

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DO

1210001446



Ilha Solteira - SP

unesp



Unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

Faculdade de Engenharia - Campus de Ilha Solteira

FEIS/UNESP

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

"Nanocompósitos de sistema Epóxi: Cura de Resina Epóxi com

octa(metil-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano e

Etilenodiamina"

1210001446



Dissertação apresentada ao Programa de

Pós Graduação em Ciências dos Materiais;

Como requisito à obtenção do título de

Mestre em Ciências dos Materiais.

Gilson Dalla Vecchia

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Ilha Solteira/SP

Dezembro/2003

Proc. 063104-NPD 22

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
18.03.04	31.03.04
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Te. 1446
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
120001446 Antes R\$ 10,00	V397n

BCpIS - FEIS - UNESP

unesp

1 12 13 14 15 16 17 18

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da FEIS/UNESP

Vecchia, Gilson Dalla

V397n

Nanocompósitos de sistema epóxi : cura de resina epóxi com octa (metil-3,3-dimentil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano e etilenodiamina / Gilson Dalla Vecchia . -- Ilha Solteira : [s.n.], 2003
ix, 67 p. il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, 2003

Orientador: Newton Luiz Dias Filho

Bibliografia: p. 64-67

1. Nanocompósitos de sistema epóxi. 2. Resina epóxi curada. 3. Silsesquioxanos.

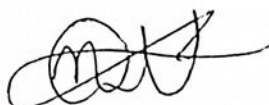
306 00006

Nanocompósitos de sistemas epóxi: Cura da resina epóxi DGEBA com o octa (metil-3,3-dimetil-pentanoato- dimetilsiloxi) silsesquioxano e a etilenodiamina

Gilson Dalla Vecchia

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À FACULDADE DE ENGENHARIA -
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA – UNESP – COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho – orientador



Prof. Dr. Wagner Luiz Polito



Prof. Dr. Laércio Caetano

Ilha Solteira/SP, dezembro de 2003.

AGRADECIMENTOS

A jornada foi árdua e difícil, em contrapartida o resultado obtido nos mostra a certeza que a vitória pôde ser realizada.

Agradeço ao Professor Dr. Newton Luiz Dias Filho pela orientação, compreensão e paciência durante toda esta trajetória.

Aos professores Jean, Cláudio, José, Ilmarino e Américo Malmonga, Hernes, Maria Angela, João Manoel, Vinícius e Vilton, por terem contribuído de alguma forma para a minha formação.

Aos amigos da jornada diária, Reginaldo, Cléber e Patrícia, sem os quais não teria conseguido chegar ao final desta importante etapa de minha vida.

Agradeço a todos os demais professores e funcionários do departamento de Física e Química.

Agradeço a todos os novos colegas do curso de Mestrado em Ciências dos Materiais.

Dedico este trabalho a Deus, Criador
do Céu e da Terra;
A Jesus Cristo, meu Mestre;
Aos meus pais com muito amor e
saudade;
A minha Esposa e Filha, que são
seres especiais;
Aos meus Avós, com muito carinho e
A minha Madrinha com louvor.

AGRADECIMENTOS

A estrada foi árdua e difícil, em contrapartida o resultado obtido nos mostra a certeza que a vitória pôde ser realizada.

Agradeço ao Professor Dr. Newton Luiz Dias Filho pela orientação, compreensão e paciência durante toda esta trajetória.

Aos professores Jean, Cláudio, Joca, Francisco e Antônio Malmonge, Hermes, Maria Ângela, João Manoel, Urquiza e Vitor, por terem contribuído de alguma forma para a minha formação.

Aos amigos de jornada diária Reginaldo, Cléber e Patrícia, sem os quais não teria conseguido chegar ao final desta importante etapa de minha vida.

Agradeço a todos os demais professores e funcionários do departamento de Física e Química.

Agradeço a todos os novos colegas do curso de Mestrado em Ciências dos Materiais.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 NANOCOMPÓSITOS	5
2.2 SILSESQUIOXANOS E ESFEROSILOXANOS.....	6
2.3 CUBOS POLIMERIZÁVEIS.....	8
2.4 EPÓXIDOS.....	9
2.4.1 PROPRIEDADES E USO DE SISTEMAS EPÓXI.....	9
2.4.2 RESINAS EPÓXI.....	11
2.4.3 SISTEMA EPÓXI – AMINA.....	17
2.5 MONITORAMENTO DA CURA DOS MATERIAIS NANOCOMPÓSITOS POR MEIO DA TÉCNICA DE INFRAVERMELHO.	19
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 SOLVENTES E REAGENTES UTILIZADOS.....	20
3.2 SÍNTESE DO OCTAÂNION DE SILSESQUIOXANO	20
3.3 SÍNTESE DO OCTA[HIDRIDODIMETILSILOXIL]SILESQUIOXANO (OCTACUBO).....	21
3.4 SÍNTESE DO OCTA [5-(DIMETILSILOXIL) – 3,3 – DIMETIL – PENTANOATO DE METILA] SILSESQUIOXANO (MDPS), VIA REAÇÃO DE HIDROSSILILAÇÃO.	22
3.5 MÉTODO UTILIZADO.....	23

3.6	CURA DO SISTEMA EPÓXI (MDPS – DGEBA - ED).....	26
3.6.1	PROCEDIMENTO 1.....	26
3.6.2	PROCEDIMENTO 2.....	27
3.6.3	PROCEDIMENTO 3.....	28
3.7	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NO DECORRER DESTES TRABALHO.....	29
3.7.1	TÉCNICA DE INFRAVERMELHO.....	29
3.7.2	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	29
3.7.3	TÉCNICA DE RMN.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO “OCTACUBO” ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE RMN ^{13}C E RMN ^{29}Si E INFRAVERMELHO.....	30
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO MDPS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RMN ^{13}C E RMN ^1H E INFRAVERMELHO.....	33
4.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO DGEBA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE INFRAVERMELHO.....	38
4.4	MONITORAMENTO DA CURA DO SISTEMA MDPS + DGEBA + ED	39
4.4.1	MONITORAMENTO DE CURA A FRIO E A QUENTE DE COMPOSIÇÃO (1,0 PARTE DE MDPS + 5,0 PARTES DE DGEBA + 0,25 PARTES DE ED) EM MASSA.....	39
4.4.2	MONITORAMENTO DE CURA A FRIO E A QUENTE DE COMPOSIÇÃO (1,0 PARTE DE MDPS + 5,0 PARTES DE DGEBA + 0,50 PARTES DE ED) EM MASSA.....	44



4.4.3	MONITORAMENTO DE CURA A FRIO E A QUENTE DE COMPOSIÇÃO (1,0 PARTE DE MDPS + 5,0 PARTES DE DGEBA + 0,75 PARTES DE ED) EM MASSA.	49
-------	--	----

4.4.4	MONITORAMENTO DA CURA A FRIO E A QUENTE DA COMPOSIÇÃO (EM MASSA) 5,0 PARTES DE DGEBA + 1,0 PARTE DE MDPS + 1,0 PARTE DE ED. Figura 3. Imagem da amostra de resina epóxi antes da cura a quente.	54
-------	--	----

4.4.5	MONITORAMENTO DA CURA A FRIO E A QUENTE DA COMPOSIÇÃO (EM MASSA): 5,0 PARTES DGEBA + 0,25/, 0,50/, 0,75/ E 1,0 PARTE ED	59
-------	--	----

5	CONCLUSÕES	62
---	------------------	----

6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	64
---	----------------------------------	----

Figura 8.	Exemplos de Resinas Epóxi Aromáticas.	14
-----------	--	----

Figura 8.	Continuação.	15
-----------	-------------------	----

Figura 9.	Exemplos de Resinas Epóxi Alifáticas.	16
-----------	--	----

Figura 10.	Esquema de preparação da solução de octacubona.	21
------------	--	----

Figura 11.	Reação de preparação do octacubona. Via reação de ciclização.	22
------------	--	----

Figura 12.	Reação entre o Octacubona e o Éster Metil-3,3-dimetil-4-pentenoato gerando como produto o MDPS.	23
------------	---	----

Figura 13.	Exemplo de estrutura da resina epóxi curada.	24
------------	---	----

Figura 14.	Exemplo da estrutura do (ADPSIL).	25
------------	--	----

Figura 15.	Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido do "octacubona".	30
------------	--	----

Figura 16.	Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do "octacubona".	31
------------	--	----

Figura 17.	Espectro de infra-vermelho do "octacubona".	33
------------	--	----

Figura 18.	Atribuições de bandas no espectro de infra-vermelho do octacubona.	33
------------	---	----

Figura 19.	Espectro de RMN ^{13}C para o MDPS.	34
------------	---	----

Figura 20.	Espectro de RMN ^1H para o MDPS.	35
------------	--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Áreas de pesquisa de atual interesse sobre silsesquioxanos cúbicos.	2
Figura 2. Ilustração de uma fase inorgânica descontínua segregada em uma fase orgânica contínua.....	3
Figura 3. Ilustração com ambas as fases orgânica/inorgânica descontínuas.	3
Figura 4. Estruturas de silsesquioxanos $(RSiO_{1.5})_n$	7
Figura 5. Preparação de cubos polimerizáveis.	9
Figura 6. Grupo epóxi.....	11
Figura 7. Estruturas Epóxi.....	12
Figura 8. Exemplos de Resinas Epóxi Aromáticas.....	14
Figura 8. Continuação.....	15
Figura 9. Exemplos de Resinas Epóxi Alifáticas.....	16
Figura 10. Esquema de preparação da solução de octaânion.....	21
Figura 11. Reação de preparação do octacubo. Via reação de ciclização.	22
Figura 12. Reação entre o Octacubo e o Ester Metil-3,3-dimetil-4-pentenoato gerando como produto o MDPS.	23
Figura 13. Exemplo de estrutura da resina epóxi curada.....	24
Figura 14. Exemplo da estrutura do (ADPSIL).	25
Figura 15. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido do “octacubo”.	30
Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do “octacubo”.....	31
Figura 17. Espectro de infravermelho do “octacubo”.....	32
Figura 18. Atribuições de bandas no espectro de infravermelho do octacubo.	33
Figura 19. Espectro de RMN ^{13}C para o MDPS.....	34
Figura 20. Espectro de RMN 1H para o MDPS.....	35

Figura 21. Espectro de RMN ^{29}Si para o MDPS.	36
Figura 22. Espectro de infravermelho para o MDPS.....	37
Figura 24. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 parte ED durante a cura a frio.....	40
Figura 25. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 parte ED durante a cura a frio.....	41
Figura 26. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 parte ED durante a cura a quente.....	42
Figura 27. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 partes ED durante a cura a quente..	43
Figura 28. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a frio.....	45
Figura 29. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a frio.....	46
Figura 30. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a quente.....	47
Figura 31. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a quente.....	48
Figura 32. Espectro de infravermelho da mistura de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED, durante a cura a frio..	50
Figura 33. Espectro de infravermelho da mistura de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED, durante a cura a frio..	51
Figura 34. Espectro de infravermelho da mistura de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED durante a cura a quente.	52



- Figura 35. Espectro de infravermelho da mistura de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED, durante a cura a quente. 53
- Figura 36. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a frio..... 55
- Figura 37. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a frio..... 56
- Figura 38. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a quente..... 57
- Figura 39. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a quente..... 58
- Figura 40. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 0,25-1,0 parte ED, durante a cura a quente a 100 °C. 60
- Figura 41. Espectro de infravermelho do polímero de composição: 5,0 partes DGEBA + 0,25-1,0 parte ED, durante a cura a quente a 100 °C. 61



LISTA DE ABREVIATURAS

Octacubo	Octa (hidridodimetilsiloxil) silsesquioxano
MDPS	Octa[5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil pentanoato de metil] silsesquioxano
ADPSIL	Octa[N-aminoetil-5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil pentanoamida] silsesquioxano
ED	Etilenodiamina
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol-A
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
RNM	Ressonância Magnética Nuclear
CDCl_3	Clorofórmio
H_2PtCl_2	Hexacloroplatina



RESUMO

“Nanocompósitos de sistema epóxi: Cura da resina epóxi DGEBA com o octa(metil-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxano e a etilenodiamina”

Gilson Dalla Vecchia

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Palavras chaves: Nanocompósitos de sistema epóxi, resina epóxi curada, cura do DGEBA com Ester – substituído de silsesquioxanos, nanocompósitos de silsesquioxanos.

Novos nanocompósitos de polímeros híbridos foram preparados com sucesso baseados em um novo método, usando um sistema com três componentes: resina epóxi, octa-álquil-ester –silsesquioxano e etilenodiamina.

Neste trabalho, foram usados a resina de diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), octa(metil-3,3-dimetil-pentanoato-dimetilsiloxil)silsesquioxano (octa-MDPS), e a etilenodiamina (ED).

O método consiste em adicionar ED a uma mistura de resina epóxi e octa-MDPS as temperaturas ambientes, seguidas por aquecimento até a temperatura de cura. O processo ocorre em duas etapas sucessivas. Primeiramente, o octa-MDPS reage com ED, resultando o octa (N-aminoetil-3,3-dimetil-pentanoamida-dimetilsiloxil) silsesquioxano (octa-ADPSIL). Então, o DGEBA é curado em presença do octa-ADPSIL.

A cura do nanocompósito foi possível mesmo a temperaturas na faixa 25 – 40°C.



ABSTRACT

“Nanocomposites of epoxy systems: the curing of the DGEBA epoxy resin with the octa(methyl-3,3-dimethyl-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxane and the ethylenodiamine”.

Gilson Dalla Vecchia

Adviser: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Keywords: epoxy system nanocomposites, cured DGEBA epoxy resin, curing of DGEBA with ester-substituted silsesquioxanes nanocomposites of silsesquioxanes.

New hybrid polymer nanocomposites were successfully prepared based on a new method, using a system with three components: epoxy resin, octa-alkyl-ester-silsesquioxane and ethylenodiamine.

In this work, the resin of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA), the octa(methyl-3,3-dimethyl-pentanoato-dimetilsiloxi)silsesquioxane (octa-MDPS), and the ethylenodiamine (ED) were used.

The method consists in add ED to a mixture of epoxy resin and octa-MDPS at room temperature, followed by heating in an air oven till curing temperature. The reaction process occurs in two steps, successively. Firstly, the octa-MDPS react with ED, resulting the octa(N-aminoethyl-3,3-dimethyl-pentanamide-dimethylsiloxi)silsesquioxane (octa-ADPS). Then, the DGEBA is cured in presence of octa-ADPS.

The curing of nanocomposites at temperature to low as 25-40 °C, was possible.

1 INTRODUÇÃO

Existe uma crescente demanda por novos materiais nanocompósitos poliméricos que possuem boas propriedades mecânicas.

Motivados principalmente pela crescente busca da indústria aeroespacial por novos materiais compósitos de alto desempenho, muitos laboratórios têm esforçados para desenvolver novas resinas termicamente estáveis, conduzindo para matrizes com o específico fim do uso em temperaturas elevadas.

Resinas Epóxi são uma classe muito importante de polímeros termoestáveis usadas para aplicações estruturais ou como adesivos, mostram alta força de tensão e módulo, fácil processamento, boa resistência química e térmica. Entretanto, em muitas aplicações, sua baixa resistência à fratura é sua maior deficiência.

Nos últimos anos, tem desenvolvido método de mistura de dois ou mais diferentes polímeros para obter novos materiais com desejáveis propriedades.

Os materiais nanocompósitos de silsesquioxanos propostos neste trabalho, foram desenvolvidos com esta necessidade em mente, os cubos rígidos contribuem para a boa dureza do material enquanto o componente orgânico melhora a resistência por meio da ductibilidade.

As aplicações para materiais baseados nas nanoplataformas ou nanoestruturas são bem diversas como mostrado na Figura 1.



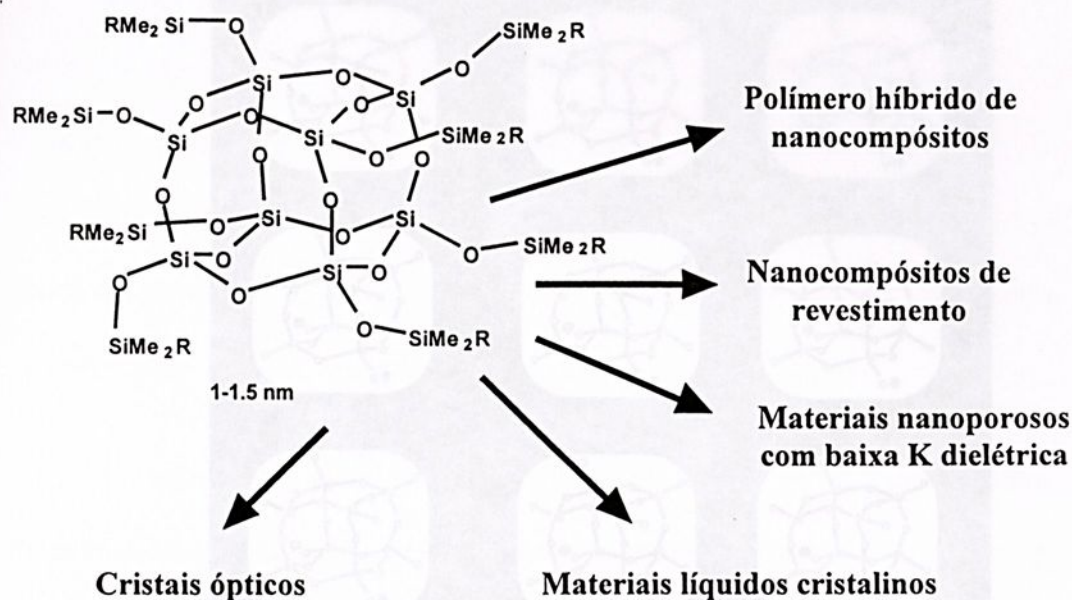


Figura 1. Áreas de pesquisa de atual interesse sobre silsesquioxanos cúbicos.

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

Como exemplos de arquiteturas de nanocompósitos de dois ou mais componentes, podemos citar as contínuas e as descontínuas, cujos exemplos são mostrados nas Figuras 2 e 3. A Figura 2 mostra um exemplo de arquitetura de uma fase inorgânica segregada em uma fase orgânica contínua, e a Figura 3 mostra um exemplo de uma arquitetura em que ambas as fases são descontínuas ^[1-3].

Figura 3. Ilustração com ambas as fases orgânica/inorgânica descontínuas.

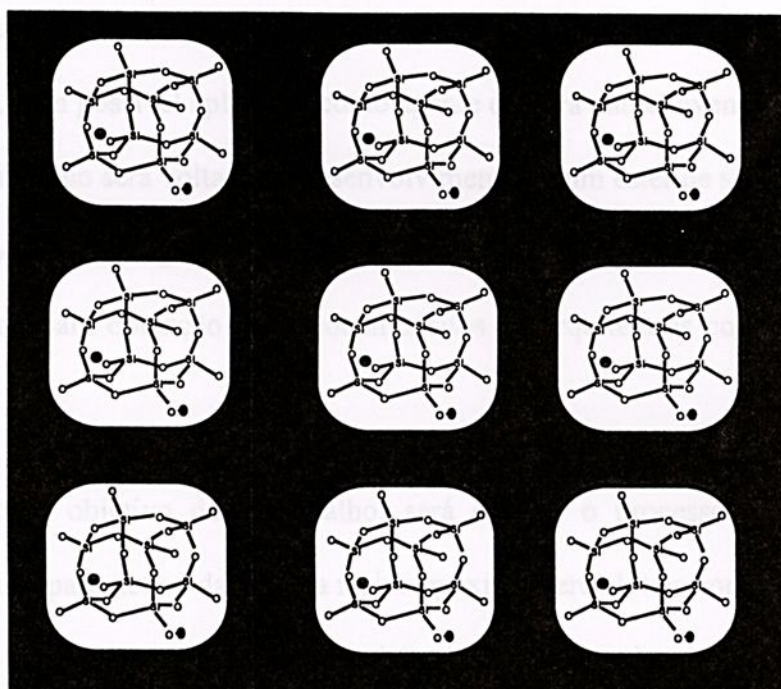


Figura 2. Ilustração de uma fase inorgânica descontínua segregada em uma fase orgânica contínua.

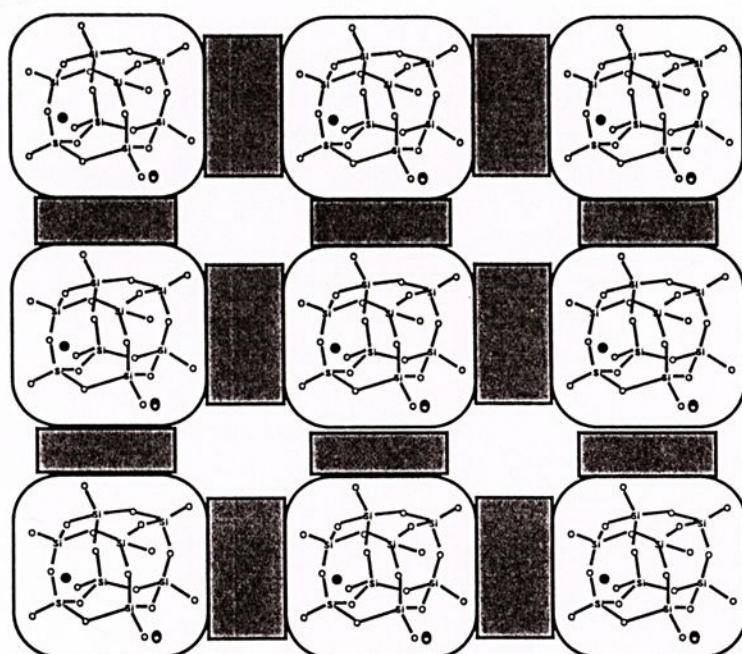


Figura 3. Ilustração com ambas as fases orgânica/inorgânica descontínuas.

