UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

"NANOCOMPÓSITOS BASEADOS NO SISTEMA EPOXÍDICO DEGBA/DETA MODIFICADO COM UMA RESINA EPOXÍDICA DE SILSESQUIOXANO"

Sibeli Amália Rangel

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP

Agosto de 2006

Sibeli Amalia Rangel

"Nanocompósitos baseados no sistema epoxídico degba/deta modificado com uma resina epoxídica de silsesquioxano"

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Ilha Solteira – SP

Agosto de 2006

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à minha família e ao meu namorado pelo amor, afeto, carinho e força em todos os momentos de fraqueza e descontentamento.

À Pioneiros Bioenergia S/A pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

À 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 a disponibilização do laboratório de análise térmica do departamento de Física, Química e Biologia da Unesp – Presidente Prudente.

Aos amigos do Laboratório de Nanocompósitos: Denise, Cleber, Fabiane, Geovanna e Reginaldo pelo apoio, carinho e momentos de descontração.

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

À minha família: Severiano, Laura, João Luiz e Sílvia pelo amor incondicional, amizade, conselhos e apoio psicológico.

Ao meu namorado João Frederico pela paciência, amor e carinho.

A Pioneiros Bioenergia que me apoiou durante todo o trabalho com a liberação de "alguns dias" da semana, possibilitando assim, a conquista deste título.

Que Deus nos abençoe.

ABSTRACT

Nanocomposites based on an epoxy system DEGBA/DETA modified with silsesquioxane epoxy resin

Epoxy resins are one of the most important kind of thermosetting polymers, extensively used for adhesives and structural applications. On cure, linear epoxy resins are undergoes in a thermoset system for the action of cure agents. Such chemical reactions cause a change into the physical state, from a viscous liquid to a gel and eventually to a vitrified material. They show various desirable properties such as high tensile strength and modulus, easy processing, good thermal and chemical resistance and dimensional stability, but they are brittle and have poor resistance to crack propagation. To overcome these drawbacks, many types of polymer-filler composites have been developed, in which the epoxy resins are reinforced with modifying agents, such as fillers, polyhedral oligosilsesquioxanes, dendrimers, etc.

Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), $(RSiO_{1.5})_n$ with n = 4, 6, 8, 10 ...., are organofunctional nanoplatforms with 1 to 8 reactive or nonreactive groups (R) connected to the eight possible vertexes of cubic silsesquioxanes. POSS Octahedral (n = 8) are the most important members of this family. In the POSS, the cubic core silica is a “hard particle” rigid with 0.53 nm diameter and a spherical radius of 1-3 nm including peripheral organic units.

In this work, a polyhedral oligomeric silsesquioxanes containing eight epoxy groups per molecule (OG) was incorporated to an epoxy system of DGEBA/DETA thermosetting polymers in order to investigate the influence of a reactive modifier over the their mechanical and thermal properties.

Through the mechanical tests an decrease of about 30-50% was observed in the fracture toughness (K_{1C}) without or with a very soft decreasing in the module of Young (E). The Tg values verified by DMTA showed larger values for the compositions with the modifier. The thermogravimetric analyses showed that the addition of the silsesquioxane epoxy resin did not influence on the material thermal stability.

Keywords: silsesquioxane, POSS, diethylenetriamine, OG, DGEBA, epoxy resin.

RESUMO

Nanocompósitos baseados no sistema epoxídico DEGBA/DETA modificado com uma resina epoxídica de silsesquioxano

Polímeros epoxídicos são um dos mais importantes tipos de polímeros termorrígidos, extensivamente usados como adesivos e estruturas. Em reações epoxídicas são convertidos em um sistema termorrígido pela ação de agentes de cura. Tais reações químicas provocam uma mudança no estado físico do material, partindo de um líquido viscoso para um gel e se transformando em um material vitrificado. Os termorrígidos apresentam excelentes propriedades, tais como: alta tensão de ruptura e módulo de Young, fácil processamento, resistência térmica e química, e estabilidade dimensional. Entretanto, são quebradiços e possuem baixa resistência a propagação de trincas. Para superar estes inconvenientes, muitos tipos de compósitos de polímero com reforço foram desenvolvidos, em que as resinas epoxídicas são reforçadas com agentes modificadores, tais como enchimentos, oligômeros poliédricos de silsesquioxanos, dendrímeros, etc.

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS), $(RSiO_{1.5})_n$ com n = 4, 6, 8, 10..., são nanoplataformas organo-funcionalizadas com 1 a 8 grupos reativos ou não reativos (R) ligados aos oito vértices possíveis do silsesquioxano cúbico. POSS octaédrico (n = 8) são os membros mais importantes desta família. No POSS, o núcleo cúbico de silicato é "uma partícula rígida" com 0,53 nm de diâmetro e um raio esférico de 1-3 nm, incluindo unidades orgânicas periféricas.

Neste trabalho, um oligômero poliédrico de silsesquioxano contendo oito grupos epoxídicos por molécula (OG) foi incorporado ao sistema epoxídica DGEBA/DETA, como objetivo de avaliar a influência de um modificador reativo suas propriedades mecânicas e térmicas.

Por meio de ensaios mecânicos foi observado um decréscimo de 30-50% na resistência à fratura (K_{1C}) e um leve decréscimo no módulo de Young (E) no material modificado. Os valores de Tg, verificados por DMA, mostraram valores superiores para as composições com o modificador. As análises termogravimétricas mostraram que a adição da resina epoxídica de silsesquioxano não influenciou na estabilidade térmica do material.

Palavras chaves: silsesquioxano, POSS, dietilenotriamina, OG, DGEBA, resina epoxídica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupo funcional epóxido 15
Figura 2. Estrutura química da resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). 16
Figura 3. Determinação do equivalente epóxi por meio de titulação. 18
Figura 4. Reação entre os grupos epóxi iniciada por agente de cura catalítico 18
Figura 5. Reação entre os grupos epóxi iniciada por agente de cura correativo. 18
Figura 6. Ilustração de uma fase inorgânica descontínua segregada em uma fase orgânica contínua. 20
Figura 7. Estruturas de silsesquioxanos (RSiO1.5)n. 22
Figura 8. Estrutura geral do oligômero poliédrico de silsesquioxano. 23
Figura 9. Representação estrutural de um dendrímero. 28
Figura 10. Exemplo de curva força versus deformação obtida durante ensaio mecânico no modo tensão. 31
Figura 11. Curva típica de ensaios de DMA. 34
Figura 12. Molécula de resina epoxídica (diglicidil éter de bisfenol A-DGEBA). 35
Figura 13. Estrutura química da dietilenotriamina (DETA). 35
Figura 14. Estrutura química do octa[dimetilsiloxipropilglicidileter]octasilsesquioxano (OG). . 36
Figura 15. Representação esquemática da preparação da solução de octaanion, $[Me_4N+]_8$ $[SiO_{2.5}\tilde{}]_8$, e octa [hidridodimetilsiloxi] octasilsesquioxano $[HMe_2SiOSiO_{1.5}]_8$. 37
Figura 16. Reação de preparação do octa(dimetilsiloxipropilglicidileter)silsesquioxano (OG). . 38
Figura 17. Fotos dos moldes usados na preparação dos corpos de prova. 41
Figura 18. Formato dos corpos de prova para os ensaios mecânicos de tensão. 41
Figura 19. Formato dos corpos de prova para os ensaios resistência à fratura 41
Figura 20. Formato dos corpos de prova para os ensaios de análise dinâmico-mecânica. 42
Figura 21. Representação de um ensaio de tensão-deformação obtido durante ensaio mecânico no modo tensão, para um termorrígido 43
Figura 22. Estrutura química do octa [5-(dimetilsiloxil) – 3,3 – dimetil – pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS). 45
Figura 23. Módulo de Young (*E*) versus N, para as composições: (A) (0,6-1,2)/0; (B) (0,6-1,2)/5; (C) (0,6-1,2)/10; (D) (0,6-1,2)/15. 47
Figura 24. Módulo de Young (*E*) versus porcentagem em massa de OG, para as composições: (A) 0,6/(0-15); (B) 0,9/(0-15); (C) 1,2/(0-15). 48

Figura 25. Resistência à fratura (K_{1C}) versus N, para as composições: (A) (0,6-1,2)/0; (B) (0,6-1,2)/5; (C) (0,6-1,2)/10; (D) (0,6-1,2)/15. 50
Figura 26. Resistência à fratura (K_{1C}) versus porcentagem em massa de OG, para as composições: (A) 1,2/(0-15); (B) 0,9/(0-15); (C) 0,6/(0-15). 51
Figura 27. Energia de fratura (G_{1C}) versus N, para as composições: (A) (0,6-1,2)/0; (B) (0,6-1,2)/5; (C) (0,6-1,2)/10; (D) (0,6-1,2)/15. 53
Figura 28. Energia de fratura (G_{1C}) versus porcentagem em massa de OG, para as composições: (A) 1,2/(0-15); (B) 0,9/(0-15); (C) 0,6(0-15). 54
Figura 29. Limite de resistência à tração (σ) versus porcentagem em massa de OG, para as composições: (A) 0,6/(0-15); (B) 0,9/(0-15); (C) 1,2/(0-15). 56
Figura 30. Módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições: (A) 0,6/0; (B) 0,9/0; (C) 1,2/0. 58
Figura 31. Tan δ em função da temperatura para as composições: (A) 0,6/0, (B) 0,9/0, (C) 1,2/0. 59
Figura 32. Módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições: (A) 0,6/5; (B) 0,6/0; (C) 0,6/15 e (D) 0,6/10. 60
Figura 33. Tan δ em função da temperatura para as composições: (A) 0,6/0; (B) 0,6/5; (C) 0,6/10 e (D) 0,6/15. 61
Figura 34. Módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições: (A) 0,9/0; (B) 0,9/5; (C) 0,9/10 e (D) 0,9/15. 62
Figura 35. Tan δ em função da temperatura para as composições: (A) 0,9/0; (B) 0,9/5; (C) 0,9/10 e (D) 0,9/15. 62
Figura 36. Módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições: (A) 1,2/5; (B) 1,2/15; (C) 1,2/0 e (D) 1,2/10. 63
Figura 37. Tan δ em função da temperatura para as composições: (A) 1,2/10; (B) 1,2/5; (C) 1,2/0 e (D) 1,2/15. 64
Figura 38. Análise termogravimétrica para os sistemas 0,6/(0-15), 0,9/(0-15) e 1,2/(0-15). 65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resinas epoxídicas comerciais. 16
Tabela 2. Aminas utilizadas como agentes de cura comerciais..... 19
Tabela 3. Propriedades físico – químicas da DETA..... 35
Tabela 4. Composições dos sistemas DEGBA/DETA e DEGBA/DETA/OG..... 39
Tabela 5.Propriedades mecânicas dos sistemas DEGBA/MDPS/EDA, DEGBA/MDPS/DETA e DEGBA/MDPS/TETA. 45
Tabela 6. Resultados dos ensaios mecânicos para o módulo de Young (*E*), resistência à fratura (K_{1C}), energia de fratura (G_{1C}) e limite de resistência à tração (σ)..... 46
Tabela 7.Valores médios do módulo de Young (*E*) para as composições N= 0,6, 0,9, e 1,2, com a adição de OG. 47
Tabela 8. Valores médios de resistência à fratura (K_{1C}) com a adição de OG nas composições N= 0,6, 0,9, e 1,2. 49
Tabela 9. Valores médios de energia de fratura (G_{1C}) com a adição de OG para as composições N= 0,6, 0,9, e 1,2..... 52
Tabela 10. Valores médios de limite de resistência à tração (σ) com a adição de OG nas composições N= 0,6, 0,9, e 1,2..... 55
Tabela 11. Resultados do ensaio de DMA para as composições 0,6/(0-15), 0,9/(0-15), e 1,2/(0-15). 57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEP	N, aminoetilpiperazina
ATBN	copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final amina
cP	centipoise
CTBN	copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final carboxila
DAC	1,2-diamino ciclohexano
DDM	4,4'-diamino difenil metano
DDS	4,4' diamino difenil sulfona
DETA	dietilenotriamina
DGEBA	diglicidil éter de bisfenol – A
DMA	análise dinâmico-mecânica
DSC	calorimetria diferencial de varredura
E	Módulo de Young
E"	módulo de perda
E'_e	módulo de armazenamento (componente elástica)
E'_v	módulo de armazenamento (componente viscosa)
EDA	etilenodiamina
ETBN	copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final epóxido
G_{1C}	energia de fratura
HTBN	copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final hidroxila
HTPB	copolímero de polibutadieno com grupo final hidroxila
IPDA	isoforona diamina
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K_{1C}	resistência à fratura
Kg	unidade quilograma
log E'	módulo de armazenamento
m	unidade metro
m^3	unidade metro cúbico
MEE	massa equivalente epóxi
MDPS	octa [5-(dimetilsiloxil) – 3,3 – dimetil – pentanoato de metila] silsesquioxano
nm	unidade nanômetro
OapPOSS	octaaminofenil POSS

