2003)