Este trabalho tem como principal objetivo obter um material derivado de silsesquioxano, com possível aplicação como agente de cura não convencional. Portanto, a atenção deste trabalho será voltada ao desenvolvimento de um éster de silsesquioxano com possível aplicação como agente de cura ou coadjuvante (reticulador) na cura de resinas epóxi comercial, para obtenção de nanocompósitos de arquiteturas com ambas as fases descontínuas.

O segundo objetivo deste trabalho, será estudar o processo de cura, visando determinar alguns parâmetros da cura da resina epóxi comercial, tais como: tempo de cura, temperatura de cura e otimização da composição da mistura reacional.

O monitoramento do processo da cura da resina epóxi será realizado por meio da técnica de infravermelho.

2.1 Nanocompósitos

Descrever compósitos como materiais que combinam dois (ou mais) materiais. O objetivo, na fabricação de compósitos, é usualmente alcançar propriedades que são mais

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Materiais poliméricos são estudados e desenvolvidos para várias aplicações. Nos estudos de nanomateriais, os trabalhos de alguns cientistas marcaram época.

O físico Dr. Richard Feynman com suas idéias de manipulação de átomos e moléculas representou um marco na história dos nanomateriais. Conhecido no meio científico como jovem Gênio, entrou para a história no ano de 1959 ao demonstrar uma simples reação na cabeça de um alfinete.

A partir das idéias demonstradas por Richard, os físicos Heirinch Rohrer e Gerd Binnig, revolucionaram a área de nanomateriais com o invento de um microscópio de Tunelamento, e pela grande contribuição de seus trabalhos receberam o prêmio Nobel de Física em 1986 [4].

Utilizando a tecnologia de manipulação de átomos e moléculas, a IBM revolucionou o campo da nanoestrutura, manipulando 35 átomos do elemento químico Xenônio (Xe), escreveram a palavra IBM em uma placa de níquel.

Desde então novos estudos foram desenvolvidos de maneira a encontrar condições de apoio econômico, científico e tecnológico para que as pesquisas possam crescer e inovar as descobertas de novos materiais.

2.1 Nanocompósitos

Descrever compósitos como materiais que combinam dois (ou mais) materiais. O objetivo, na manufatura de compósitos, é usualmente alcançar propriedades que são mais

do que a soma das propriedades dos componentes individuais. Entretanto, é freqüentemente possível estimar as propriedades de compósitos típicos usando a regra das misturas. Porém, a utilidade da regra das misturas para o melhoramento de propriedades é diminuída quando aplicada a nanocompósitos.

Para os propósitos de discussão, definir nanocompósitos como compósitos onde ao menos um componente tem uma dimensão < 100 nm. Então, nanocompósitos serão fortemente influenciados por extensivas interações interfaciais entre os componentes, o qual é uma razão que a regra da mistura falha em predizer propriedades. Realmente, na escala mais fina, as interações interfaciais podem ser a única fonte de propriedades, interfase pode ser considerada propriamente uma fase do material. O termo “interfase” tem já sido usado em estudos de materiais compósitos ^[4-10].

2.2 Silsesquioxanos e Esferosiloxanos

Esferosiloxanos são moléculas inorgânicas na forma de gaiola ^[10-19], com estrutura baseada em silício-oxigênio, que continuam a fascinar tanto químicos quanto cientistas de materiais. Estes compostos pertencem à classe dos silsesquioxanos, são geralmente caracterizados pela composição $(\text{RSiO}_{1.5})_n$. O termo silsesquioxano usualmente se refere a todas as estruturas com a fórmula empírica, $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, onde R pode ser hidrogênio, alquil, alquilenos, aril, arileno, ou um outro grupo orgânico funcional. Quando $n = 4, 6, 8, 10, \dots$, o composto resultante é chamado poliedrooligosilsesquioxano (POSS); quando n é um número indefinido, são chamados polisilsesquioxanos. Silsesquioxanos são interessantes unidades construtoras para materiais híbridos orgânicos - inorgânicos, nos quais o seguimento inorgânico incorporado podendo contribuir para não usuais ou inusitadas

propriedades, tais como estabilidade térmica (ponto de fusão $> 460\text{ }^{\circ}\text{C}$), aumento da dureza, da força de tensão e da resistência à abrasão. Como resultados destas propriedades, e devido à versatilidade e relativa facilidade da preparação de silsesquioxanos funcionalizados a partir de uma variedade de trialcoxissilanos, os silsesquioxanos tem encontrado aplicação como nanocompósitos de polímeros híbridos, revestimentos de interiores de aeronaves, equipamentos elétricos, ópticos e fotoresistentes, elementos de mostradores de cristal líquido e semicondutores. Outras aplicações incluem membranas de separação de gás, ligantes para cerâmica, e filmes repelentes a água e resistentes a abrasão usada sobre papel, borracha, plástica e metal ^[11-19].

2.3. Como polimerizáveis

Silsesquioxanos também são considerados como unidades moleculares de silicato e possuem analogias com estruturas encontradas em zeólitos.^[20] As possíveis estruturas dos silsesquioxanos relatada na literatura são: “aleatório”, “escada”, “gaiola fechada” ou “gaiola aberta” (Figura 4).

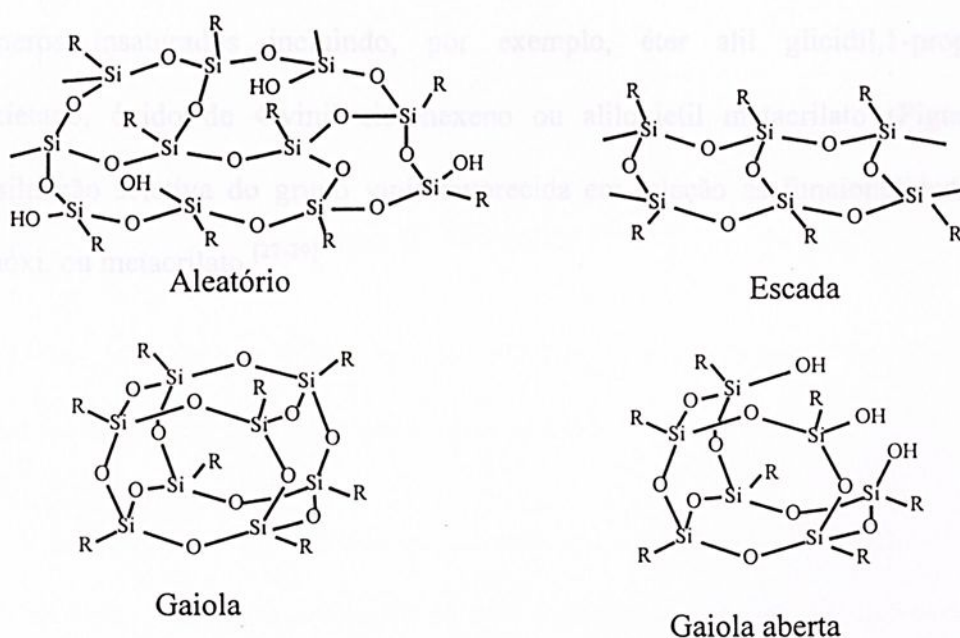


Figura 4. Estruturas de silsesquioxanos $(\text{RSiO}_{1.5})_n$.

As estruturas rígidas dos silsesquioxanos oferecem muitas propriedades que tem sido explorada por Feher et al. [5], para desenvolver modelos únicos de superfícies de sílica, por Calzaferri et al. como modelos de zeólitos, por Klemperer et al. como únicos precursores sol-gel, e por outros grupos para diversas aplicações.^[10-17] O acesso a estes materiais, especialmente a série $(\text{HSiO}_{1.5})_n$ resulta dos extensos esforços de Agaskar.^[21] As rotas de reação para os cubos $[(\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})\text{SiO}_{1.5}]_8$ e $[(\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})\text{SiO}_{1.5}]_{6/10}$ foram descritas por Hasegawa et al. e Crivello et al., respectivamente^[23-27].

Figura 5. Preparação de cubos polimerizáveis.

2.3 Cubos polimerizáveis

Cubos polimerizáveis são preparados, por exemplo, introduzindo grupos funcionais epóxi, propenóxi, ou metacrilato na plataforma inorgânica de cubos.

A funcionalização dos cubos ocorre via reação de hidrossililação usando monômeros insaturados incluindo, por exemplo, éter alil glicidil, 1-propenóxi-2-viniloxietano, óxido de 4-vinil ciclohexeno ou aliloxietil metacrilato (Figura 5). A hidrossililação seletiva do grupo vinil favorecida em relação às funcionalidades epóxi, propenóxi, ou metacrilato^[27-29].

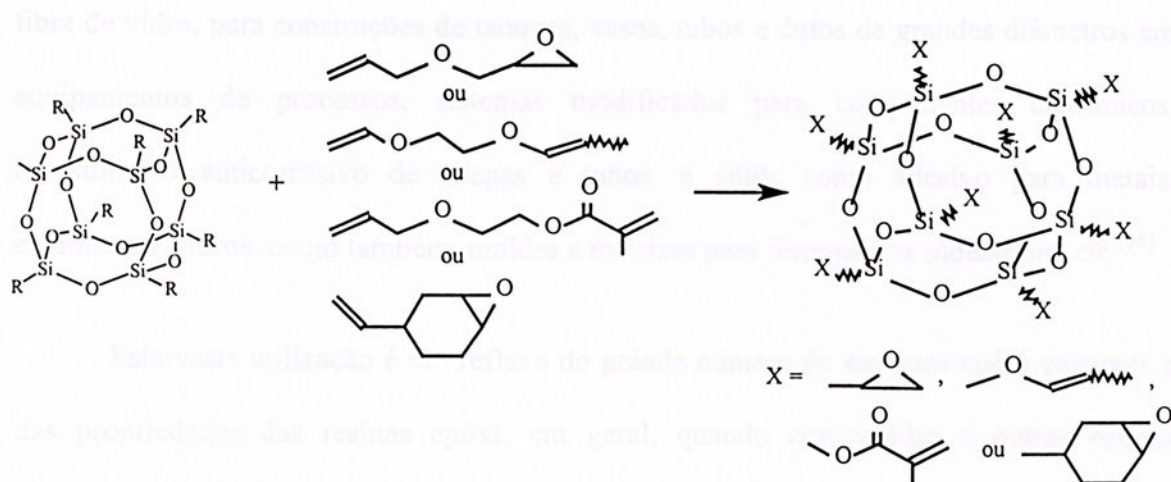


Figura 5. Preparação de cubos polimerizáveis.

Por outro lado, silsesquioxanos cúbicos funcionalizados, onde o grupo (R) pode ser H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$, epóxi e metacrilato, produzem pela incorporação em matrizes orgânicas híbridos com estruturas e propriedades bem definidas. O cubo polimerizáveis mostrado na Figura 5 pode servir como precursores para compósitos moleculares inorgânico/orgânico.

2.4 Epóxidos

2.4.1 Propriedades e uso de sistemas Epóxi

Sistemas epóxi são extremamente importantes em aplicações estruturais onde é essencial a manutenção da rigidez por longos períodos.

A resina epóxi, devido a sua grande resistência química e mecânica, boa adesão a muitos substratos e pequena contração na cura é adequada a várias utilizações industriais, tal como, matriz em compósitos de fibra de vidro, de carbono ou poliamida aromático, empregado principalmente na indústria aeroespacial. É muito utilizada em laminados de

fibra de vidro, para construções de tanques, vasos, tubos e dutos de grandes diâmetros em equipamentos de processos, sistemas modificados para componentes eletrônicos, revestimento anticorrosivo de chapas e tubos, e ainda como adesivo para metais, cerâmicas e vidros, como também, moldes e matrizes para ferramentas industriais, etc ^[35].

Esta vasta utilização é um reflexo do grande número de sistemas epóxi existente e das propriedades das resinas epóxi, em geral, quando comparadas a outras resinas termorrígidas.

Outra importante característica dos sistemas epóxi é a ausência de subprodutos na reação de polimerização. Isto evita problemas nas diversas etapas dos processos de fabricação, como os que ocorrem, por exemplo, em resinas fenólicas que geram água de condensação.

Após a cura, os sistemas epóxi apresentam pequena contração, em média na ordem de 2%. Este comportamento indica que para formar o sistema curado é necessário um baixo grau de rearranjo molecular.

Quanto à estabilidade química, o epóxi é um dos termorrígidos mais inertes e possui boa estabilidade dimensional em serviço ^[31].

A alta adesão apresentada por estes polímeros é consequência da polaridade dos grupos éteres e hidroxilas alifáticas que, freqüentemente, constituem a cadeia da resina inicial e a rede do sistema curado. A polaridade desses grupos serve para criar forças de interação entre a molécula epóxi e a superfície adjacente a ela, otimizando o seu uso como adesivo e revestimento. Como matriz em compósitos, a existência desses grupos polares minimiza problemas relativos à interface resina/reforço.

Em termos de propriedades mecânicas a resina epóxi apresenta propriedades superiores quando comparada a outros polímeros termofixos.

Todas as características destacam as resinas epóxi das outras resinas termorrígidas e esforços para melhorar a performance de produtos existentes através de modificadores de impacto elastoméricos e/ou termoplásticos, pode criar uma demanda de novas aplicações comerciais.

2.4.2 Resinas Epóxi

A molécula da resina epóxi é caracterizada pela reatividade do grupo epóxi. O termo resina epóxi normalmente se refere a substâncias líquidas ou sólidas que contenham, pelo menos, dois grupos epóxi reativos. O grupo epóxi (ou epóxido, ou oxirano) é um anel constituído de um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (Figura 6) ^[32-35].

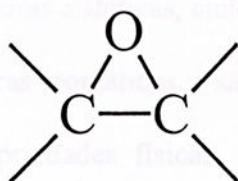


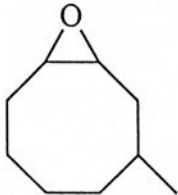
Figura 6. Grupo epóxi.

O grupo epóxi é altamente reativo devido à facilidade com que o anel epóxi pode ser aberto. Isto ocorre porque os ângulos das ligações no anel epóxi é de 60° , portanto, consideravelmente menores que o ângulo tetraédrico de $109,5^\circ$ do carbono, ou do ângulo de 110° das ligações do oxigênio nos éteres de cadeia aberta. Como os átomos não se

dispõem de forma a permitir a máxima sobreposição dos orbitais, as ligações do anel são mais fracas do que nos grupos éteres ordinários e são, portanto, menos estáveis.

Os átomos de carbono do grupo epóxi podem se combinar de várias maneiras com outros átomos ou grupos formando estruturas como, por exemplo, as da Figura 7.

Figura 7. Estruturas Epóxi.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$ Óxido de Etileno	---HC---CH_2 Epóxi Terminal	$\text{---CH}_2\text{---HC---CH}_2$ Glicidil	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CF}_3\text{---HC---CH---} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$ Epóxi Bis(trifluormetil)
 Epóxi cicloalifático	---HC---CH--- Epóxi Interno	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---CH---HC---CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Metil - Glicidil	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---CH---HC---CH}_2 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$ Trifluormetil - glicidil

Resinas epóxi contêm estruturas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. As resinas de maior uso comercial tem estruturas aromáticas, e são mostradas na Figura 8, com lista a estrutura química, e algumas propriedades físicas. As resinas alifáticas mostradas na Figura 9, todas são freqüentemente usadas como flexibilizantes adicionadas a formulações epóxi. Essas resinas quando curadas têm alta resistência ao impacto, boa flexibilidade, porém baixa resistência à tração. As resinas cicloalifáticas têm baixa viscosidade e são recomendadas para uso na manufatura de componentes elétricos de média e alta voltagem.

As variedades desta resina advêm da extrema reatividade do grupo epóxi, e é esse grupo que confere à resina epóxi uma surpreendente versatilidade. Na realidade, a resina epóxi é meramente um intermediário reativo, que ao reagir com um agente de cura, com

ou sem aditivos, flexibilizastes, modificantes, cargas e reforços, pode formar um produto final sob medida, para alcançar o desempenho desejado.

a) Exemplo de resina epóxi aromática bifuncional



Diglycidyl Éter de Bisfenol A (DGEBA)

Equivalente epóxi (g/eq)	Viscosidade 25°C (Cp)	Nome comercial	Fabricante
171 – 177	3500 – 3500	DER 691	Dow Chemical Company
180 – 188	6300 – 9300	Epon 826	Shell Chemical Company
185 – 200	10000 – 19000	Epi-Res 510	Celanese Plaz. Mat. Comp.
	Ponto de fusão (°C)		
450 – 550	45 – 75	Epon 1001	Shell Chemical Company

b) Exemplo de resina epóxi aromática trifuncional

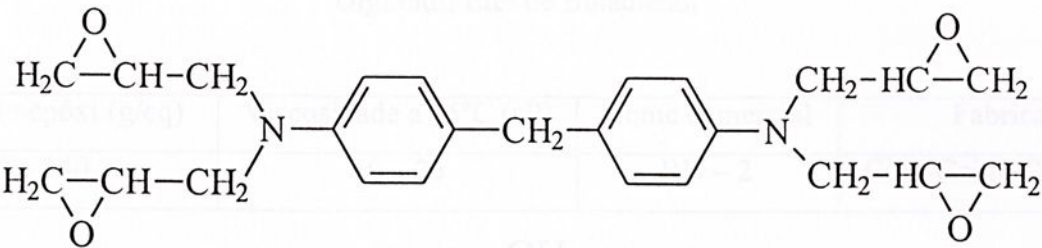


Triglycidyl p-Aminodiphenyl (TGA)

Equivalente epóxi (g/eq)	Viscosidade a 25°C (cP)	Nome comercial	Fabricante
95 – 107	550 – 850	ERL 0510	Giba-Gelgy Corporation

Figura 8. Continuação.

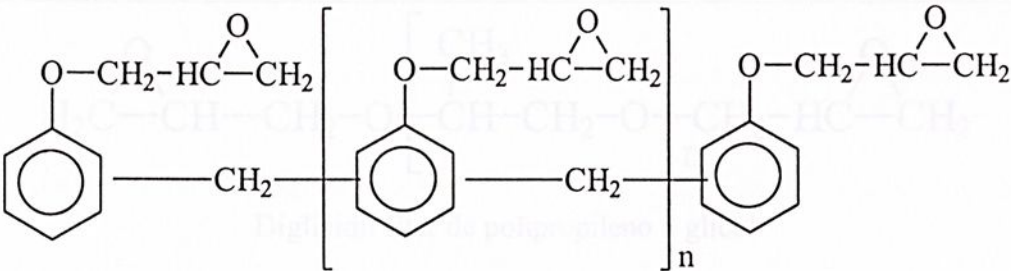
c) Exemplos de resina epóxi aromática tetrafuncional



Teraglicidil diamino difenil metano (TGDDM)

Equivalente epóxi (g/eq)	Viscosidade a 25° (cP)	Nome comercial	Fabricante
117 – 133	10.00 – 15.00	MY720	Ciba-Geigy Corporation

d) exemplo de resina epóxi aromática polifuncional



Poliglicidileter de Fenol – Formaldeído Novolac

Equivalente epóxi (g/eq)	Viscosidade a 25° (cP)	Nome comercial	Fabricante
172 – 179	1100 – 1700	DEN 431	Dow Chemical Company
176 – 181	20000 – 50000	DEN 438	Dow Chemical Company
175 – 195	6900 – 7700	XD 785500	Dow Chemical Company
	Ponto de fusão		
190 – 220	85 – 100	ERR 0100	Union Carbide Company

Figura 9. Exemplos de Resinas Epóxi Alifáticas.

O H₂C—CH—CH₂—O—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂—O—CH₂—HC—CH₂ O CH₂ Diglicidil Éter de Butadienol			
Equivalente epóxi (g/eq)	Viscosidade a 25°C (cP)	Nome comercial	Fabricante
120 – 140	10 – 25	RD – 2	Ciba-Geigy Corporation

O H₂C—CH—CH₂—O—CH₂—C(CH₃)₂—CH₂—O—CH₂—HC—CH₂ O CH₂ Diglicidil Éter de Neopentil – Glicol			
Equivalente epóxi (g/eq)	Viscosidade a 25°C (cp)	Nome comercial	Fabricante
145 – 160	12 – 30	XD – 7114	Dow Chemical Company

O H₂C—CH—CH₂—O— O CH₂ Diglicidil Éter de polipropileno – glicol			
Equivalente epóxi (g/eq)	Viscosidade a 25°C (cP)	Nome comercial	Fabricante
175 – 205	30 – 60	DER 736	Dow Chemical Company
305 – 335	55 – 100	DER 732	Dow Chemical Company

2.4.3 Sistema Epóxi – Amina

O processo mais usual da cura da resina epóxi é a reação entre compostos diepóxi e diaminas.

Para descrever a teoria de cruzamento e prever a estrutura da rede de ligações cruzadas são indispensáveis informações específicas a respeito do mecanismo de cura, tais como:

- quais as reações que ocorrem durante a cura;
- qual a proporção das várias reações que ocorrerão simultaneamente.