OB	octa(dimetilsiloxibutil)epóxido
OG	octa [dimetilsiloxipropilglicidileter]octasilsesquioxano
OnpPOSS	octanitrofenil POSS
Pa	unidade Pascal
PEEC	poli(éter éter cetona)
PES	poli(éter sulfona)
POSS	oligômero poliédrico de silsesquioxano
PSU	polisulfona
Tan δ	amortecimento ou tangente de perda
TETA	trietilenotetramina
Tg	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
ρ	densidade
μm	unidade micrômetro
σ	limite de resistência à tração
ν	razão de Poisson

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
2.1 Resinas epoxídicas 15
2.1.1 Caracterização das resinas epoxídicas 17
2.1.2 Agentes de cura 18
2.1.3 Reações de cura 20
2.2 Compósitos 20
2.3 Nanocompósitos 21
2.4 Silsesquioxanos 22
2.4.1 Oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) 23
2.5 Modificação de sistemas epoxídicos 24
2.5.1 Modificação com elastômeros 24
2.5.2 Modificação com polímeros termoplásticos 26
2.5.3 Modificação com partículas inorgânicas 27
2.5.4 Modificação com dendrímeros 28
2.5.5 Modificação com oligômeros poliédricos de silsesquixano (POSS) 29
2.6 Propriedades mecânicas 30
2.6.1 Ensaios de tração 30
2.6.1.1 Módulo de Young (E) 31
2.6.1.2 Limite de resistência à tração (σ) 31
2.6.1.3 Resistência à fratura (K_{1C}). 32
2.6.1.4 Energia de Fratura (G_{1C}). 32
2.7 Propriedades dinâmico-mecânicas (DMA) 33
3 MATERIAIS E MÉTODOS 34
3.1 Resina epoxídica e agente de cura utilizados 34
3.2 Agente modificador 35
3.2.1 Preparação da solução de octaânion de silsesquioxano 36
3.2.2 Preparação do octa[hidridodimetilsiloxi]octasiloxano [$HMe_2SiOSiO_{1.5}$] 36
3.2.3 Preparação do octa [dimetilsiloxipropilglicidileter]octasilsesquioxano (OG) 37
3.2.4 Caracterização 38
3.3 Composições do sistema DGEBA/DETA 38

3.4 Processo de mistura dos reagentes 40
3.5 Moldagem dos corpos de prova 40
3.6 Ensaios mecânicos 42
3.6.1 Módulo de Young (*E*), resistência à fratura (K_{1C}), energia de fratura (G_{1C}) e limite de resistência à tração (σ) 42
3.7 Ensaios térmicos 43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 44
4.1 Propriedades mecânicas 45
4.1.1 Módulo de Young (*E*) 46
4.1.2 Resistência à fratura (K_{1C}) 49
4.1.3 Energia de fratura (G_{1C}) 52
4.1.4 Limite de resistência à tração (σ) 54
4.2 Propriedades térmicas 56
4.2.1 Análise dinâmico – mecânica (DMA) 56
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) 64
5 CONCLUSÕES 65
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 66

1 INTRODUÇÃO

Muitas tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Isso é especialmente verdadeiro para os materiais necessários para aplicações aeroespaciais, subaquáticas e de transporte. Os engenheiros da indústria aeronáutica estão cada vez mais buscando materiais estruturais com baixas densidades, sejam fortes, rígidos e apresentem resistência à abrasão e ao impacto. (1)

As resinas epoxídicas são uma das classes mais importantes de polímeros termorrígidos devido à sua elevada utilização na engenharia automobilística, aeronáutica, naval, entre outras, como revestimentos, isolantes, matrizes estruturas, entre outras aplicações. Sabe-se que os termorrígidos apresentam alta resistência à tensão, boa estabilidade térmica, alta *Tg*, baixo coeficiente de contração quando curada, boas propriedades de adesão e fácil processamento. Entretanto, quando curadas, são quebradiças e possuem baixa resistência à propagação de trincas, o que limita a sua utilização como, por exemplo, em estruturas. Portanto, sem dúvida, a necessidade de se melhorar as propriedades mecânicas das resinas epoxídicas é de grande interesse industrial e tecnológico.

A modificação de sistemas epoxídicos tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas e térmicas destes materiais, como: resistência à tração, resistência ao impacto, resistência à propagação de trincas, resistência química, estabilidade térmica, redução na permeabilidade de líquidos e gases, redução da flamabilidade, transparência óptica, condutividade elétrica, entre outras características.

Muitos modificadores foram estudados nas últimas décadas, tais como, elastômeros, partículas inorgânicas, polímeros termoplásticos e dendrímeros. Recentemente, os cubos de silsesquioxanos mostram eficiência na melhoria das propriedades mecânicas e térmicas dos epóxidos termorrígidos. A utilização de silsesquioxanos, especialmente do tipo oligômero poliédrico de silsesquioxano (POSS) como modificadores de sistemas epoxídicos atrai a atenção de muitos pesquisadores devido às propriedades finais do sistema formado.

Oligômeros poliedros de silsesquioxano (POSS) são nano estruturas que podem ser incorporadas em polímeros lineares ou termorrígidos para aumentar suas propriedades térmicas e resistência a oxidação e propriedades mecânicas e redução de flamabilidade. Octaedros (n=8) são os mais representativos membros desta família.

Sistemas híbridos orgânico/inorgânico combinam as propriedades das moléculas orgânicas com as propriedades das inorgânicas. As vantagens da utilização dos POSS como modificadores de sistemas epoxídicos estão nas suas dimensões, que são da ordem de poucos nanômetros, na possibilidade de funcionalização de todos os vértices e na pequena quantidade de POSS necessária para alterar as propriedades de uma matriz epoxídica.

O grande interesse na modificação dos sistemas epoxídicos está na melhoria de algumas propriedades mecânicas e térmicas destes materiais. O objetivo deste trabalho foi estudar um cubo de silsesquioxano, o octa [dimetilsiloxipropilglicidileter]octasilsesquioxano (OG), como um modificador do sistema epoxídico diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA) curado com dietilenodiamina (DETA) tendo como finalidade melhorar as propriedades mecânicas do material modificado e avaliar as suas propriedades térmicas.

Neste trabalho são abordados os principais aspectos envolvidos na modificação da resina epoxídica DGEBA curada com agente dietilenotriamina (DETA), tendo como modificador o OG. Foi considerada a influência de diferentes quantidades do modificador (OG) na reação de cura e nas propriedades mecânicas e térmicas do sistema DGEBA/DETA, por meio de técnicas como: análise dinâmico mecânica, análise termogravimétrica e ensaios de tensão-deformação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resinas epoxídicas

Resinas epoxídicas são caracterizadas pela presença de um anel de três membros (Figura 1) conhecido como epóxido, oxirano ou grupo etano epóxido.[2]

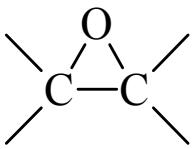


Figura 1. Grupo funcional epóxido

Os grupos epóxidos da resina epoxídica podem ser convertidos em cadeias tridimensionais rígidas e insolúveis pela ação de agentes de cura. A reação entre a resina epoxídica e o agente de cura é denominada reação de cura. As várias combinações de resinas

epoxídicas, agentes de cura e condições de cura (temperatura e pressão) podem resultar em materiais com diferentes densidades de ligações cruzadas e propriedades variadas. [3]

A primeira resina epoxídica comercial foi obtida através da reação de bisfenol - A (2, 2 – bis (4' – hidroxifenil)propano) e epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano). O produto desta reação é a resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA), cuja estrutura é demonstrada na Figura 2. [2]

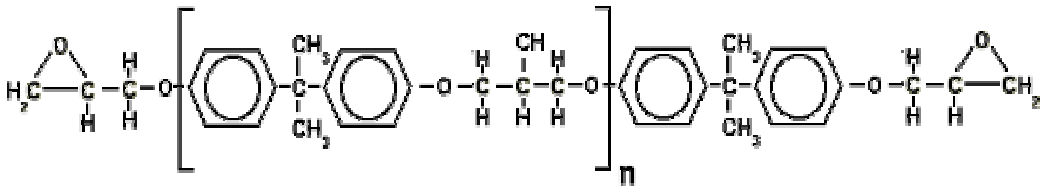
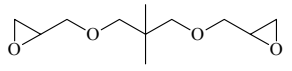
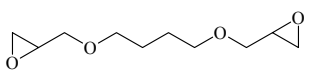
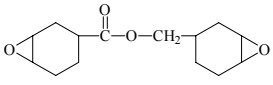


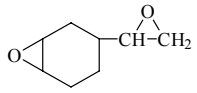
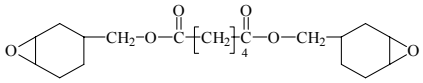
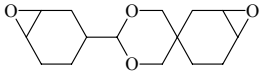
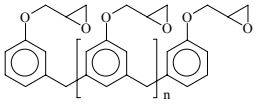
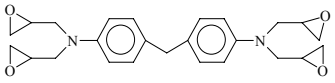
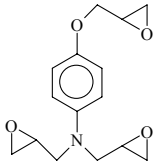
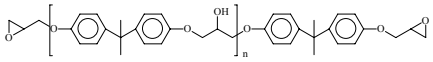
Figura 2. Estrutura química da resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

O valor de "n" indica o grau de polimerização da resina epoxídica. O DGEBA apresenta um valor de "n" próximo à zero (0,2). Dependendo do valor de "n" as resinas epoxídicas podem ser líquidas, semi-sólidas ou sólidas, sendo que a viscosidade aumenta de acordo com o valor de "n". Quando $n < 1$ temos as resinas líquidas e quando $n \geq 1$ temos as resinas semi-sólidas e sólidas.