Estas reações são dependentes dos tipos de funcionalidades e da proporção entre os diversos grupos funcionais presentes.

A reatividade de um grupo epóxi é independente de outro em sistemas diepóxi. O mesmo ocorre em diaminas, a reatividade de um grupo amina é independente do outro.

Entretanto, cada grupo amina primária ($-NH_2$) é capaz de reagir com dois grupos epóxi, pois apresenta dois átomos de hidrogênio ativos ligados ao nitrogênio. Por outro lado a reatividade dos átomos de hidrogênio, nas formas de amina primária ($-NH_2$) e amina secundária ($-NH$), tende a ser diferente. Portanto, os átomos de hidrogênio do grupo amina participam sucessivamente da reação de adição entre o grupo epóxi e o grupo amina [35-36].

Além das reações epóxi discutidas, outras reações também podem ocorrer por autocatálise ou pela adição de catalisadores, como, por exemplo, as reações de esterificação que podem ocorrer na presença de amina terciária estericamente

desimpedida. Entretanto, os grupos hidroxila podem formar um complexo reversível com o grupo amina, agindo como retardador dos efeitos de autoconversão.

Na prática, durante o processo de cura de resinas comerciais, diferentes reações estão envolvidas devido aos efeitos paralelos de homopolimerização, presença de diluentes reativos, flexibilizantes, co-catalisadores, umidade, aditivos, cargas e modificantes.

Associado à reação entre os componentes, durante a polimerização, o sistema passa por inúmeras mudanças nas propriedades reológicas. A cura começa com o crescimento simultâneo em diferentes pontos, há crescimento independente de cadeias por ligações lineares e cruzadas.

Neste momento ocorre uma diminuição da viscosidade devido ao caráter exotérmico das reações. As reações prosseguem com rápido aumento da massa molecular, e conseqüentemente da viscosidade, até ser atingido o ponto de gel, onde há uma redução da mobilidade molecular e da reatividade química. Após o ponto de gel a reação é controlada pela difusão molecular e a velocidade de cura é reduzida até cessar a vitrificação. Quando ocorre uma reação homogênea há uma tendência à formação macromolecular uniforme. Entretanto, parâmetros de processo podem influenciar no curso da reação refletindo em uma flutuação espacial de composição. Por exemplo, mudanças na temperatura inicial de cura levam a mudanças na viscosidade, reatividade e homogeneidade na nucleação.

Além dos parâmetros reológicos pode ocorrer formação de redes com densidades heterogêneas de ligações cruzadas pela diferença de reatividade dos diferentes grupos funcionais, grupos funcionais que não reagiram, reações de ciclização intramolecular,



separação de fase na forma de microgel e a existência de pré-polimerização do sistema que afeta diretamente o número de sítios reativos.

2.5 Monitoramento da cura dos materiais nanocompósitos por meio da técnica de Infravermelho.

Como a resina epóxi é caracterizada pela presença do grupo epóxi, a presença das bandas características desse grupo permite monitorar a conversão do grupo epóxi no decorrer da reação [36-40].

É bem conhecido que o grupo epóxi apresenta três bandas características, nas regiões de cerca 1250 cm^{-1} , de $950\text{-}860\text{ cm}^{-1}$ e de $865\text{-}785\text{ cm}^{-1}$. A primeira banda, situada em aproximadamente 1250 cm^{-1} corresponde à deformação axial simétrica do anel epóxi, em que todas as ligações do anel expandem-se e contraem-se em fase. Para as resinas epóxi, a segunda banda aparece em torno de 910 cm^{-1} , e pode ser atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração das ligações C-O. Para as resinas epóxi, geralmente, a terceira banda aparece em torno de 830 cm^{-1} , associada à deformação simétrica no plano da ligação C-O-C. A primeira e a terceira bandas são impróprias para uma análise quantitativa.

Os efeitos de cura de poliaminas-quinonas sobre resinas epóxi, monitorando o desaparecimento da banda em torno de 915 cm^{-1} a diferentes tempos de cura, a diferentes temperaturas, e a frio.

No estudo de sistemas epóxi, o infravermelho é intensivamente usado para investigar o processo de cura [37-40].



3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solventes e Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados na pesquisa em pauta foram, dimetilclorosilano, hidróxido de tetrametilamônio, tetraetoxisilano, dimetil formamida (DMF), metil-3,3-dimetil-penten-4-enoato, e catalisador hexacloroplatina (H_2PtCl_6) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. hexano, tolueno, metanol, sulfato de sódio foram adquiridos da Synth e água deionizada.

3.2 Síntese do Octaânion de Silsesquioxano

A solução de octaânion $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ pode ser preparada seguindo os procedimentos da literatura [24-27] e com modificações para preparar maiores quantidades. A Figura 10 mostra o esquema da reação.

Em um balão de 2,0 litros, adicionado 780,0 ml de hidróxido de tetrametilamônio, 381,0 ml de metanol, e 285,0 ml de água purificada, com agitação magnética. A temperatura foi controlada utilizando banho de gelo e nitrogênio como gás inerte. Então 417,0 mL de tetraetoxisilano foi adicionado gotejando por meio de um funil de adição durante 2 horas, mantendo o banho de gelo para controle da temperatura. Após término da adição a solução tornou-se turva e foi mantida sob agitação durante 12 horas a temperatura ambiente, para produzir uma solução clara de octaânion de tetrametilamônio, após 12 horas, o material foi filtrado, obtendo uma solução clara de octaânion de tetrametilamônio com rendimento quantitativo 80%. Aspecto é de um líquido incolor.



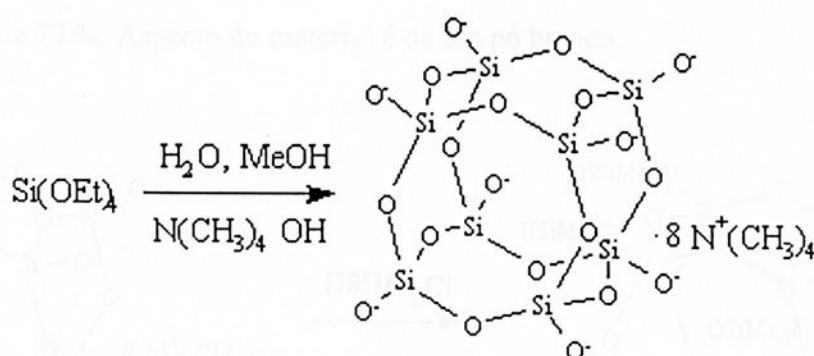


Figura 10. Esquema de preparação da solução de octaânion.

3.3 Síntese do Octa[hidridodimetilsiloxil]silequioxano (octacubo).

O octacubo de fórmula $[(\text{HMe}_2\text{-SiO})\text{SiO}_{1,5}]_8$, foi sintetizado a partir da solução de octaânion $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$, cuja preparação seguiu parcialmente os procedimentos descritos em literatura ^[24-27] e com algumas modificações. A Figura 11 mostra o esquema da reação do octacubo.

Em um balão de capacidade de 2,0 litros, adicionou 1093,0 ml de hexano, 191,0 ml de dimetilclorosilano, sob atmosfera de nitrogênio e banho de gelo e 438,0 mL de solução de octaânion de tetrametilamônio, adicionado por meio de um funil de adição por um período de 2 horas. A mistura final agitada continuamente por mais duas horas. As duas camadas que se formam são separadas por meio de um funil de separação. A solução da camada de superior (contendo hexano) foi secada com sulfato de sódio, filtrada por gravidade e o solvente removido por meio de um evaporador rotatório resultando num pó branco. Este pó foi lavado com metanol e separado por filtração a vácuo. O produto foi

seco numa estufa a vácuo a 80 °C por 4 h e resultou no octacubo com rendimento quantitativo de 72 %. Aspecto do material é de um pó branco.

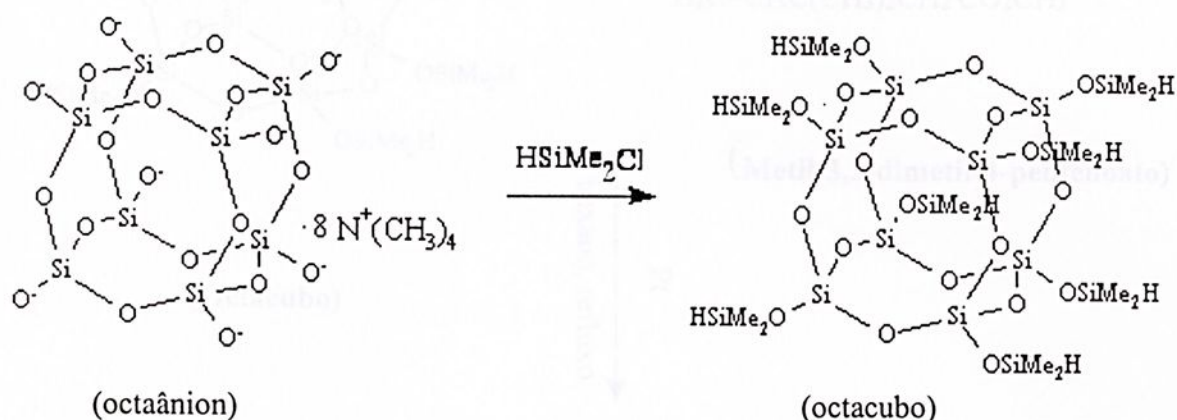


Figura 11. Reação de preparação do octacubo. Via reação de ciclização.

3.4 Síntese do octa [5-(dimetilsiloxil) – 3,3 – dimetil – pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS), via reação de hidrossililação.

Utilizamos o seguinte procedimento na preparação do MDPS (Figura 12):

Em um balão de 500,0 ml com sistema de refluxo montado, adicionou 50,0 g de octacubo, 100,0 ml de hexano anidro, 76,5 g de metil-3,3-dimetil-pent-4-enoato, 0,3 ml de catalisador de platina (1% H_2PtCl_6 em DMF). O sistema reacional mantido sob agitação constante e atmosfera de nitrogênio por 4h a 40°C, seguido por 76h a temperatura de refluxo. Após 76 horas o solvente foi extraído em evaporador rotatório, a 110°C por 2h. O produto formado, o éster de silsesquioxano material resinoso de alta viscosidade com rendimento quantitativo de 80%.

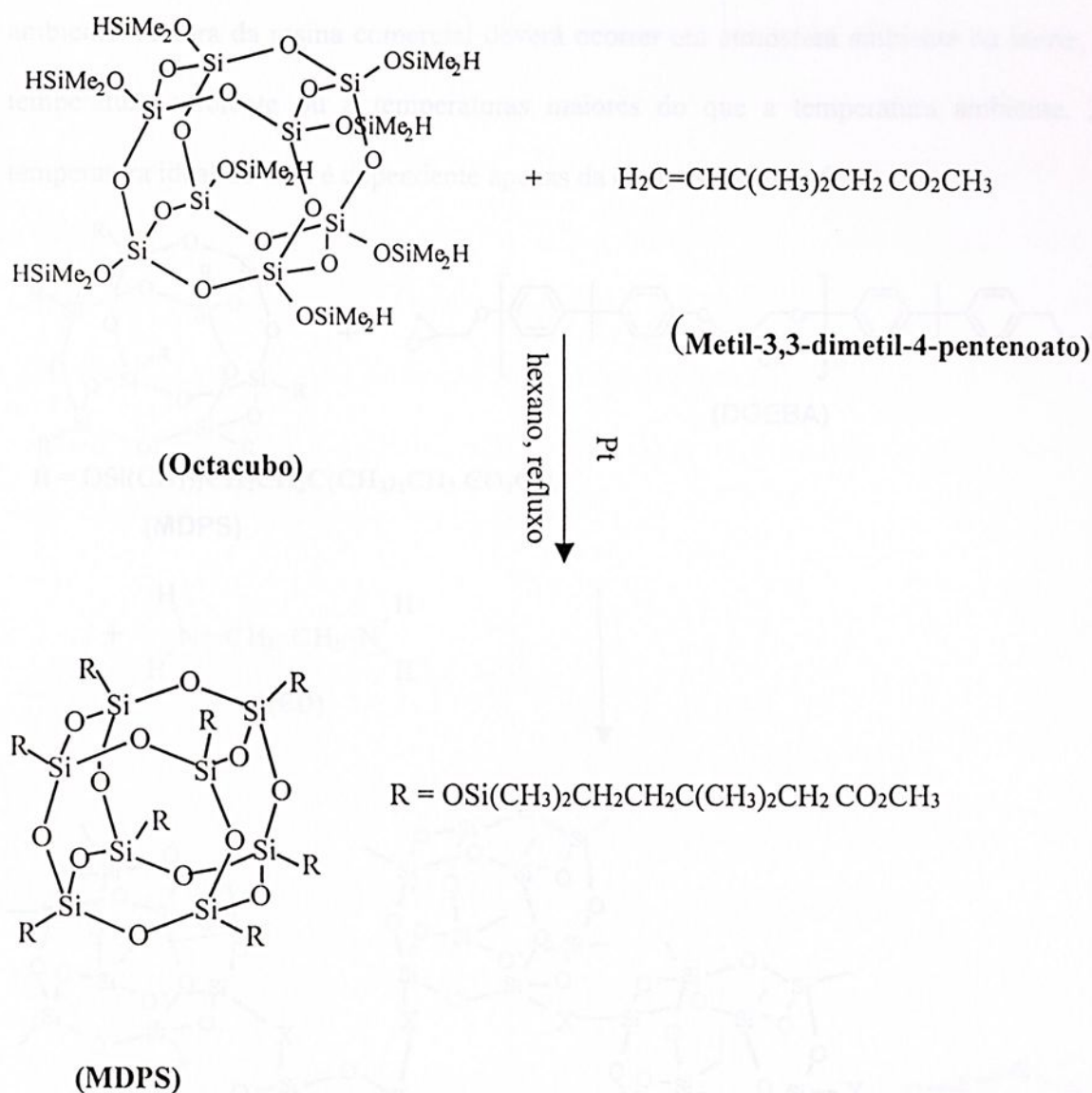


Figura 12. Reação entre o Octacubo e o Ester Metil-3,3-dimetil-4-pentenoato gerando como produto o MDPS.

3.5 Método utilizado para cura.

Resultados mostram que é possível desenvolver um novo método que consiste em adicionar octa [5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS), (Figura 13), com 1 até 8 substituições de cadeias orgânicas na plataforma de silsesquioxano, a uma mistura de resina epóxi comercial e etilenodiamina, em atmosfera

A reatividade de ésteres regulares (orgânicos) com aminas, assim como a reatividade de resinas epóxi com diaminas, a diversas temperaturas são conhecida. Na reação em foco neste trabalho, ou seja, após a mistura dos três componentes, além das reações secundárias que podem ocorrer, é bem provável que ocorra a reação, entre o MDPS com o etilenodiamina (ED), resultando no composto Octa (N-aminoetil-5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoamida) silsesquioxano (ADPSIL). O produto supostamente formado, o ADPSIL, classificado como uma poliamida de silsesquioxano, como mostrado sua estrutura na Figura 14.

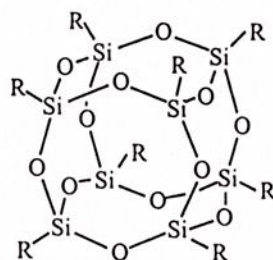


Figura 14. Exemplo da estrutura do (ADPSIL).

O ADPSIL pode ter até oito grupos amino dispostos nas extremidades dos oito grupos orgânicos substituídos nos oito vértices do cubo de silsesquioxano. Estes grupos amino são potencialmente reativos com os grupos epóxi da resina epóxi comercial. Além disso, os grupos NH , do interior da cadeia orgânica dos grupamentos pendentes nos vértices do cubo, também são potencialmente reativos com os grupos epóxi da resina comercial.

3.6 Cura do sistema Epóxi (MDPS – DGEBA - ED).

Utilizando três componentes na mistura: octa [5-(dimetilsiloxil)-3,3-dimetil-pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS), resina epóxi de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e etilenodiamina (ED). Nos ensaios de cura foram usados 03 (três) procedimentos com composições variadas.

Os procedimentos a seguir serão utilizados as seguintes composições mássicas: 5,0 partes de DGEBA + 1,0 parte de MDPS + (0,25 / 0,50 / 0,75 / e 1,0) parte de ED.

3.6.1 Procedimento 1.

a) MDPS e DGEBA, pesados e colocados num frasco de alumínio e misturados até homogeneização. O sistema foi mantido em repouso por 15 min a temperatura ambiente. Então a amina foi adicionada e o conjunto foi misturado até homogeneização. O sistema foi mantido em repouso por 15 min a temperatura ambiente.

b) A mistura líquida foi mantida no frasco de alumínio no caso de preparação de amostras para análise, e/ou despejada num molde de alumínio eletrolítico (ou outro tipo de molde) no caso de preparação de barras e/ou lâminas.

c) O procedimento a seguir depende da escolha do processo de cura: a frio ou a quente. O sistema reacional usado, foco deste trabalho permite a cura total tanto a frio como a quente, em atmosfera inerte ou ambiente.



d) Durante a cura a quente, a mistura aquecida a velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em uma estufa sob atmosfera ambiente, da temperatura ambiente até $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e mantida por 30 min nesta temperatura.

e) Então, o sistema aquecido até alcançar a “cura total”, passando pelos patamares de 60, 80, 100°C , e mantido por 30 min a temperatura constante em cada patamar, até atingir $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde mantido por 2h a temperatura constante, se houver necessidade. A temperatura de cura depende da composição da mistura reacional.

f) O frasco de alumínio ou o molde, com as resinas curadas, retiradas da estufa e resfriada. O material sólido curado, retirado do frasco de alumínio ou molde.

3.6.2 Procedimento 2.

a) O MDPS e o DGEBA pesados e colocados num frasco de alumínio e misturados até homogeneização. O sistema foi mantido em repouso por 15 min a temperatura ambiente. Então a amina (ED) , adicionada e o conjunto misturado até homogeneização. O sistema foi mantido em repouso por 15 min a temperatura ambiente.

b) A mistura líquida mantida no frasco de alumínio no caso de preparação de amostras para análise, e/ou despejada num molde de alumínio eletrolítico (ou outro tipo de molde) no caso de preparação de barras e/ou lâminas.

c) Optando pela cura a frio, o tempo de cura dependerá da composição da mistura reacional da composição (m/m) de 5,0 partes de DGEBA + 1,0 parte de MDPS, e variando as partes de ED entre 0,5 e 1,0, o tempo de cura total varia entre 1,0 até 2,0 horas.



3.6.3 Procedimento 3.

a) O MDPS e o DGEBA, pesados e colocados num frasco de alumínio e misturados até homogeneização. O sistema mantido em repouso por 15 min a temperatura ambiente. Então a amina adicionada e o conjunto foram misturados até homogeneizar. O sistema mantido em repouso por 15 min a temperatura ambiente.

b) A mistura líquida mantida no frasco de alumínio para preparação de amostras para análise, e/ou despejada num molde de alumínio eletrolítico (ou outro tipo de molde) no caso de preparação de barras e/ou lâminas.

c) Optando pela cura a quente, a mistura pode ser aquecida a velocidade de 1 °C/min em uma estufa sob atmosfera ambiente, da temperatura ambiente até a temperatura que permite atingir a cura total do material, o que por sua vez depende da composição da mistura reacional.

d) O frasco de alumínio ou o molde, com a resina curada, deverá ser retirada da estufa e resfriada. O material sólido curado pode ser retirado do frasco ou molde.

O tempo e a temperatura onde ocorre à cura total dependerá da composição da mistura reacional a composição de 5,0 partes de DGEBA + 1,0 parte de MDPS + 1,0 parte de ED a cura total ocorre a 40 °C.

3.7.3 Técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Todas as soluções foram preparadas utilizando como solvente $CDCl_3$.

3.7 Técnicas experimentais utilizadas no decorrer deste trabalho.

3.7.1 Técnica de Infravermelho.

A espectroscopia no infravermelho considerada uma importante técnica experimental para a caracterização estrutural de polímeros. Esta técnica baseia-se na análise dos movimentos de vibração e rotação característicos das moléculas quando estas atingem um determinado nível de energia, que obtido quando se incide sobre uma amostra radiações de infravermelho em várias frequências [36].

3.7.2 - Preparação da Amostra para a Técnica de Espectroscopia no Infravermelho.

As amostras para o monitoramento da mistura reacional feitas na forma de pastilhas, em acessórios apropriados, misturados com brometo de potássio (KBr). A proporção amostra/KBr utilizada nesta análise foi de 1,0 mg/150 mg respectivamente. Estes dois materiais foram triturados em almofariz durante 30 minutos e peneirados para se ter o tamanho de partículas bem uniforme, o monitoramento foi feito utilizando um mínimo de 32 varreduras para cada amostra e determinadas com resolução de 4cm^{-1} .

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Nicolet 670 FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI).

3.7.3 Técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Todas as soluções foram preparadas utilizando com o solvente CDCl_3 .

Os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , e ^{29}Si foram determinados utilizando um espectrofotômetro de marca DRX 400- BRUKER.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico será apresentado e discutido os resultado obtido através das técnicas de RMN e infravermelho. A técnica de RMN foi utilizada para caracterização estrutural e a técnica de infravermelho foi utilizada para o monitoramento da cura do sistema (DGEBA + MDPS + ED) [44-46].

4.1 Caracterização estrutural do “Octacubo” através das técnicas de RMN ^{13}C e RMN ^{29}Si e infravermelho.

A seguir o espectro de RMN ^{29}Si do cubo mostrando os dois picos, em $-2,897$ (H-Si-CH₃) e outro em $-108,697$ (Si-O), conforme Figura 15.

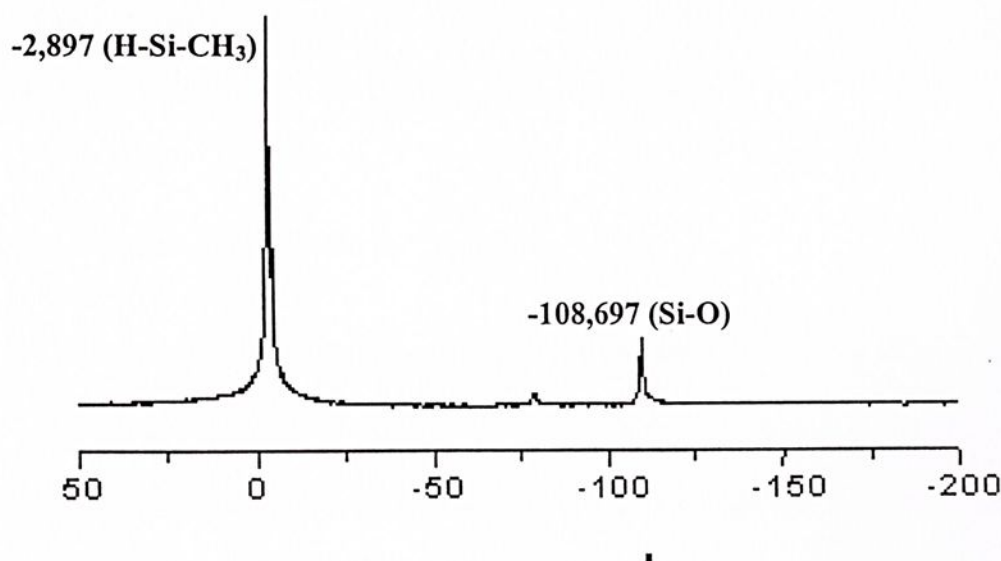


Figura 15. Espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido do “octacubo”.

Um espectro de RMN ^{13}C apresentou um pico característico em 0,059(H-Si-CH₃), conforme Figura 16.

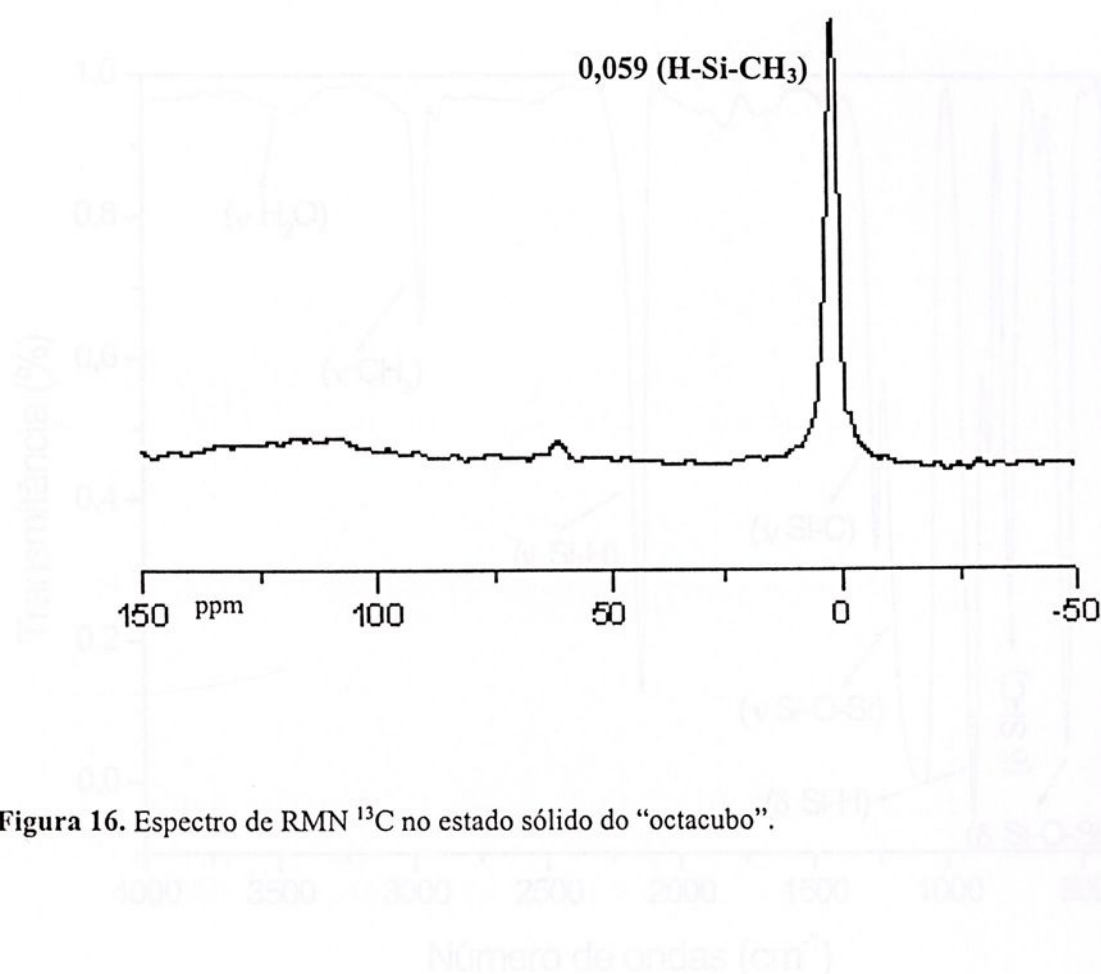


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C no estado sólido do “octacubo”.

Figura 17. Espectro de infravermelho do “octacubo”.

No espectro de infravermelho mostrado acima a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} atribuída ao aglomerado silástico Si-O-Si (ν_s (Si-O)), sendo esta típica de silicatos/amorfos e de certos tipos de gels. A banda em região de 870 cm^{-1} pode ser atribuída como Si-H stretching e as bandas nas regiões próximas a 565 cm^{-1} e outra em 400 cm^{-1} .

A Figura 17 mostra o espectro de infravermelho para o "octacubo".

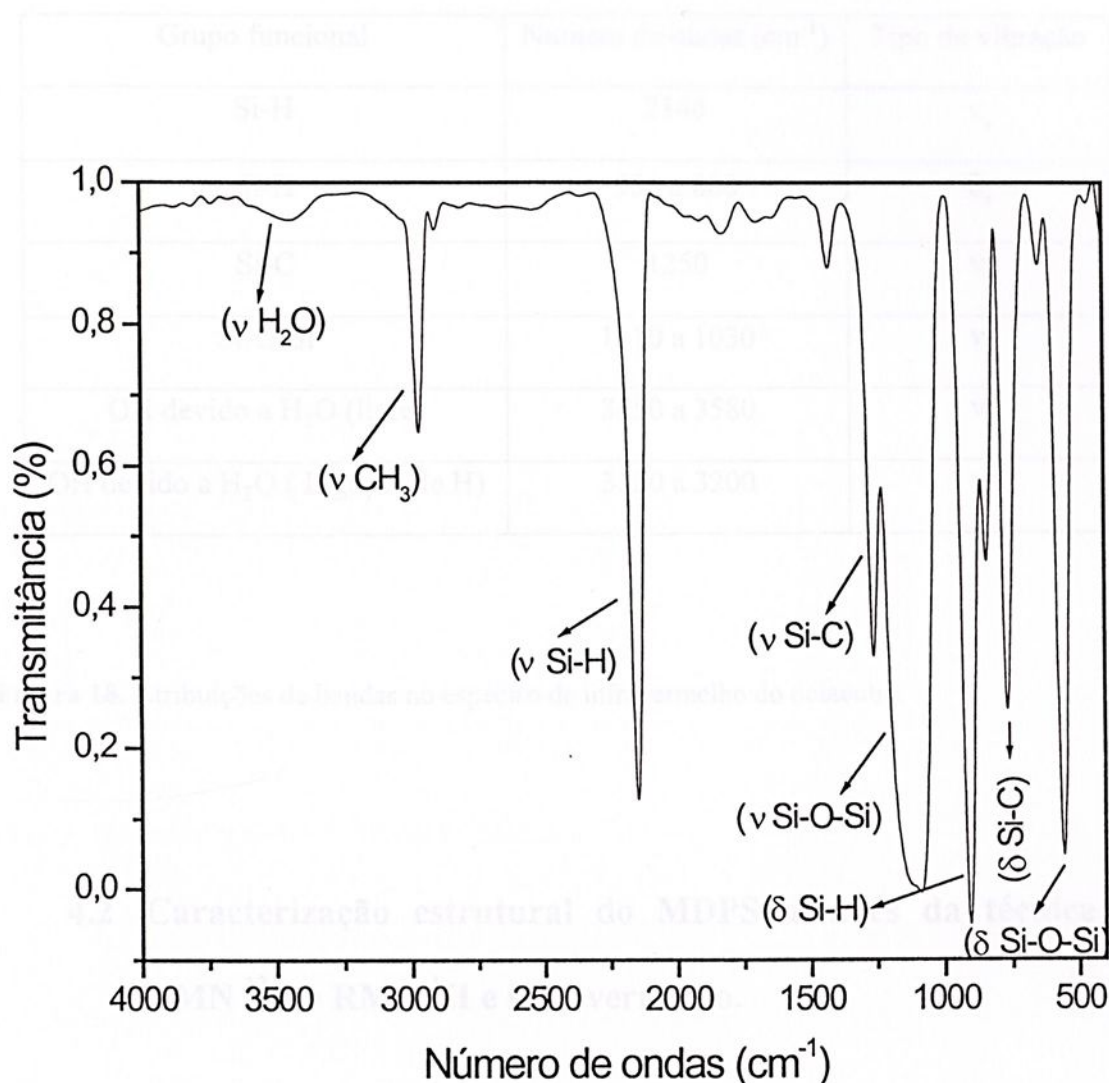


Figura 17. Espectro de infravermelho do "octacubo".

No espectro de infravermelho mostrado acima a banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} relacionada ao estiramento simétrico Si-O-Si [ν_s (Si-O)], sendo esta típica de um oligosilsesquioxanos em forma de gaiola. A banda na região de 870 cm^{-1} pode ser atribuída como Si-H rocking e as bandas nas regiões próximas a 565 cm^{-1} e outra em 400

cm⁻¹, são atribuídas a deformações do esqueleto dos silsesquioxanos. A Figura 18 traz as principais atribuições relacionadas ao cubo de acordo com a literatura [41-43];

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 ₂ O (livre)	3650 a 3580	ν_s
OH devido a H ₂ O (Ligação de H)	3550 a 3200	ν_s

Figura 18. Atribuições de bandas no espectro de infravermelho do octacubo.

4.2 Caracterização estrutural do MDPS através da técnica de RMN ¹³C e RMN ¹H e infravermelho.

O produto MDPS, cuja estrutura foi mostrada na Figura 13 foi caracterizado por meio das técnicas de ¹³C RMN, ¹H RMN, ²⁹Si RMN e infravermelho, e as atribuições dos diversos espectros são apresentadas abaixo [44-46].

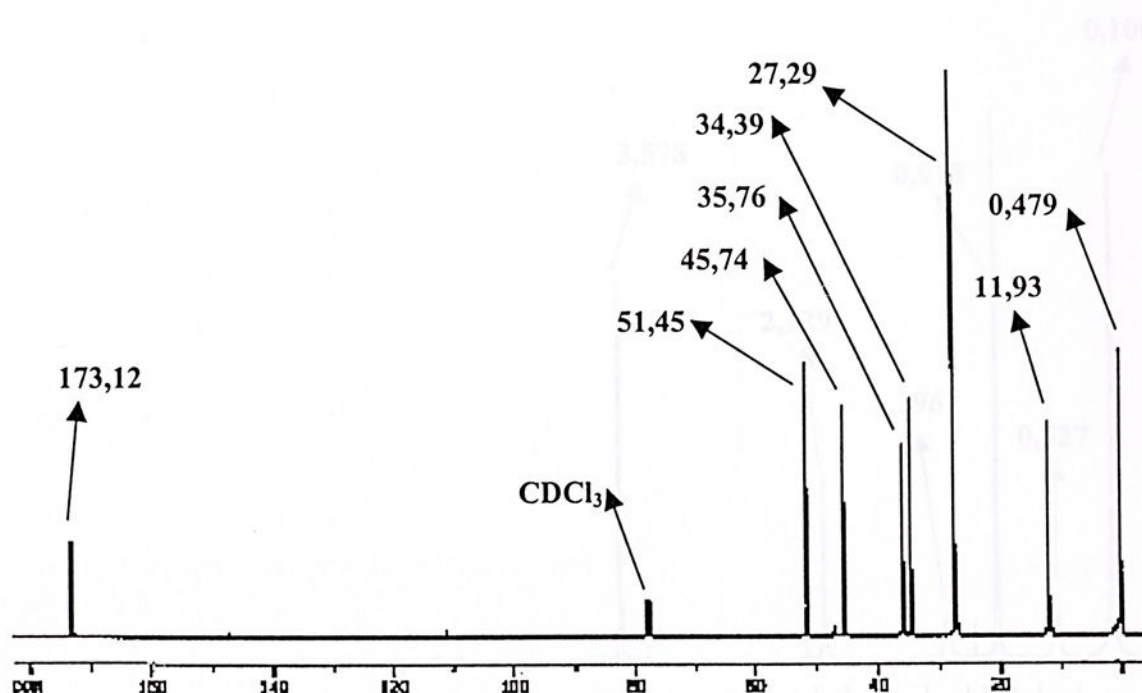


Figura 19. Espectro de RMN ^{13}C para o MDPS.

A Figura 19 mostra o espectro de RMN ^{13}C para o MDPS, as atribuições aos picos são mostradas a seguir: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (77,817 MHz, CDCl_3 , temperatura ambiente) δ 173.12 (s, CO), 51.45 {s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ }, 45.74 {s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ }, 35.76 (s, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}$), 34.39 (s, SiCH_2CH_2), 27.29 (s, CH_3), 11.93 (s, SiCH_2), 0.479 (Si- CH_3).

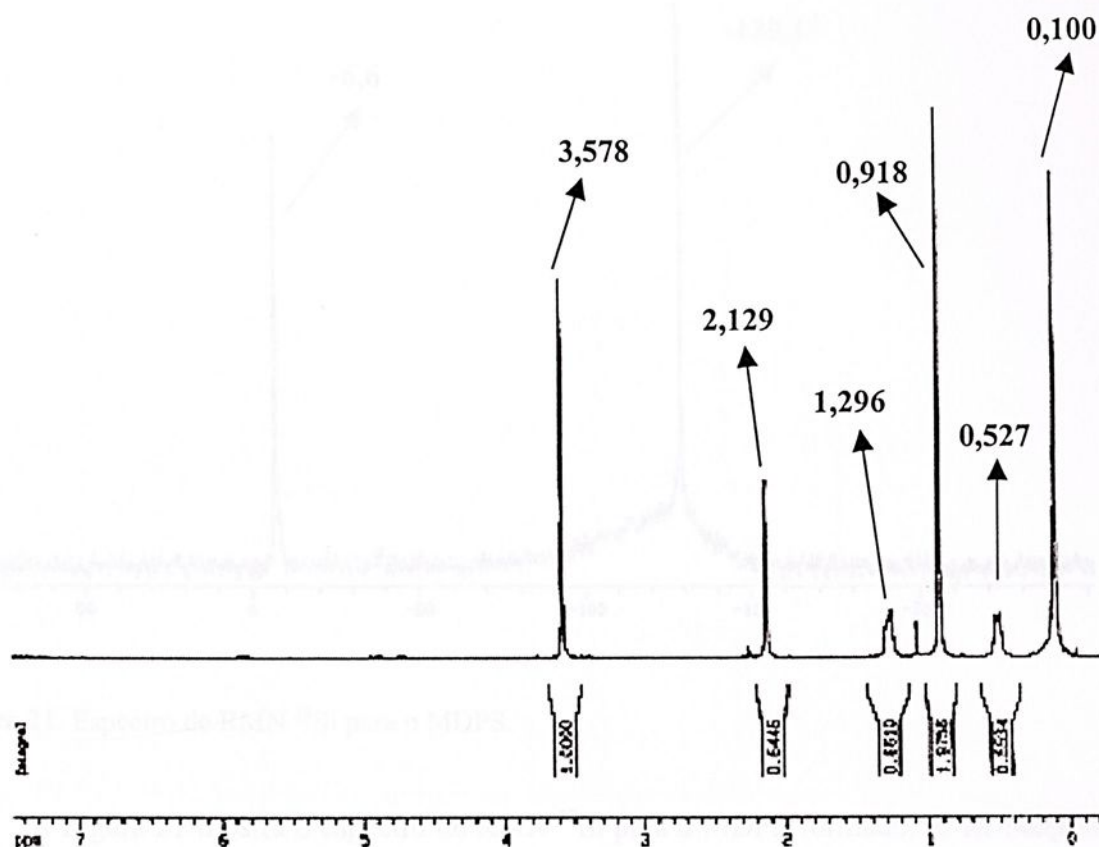


Figura 20. Espectro de RMN ^1H para o MDPS.

A Figura 20 mostra o espectro de RMN ^1H para o MDPS formado, as atribuições aos picos são mostradas a seguir: ^1H NMR (400,13 MHz, CDCl_3 , temperatura ambiente) δ 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 (Si- CH_3 , 48H)

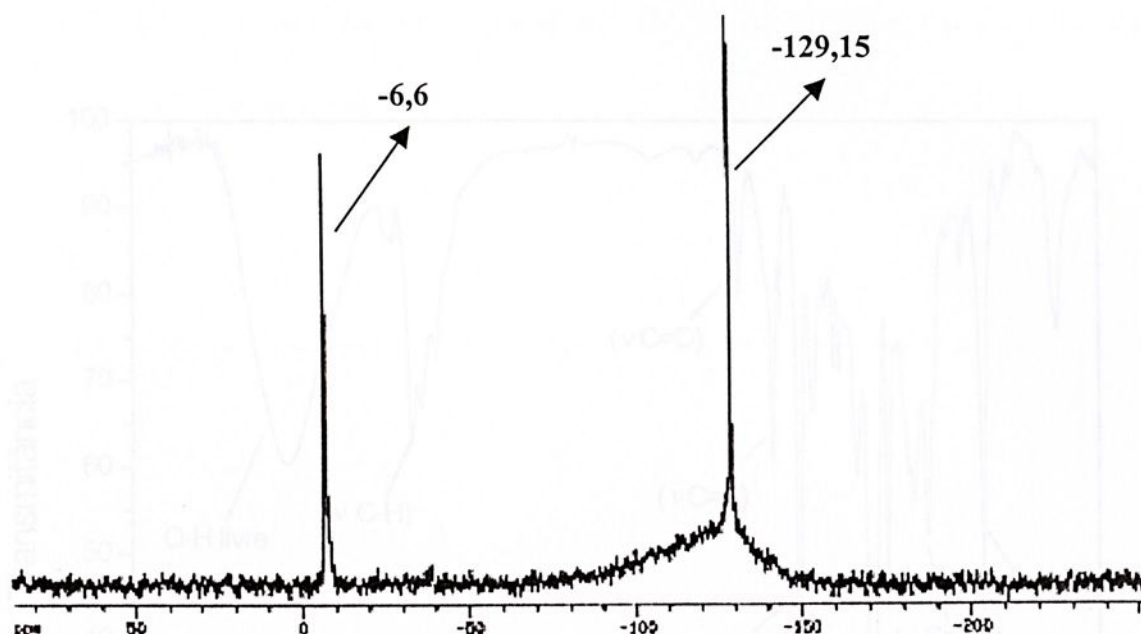


Figura 21. Espectro de RMN ^{29}Si para o MDPS.

A Figura 21 mostra o espectro de RMN ^{29}Si para o MDPS formado, as atribuições aos picos são mostradas a seguir: ^{29}Si NMR (79,48 MHz, CDCl_3 , temperatura ambiente) δ $(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2$ -6.6, $\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -129.15.

Figura 22. Espectro de infravermelho para o MDPS.

A Figura 22 mostra o espectro de infravermelho para o MDPS formado, as atribuições aos picos a seguir: FTIR (KBr , cm^{-1}) 2962 ($\nu \text{ C-H}$), 1241 ($\nu \text{ C-O}$), 1139 ($\nu \text{ Si-CH}_3$), 1085 ($\nu \text{ Si-O}$), 906 ($\nu \text{ C-O-C}^{\text{asim}}^{\text{trans}}$).