As resinas epoxídicas comerciais possuem cadeias alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. [2] A Tabela 1 apresenta as resinas epoxídicas comerciais mais utilizadas.

Tabela 1. Resinas epoxídicas comerciais.

Fórmula	Nome
alifáticas	
	Diglicidil éter de neopentil glicol
	Diglicidil éter de butanodiol
cicloalifáticas	
	3,4 - epóxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epóxiciclohexilmetila

	3,4 – epóxiciclohexiloxirano
	adipato de di - 3,4 – epóxiciclohexilmetila
	2(3,4 – epóxiciclohexil) – 6,3 ciclohexil – 5,1 – dioxano
aromáticas	
	Poliglicidil éter de fenol formaldeido
	Tetraglicidil diamino difenil metano
	N, N, 0 - Triglicidil p-aminofenol
	Diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA)

Resinas epoxídicas curadas são extensivamente empregadas em aplicações importantes como adesivos estruturais, revestimentos de superfície, compósitos avançados para as indústrias aeroespaciais e eletrônicas, devido as suas boas propriedades que incluem: alta rigidez e resistência mecânica, resistência ao escoamento, resistência química e boa adesão a muitos substratos. Contudo, a maior desvantagem da resina epoxídica é ser quebradiça quando curada. (4)

2.1.1 Caracterização das resinas epoxídicas

As resinas epoxídicas são caracterizadas pela sua viscosidade, ponto de fusão, cor, número de hidroxilas, porcentagem de insaturação, distribuição da massa molecular e outros, por meio de procedimentos padronizados. A viscosidade da resina epoxídica é um parâmetro fundamental, pois dependente da temperatura define as condições de processamento.

Estas resinas podem ser classificadas por meio da sua massa equivalente em epóxi, que é definida como o peso em gramas que contém um equivalente grama de epóxi. O cálculo do MEE é simplesmente a massa molar da resina dividido pelo n° de anéis epoxídicos. (2)

MEE = massa molar da resina / nº de anéis epoxídicos

As resinas líquidas possuem MEE até 229, as semi-sólidas de 230 a 459 e as sólidas acima de 460, podendo chegar até a 5000. A resina básica líquida é a de MEE = 190. O peso equivalente epóxi é utilizado para cálculo estequiométrico de proporção entre a resina e o endurecedor, podendo ser determinado por análise de infravermelho ou por titulação com um grupo HX (Figura 3). [3]

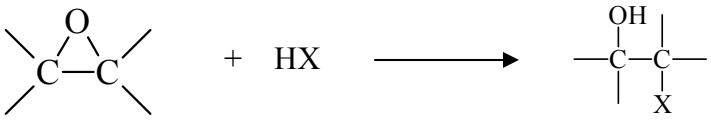


Figura 3. Determinação do equivalente epóxi por meio de titulação, onde X = halogênio.

2.1.2 Agentes de cura

Os agentes de cura são compostos capazes de promover abertura do anel epoxídico da resina por meio de uma reação denominada "reação de cura". O produto desta reação é uma resina epoxídica com cadeia tridimensional rígida, insolúvel e infusível que apresenta excelente desempenho e boas propriedades mecânicas. [2]

Os agentes de cura podem ser catalíticos ou correativos. O agente de cura catalítico atua como um iniciador na homopolimerização da resina epoxídica (Figura 4), já o agente de cura correativo atua como um monômero no processo de polimerização (Figura 5). [2]

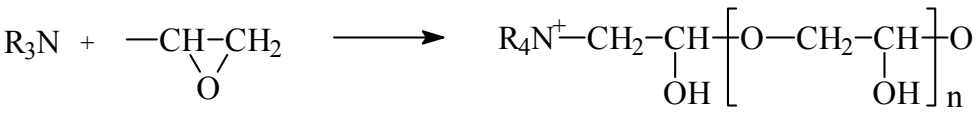


Figura 4. Reação entre os grupos epóxi iniciada por agente de cura catalítico

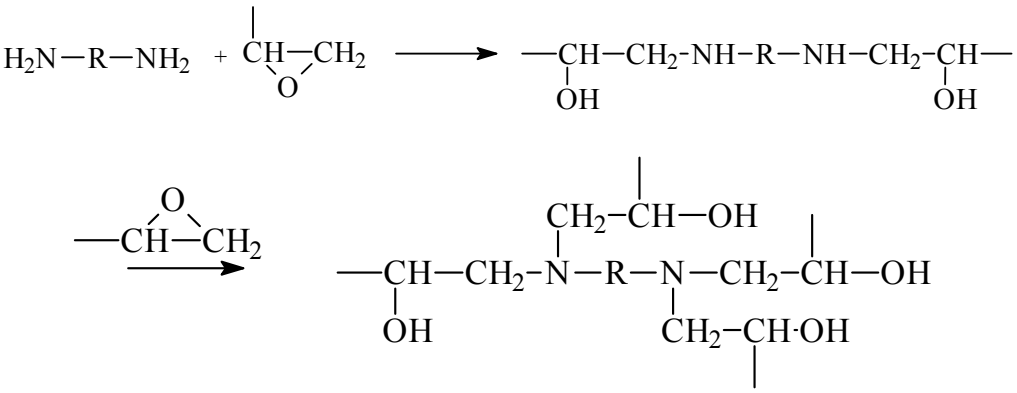


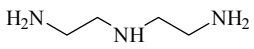
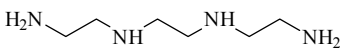
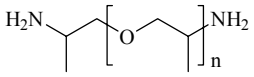
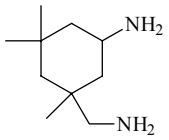
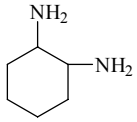
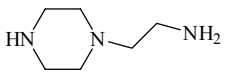
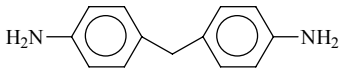
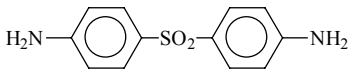
Figura 5. Reação entre os grupos epóxi iniciada por agente de cura correativo.

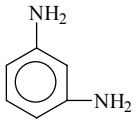
O anel epoxídico é susceptível ao ataque por reagentes químicos com diferentes estruturas. Os grupos de agentes de cura correativos mais importantes são os que possuem átomos de hidrogênio ativos, como por exemplo: aminas primárias e secundárias, fenóis, álcoois, tióis e os ácidos carboxílicos. As curas catalíticas são iniciadas por ácidos de Lewis como os trialetos de boro, e por bases de Lewis como as aminas terciárias. (2)

A escolha do agente de cura depende do método de processamento, das condições de cura e das propriedades químicas e físicas desejadas. (5)

A Tabela 2 exibe as estruturas de aminas utilizadas como agentes de cura comerciais para resinas epoxídicas.

Tabela 2. Aminas utilizadas como agentes de cura comerciais.

Fórmula	Nome
Alifáticas	
	dietilenotriamina (DETA)
	trietilenotetramina (TETA)
	poli(oxipropileno diamina)
Ciclo alifáticas	
	Isoforona diamina (IPDA)
	1,2-diamino ciclohexano (DAC)
	N, aminoetil piperazina (AEP)
Aromáticas	
	4,4'-diamino difenil metano (DDM)
	4,4' diamino difenil sulfona (DDS)



m-fenileno diamina

2.1.3 Reações de cura

O termo cura é utilizado para descrever o processo pelo qual oligômeros epoxídicos de relativo peso molecular são transformados em uma cadeia tridimensional insolúvel e infusível de peso molecular infinito. A cura de resinas epoxídicas pode ser descrita como uma reação que envolve a abertura do anel oxirano e a adição de moléculas, que podem ser de outros oligômeros ou agentes de cura. A reação de cura é dependente da temperatura e do tipo de agente de cura utilizado. [5]

A estrutura das ligações cruzadas das resinas epoxídicas e as suas propriedades termomecânicas são fortemente influenciadas pelo tipo da resina epoxídica e dos agentes de cura. É importante ressaltar que as condições de cura são cruciais para a formação de uma estrutura de cadeia ideal, necessária para aperfeiçoar as propriedades da resina curada. [6]

2.2 Compósitos

Segundo a definição da IUPAC o compósito é um material multicomponente que compreende diferentes fases (não-gasosas), em que ao menos uma fase é contínua (Figura 6).[7]

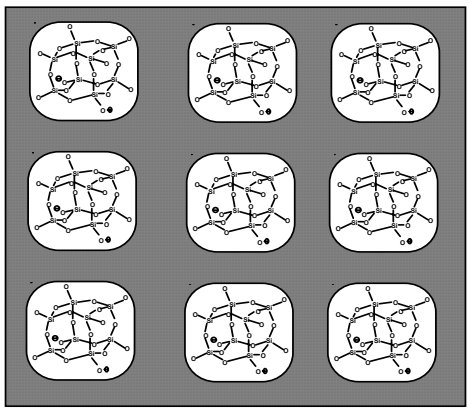


Figura 6. Ilustração de uma fase inorgânica descontínua segregada em uma fase orgânica contínua.

Após décadas de uso restrito em alguns setores da indústria, como na área de mísseis, foguetes e aeronaves de geometrias complexas, os compósitos poliméricos estruturais (também denominados avançados) ampliam a sua utilização em diferentes setores da indústria moderna. Atualmente, a utilização de estruturas de alto desempenho e com baixo peso tem sido feita nas indústrias automotiva, esportiva, de construção civil, entre outras.

No projeto de materiais compósitos, os cientistas e engenheiros combinam de maneira engenhosa vários metais, cerâmicas e polímeros para produzir uma nova geração de materiais com características extraordinárias. A maioria dos compósitos foi criada para melhorar combinações de características mecânicas, tais como a rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientais e a altas temperaturas. Entretanto, freqüentemente, é 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.

Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, frequentemente, chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da "geometria da fase dispersa", subentende-se a forma das partículas, e seu tamanho, sua distribuição e sua orientação.

Os compósitos podem ser formados por duas fases orgânicas, duas fases inorgânicas ou uma fase orgânica e outra inorgânica. Geralmente os componentes orgânicos são responsáveis pelas características elásticas e frágeis e os inorgânicos responsáveis pelas características de resistência do material. [1]

2.3 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos uma das fases tem ao menos uma das dimensões em escala nanométrica. [7]

Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, em que as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes do nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica. A incorporação de cargas inorgânicas de escala nanométrica em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétrica superiores. As cargas tendo dimensões

nanométicas (1 - 500nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material.

As propriedades dos materiais nanocompósitos dependem não somente das propriedades individuais dos seus componentes, mas também das suas morfologias e características interfaciais. [8]

2.4 Silsesquioxanos

Os silsesquioxanos são uma classe de compostos oligoméricos organosilicatos de fórmula empírica $(RSiO_{3/2})_n$, onde R pode ser vários grupos, como hidrogênio, metil, vinil, fenil, alquil, alquileno, aril, arileno ou grupos organo-funcionais derivados de alquil, alquileno, aril e arileno. A funcionalidade, solubilidade, e reatividade dessas moléculas podem ser facilmente alteradas por meio da modificação do grupo funcional R com uma variedade de substituintes orgânicos.

Os silsesquixanos exibem estruturas poliédricas com vários graus de simetria, com átomos de sílica nos vértices e átomos de oxigênio interceptados entre eles numa configuração tetraédrica. As estruturas podem ser aleatórias, na forma de escada e na forma de gaiolas, podendo ser abertas ou fechadas, conforme mostra a Figura 7. [9,10]

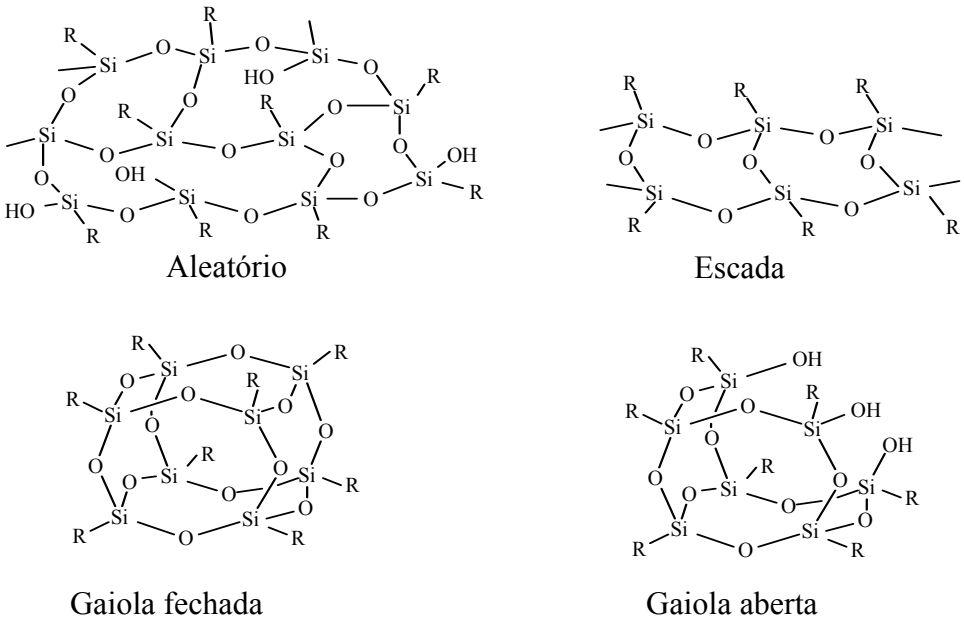


Figura 7. Estruturas de silsesquioxanos $(RSiO_{1.5})n$.

Os cubos de silsesquioxano apresentam uma estrutura em escala nanométrica definida, com diagonal do cubo de 0,53 nm, com área de superfície elevada, porosidade controlada e várias funcionalidades. Os grupos funcionais (R) são igualmente reativos e estão ligados covalentemente aos vértices do cubo. Demonstra-se que a octafuncionalização dos cubos de silsesquioxanos, oferecem uma excelente direção no desenvolvimento de novos nanocompósitos híbridos.

Os silsesquioxanos possuem uma variedade de aplicações em áreas de revestimento de componentes elétricos e eletrônicos, dispositivos ópticos, películas protetoras para semicondutores, elementos de exposição de cristal líquido, meios magnéticos de gravação, revestimento de fibra óptica, entre outros. (11)

2.4.1 Oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS)

Na década passada, o interesse de muitos pesquisadores voltou-se para o desenvolvimento de materiais híbridos e nanocompósitos a partir de silsesquioxanos. Os oligômeros poliédricos de silsesquioxanos emergem como uma nova tecnologia química para materiais híbridos orgânico-inorgânico nanoreforçados. A incorporação de POSS em polímeros torna-se o foco de muitos estudos devido à sua simplicidade de processamento e excelentes propriedades termo-mecânicas. (12)

Oligômeros poliédricos de silsesquioxanos são materiais híbridos orgânico-inorgânico, de fórmula empírica $(RSiO_{3/2})_n$, ou R_nT_n, onde R é um substituinte orgânico e n = 6, 8, 10, 12, 14, 16 e 18. Os típicos monômeros POSS possuem estrutura cúbica octaédrica com oito grupos orgânicos nos vértices (n = 8), sendo um ou mais grupos reativos ou polimerizáveis. A Figura 8 mostra uma estrutura geral dos POSS. (12,13)

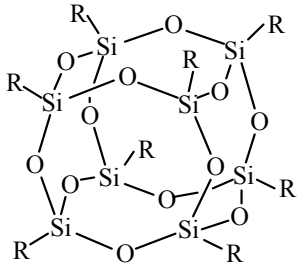


Figura 8. Estrutura geral do oligômero poliédrico de silsesquioxano.

O primeiro oligômero organosilsesquioxano $(CH_3SiO_{1,5})_n$, foi isolado junto com outros compostos voláteis por Scott em 1946 por meio da termólise do produto polimérico obtido a partir do metil triclorosilano e dimetilclorosilano. [13]

Compostos POSS possuem arquiteturas híbridas (orgânica-inorgânica), que possuem um núcleo com esqueleto constituído de átomos de silício e oxigênio $(SiO_{1,5})_x$, sendo este substituído externamente por estruturas polares ou grupos funcionais. Os reagentes POSS nanoestruturados, com dimensões de 1 a 3 nm de diâmetro, podem ser considerados as menores partículas de sílica. Cada molécula de POSS contém substituintes orgânicos funcionalizados nos vértices que tornam a nanoestrutura POSS compatível com polímeros ou sistemas biológicos. Desta maneira, estes grupos podem ser especificamente reativos ou não-reativos. [13]

2.5 Modificação de sistemas epoxídicos

A modificação de sistemas epoxídicos surgiu da necessidade de se melhorar as propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, pois as resinas epoxídicas (utilizadas em grande escala em diversas áreas da engenharia) são quebradiças e possuem baixa resistência à propagação de trincas. [14]

Os sistemas epoxídicos modificados possuem um amplo campo de aplicação, pois apresentam propriedades mecânicas, estabilidade térmica, resistência química e durabilidade superior aos materiais convencionais, como: madeira, metais e cerâmicas. [15]

A resistência das resinas epoxídicas é um fenômeno complexo e muitos parâmetros afetam o aumento desta resistência, tais como as propriedades dos modificadores, a compatibilidade entre os modificadores e a matriz epoxídica e as condições de cura.

Diferentes tipos de modificadores já foram estudados para aumentar a resistência ou ductilidade das resinas epoxídicas curadas. Os modificadores de resinas epoxídicas mais estudados são: elastômeros [16-19], polímeros termoplásticos [20-23], partículas inorgânicas [24-32], dendrímeros [33-35] e nanopartículas híbridas orgânica/inorgânica. [6, 12, 13, 36]

2.5.1 Modificação com elastômeros

Os elastômeros já foram investigados como modificadores de sistemas epoxídicos há algumas décadas. A incorporação de uma fase elastomérica em uma matriz epoxídica tem sido utilizada para aumentar a resistência ao impacto e a resistência à fratura das resinas

epoxídicas curadas. Entre os elastômeros mais utilizados na modificação dos sistemas epoxídicos estão a borracha natural e sintética, o CTBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final carboxila), o ATBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final amina), o HTBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final hidroxila), o ETBN (copolímero de butadieno-acrilonitrila com grupo final epóxido), entre outros. [16]

A dispersão da fase elastomérica na homegeinização inicial da mistura elastômero/matriz epoxídica durante a cura é um parâmetro decisivo na melhoria da resistência mecânica do material. Muitos pesquisadores investigaram o efeito do tamanho médio da partícula, da distribuição da partícula, da fração volumétrica e da força de adesão da fase elastomérica nas propriedades resultantes da resina epoxídica modificada foi objeto de estudo de muitos pesquisadores. As propriedades da resina epoxídica modificada são afetadas pelo tipo de agente de cura utilizado, pela concentração do elastômero, pela condição de cura e pela compatibilidade entre a resina epoxídica e o elastômero.[17]

Morales e colaboradores (1989) [18] desenvolveram estudos sobre a influência do elastômero CTBN nas propriedades mecânicas do sistema epoxídico DGEBA/TETA (trietilenotetramina). Concluiram que a resistência ao impacto aumentou com o acréscimo do elastômero, enquanto que o módulo de Young e a *Tg* (temperatura de transição vítrea) foram reduzidas com a adição de CTBN. Por meio de estudos de análise dinâmico-mecânica (DMA) analisaram a miscibilidade do CTBN na matriz epoxídica em função da temperatura e da quantidade de CTBN adicionado. Verificou-se que a redução do módulo de Young e da *Tg* foi induzida pela solubilidade de parte do elastômero na matriz epoxídica, reduzindo a parte rígida da matriz responsável pelas propriedades de módulo e *Tg*.

Ozturk e colaboradores (2001) [19] investigaram as alterações nas propriedades mecânica e térmica da resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) com a incorporação do elastômero HTPB. Os resultados demonstraram que com a adição de 1% de HTPB foi verificado um aumento na resistência ao impacto e na deformação plástica do sistema formado. Este aumento foi atribuído ao decréscimo na densidade das ligações cruzadas.

Chikhi e colaboradores (2004) [17] estudaram a influência do reagente líquido ATBN no sistema DGEBA/poli(aminoimidazolina) e verificaram que todas as características de reatividade (tempo de gel, temperatura e tempo de cura, e pico exotérmico) decresceram. As análises de infravermelho evidenciaram a ocorrência de reação química entre a resina epoxídica e o ATBN, que indica ótima compatibilidade entre os componentes. A adição de

ATBN conduziu a uma redução na *Tg* e na tensão de ruptura, acompanhada de um aumento na elongação com aparência de escoamento. Para todas as composições estudadas a adição de ATBN provocou uma redução no módulo de tensão de 1,85 para 1,34 GPa e um aumento na resistência à fratura de 0,91 para 1,49 $MPa.m^{½}$.

2.5.2 Modificação com polímeros termoplásticos

Os polímeros termoplásticos foram estudados como uma alternativa para melhorar a resistência à fratura e ao impacto de sistemas termorrígidos. Termoplásticos de alto desempenho utilizados na engenharia (como: poli(éter sulfona) (PES), polisulfona (PSU), poli(éter éter cetona) (PEEC), poli(etileno ftalato), entre outros) apresentaram bom desempenho no aumento da resistência à fratura sem sacrificar a temperatura de transição vítrea e o módulo elástico. [20]

O aumento efetivo na resistência de sistemas termorrígidos é obtido apenas com altas frações de polímeros termoplásticos. A viscosidade da resina aumenta drasticamente, o que provoca dificuldades na manipulação. A *Tg* da resina modificada com termoplástico é equivalente ou levemente maior que a da resina não modificada devido à formação de uma separação de fase morfológica. [21]

Mimura e colaboradores (2000) [22] estudaram o efeito da adição de poli(éter sulfona) (PES) no sistema DGEBA/fenol novolac e obtiveram um aumento de 20ºC na *Tg* da resina contendo 10% (% em massa) de PES. A resistência à fratura também aumentou 60% em relação à resina não modificada. Estas modificações foram atribuídas à formação de uma cadeia polimérica semi-interpenetrante composta pela resina epoxídica e o PES.

Iijima e colaboradores (1995) [23] analisaram o comportamento mecânico e térmico do sistema epoxídico DGEBA/DDS em função da adição do modificador poli(etileno ftalato) e concluíram que a inclusão de até 20% (em massa) do modificador aumentou os valores de K_{1C}, porém reduziu a *Tg* e não provocou mudanças significativas no módulo. Os resultados foram tratados em termos da formação de fase rica em poliéster e relacionados com a estrutura rígida da cadeia do poliéster modificador.