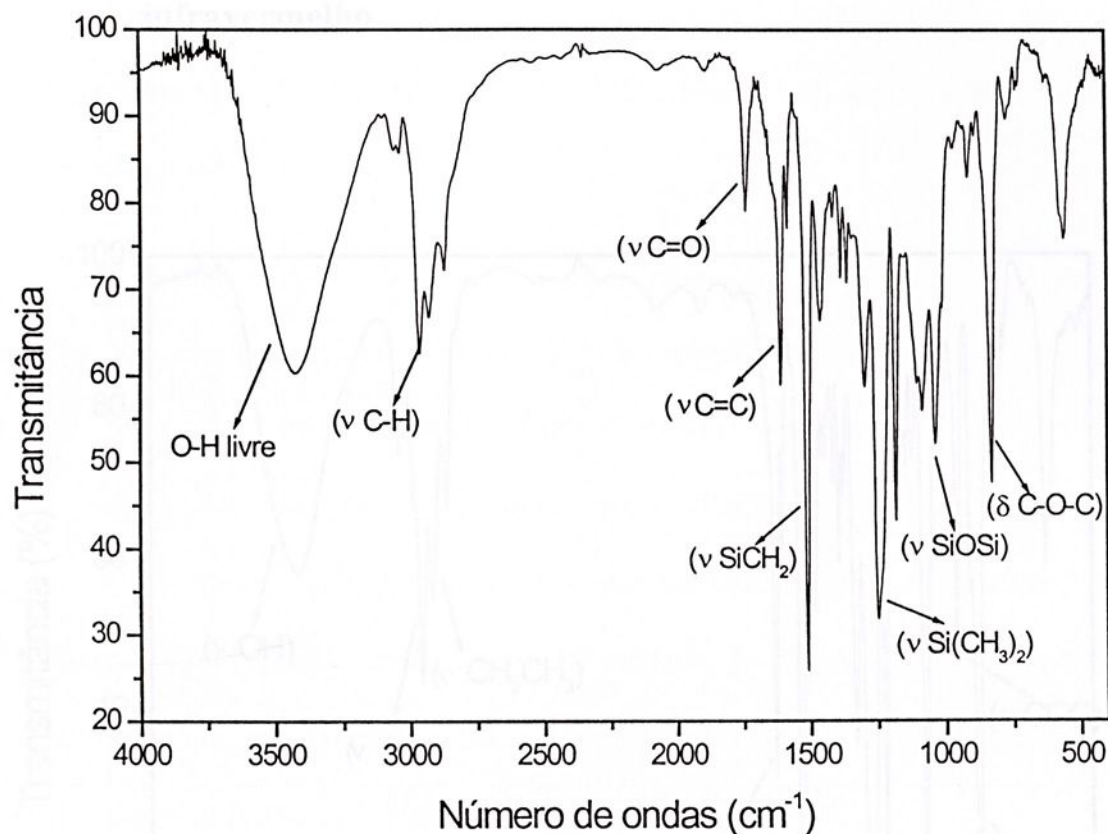


Figura 22. Espectro de infravermelho para o MDPS.

A Figura 22 mostra o espectro de infravermelho para o MDPS formado, as atribuições aos picos a seguir: FTIR (KBr, cm⁻¹): 2965 (ν C-H), 1741 (ν C=O), 1259 (ν Si-CH₃), 1085 (ν Si-O), 906 (δ C-O-C) [41-48].

A Figura 23 mostra o espectro de infravermelho para o DGEBA utilizada, as atribuições aos picos são mostradas a seguir: FTIR (KBr, cm⁻¹): 3450 (ν O-H), 3050 (ν C-H aromático), 2950 (ν C-H alifático), 1500-1300 (ν anel aromático), 1250 (ν H₂C=O).

4.3 Caracterização estrutural do DGEBA através da técnica de infravermelho.

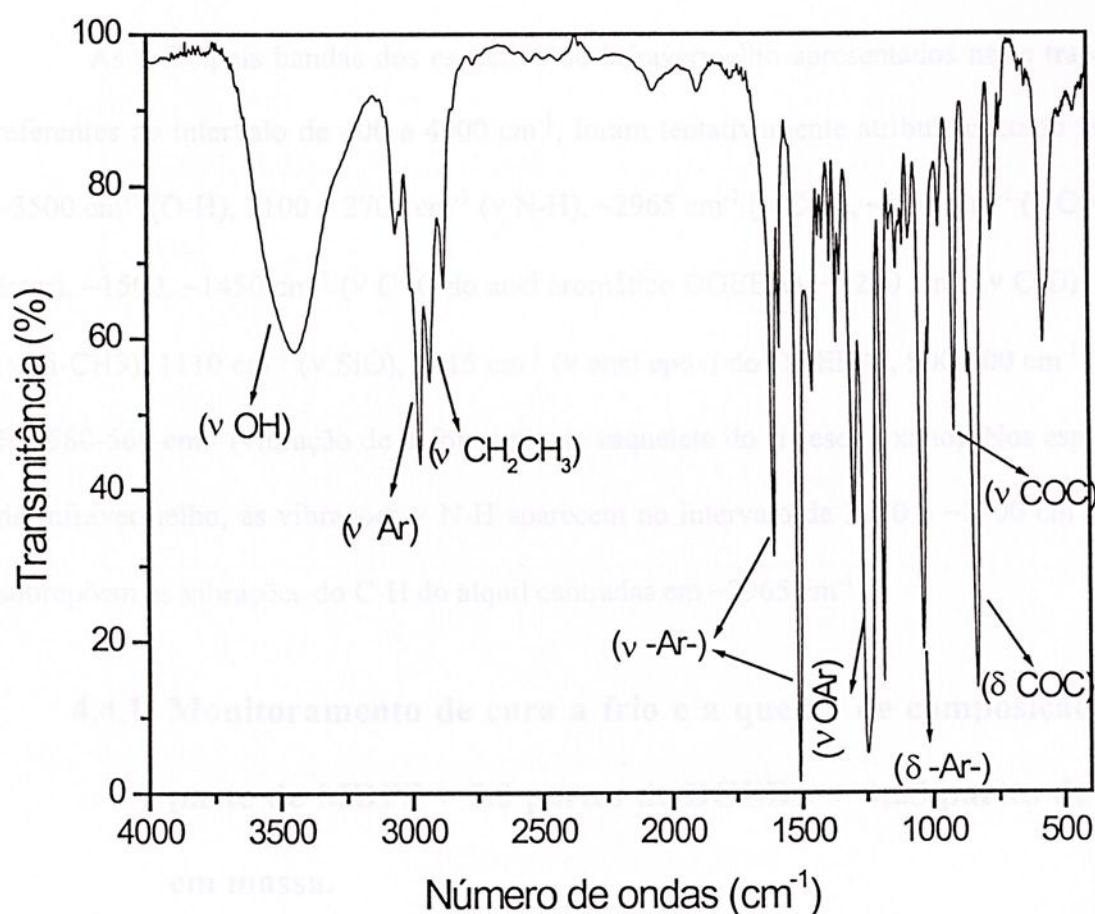


Figura 23. Espectro de infravermelho para a resina epóxi comercial (DGEBA) utilizada.

A Figura 23 mostra o espectro de infravermelho para o DGEBA utilizado, as atribuições aos picos são mostradas a seguir: FTIR (KBr, cm⁻¹): 3450 (ν O-H), 3050 (ν anel aromático), 2960 (ν CH₂-CH₃), 1500 - 1600 (ν aromático substituído), 1250 (ν H₂C-

O-Ar), 1000 – 1100 (δ aromático substituído), 910 (ν anel epóxi), 800 – 850 (δ aromático substituído), 830 (δ anel epóxi) ^[41-43].

4.4 Monitoramento da cura do sistema MDPS + DGEBA + ED

Nesta parte apresentamos os espectros de infravermelho obtidos durante o monitoramento da cura da mistura (MDPS + DGEBA + ED) separado por diferentes quantidades de ED.

As principais bandas dos espectros de infravermelho apresentados neste trabalho, referentes ao intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , foram tentativamente atribuídas como segue: $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ (O-H), 3100 – 2700 cm^{-1} (ν N-H), $\sim 2965 \text{ cm}^{-1}$ (ν C-H), $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ (ν C=O do éster), ~ 1500 , $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ (ν C=C do anel aromático DGEBA), $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ (ν C-O), 1250 (ν Si-CH₃), 1110 cm^{-1} (ν SiO), $\sim 915 \text{ cm}^{-1}$ (ν anel epóxi do DGEBA), 900-800 cm^{-1} (δ Si-H), 580-560 cm^{-1} (vibração de deformação do esqueleto do silsesquioxano). Nos espectros de infravermelho, as vibrações ν N-H aparecem no intervalo de 3100 a $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, e se sobrepõem as vibrações do C-H do alquil centradas em $\sim 2965 \text{ cm}^{-1}$.

4.4.1 Monitoramento de cura a frio e a quente de composição (1,0 parte de MDPS + 5,0 partes de DGEBA + 0,25 partes de ED) em massa.

As Figuras 24 e 26 mostram os espectros entre 400 e 4000 cm^{-1} da cura a frio e a quente, respectivamente, do nanocompósito de composição em massa: 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 parte ED.

As Figuras 25 e 27 apresentam o monitoramento da banda em 915 cm^{-1} da cura a frio e a quente, respectivamente. Não ocorre o desaparecimento total da banda, indicando que totalidade dos grupos epóxi da resina comercial não reagem, ou seja, a cura não é completa a frio ou a quente nas condições estudadas ^[37].

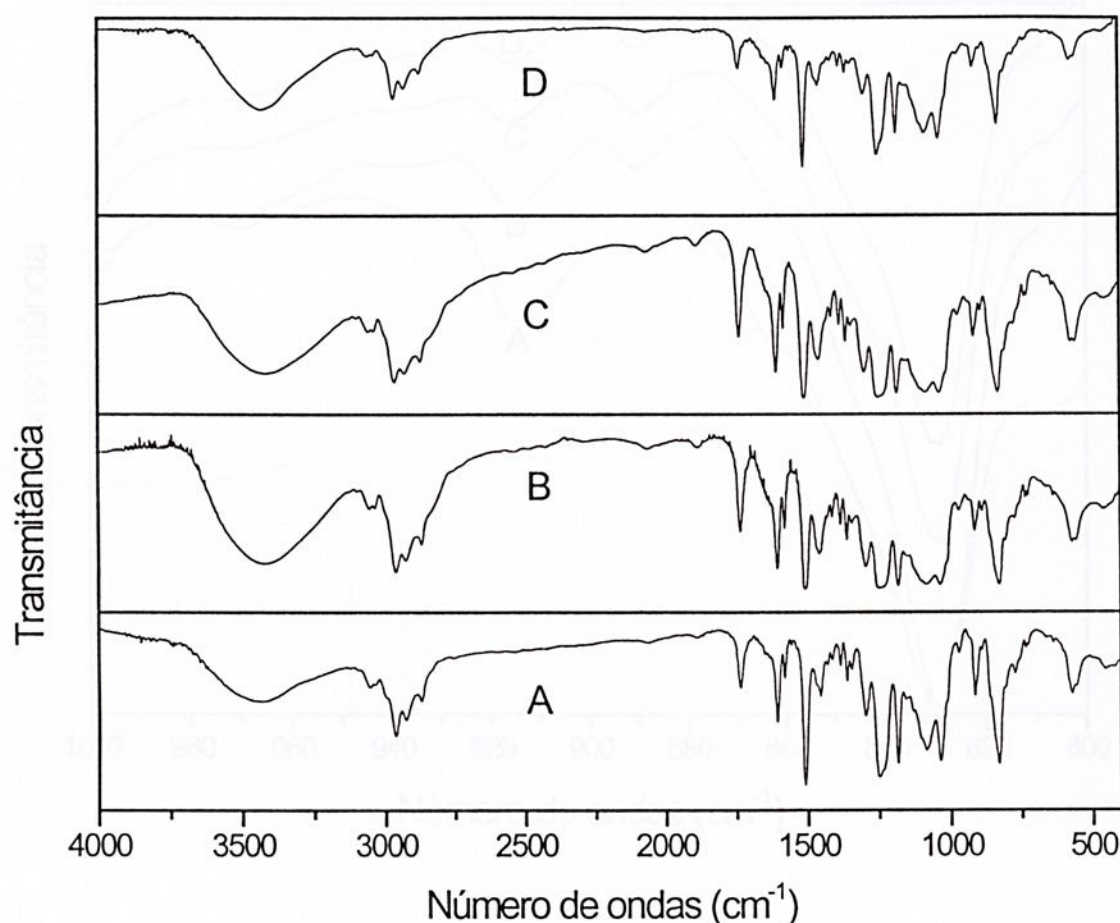


Figura 24. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 parte ED durante a cura a frio. (A) após 30min da mistura de DGEBA, MDPS e ED a temperatura ambiente; (B) após 60 min. à temperatura ambiente; (C) após 90 min. à temperatura ambiente; (D) após 120 min. à temperatura ambiente.

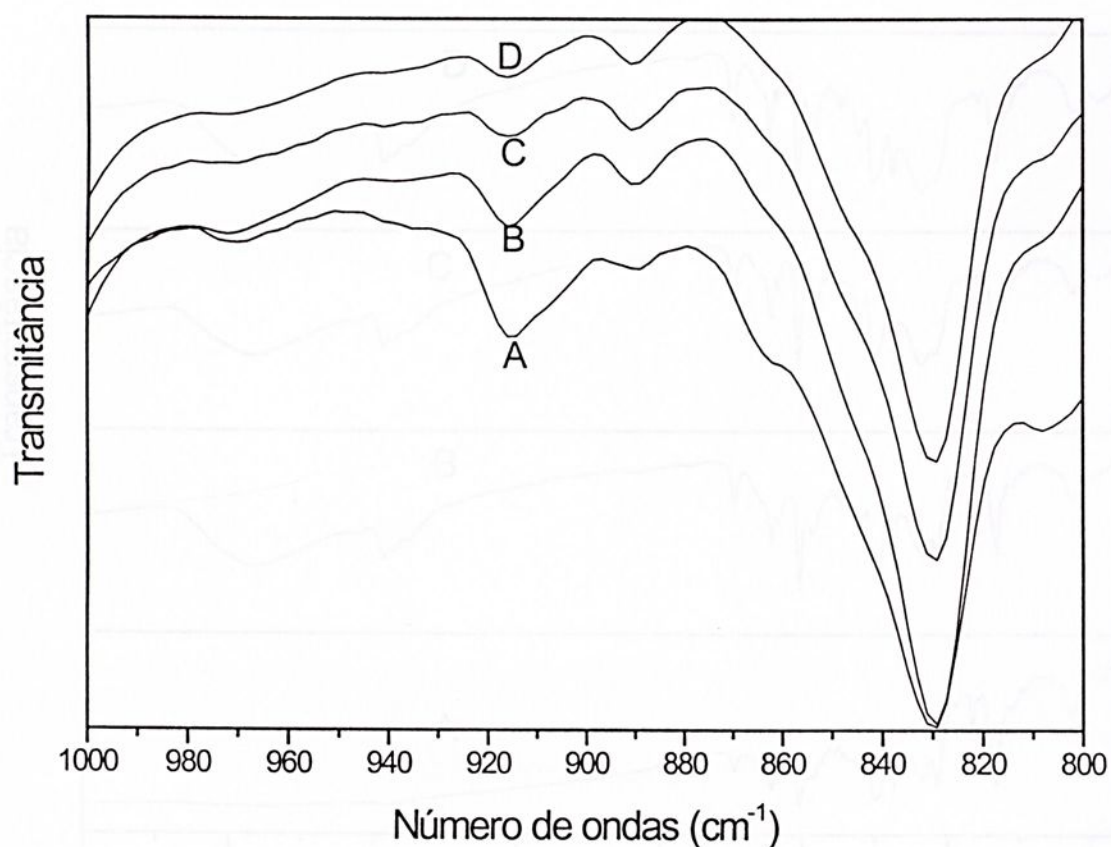


Figura 25. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 parte ED durante a cura a frio. (A) após 30min da mistura de DGEBA, MDPS e ED a temperatura ambiente; (B) após 60 min. à temperatura ambiente; (C) após 90 min. à temperatura ambiente; (D) após 120 min. à temperatura ambiente.

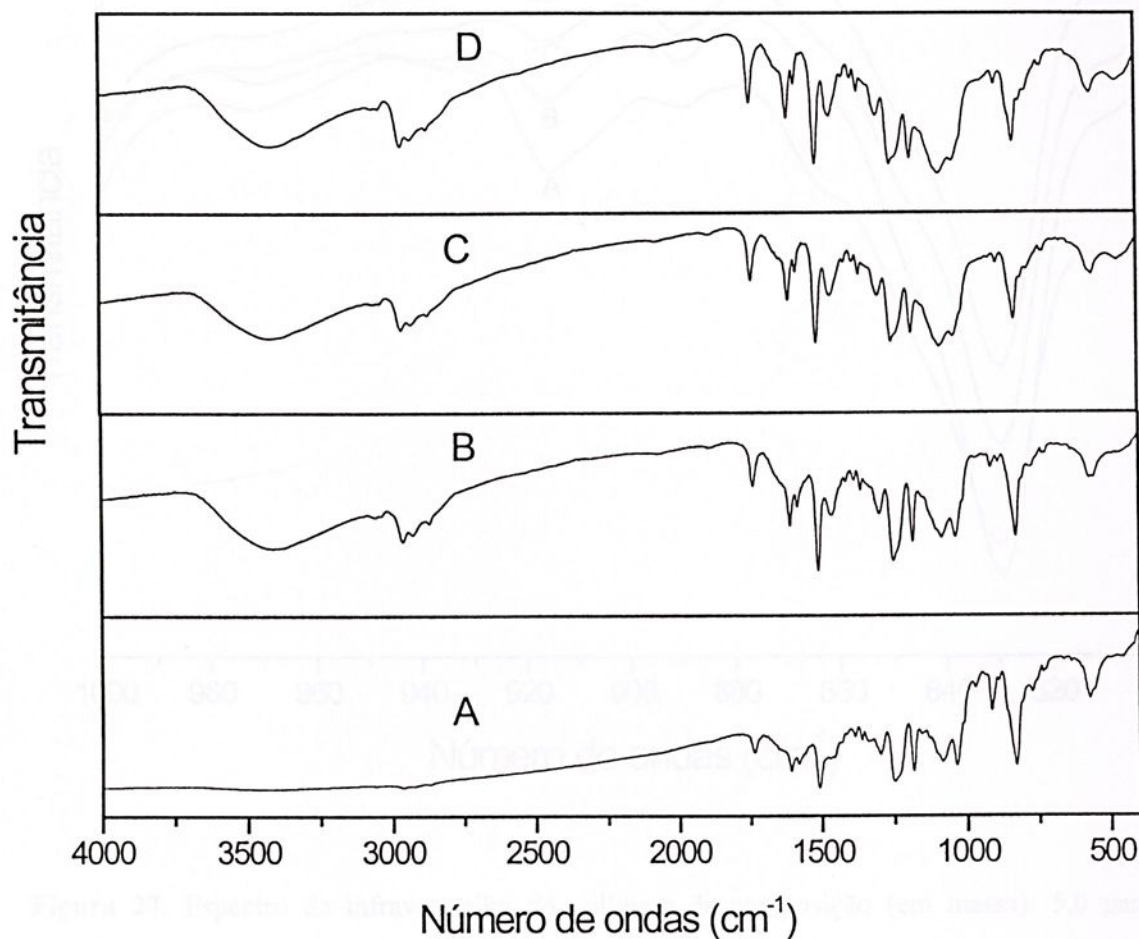


Figura 26. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 parte ED durante a cura a quente. (A) após 30min da mistura de DGEBA, MDPS e ED a 40°C; (B) após 60 min. a 60°C; (C) após 90 min. a 80°C; (D) após 120 min. a 100°C.

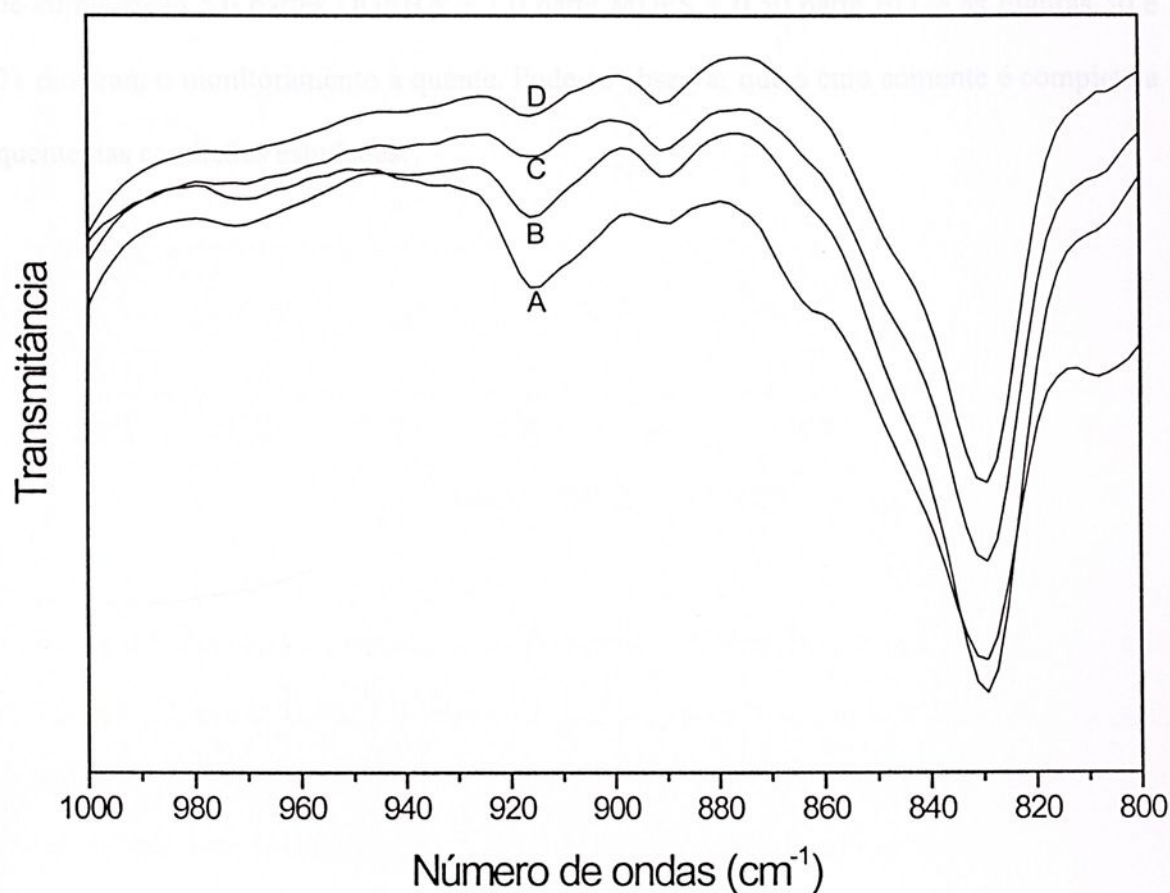


Figura 27. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,25 partes ED durante a cura a quente. (A) após 30min da mistura de DGEBA, MDPS e ED a 40°C; (B) após 60 min. a 60°C; (C) após 90 min. a 80°C; (D) após 120 min. a 100°C.