Martinez (2000) [21] investigou o sistema epoxídico DGEBA/DDM modificado com poli sulfona e verificou um aumento nas propriedades de *E*, K_{1C} e *Tg* para composições com até 15% (em massa) de modificador. Os resultados foram relacionados com a morfologia do sistema curado, separação de fases durante a cura e com o diâmetro dos domínios de fase formados (2 ~ 3μm).

2.5.3 Modificação com partículas inorgânicas

Partículas inorgânicas como sílica, microesferas de vidro e microesferas "fly ash" tem sido estudadas nas últimas décadas como modificadores de sistemas epoxídicos. [24,25,26,27]. As partículas inorgânicas têm mostrado habilidade em alterar as propriedades térmicas e mecânicas, e a retardação de chama de sistemas epoxídicos, bem como a sua estabilidade dimensional. [28]

Usualmente as partículas de sílica são utilizadas para reforçar matrizes epoxídicas para reduzir a quebra durante a cura e o coeficiente de expansão térmica, e melhorar a condutividade térmica e as propriedades mecânicas do sistema modificado. [28]

A vantagem do uso partículas inorgânicas como agentes de reforço é a sua capacidade em formar fases de diferentes tamanhos, maximizar a fração de volume da fase reforçada e aumentar a resistência sem perdas nas propriedades termo-mecânicas. [29]

Resinas epoxídicas modificadas com partículas de sílica têm sido extensivamente utilizadas como encapsulantes de componentes elétricos e eletrônicos, compactação de componentes eletrônicos e materiais estruturais em casos em que se requer o isolamento elétrico é requerido, devidos o baixo coeficiente de expansão térmica, boa condutividade térmica e propriedades mecânicas. [30]

Desde meados de 1970 aumentou a utilização de compósitos de microesferas de vidro/matrizes epoxídicas em aplicações estruturais aquáticas. O maior interesse deste tipo de material compósito é a sua baixa densidade (ρ = 500 – 620 kg/m^3). Inicialmente estes compósitos foram utilizados em aplicações não estruturais. Com o aumento das pesquisas e utilização dos recursos naturais da costa marinha estes compósitos foram utilizados em estruturas mais sofisticadas, como encanamentos e nos "hulls" de mini-submarinos para inspeções aquáticas. [31]

As propriedades mecânicas dos compósitos de microesferas de vidro/resina epoxídica são dependentes da fração volumétrica da microesfera e da sua distribuição espacial no compósito. As microesferas tipicamente utilizadas como modificadores apresentam diâmetro da ordem de 1 a 5 μm. [32]

Vallo e colaboradores (1994) [32] utilizaram esferas de vidro com diâmetro médio de 42 μm para modificar o sistema epoxídico DGEBA/EDA. Para a adição de 25% em volume de esferas de vidro, os valores de K_{1C}, G_{1C}, E e tensão de ruptura foram superiores aos valores

apresentados pelo sistema nas ausência do modificador. Os resultados se relacionaram com a formação e dispersão da fase inorgânica na matriz epoxídica.

2.5.4 Modificação com dendrímeros

Dendrímeros ou polímeros hiper-ramificados apresentam alto potencial como aditivos e modificadores de materiais de engenharia. A estrutura química e física dos dendrímeros (Figura 9) induz propriedades únicas que podem resolver problemas de processamento, propriedade, e compatibilidade, que são encontrados em muitos modificadores e aditivos comerciais. [33]

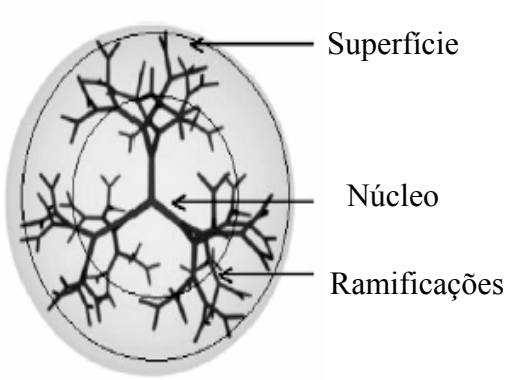


Figura 9. Representação estrutural de um dendrímero.

A baixa viscosidade e a pequena dimensão dos dendrímeros comparada a sua massa molar os tornam extremamente apropriados como modificadores de resinas epoxídicas de baixa viscosidade. As vantagens específicas de se utilizar estes modificadores são a alta reatividade dos grupos terminais e a compatibilidade com a resina epoxídica. [34]

Os dendrímeros apresentam características estruturais que os distinguem de outras macromoléculas, como: forma aproximadamente esférica, alta reatividade dos grupos terminais e alto grau de ramificações em sua estrutura. Por uma seleção apropriada dos grupos terminais é possível se obter macromoléculas dendríticas com diferentes propriedades que podem ser utilizadas em diversas aplicações. [35]

Dentre as suas aplicações, os dendrímeros podem ser utilizados como agentes de reforço em compósitos termorrígidos. Boogh e colaboradores (1999) [34] desenvolveram estudos da influência de um dendrímero sobre as propriedades mecânicas de uma resina

epoxídica e verificaram um substancial aumento na resistência à fratura do sistema modificado.

2.5.5 Modificação com oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS)

Geralmente, os monômeros POSS são introduzidos nos sistemas poliméricos via copolimerização e/ou mistura física. A copolimerização é uma técnica eficiente para a formação de nanocompósitos POSS devido à formação de ligações químicas entre as gaiolas do POSS e a matriz polimérica. A preparação de nanocompósitos via mistura física pode ser desfavorável devido a não miscibilidade (ou solubilidade) entre o silsesquioxano e o polímero.

A viscosidade da resina epoxídica é um importante fator no seu processamento. Resinas epoxídicas líquidas, com alta viscosidade, são difíceis de misturarem com os endurecedores para se obter uma dispersão molecular uniforme, parâmetro que influência no controle da estrutura molecular e na distribuição do peso molecular. Logo, a redução da viscosidade através do uso de POSS como modificador de resinas epoxídicas oferece uma oportunidade significativa para redução dos custos de processamento. [6]

Diversos estudos de materiais híbridos orgânico-inorgânico foram relatados envolvendo resinas epoxídicas e oligômeros poliédricos de silsesquioxanos.

Dodiuk e colaboradores (2005) [36] estudaram a influência de vários POSS incorporados em adesivos epoxídicos. Os resultados experimentais mostraram que pouca quantidade de POSS (< 5 % em massa) é necessária para aumentar em 20% a resistência ao cisalhamento dos adesivos epoxídicos comparado ao sistema puro. A temperatura de transição vítrea aumenta significativamente de acordo com a reatividade e a compatibilidade do POSS com a resina epoxídica.

Ni e colaboradores (2004) [12] avaliaram as propriedades do sistema DGEBA/DDM modificado com dois tipos de oligômeros poliédricos de silsesquixanos, o octanitrofenil POSS (OnpPOSS) e o octaaminofenil POSS (OapPOSS). Foi observado que a estrutura de fase dos híbridos resultantes é dependente dos tipos de grupos R ligados nos vértices do POSS. Comparado com a resina epoxídica pura, os sistemas híbridos DGEBA/DDM/OnpPOSS e DGEBA/DDM/OapPOSS mostraram um decréscimo na temperatura de transição vítrea. Porém, o módulo de armazenamento para estes sistemas híbridos foi superior ao da resina epoxídica pura.

Mya e colaboradores (2004) [6] estudaram a influência dos monômeros POSS octa(dimetilsiloxibutil)epóxido (OB) e (octa [dimetilsiloxipropilglicidileter]

octasilsesquioxano) (OG) no sistema DGEBA/4,4'- dimetildiaminodiciclohexilmetano. Os resultados de TGA e DSC mostraram que o aumento da concentração dos cubos de silsesquioxanos octafuncionais implica em uma melhora significativa na estabilidade térmica da resina epoxídica modificada. A estabilidade térmica do sistema epoxídico modificado com OB é levemente superior ao sistema modificado com OG devido à presença do átomo de oxigênio no OG, que atribui grande movimento de relaxação na cadeia polimérica. Nos sistemas híbridos com concentração de modificadores superiores a 20% (% em massa) a *Tg* não é observada, o que sugere que a movimentação das cadeias é dificultada na presença de cubos de silsesquioxanos rígidos e alta densidade de ligações cruzadas. Também foi observado que o módulo de armazenamento aumentou pela adição de OB/OG (5% em massa), em pequena quantidade particularmente a temperaturas superiores a *Tg*.

2.6 Propriedades mecânicas

Por meio de ensaios mecânicos se determinam as propriedades mecânicas referentes ao comportamento do material quando submetido à ação de um esforço e que são expressas em função de tensões e/ou deformações. As tensões e/ou deformações representam à resposta interna aos esforços externos que atuam sobre uma determinada área em um corpo. [37]

2.6.1 Ensaios de tração

Entre os diversos tipos de ensaio disponíveis para a avaliação das propriedades mecânicas dos materiais, o mais amplamente utilizado é o ensaio de tração, por ser um tipo de ensaio relativamente simples e execução rápida.

O ensaio de tração consiste na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a sua ruptura. O levantamento da curva de tensão de tração pela deformação sofrida pelo corpo constitui o resultado do teste de tração. Observa-se, na prática, uma grande variação nas características nas curvas tensão – deformação para diferentes tipos de materiais.

A Figura 10 representa a curva tensão deformação característica de sistemas epoxídicos. [37]

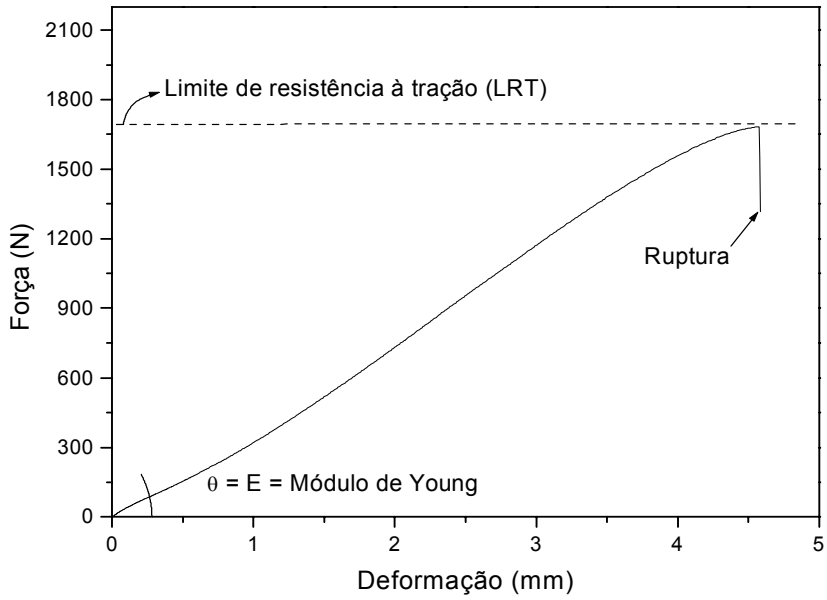


Figura 10. Exemplo de curva força em função deformação obtida durante ensaio mecânico no modo tensão.

Os resultados obtidos por meio de ensaios de tensão podem ser influenciados pela temperatura, velocidade de deformação, porcentagem de impureza, tamanho das partículas, bem como as condições ambientais. (37)

Entre as principais características mecânicas avaliadas no ensaio destacam-se: módulo de Young (*E*), limite de resistência à tração (σ) e resistência à fratura (K_{1C}).

2.6.1.1 Módulo de Young (E)

O Módulo de Young (*E*) ou módulo de elasticidade fornece uma indicação da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, o que explica seu comportamento inversamente proporcional à temperatura. É obtido a partir da inclinação inicial da reta na região de deformação elástica, como exemplificado na Figura 10, de acordo com a norma ASTM E111 (1997). (37)

2.6.1.2 Limite de resistência à tração (σ)

O limite de resistência à tração (σ) consiste na tensão do ponto de ruptura da curva de tensão – deformação para materiais termorrígidos, conforme mostrado na Figura 10.

Compreende a tensão máxima que por ser sustentada por uma estrutura que se encontra sob tensão antes da sua ruptura. [37]

2.6.1.3 Resistência à fratura (K_{1C}).

O ensaio de K_{IC} é empregado para materiais frágeis em que à condição de comportamento linear elástico até a ruptura é valido. A determinação da resistência à fratura (K_{1C}) é feita de acordo com a norma ASTM E399 (1990) no modo tensão.

No ensaio, os corpos de prova são tencionados até o seu rompimento. A tensão do momento do rompimento do corpo de prova é utilizada na determinação do valor de K_{1C}, calculado pela Equação 1:

$$K_{1C} = Y\sigma_{\circ}a^{1/2} \qquad (1)$$

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 $\sigma_{\circ} = \frac{P_b}{Bw}$

em que P_b é a tensão no momento da fratura, B e w são a espessura e a largura da amostra e a é o comprimento da trinca induzida no corpo de prova. [37]

2.6.1.4 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 aparecimento de novas fraturas seguido de ruptura do material. A energia necessária para induzir a propagação das trincas até a sua ruptura é denominada de energia de fratura (G_{1C}) e está relacionada com a resistência à fratura (K_{1C}) e o módulo de Young (E).

A energia de fratura representa a dificuldade média (do ponto de vista energético) de propagação da trinca, levando em consideração o processo global de fratura. [37]

A energia de fratura (G_{1C}) é calculada a partir da Equação 2, sendo *E* é o módulo de Young, K_{1C} a resistência à fratura e ν a razão de Poisson, 0,35 para sistemas epoxídicos/amina e 0,4 para silicatos. [38]

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

2.7 Propriedades dinâmico-mecânicas (DMA)

A análise dinâmico-mecânica tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. [39]

A caracterização térmica dos materiais poliméricos é importante tanto do ponto de vista de processabilidade quanto do comportamento termo-mecânico. O ensaio dinâmico-mecânico mede a resposta do material a uma tensão senoidal ou periódica. Sendo os materiais poliméricos viscoelásticos, quando solicitados por uma tensão senoidal, respondem também senoidalmente, porém esta deformação é atrasada em relação à solicitação.

O módulo de armazenamento (log *E*') é a resposta elástica do material e corresponde a energia completamente recuperável que quantifica a habilidade do material em armazenar energia. O módulo de perda (*E*"), relativo a componente plástica, mede a habilidade do material em dissipar a energia através do movimento interno de cadeia. O amortecimento ou tangente de perda (Tan δ) pode ser obtido pela relação entre os módulos de perda e armazenamento, ou seja, a razão adimensional entre as componentes viscosa e elástica. Os valores de *E*', *E*" e Tan δ dependem fortemente da estrutura molecular e são, deste modo, afetadas pela deformação, razão de deformação, temperatura e mudança na razão de temperatura.

$$Tan\ \delta = \frac{E'}{E''} \quad (3)$$

As alterações no log *E*' detectam as variações no estado de movimentação e relaxação molecular, como a que ocorre na temperatura de transição vítrea (*Tg*). Estes movimentos moleculares e o fenômeno de relaxação estão associados com as propriedades de amortecimento que são maiores no máximo de Tan δ (também chamado de pico de

amortecimento). A temperatura de transição vítrea, *Tg*, é obtida a partir da curva Tan δ versus a temperatura, correspondendo à temperatura máxima do pico.

Os processos de relaxação podem ser estudados em maiores detalhes pela obtenção de dados por meio de uma escala de freqüência e aumento de temperatura.

A técnica de análise dinâmico-mecânica detecta a relaxação molecular como a que ocorre na *Tg,* com uma sensibilidade de cerca de mil vezes superior às técnicas de DSC e DTA. [40]

Os resultados de DMA são normalmente mostrados conforme Figura 11.

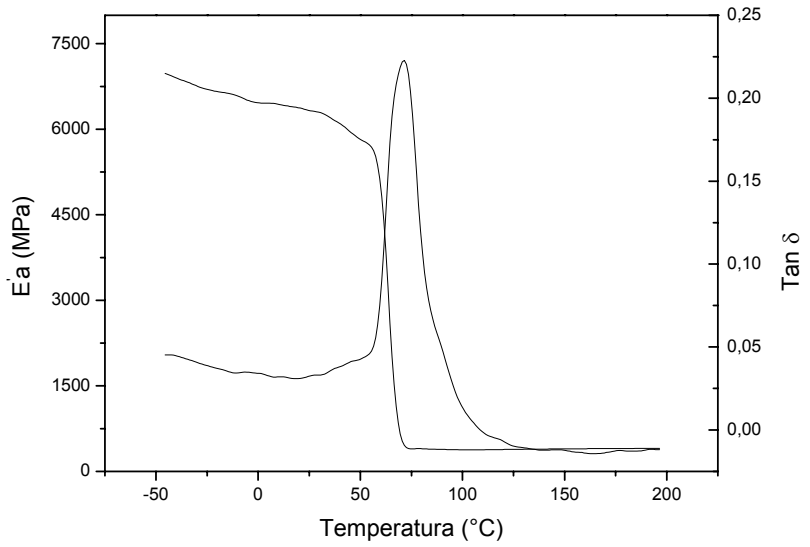


Figura 11. Curva típica de ensaios de DMA.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Resina epoxídica e agente de cura utilizados

A resina epoxídica utilizada foi a diglicidil éter de bisfenol – A (DGEBA) adquirida da Empresa MAXEPOXI com denominação comercial "Araldite F". A estrutura química da resina DGEBA está exibida na Figura 12. Segundo informações do fabricante a resina quando curada apresenta boas propriedades elétricas e mecânicas, excelente estabilidade térmica e química. A resina possui peso equivalente epóxi na faixa de 183,8 – 190,8 g/eq.epóxi, densidade 1,1 – 1,12g/cm^3 e viscosidade 10000 – 14000 cP a temperatura de 25ºC.

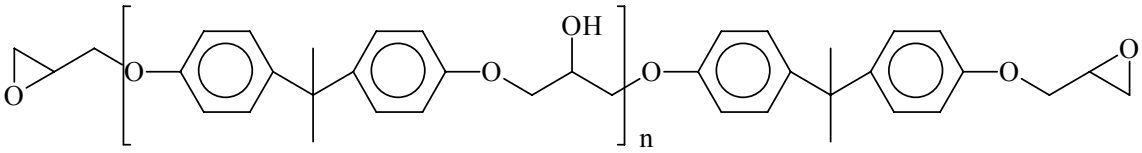


Figura 12. Molécula de resina epoxídica (diglicidil éter de bisfenol A-DGEBA).

O agente de cura a ser utilizado foi o dietilenotriamina (DETA) adquirido da Empresa MAXEPOXI com denominação comercial HY 950. A Figura 13 ilustra a estrutura química da dietilenotriamina.

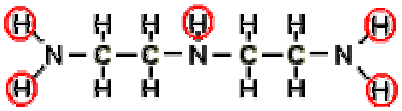


Figura 13. Estrutura química da dietilenotriamina (DETA).

Segundo informações do fabricante a dietilenotriamina é um produto de baixa viscosidade, utilizado como agente de cura para resina epoxídica Araldite a temperatura de aproximadamente 20 – 60ºC. A Tabela 3 exibe as propriedades físico – químicas da dietilenotriamina.

Tabela 3. Propriedades físico – químicas da DETA.

Massa molar (g/mol)	103,17
Ponto de ebulição (ºC)	207
Ponto de fusão (ºC)	- 39
Densidade relativa do líquido a 20ºC (g/cm^3)	0,954
Pressão de vapor a 26,7ºC (mmHg)	0,57
Reatividade química com a água	Não reage
Estado físico	Líquido amarelo claro

3.2 Agente modificador

Como agente modificador do sistema epoxídico foi utilizado o OG (octa [dimetilsiloxipropilglicidileter]octasilsesquioxano), um oligômero poliédrico de silsesquioxano com oito vértices funcionalizados, conforme mostra a Figura 14.

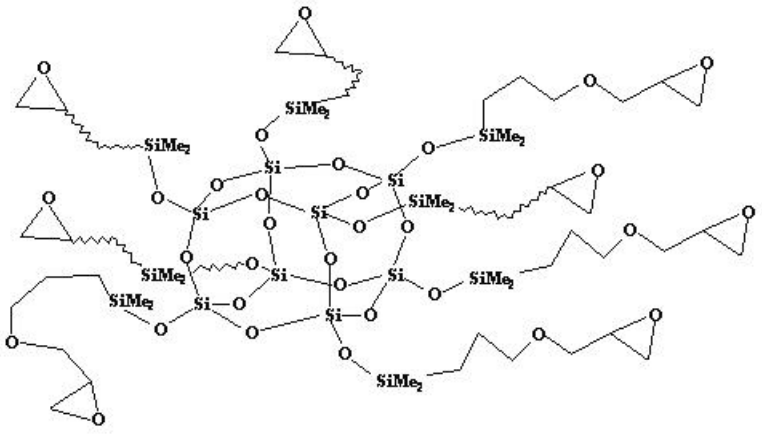


Figura 14. Estrutura química do octa[dimetilsiloxipropilglicidileter]octasilsesquioxano (OG).

3.2.1 Preparação da solução de octaânion de silsesquioxano

A síntese do octaânion $Si_8O_{20}^{8-}$ foi realizada seguindo os procedimentos da literatura. [41], conforme descrito abaixo:

Em um balão de fundo redondo de 2 litros equipado com uma barra magnética de agitação foram adicionados 500 ml (4,75 mol) de hidróxido de tetrametilamônio (25 % em peso de metanol), 258 ml (6,55 mol) de metanol e 182 mL (10,1 mol) de água destilada deionizada. Mantendo o sistema em banho de gelo e conservado sob nitrogênio, adicionou-se 253 mL (1,13 mol) de tetraetoxisilano gota a gota por meio de um funil de adição. A solução tornou-se turva e foi mantido sob agitação durante 12 horas à temperatura ambiente, produzindo assim, uma solução clara de octaânion de tetrametilamônio com rendimento quantitativo.