4.4.2 Monitoramento de cura a frio e a quente de composição (1,0 parte de MDPS + 5,0 partes de DGEBA + 0,50 partes de ED)

em massa.

As Figuras 28 e 29 mostram o monitoramento da cura a frio para o nanocompósito de composição 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,50 parte ED, e as Figuras 30 e 31 mostram o monitoramento a quente. Pode-se observar que a cura somente é completa a quente nas condições estudadas.

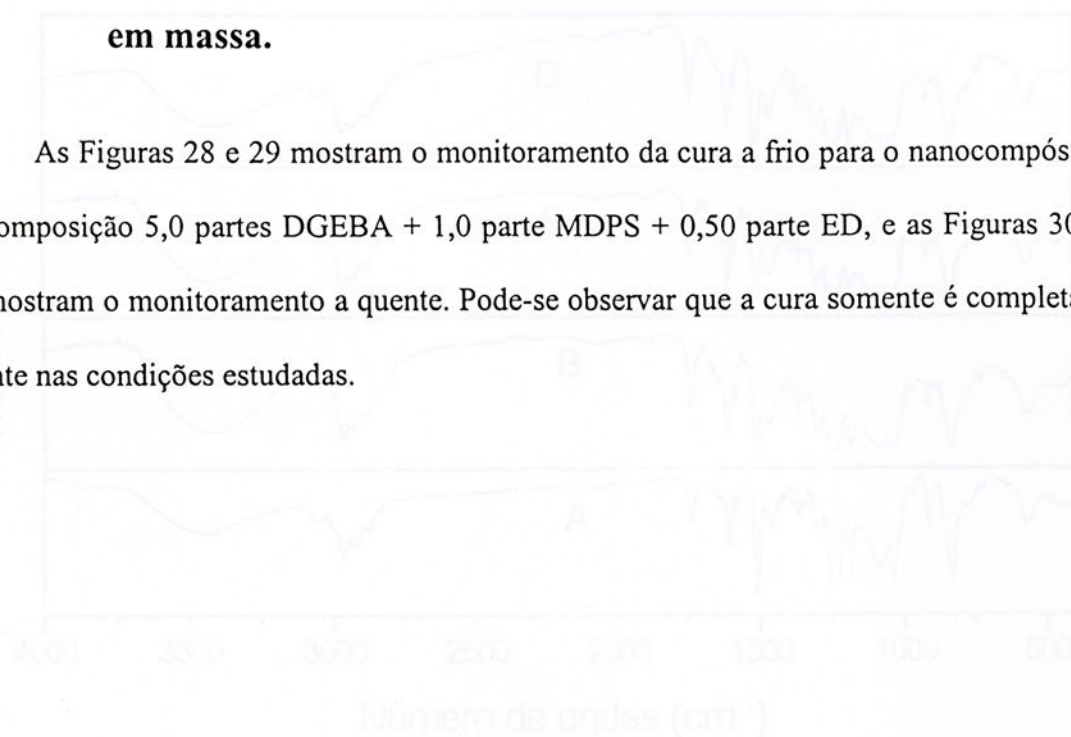


Figura 28. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a frio: (A) antes, (B) após 60 min, (C) após 90 min, (D) após 120 min, a temperatura ambiente.

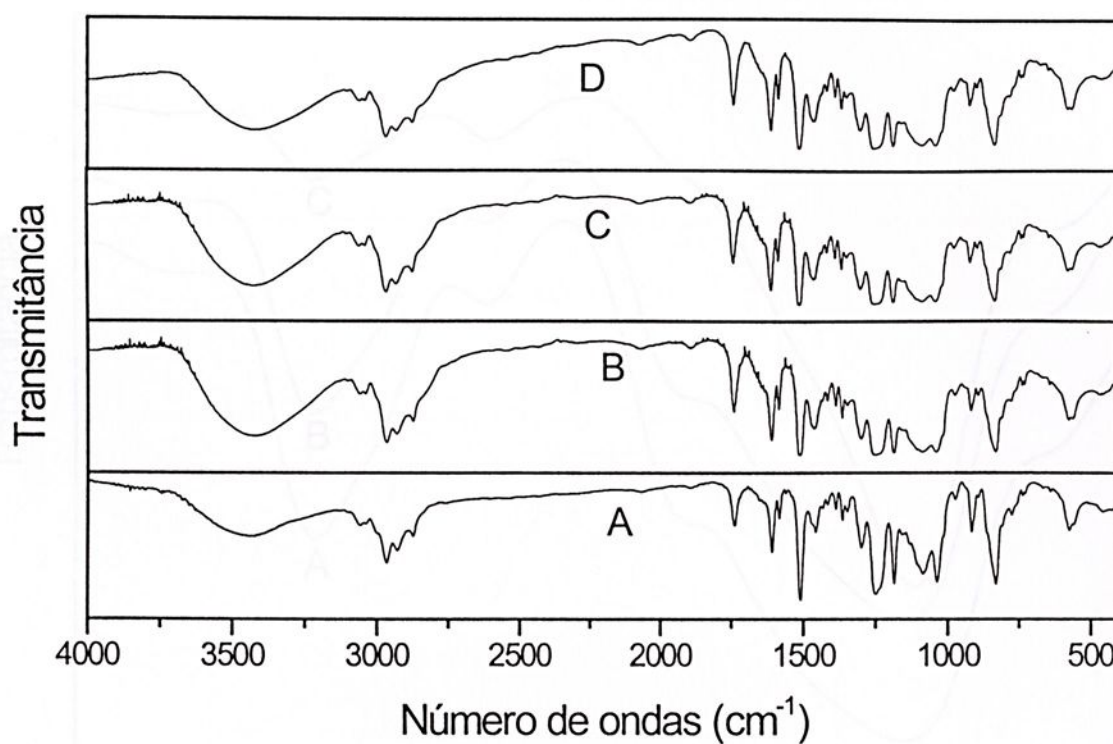


Figura 28. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a frio. (A) após 30min da mistura de DGEBA, MDPS e ED a temperatura ambiente; (B) após 60 min. a temperatura ambiente; (C) após 90 min. à temperatura ambiente; (D) após 120 min. a temperatura ambiente.

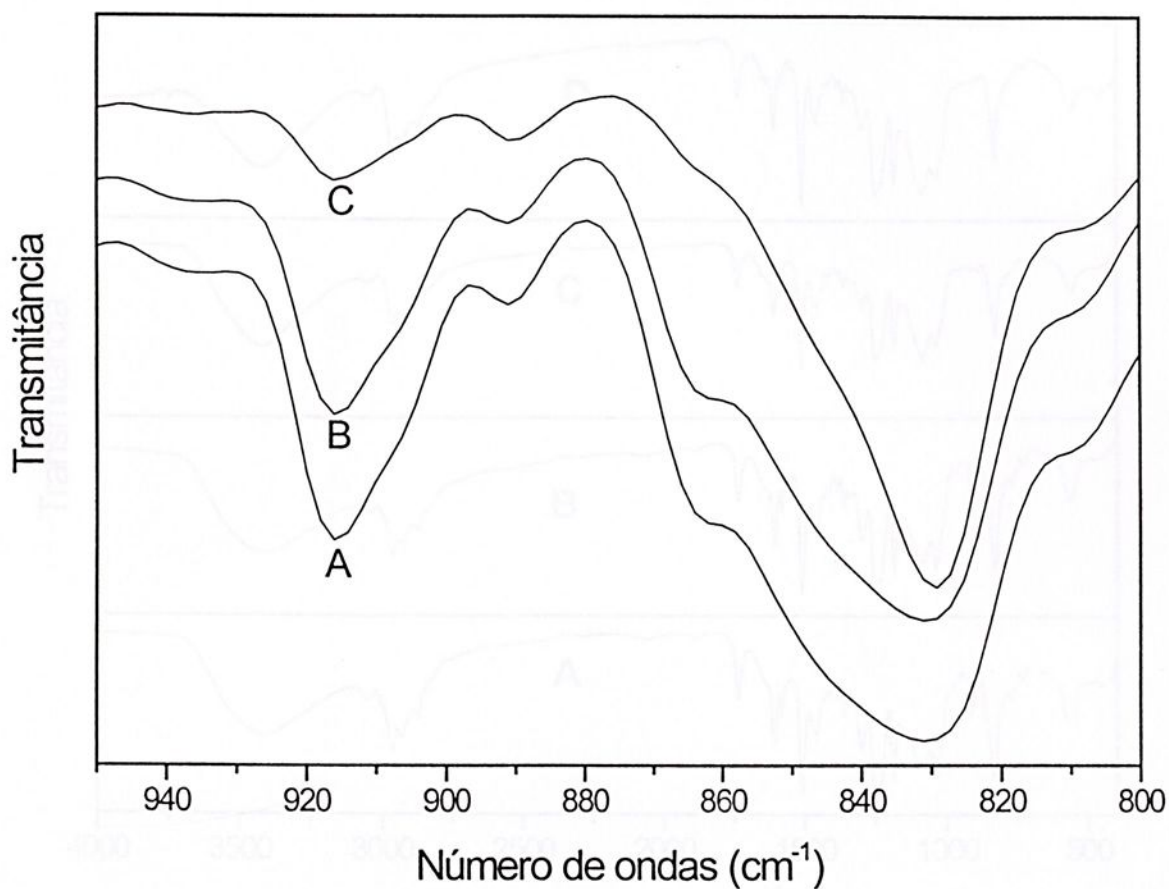


Figura 29. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a frio. (A) após 30min da mistura de DGEBA, MDPS e ED à temperatura ambiente; (B) após 60 min. à temperatura ambiente; (C) após 120 min. à temperatura ambiente.

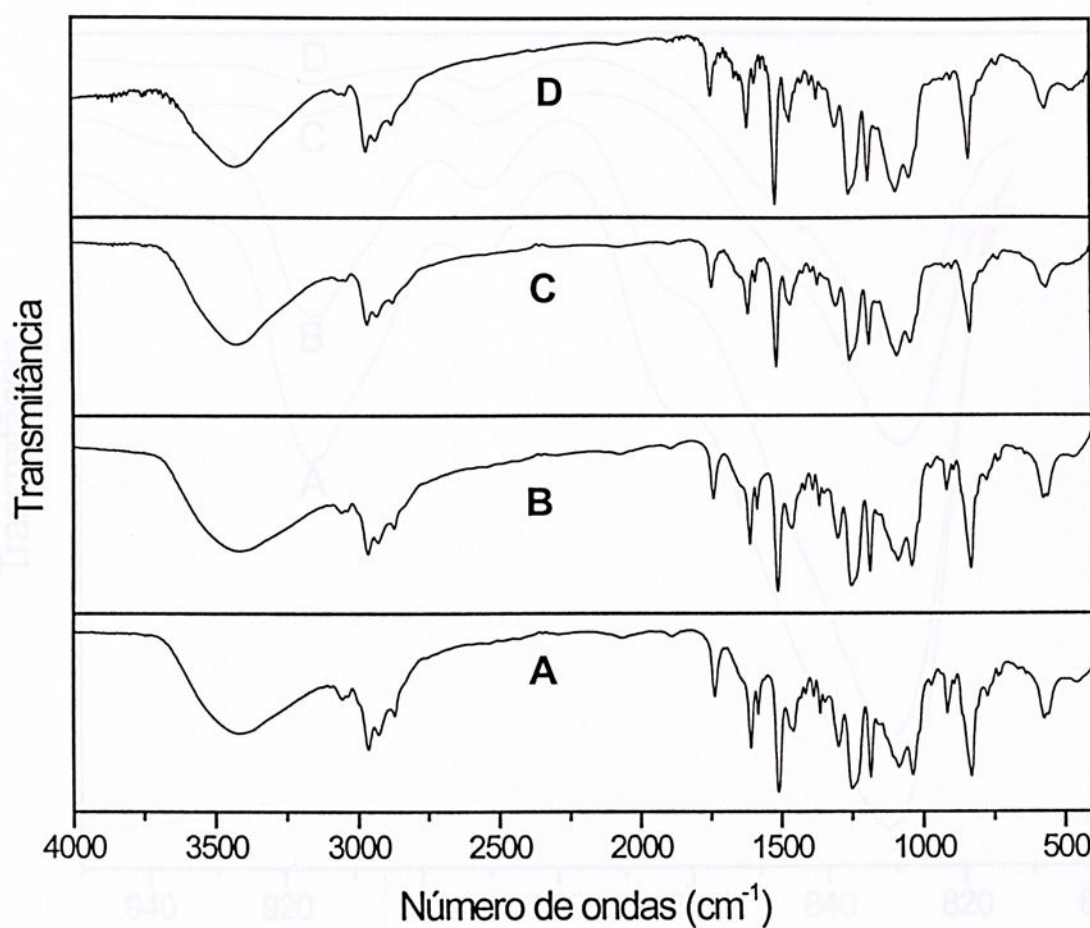


Figura 30. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a quente. (A) após 30min da mistura de DGEBA, MDPS e ED a 40°C; (B) após 60 min. a 60°C; (C) após 90 min. a 80°C; (D) após 120 min. 100°C.

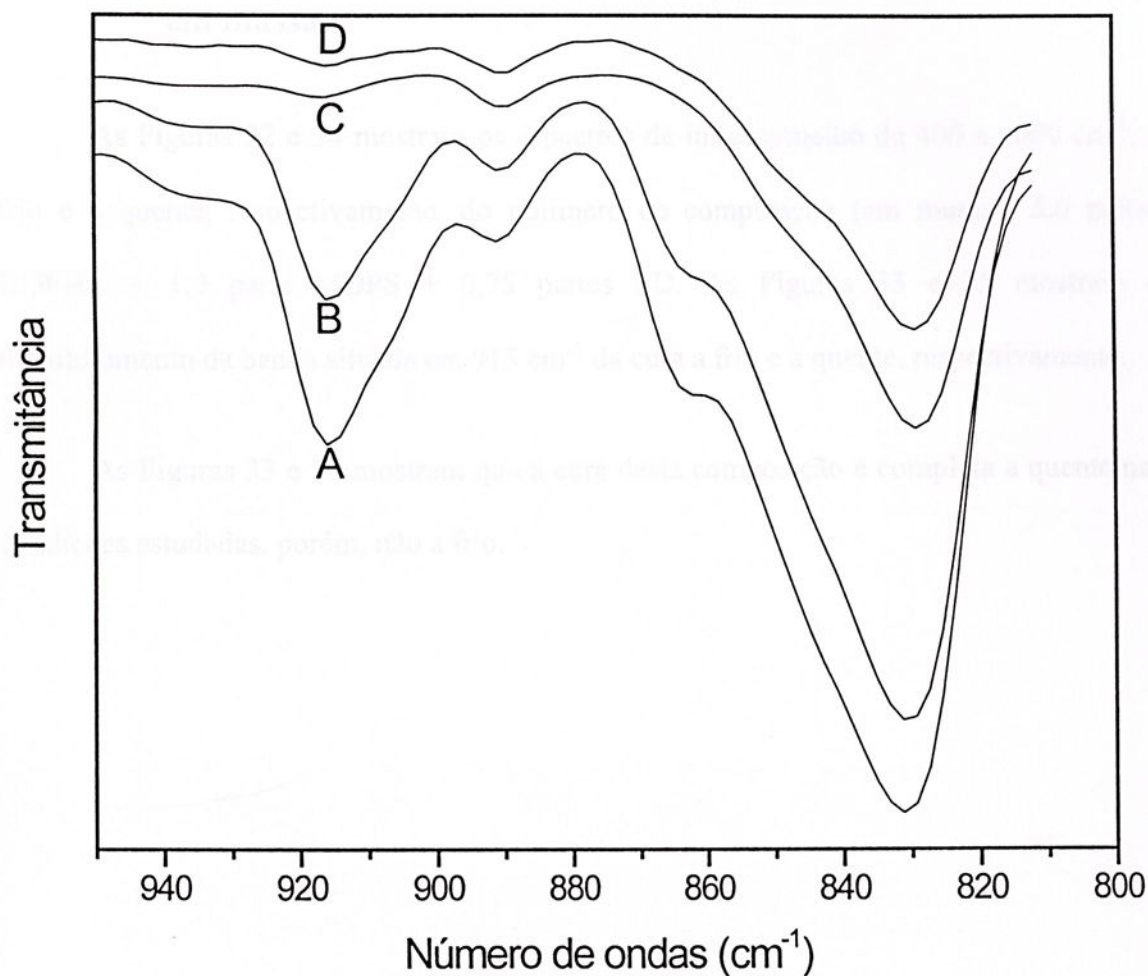


Figura 31. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,5 parte ED durante a cura a quente. (A) após 30min da mistura de DGEBA, MDPS e ED a 40°C; (B) após 60 min. a 60°C; (C) após 90 min. a 80°C; (D) após 120 min. 100°C.

4.4.3 Monitoramento de cura a frio e a quente de composição (1,0 parte de MDPS + 5,0 partes de DGEBA + 0,75 partes de ED) em massa.

As Figuras 32 e 34 mostram os espectros de infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} , a frio e a quente, respectivamente, do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED. As Figuras 33 e 35 mostram o monitoramento da banda situada em 915 cm^{-1} da cura a frio e a quente, respectivamente.

As Figuras 33 e 35 mostram que a cura desta composição é completa a quente nas condições estudadas, porém, não a frio.



Figura 32. Espectro de infravermelho da mistura de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED, a quente e a frio = (a) após 30 min. à temperatura ambiente; (b) após 60 min. à temperatura ambiente; (c) após 120 min. à temperatura ambiente.

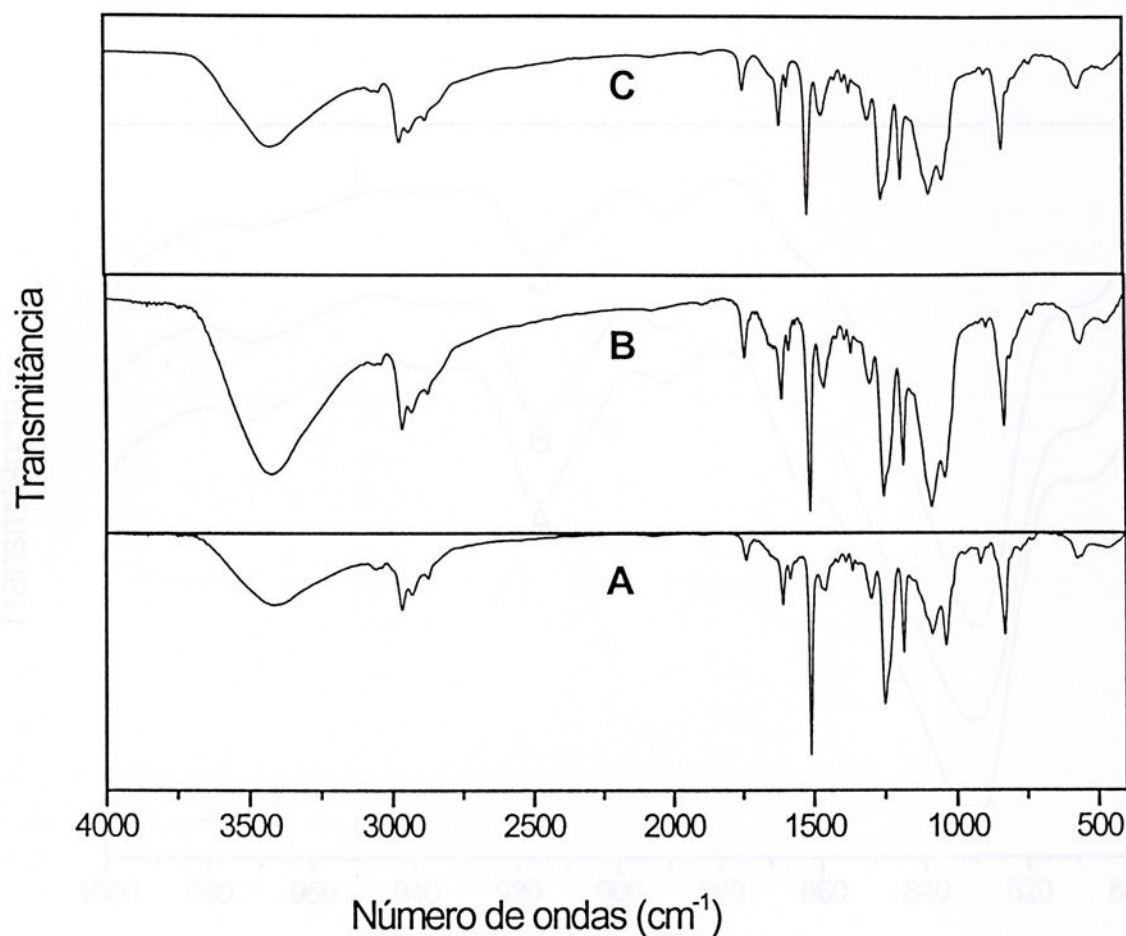


Figura 32. Espectro de infravermelho da mistura de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED, durante a cura a frio. (A) após 30 min. à temperatura ambiente; (B) após 60 min. à temperatura ambiente; (C) após 120 min a temperatura ambiente.

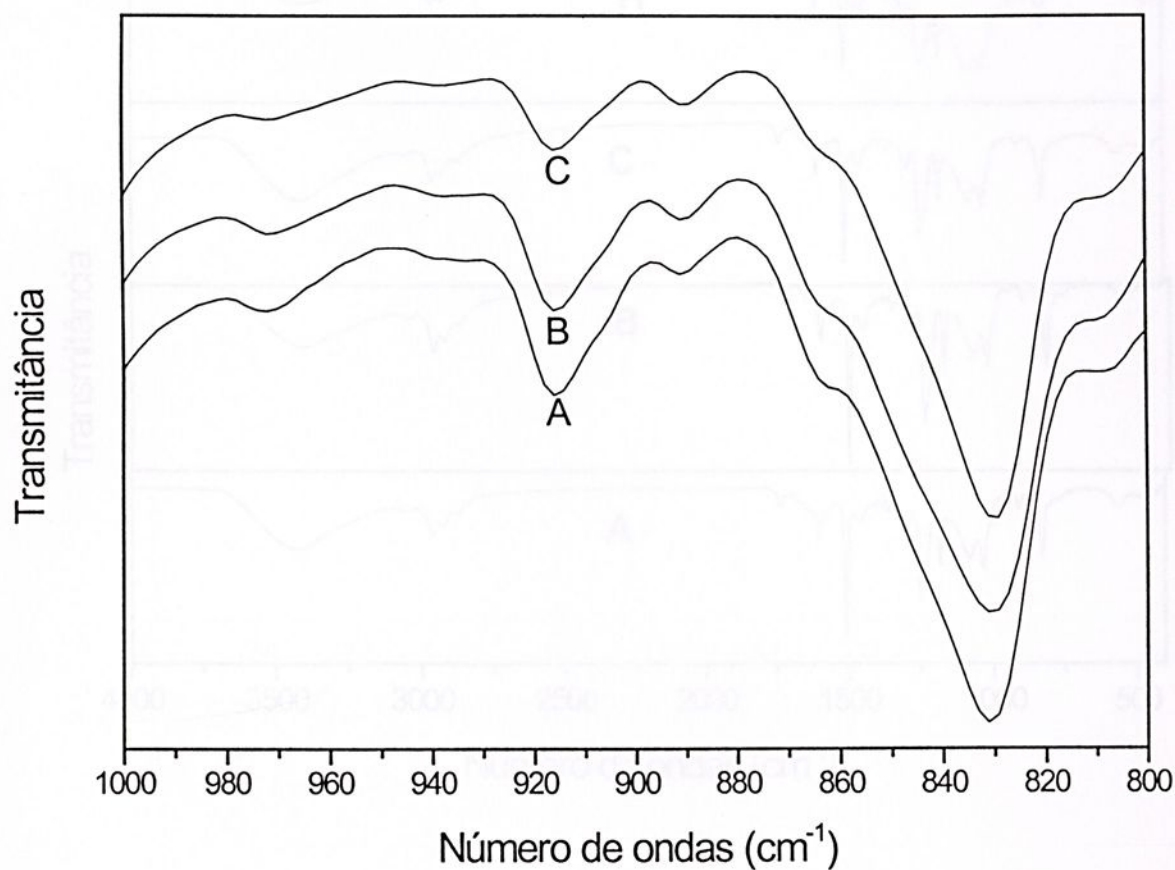


Figura 33. Espectro de infravermelho da mistura de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED, durante a cura a frio. (A) após 30 min. à temperatura ambiente; (B) após 60 min. à temperatura ambiente; (C) após 120 min a temperatura ambiente.

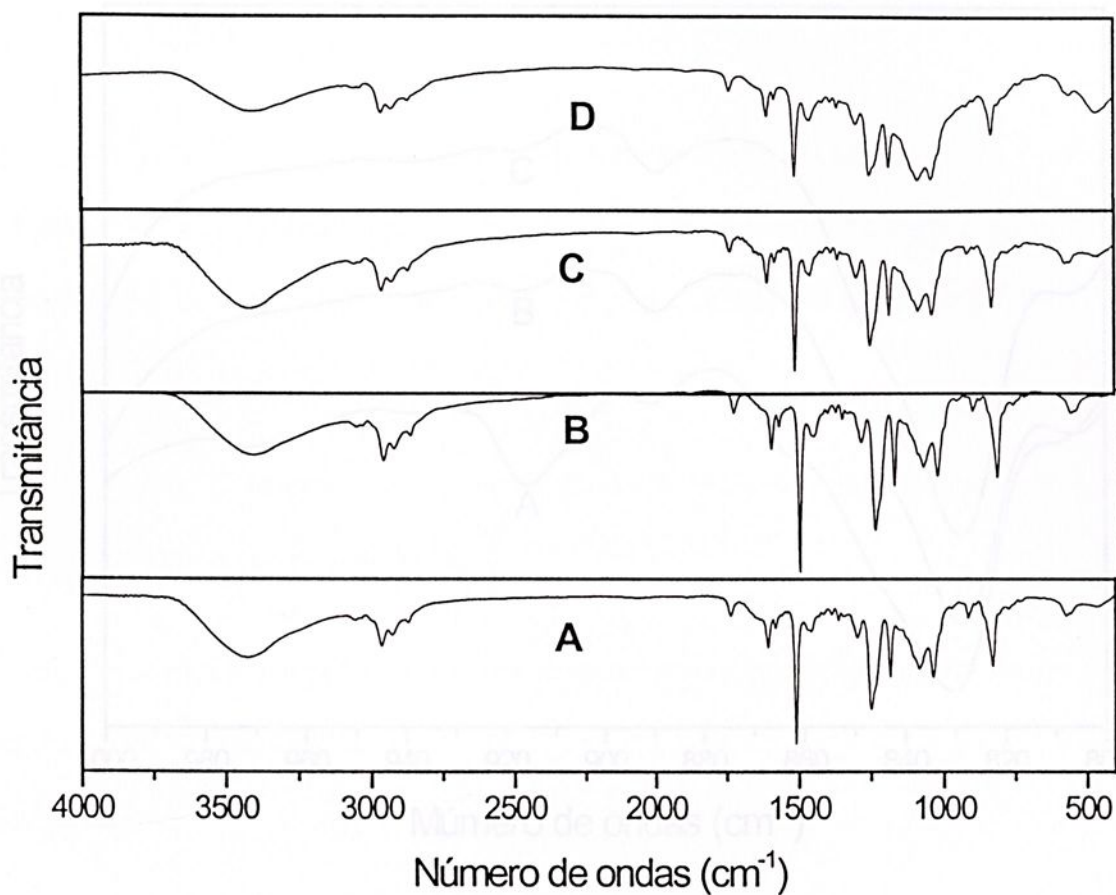


Figura 34. Espectro de infravermelho da mistura de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED durante a cura a quente. (A) após 30min a 40°C da mistura de DGEBA, MDPS e ED; (B) após 60 min. a 60°C; (C) após 90 min. a 80°C; (D) após 120 min. a 100°C.

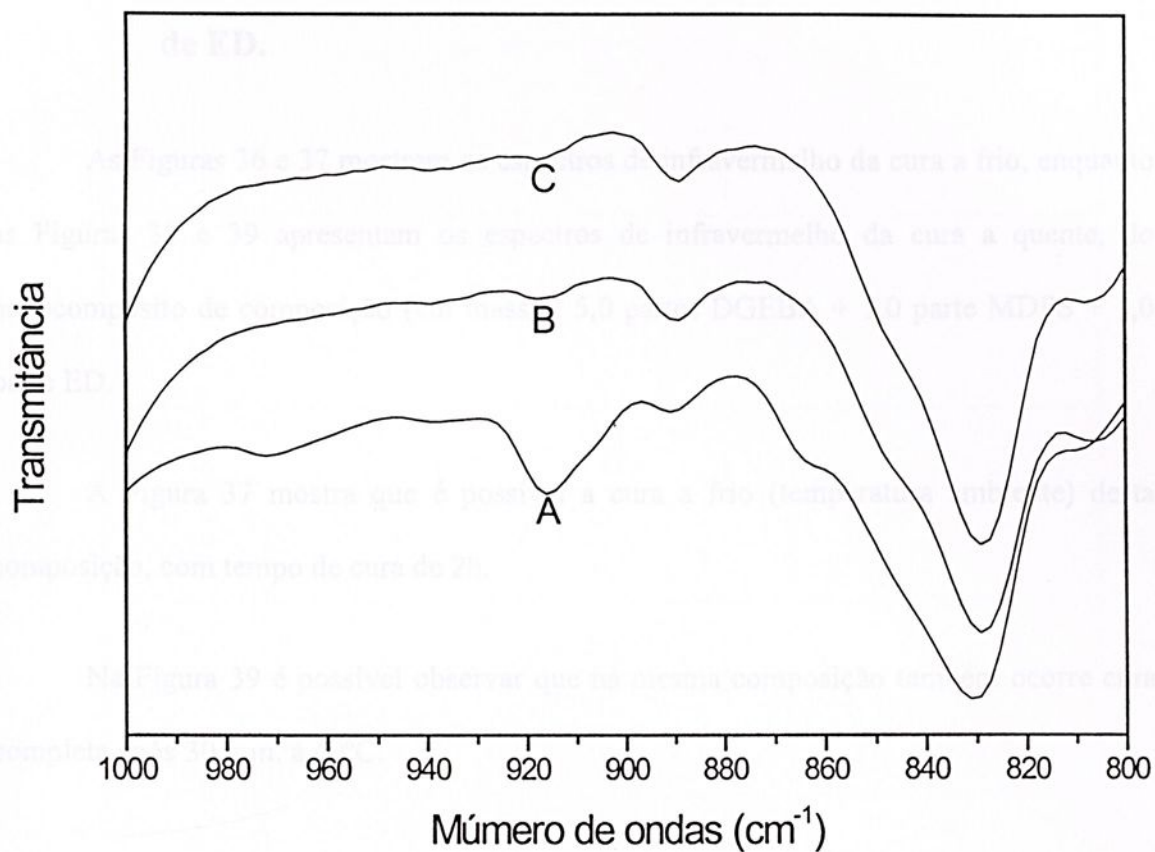


Figura 35. Espectro de infravermelho da mistura de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 0,75 partes ED, durante a cura a quente. (A) Após 30 min. a 40 °C; (B) Após 30 min. a 60 °C; (C) após 120 min. a 100 °C.

4.4.4 Monitoramento da cura a frio e a quente da composição (em massa) 5,0 partes de DGEBA + 1,0 parte de MDPS + 1,0 parte de ED.

As Figuras 36 e 37 mostram os espectros de infravermelho da cura a frio, enquanto as Figuras 38 e 39 apresentam os espectros de infravermelho da cura a quente, do nanocompósito de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED.

A Figura 37 mostra que é possível a cura a frio (temperatura ambiente) desta composição, com tempo de cura de 2h.

Na Figura 39 é possível observar que na mesma composição também ocorre cura completa após 30 min. à 40°C.

Figura 36. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a frio. (A) após 30 min. à temperatura ambiente; (B) após 60 min. à temperatura ambiente; (C) após 90 min. à temperatura ambiente; (D) após 120 min. à temperatura ambiente.

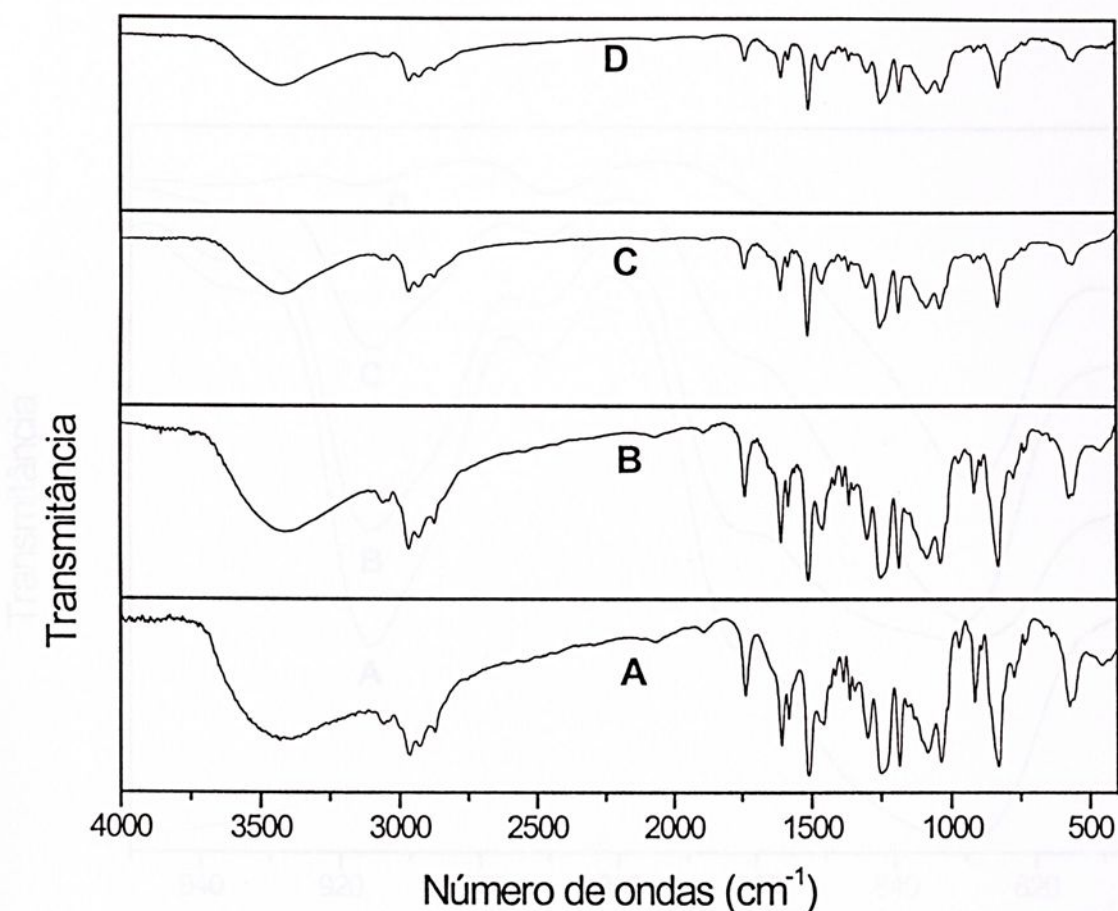


Figura 36. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a frio. (A) após 30 min. à temperatura ambiente; (B) após 60 min. à temperatura ambiente; (C) após 90 min. à temperatura ambiente; (D) após 120 min a temperatura ambiente.

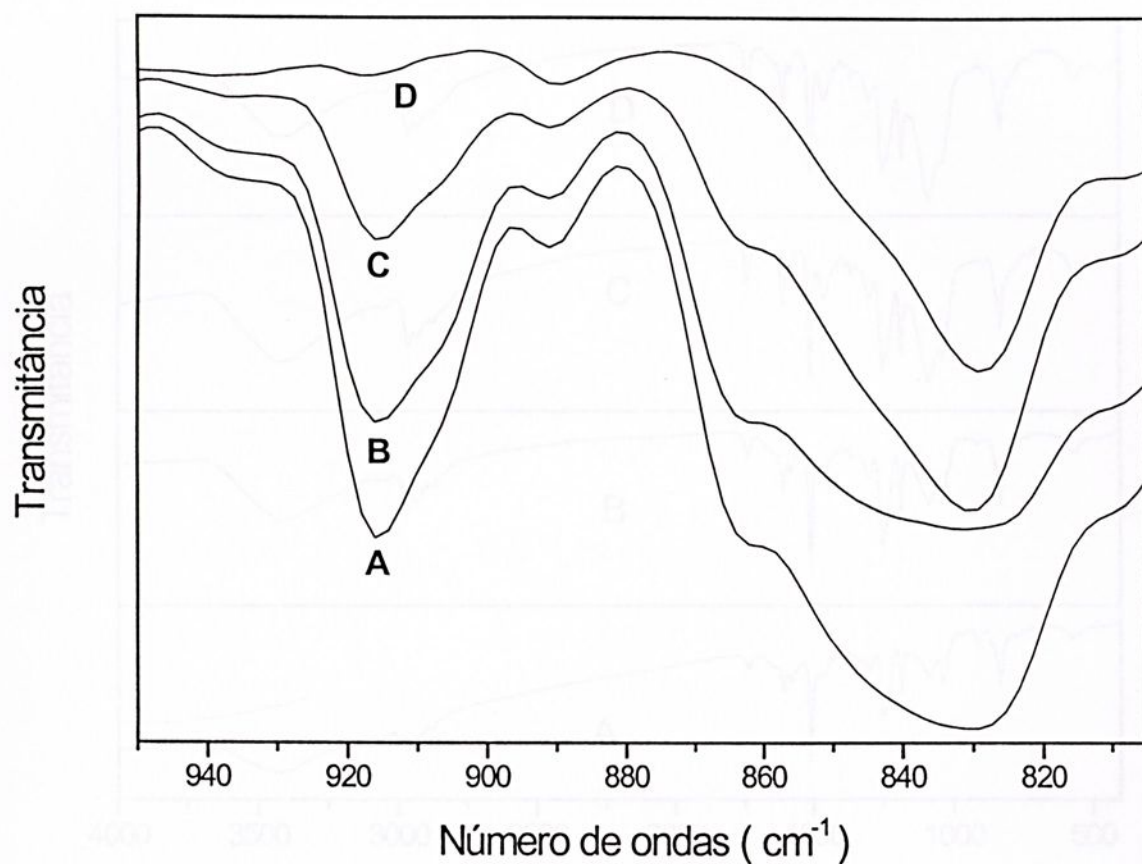


Figura 37. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a frio. (A) após 30 min. à temperatura ambiente; (B) após 60 min. à temperatura ambiente; (C) após 90 min. à temperatura ambiente; (D) após 120 min à temperatura ambiente.

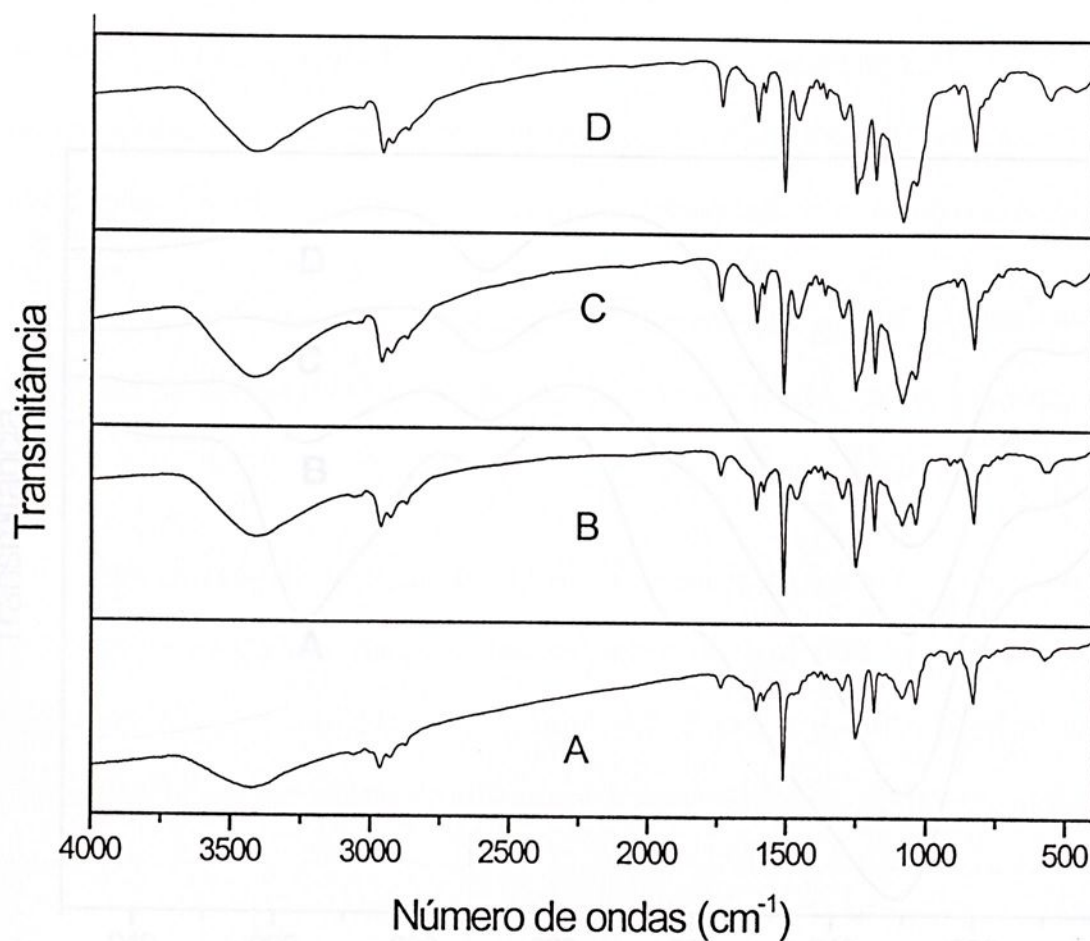


Figura 38. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a quente. (A) após 15 min. à temperatura ambiente; (B) após 30 min. à temperatura ambiente; (C) após 30 min. a 40°C; (D) após 60 min a 80°C.