3.2.2 Preparação do octa[hidridodimetilsiloxi]octasiloxano [$HMe_2SiOSiO_{1.5}$]

O octa[hidridodimetilsiloxi]octasiloxano [$HMe_2SiOSiO_{1.5}$] foi sintetizado a partir da solução de octaânion $Si_8O_{20}^{8-}$, cuja preparação foi descrita no item 3.2.1, seguindo os procedimentos da literatura [41], conforme descrito abaixo:

Em um balão de fundo redondo de 5 L de capacidade e sob atmosfera de nitrogênio foram adicionados 2600 ml de hexano e 436 ml (4,0 mol) de dimetilclorosilano. O balão foi colocado em banho de gelo e 1000 mL de solução de octaânion ([Si] = 1 M) foi então adicionado por meio de um funil de adição por um período de 2 h. A mistura final foi agitada continuamente por mais duas horas. As duas fases que se formaram foram separadas por meio de um funil de decantação. A solução da fase superior (contendo hexano) foi seca com sulfato

de sódio, filtrada por gravidade e o solvente foi removido por meio de um evaporador giratório resultando num pó branco. Este pó foi lavado com metanol e separado por filtração a vácuo. O produto foi seco numa estufa a vácuo à 80 °C por 4 h e , como produto, obteve-se 91,5 g (rendimento teórico de 72 %) de um pó branco. A representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 15.

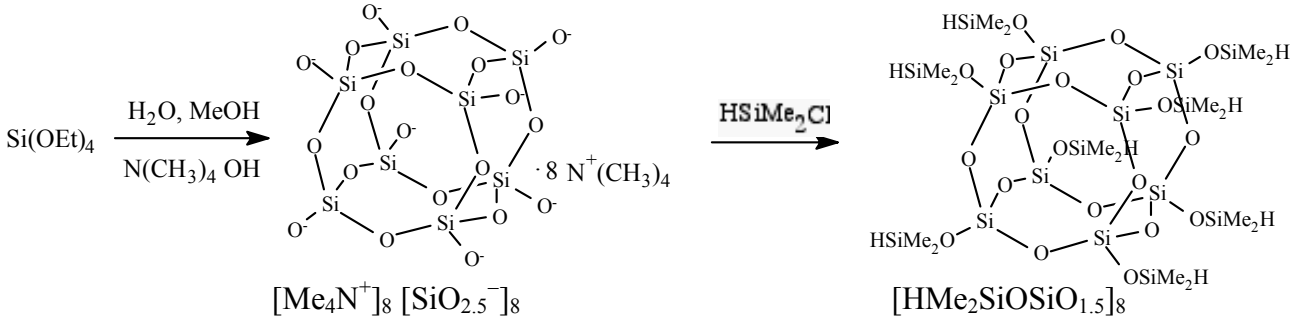


Figura 15. Representação esquemática da preparação da solução de octaanion, $[Me_4N+]_8$ $[\tilde{SiO}_{2.5}]_8$, e octa [hidridodimetilsiloxi] octasilsesquioxano $[HMe_2SiOSiO_{1.5}]_8$.

3.2.3 Preparação do octa [dimetilsiloxipropilglicidileter]octasilsesquioxano (OG)

O OG, também conhecido como octa(dimetilsiloxipropilglicidileter)silsesquioxano, foi preparado seguindo o procedimento descrito abaixo:

Em um frasco de Schlenk de 500 mL equipado com uma barra de agitação magnética e um condensador foi adicionado 60 g de octa(dimetilsiloxi)silsesquioxano (0,059 mol). O sistema foi seco com um "heat gun" sob fluxo de nitrogênio. O sistema foi ainda submetido a vácuo e em seguida a um fluxo de gás nitrogênio à 50 °C; este procedimento foi repetido por três vezes. Então, foi adicionado 63 mL (0.471 mol) de éter alil glicidil, por meio de uma seringa, e 0,6 mL de uma solução 2mM de diciclopentadieno de platina [Pt (dcp)]. A reação foi mantida a 90 °C sob fluxo de nitrogênio. Então foi adicionada uma pequena quantidade de trifenilfosfina para desativar o catalisador [Pt (dcp)]. O éter alil glicidil remanescente foi removido usando uma linha de vácuo e aquecimento. Este processo é lento e leva aproximadamente três dias. O rendimento obtido foi de aproximadamente 90 %. Uma representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 16.

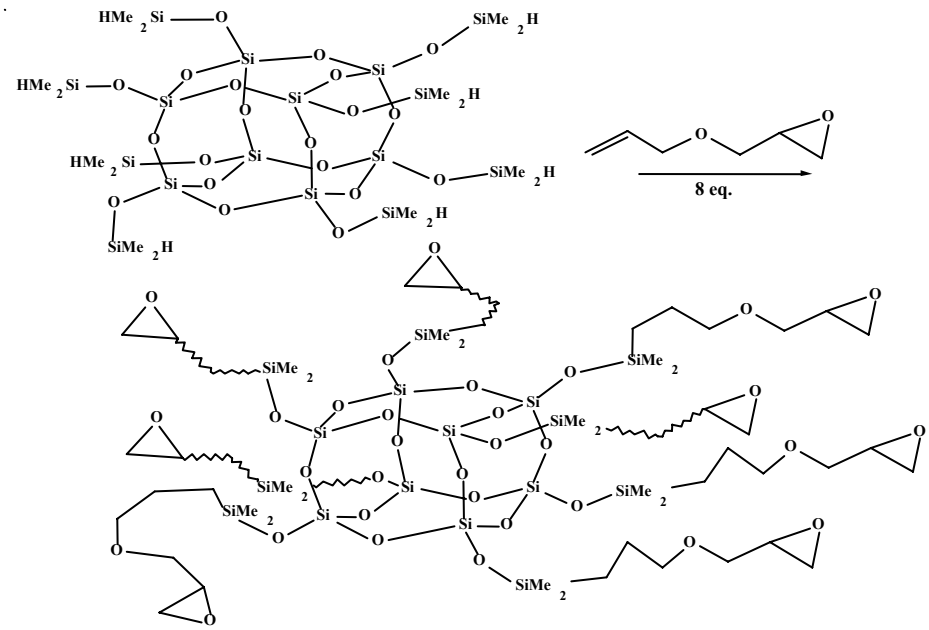


Figura 16. Reação de preparação do octa(dimetilsiloxipropilglicidileter)silsesquioxano (OG).

3.2.4 Caracterização

Os materiais sintetizados foram caracterizados seguindo procedimentos padronizados e publicados na literatura. [41]

3.3 Composições do sistema DGEBA/DETA

A proporção entre a resina epoxídica, agente de cura e modificador tem importante influência nas propriedades do compósito final. Desta forma, foram preparadas formulações com quantidades diferentes de agente de cura e modificador.

Para descrever as formulações será utilizada a seguinte nomenclatura:

0,6/0

- porcentagem de OG adicionado em relação a resina epoxídica
- valor da razão N

A razão N indica a relação entre o nº de grupos amina do endurecedor e o nº de grupos epoxídicos da resina.

$$N = \frac{n^{o}\ de\ grupos\ a\min a}{n^{o}\ de\ grupos\ epoxídi\cos}$$

A dietilenotriamina (DETA) é uma amina trifuncional (Figura 13), ou seja, possui três grupos amina em sua estrutura, sendo um grupo amina com um hidrogênio ativo e outros dois grupos amina com dois hidrogênios ativos cada. A resina epoxídica DGEBA possui dois grupos epoxídicos na sua estrutura (Figura 12). Os grupos amino primário e secundário do DETA podem reagir com dois e um grupo epoxídico do DEGBA, respectivamente. Tendo a dietilenotriamina cinco hidrogênios reativos em três grupos amino, no ponto estequiométrico são necessários três grupos amino para cinco grupos epoxídicos, o que resulta no valor de N = 0,6. Vale ressaltar que no ponto estequiométrico são considerados somente os grupos epoxídicos do DEGBA, o que significa que o OG será tratado somente como modificador.

Ponto estequiométrico: N = 3 grupos aminos/5 grupos epóxi = 0,6

No estudo, além da formulação estequiométrica, serão utilizadas formulações com excesso de 50% (N = 0,9) e de 100% (N = 1,2) do agente de cura:

50% de excesso de amina: N = 4,5 grupos aminos/5 grupos epóxi = 0,9

100% de excesso de amina: N = 6 grupos aminos/5 grupos epóxi = 1,2

Para fins de estudos comparativos serão preparadas formulações de DGEBA/DETA puro e DGEBA/DETA com adição de 5%, 10% e 15% do modificador OG, e N variando de 0,6 a 1,2 conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Composições dos sistemas DEGBA/DETA e DEGBA/DETA/OG.

Nomenclatura	**Composições**
0,6/0	Ponto estequiométrico sem adição de OG
0,6/5	Ponto estequiométrico com adição de 5% de OG
0,6/10	Ponto estequiométrico com adição de 10% de OG
0,6/15	Ponto estequiométrico com adição de 15% de OG

0,9/0	50% de excesso de amina sem adição de OG
0,9/5	50% de excesso de amina com adição de 5% OG
0,9/10	50% de excesso de amina com adição de 10% OG
0,9/15	50% de excesso de amina com adição de 15% OG
1,2/0	100% de excesso de amina sem adição de OG
1,2/5	100% de excesso de amina com adição de 5% OG
1,2/10	100% de excesso de amina com adição de 10% OG
1,2/15	100% de excesso de amina com adição de 15% OG

3.4 Processo de mistura dos reagentes

As misturas dos componentes reacionais DGEBA/DETA/OG foram feitas em panelinhas de alumínio da marca Aldrich (50 mm de diâmetro e 13 mm de profundidade). Para os sistemas DGEBA/DETA, inicialmente foram pesadas nas panelinhas quantidades pré-determinadas da resina epoxídica, e em seguida, foi adicionado o agente de cura com o auxílio de uma seringa de 1 ml. Para os sistemas DGEBA/DETA/OG foram misturados manualmente quantidades de DEGBA e OG, previamente pesadas, até completa homogeneização. Em seguida, adicionou-se o agente de cura com o auxílio de uma seringa de 1 ml. Após a adição do DETA todos os sistemas foram misturados manualmente até a completa homogeneização e posteriormente, transferidos para o molde de aço inoxidável previamente preparado. O trabalho foi feito em capela de exaustão devido à possível liberação de gases pelos sistemas em estudo.

3.5 Moldagem dos corpos de prova

Os sistemas preparados anteriormente foram mantidos em panelinhas de alumínio até que fosse atingido o ponto de gel e se iniciasse o processo de liberação de calor. Após o início da reação entre os componentes do sistema, a mistura reacional foi transferida para um molde de aço inoxidável previamente preparado. A preparação do molde consistiu no seu

revestimento com uma substância desmoldante e papel alumínio, facilitando assim a retirada dos corpos de prova curados, como mostra a Figura 17.



Figura 17. Fotos dos moldes usados na preparação dos corpos de prova.

Para os ensaios de tensão foram utilizados corpos de prova seguindo a norma ASTM E 8m-95a, conforme mostra a Figura 18 e a Figura 19.

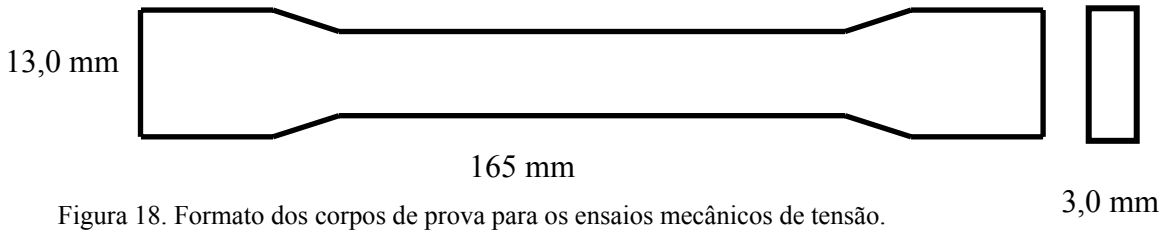


Figura 18. Formato dos corpos de prova para os ensaios mecânicos de tensão.