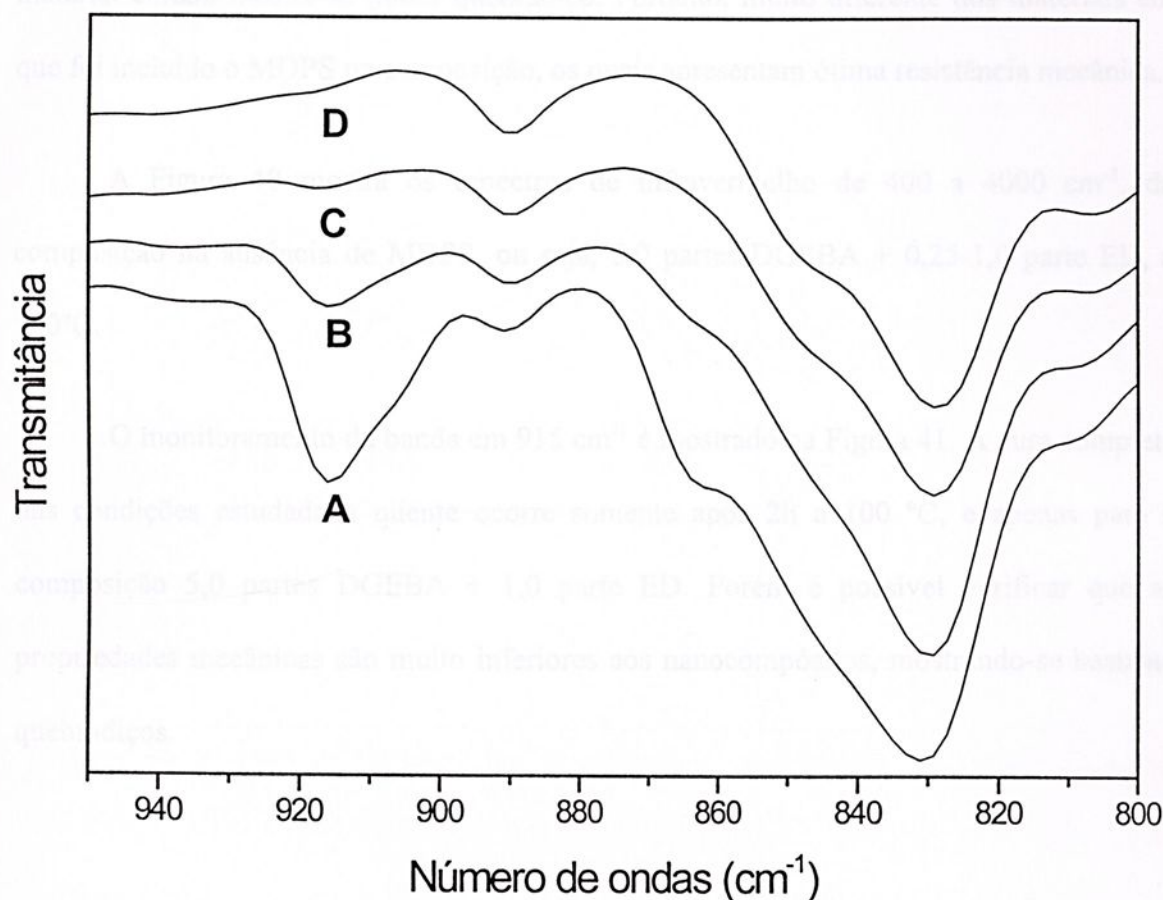


Figura 39. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, durante a cura a quente. (A) após 15 min. à temperatura ambiente; (B) após 30 min. à temperatura ambiente; (C) após 30 min. a 40°C; (D) após 60 min a 80°C.

4.4.5 Monitoramento da cura a frio e a quente da composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 0,25/, 0,50/, 0,75/ e 1,0 parte ED

A cura a frio da composição em massa: 5,0 partes DGEBA + 0,25-1,0 parte ED, ou seja, sem a presença do MDPS, somente ocorre após um tempo de cura de 8 horas. O material curado mostra-se muito quebradiço. Portanto, muito diferente dos materiais em que foi incluído o MDPS na composição, os quais apresentam ótima resistência mecânica.

A Figura 40 mostra os espectros de infravermelho de 400 a 4000 cm^{-1} , da composição na ausência de MDPS, ou seja, 5,0 partes DGEBA + 0,25-1,0 parte ED, a 100°C.

O monitoramento da banda em 915 cm^{-1} é mostrado na Figura 41. A cura completa nas condições estudada a quente ocorre somente após 2h a 100 °C, e apenas para a composição 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte ED. Porém é possível verificar que as propriedades mecânicas são muito inferiores aos nanocompósitos, mostrando-se bastante quebradiços.



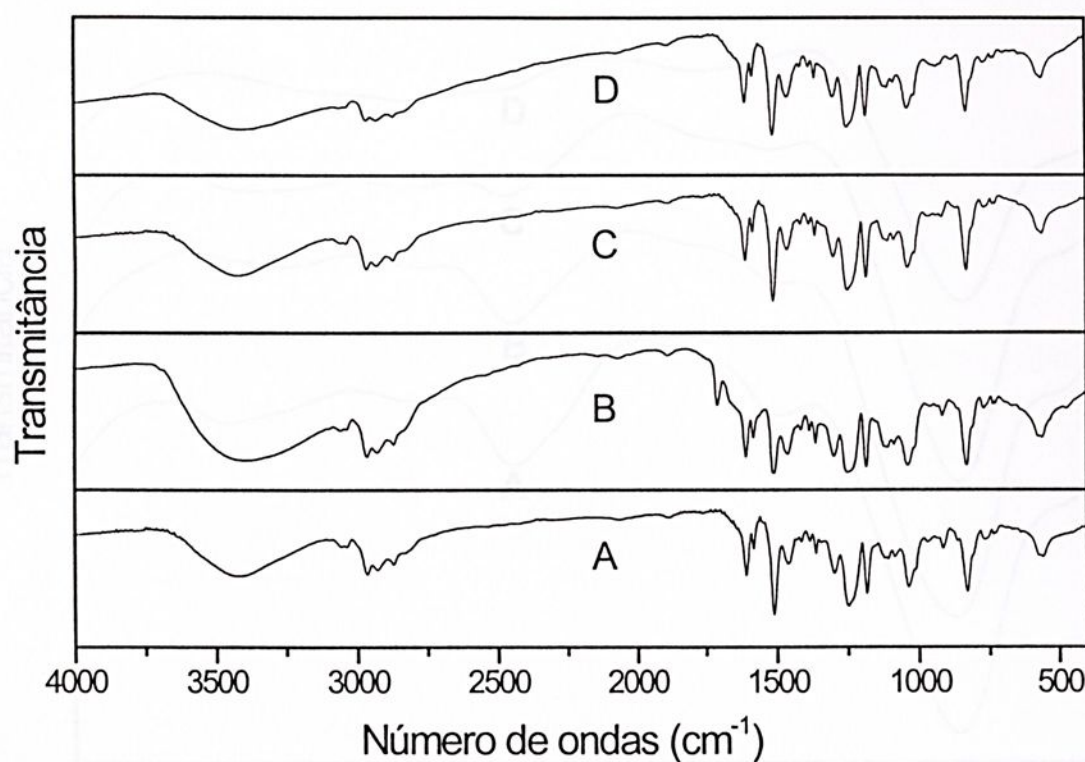


Figura 40. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 0,25-1,0 parte ED, durante a cura a quente a 100 °C. (A) 5,0 partes DGEBA + 0,25 parte ED, após 120 min. a 100°C; (B) 5,0 partes DGEBA + 0,50 parte ED, após 120 min. a 100°C; (C) 5,0 partes DGEBA + 0,75 parte ED, após 120 min. a 100°C; (D) 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte ED, após 120 min. a 100°C.

5. CONCLUSÕES

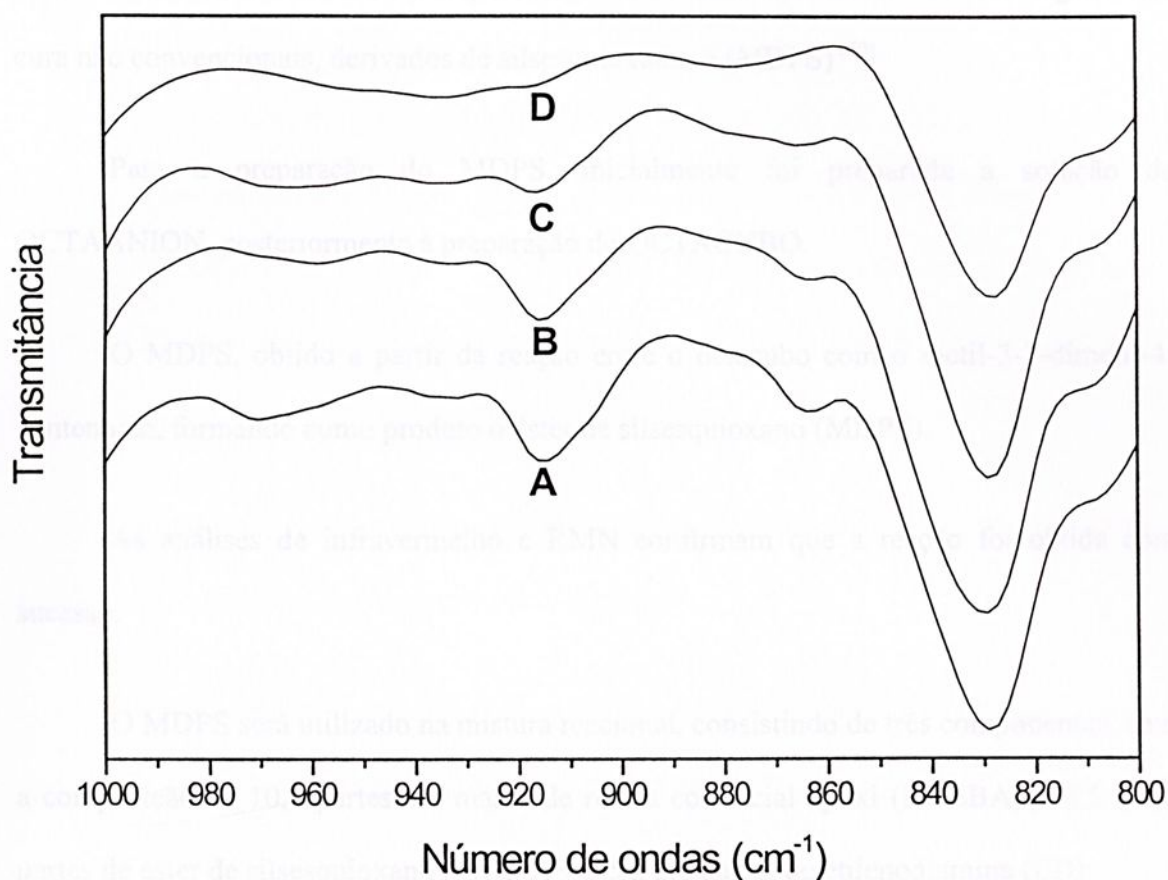


Figura 41. Espectro de infravermelho do polímero de composição (em massa): 5,0 partes DGEBA + 0,25-1,0 parte ED, durante a cura a quente a 100 °C. (A) 5,0 partes DGEBA + 0,25 parte ED, após 120 min. a 100°C; (B) 5,0 partes DGEBA + 0,50 parte ED, após 120 min. a 100°C; (C) 5,0 partes DGEBA + 0,75 parte ED, após 120 min. a 100°C; (D) 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte ED, após 120 min. a 100°C.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho relatam-se o processo de cura de resinas comerciais com agentes de cura não convencionais, derivados de silsesquioxano, o (MDPS) ^[50].

Para a preparação do MDPS, inicialmente foi preparada a solução de OCTAÂNION, posteriormente à preparação do OCTACUBO.

O MDPS, obtido a partir da reação entre o octacubo com o metil-3-3-dimetil-4-pentenoato, formando como produto o éster de silsesquioxano (MDPS).

As análises de infravermelho e RMN confirmam que a reação foi obtida com sucesso.

O MDPS será utilizado na mistura reacional, consistindo de três componentes, com a composição de 10,0 partes em massa de resina comercial epóxi (DGEBA) + 0,5 a 2,0 partes de éster de silsesquioxano (MDPS) + 0,5 a 2,0 partes de etilenodiamina (ED).

Uma das características que distinguem o presente trabalho é devido à possibilidade de preparar nanocompósitos de sistema epóxi por meio de cura completa da resina comercial a temperatura ambiente, na composição aproximada de 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED, com um tempo não excedendo duas horas.

Se a cura for realizada a quente o tempo da cura completa fica em 30 min. à 40°C, na mesma composição aproximada de 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte MDPS + 1,0 parte ED.



Em sistemas na ausência de MDPS, ou seja, na composição de 5,0 partes DGEBA + 0,25 a 1,0 parte ED, a cura completa a frio ocorre somente após 8 h, na composição com 1,0 parte de ED.

Porém, no sistema em ausência de MDPS, ou seja, DGEBA + ED, a cura completa nas condições estudada a quente, ocorre apenas após 2h a 100 °C, e somente para a composição 5,0 partes DGEBA + 1,0 parte ED. Entretanto, é possível verificar que a aparência destes materiais é muito inferior às dos nanocompósitos, apresentando-se muito quebradiços, tanto a quente e a temperatura ambiente.

O controle e monitoramento observados nos espectros de infravermelho mostrou que o objetivo principal foi alcançado com sucesso.

Não conseguimos antecipar desvantagens do presente método que relata o desenvolvimento de nanocompósitos para sistemas epóxi^[49].

Como sugestão para a continuação deste trabalho, devem ser estudadas as propriedades térmicas e mecânicas das barras de nanocompósitos, que provavelmente deverão confirmar alguns testes preliminares, mostrando as boas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos, quando comparadas ao mesmo sistema na ausência de MDPS.



6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. BARNEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T., *Chem. Rev.*, vol. 95, p. 1409, (1995).
2. VORONKOV, M. G.; LAVRENT'YEV, V.I., *Top. Curr. Chem.*; vol. 102, p. 199, (1982).
3. PROVATAS, A.; J. G., *Trends. Polym. Sci.*, Vol 327, p 159 - 164 (1997)
4. SILVA, CYLON GONÇALVES, Idealizador do Centro Nacional de Referência em Nanotecnologia. Extraído de www.comciencia.br, SBPC/Labjor, Brasil, de (10.11.2002).
5. FEHER, F. J.; NEWMAN, D.A.; WALZER, J.F., *J. Am. Chem. Soc.*; vol. 111, p. 1741, (1989).
6. HARRISON, P. G., KANNENGIESSER, R.; *J Organomet. Chem.* Vol. 542, p. 141, (1997)
7. FEHER, F. J., TAJIMA, T. LAM.; *Chem. Soc.* Vol. 116, p. 2145, (1994)
8. HERMANN, W. ^a, ANWANDER, R., DUFAUD, V., SCHERER, W.; *Angew. Chem.* Vol. 106, p. 1338, (1994)
9. HERMANN, W. ^a, ANWANDER, R., DUFAUD, V., SCHERER, W.; *Angew. Chem.* Vol. 33, p. 1285, (1994)
10. LIU, J. C., WILSON, S. R.; SHAPLEY, J. R., FEHER, F. J.; *Inorg. Chem.* Vol. 29, p. 5138, (1990)
11. BROWN, J. F. Jr., VOGT, L. H. Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* vol. 87, p. 19, (1965)
12. FEHER, F. J.; NEWMAN, D. A.; WALZER, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 111, p. 1741, (1989)

13. FEHER, F. J., PHILIPS, S. H.; ZILLER, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 119, p. 3397, (1997)
14. FEHER, F. J., SOULIVONG, D., EKLUND, A. E.; *Chem. Commun.* p.399, (1998)
15. FEHER, F. J., SOULIVONG, D.; NGUYEN, F.; *Chem. Commun.* p 1279, (1998)
16. LICHTENHAN, J. D., OTONORI, Y. A., CARR., M. J.; *macromolecules*, vol. 28, p. 8435, (1995)
17. LICHTENHAN, J. D.; *Comments. Inorg. Chem.* vol. 17 (2), p. 115, (1995)
18. SHAWAB, J. J., LICHTENHAN, J. D.; *Applied. Organomet. Chem.*, vol. 12, p. 797, (1998)
19. RUFFIEUX, V., SCHMID, G., PIERRE, B., ROSE, J.; *Chem. Eur. J.* Vol. 3 (6), p. 900, (1997)
20. FRYE, C. L., COLLINS, W. T.; *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 92 (19), p. 5586, (1970)
21. AGASKAR, P.A.; *Inorg. Chem.*, vol. 30, p. 2708, (1991)
22. BURGY, H., CALZAFERRI, G.; *J. Chromat.* Vol. 507, p. 481, (1990)
23. CRIVELLO, J. V., MALIK, R.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* Vol. 35, p. 407, (1997)
24. HASEGAWA, I.; SAKKA, S.; SUGAHARA, Y.; KURODA, K.; KATO, C., *J Chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 208-210, (1989).
25. HASEGAWA, J., KURODA, K., KATO, C. BULL.; *Chem. Soc. Jpn.* Vol. 59, p. 2279, (1986)



26. HASEGAWA, J., ISHIDA, M., MOTOJIMA, S.; *Synt. React. Inorg. Mat – Org. Chem.* Vol. 24 (7), p. 1099, (1994)
27. HASEGAWA, I., MOTOJIMA, S.; *J. Organomet. Chem.* p. 441, (1992)
28. BUYS, I. E. et. All.; *J. Mol. Catal.* Vol. 86, p. 309, (1994)
29. SHELUD'KO, G. P., KUZ'MENKO, N. Y., PENKIN, N. S., SUKAKEV, V. V.; *Izobreteniya*, vol. 4, p. 139, (1995)
30. JAHN, H.; GOETZKY, P. "Analyses of epoxides in epoxy resins", in: May, C. A. and Tanaka, Y. - *Epoxy Resins – Chemistry and Technology*, New York, Marcel Dekker, Chap 11, (1973).
31. RUSHING, R.A.; THOMPSON, C.; CASSIDY, P.E.; *J. Applied Polymer Science*, vol. 53, p. 1211-1219, (1994).
32. HAYWARD, D. ET AL., *Polymer*, vol. 38, n.5, p. 1151-1168, (1997).
33. VARLEY, R.J. ET AL., *Polymer*, vol. 36, p. 1345-1355, (1995).
34. MEYER, F. ET AL., *Polymer*, vol. 36, p. 1407-1414, (1995).
35. KIN, B.S.; INOUE, T., *Polymer*, vol. 36, p. 1985-1989, (1995).
36. MONDRAGON, I. ET AL., *Polymer rubber and Composites Processing and Applications*, vol. 23, p. 331-338, (1995).
37. LYON, R.E.; CHIKE, K., ANGEL, M.A.; *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 53, p. 1805-1812, (1994).
38. TAMARESEVY, K ET AL., *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 42, p. 1891-1897, (1991).
39. SCHIERING, D.W.; KATON, J.E., *Journal Applied Polymer Science*, vol.34, p. 2367-2375, (1987).



40. VARMA, I.K.; BHAMA, P.V.S.; *Journal of Composites Materials*, vol. 20, p. 410-422, (1986).
41. AGNELLI, J. A. M.; "Caracterização de polímeros por espectroscopia no infravermelho", *Apostila da Associação Brasileira de Polímeros*, São Carlos (1992).
42. DENQ, B., HU, Y., CHEN, I., CHIU, W., WU, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 74, p. 229, (1999)
43. SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; "Jonh Wiley and Sons": New York, (1996)
44. MÓRAN, M., CASADO, C. M., CUADRADO, I.; *M., Organometallics*, vol. 12, p. 4327, (1993)
45. LOY, D., SHEA, K. J.; *Chem. Rev.* vol 95, p. 1431, (1995)
46. PROVATAS, A., LUFT, M., MU, J. C., WHITE, A. L., MATISONS, J. G., SKELTON, B. W.; *J. Organomet. Chem.* vol. 565, p. 159, (1998)
47. BASSINDALE, A. R., GENTLE, T. E.; *J. Mater. Chem.* vol. 3, p. 1319, (1993)
48. LEVENTIS, N.; *Chem. Mater.* Vol. 9, p. 2621, (1997)
49. DIAS FILHO, N. L. *Polímeros híbridos inorgânico/orgânico, de baixo custo, para interiores de aeronaves: síntese, caracterização e processamento de materiais de silsesquioxano cúbico*. "University of Michigan - Ann Arbor - MI - USA".(2000)
50. VECCHIA, D. G, DIAS FILHO, N. L; *Pedido de patente junto ao INPI*, 2003





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Câmpus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil, 56 - Centro
15385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