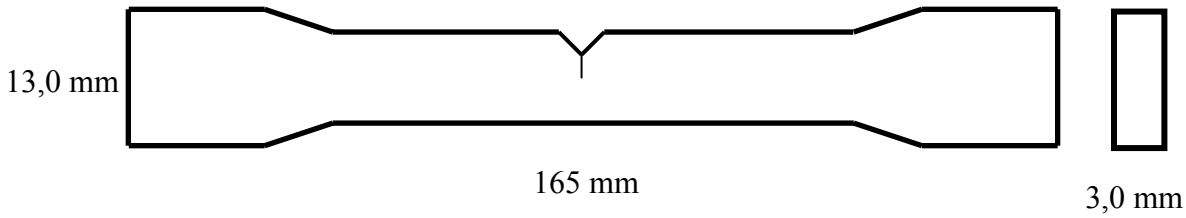


Figura 19. Formato dos corpos de prova para os ensaios resistência à fratura.

As dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos foram 165,0 x 13,0 x 3,0 mm, com margem de erro de ± 0,5 mm para o comprimento e ± 0,2 mm para largura e espessura. Para cada tipo de ensaio mecânico serão utilizados no mínimo 5 corpos de prova de cada formulação preparada.

Para os ensaios de análise térmica dinâmico-mecânica foram utilizados corpos de prova com dimensões de 50,0 x 10,0 x 3,0 mm com margem de erro de ± 0,5 mm para o comprimento e ± 0,2 mm para largura e espessura, conforme mostra a Figura 20. Os corpos de prova serão preparados seguindo o procedimento descrito acima.

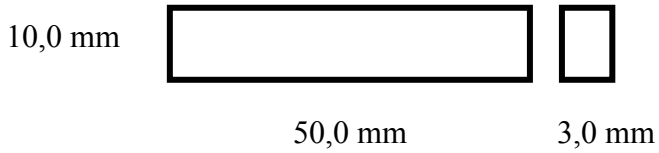


Figura 20. Formato dos corpos de prova para os ensaios de análise dinâmico-mecânica.

Todas as composições foram curadas à temperatura ambiente por cerca de três horas. Após a cura, os corpos de prova foram retirados do molde, lixados e mantidos em dessecador.

3.6 Ensaios mecânicos

3.6.1 Módulo de Young (*E*), resistência à fratura (K_{1C}), energia de fratura (G_{1C}) e limite de resistência à tração (σ)

Todos os ensaios mecânicos foram feitos à temperatura ambiente (25 ± 2ºC) com uma velocidade de 1mm/min em uma máquina de ensaios universal Emic DL 2000, com célula de carga de 50Kgf. Os testes foram executados em forma de tensão, e um gráfico tensão em função da deformação foi registrado como o exemplo exibido na Figura 21.

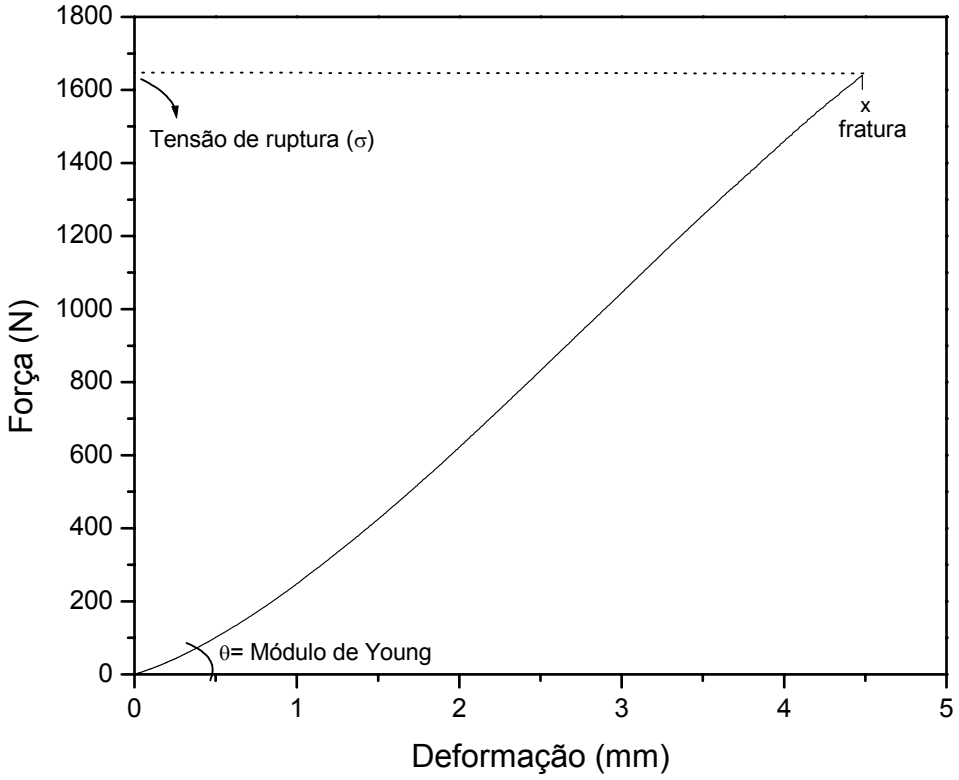


Figura 21. Representação de um ensaio de tensão-deformação obtido durante ensaio mecânico no modo tensão, para um termorrígido.

O módulo de Young (*E*) foi obtido a partir da inclinação inicial da reta na região da deformação elástica de acordo com as normas ASTM E111 (1997). Os corpos de prova foram tencionados até o rompimento.

Os testes para determinação da resistência à fratura (K_{1C}) foram realizados de acordo com as normas ASTM E399 (1990) no modo tensão. Uma trinca foi introduzida no corpo de prova utilizando uma lâmina, conforme mostra a Figura 19. A razão entre o comprimento da trinca e a largura do corpo de prova é de 0,50 a 0,55. No ensaio os corpos de prova são tencionados até o seu rompimento. A tensão no momento do rompimento foi registrada e utilizada na determinação do valor de K_{1C}.

A energia de fratura (G_{1C}) foi calculada a partir da Equação 2, e o limite de resistência à tração (σ) foi obtido através do valor máximo de tensão da curva.

3.7 Ensaios térmicos

3.7.1 Análise dinâmico – mecânica (DMA)

A análise térmica dinâmico-mecânica, DMA, foi utilizada para a determinação de transições, normalmente não detectadas por técnicas convencionais como o DSC. Com a

técnica de DMA é possível resfriar o corpo de prova a temperaturas negativas para verificar se há alguma transição abaixo da temperatura ambiente.

As análises dinâmico-mecânicas foram feitas em um equipamento de DMA marca NETZSCH DMA 242. O equipamento foi operado no modo flexão em três pontos, a uma freqüência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 5 ºC/min, intervalo de temperatura de – 50 a 200ºC e deformação de 240 μm. Foram registrados gráficos de módulo de armazenamento (E') e de tangente de perda (Tan δ) em função da temperatura.

A faixa de temperatura usada nas medidas é devido ao interesse do estudo ser apenas voltado para os movimentos das cadeias principais, que é definida como a temperatura de transição vítrea (*Tg*) do material. A *Tg* foi obtida a partir da curva da Tan δ em função da temperatura, correspondendo à temperatura máxima do pico.

3.7.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento da marca Netzsch, modelo 209, no intervalo da temperatura ambiente (25ºC ± 2) até 1000ºC, com taxa de aquecimento de 10^{o}C/min. A massa da amostra foi de 5,0 mg e como gás de arraste utilizado foi o nitrogênio puro com fluxo de 15 mL/min. [42]

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Há alguns anos foi iniciada uma linha de pesquisa no laboratório de nanocompósitos da FEIS – UNESP voltada para o desenvolvimento de novas tecnologias na modificação de resinas epoxídicas com oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS), reativos e não reativos. Segundo Salamoni (1996) [3] as condições de cura são variáveis essenciais nas propriedades da resina modificada, assim, os trabalhos buscam avaliar as propriedades mecânicas e térmicas das resinas epoxídicas modificadas com POSS e curadas à temperatura ambiente. Trabalhos como os de Almeida, C. [43], Pires, G. [44] e Souza, D., [45] utilizaram um éster de silsesquioxano (MDPS) (Figura 22) como um modificador não reativo (não reage com a resina epoxídica e com o agente de cura) e aminas como: EDA (etilenodiamina), DETA (dietilenodiamina) e TETA (trietilenotetramina) como agentes de cura à temperatura ambiente. Alguns dos resultados na composição estequiométrica são mostrados na Tabela 5.

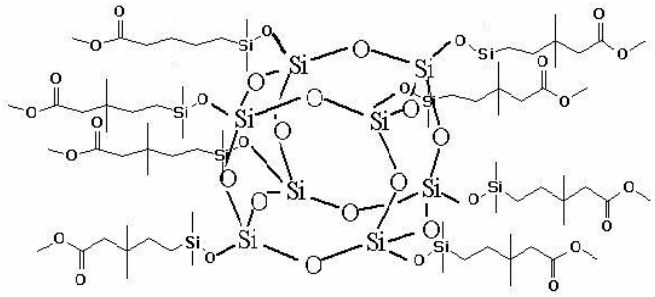


Figura 232. Estrutura química do octa [5-(dimetilsiloxil) – 3,3 – dimetil – pentanoato de metila] silsesquioxano (MDPS).

Tabela 5. Propriedades mecânicas dos sistemas DEGBA/MDPS/EDA, DEGBA/MDPS/DETA e DEGBA/MDPS/TETA.*

DEGBA/MDPS/EDA			DEGBA/MDPS/DETA			DEGBA/MDPS/TETA		
% MDPS	Módulo de Young (MPa)	Resistência à fratura (K_{1C}) (MPa m$^{1/2}$)	% MDPS	Módulo de Young (MPa)	Resistência à fratura (K_{1C}) (MPa m$^{1/2}$)	% MDPS	Módulo de Young (MPa)	Resistência à fratura (K_{1C}) (MPa m$^{1/2}$)
0	1701,27 ± 49,8	0,93 ± 0,131	0	1586,77 ± 55,07	0,81 ± 0,14	0	1620 ± 30,03	0,80 ± 0,25
20	1622,17 ± 62,2	1,83 ± 0,180	10	1328,34 ± 35,08	1,70 ± 0,12	10	1350 ± 72,04	1,52 ± 0,25

* Composições no ponto estequiométrico; cura a temperatura ambiente; agentes de cura: EDA (etilenodiamina), DETA (dietilenotriamina) e TETA (trietilenotetramina); modificador: MDPS(Octa [5-(dimetilsiloxil) – 3,3 – dimetil – pentanoato de metila] silsesquioxano).

Como pode ser observado na Tabela 5, a adição do modificador não reativo MDPS melhorou a resistência à fratura dos três sistemas DEGBA/MDPS/EDA, DEGBA/MDPS/DETA e DEGBA/MDPS/TETA, sem afetar de modo substancial o Módulo de Young.

Tendo vista os excelentes resultados obtidos com o éster de silsesquioxano (MDPS) na modificação de sistemas epoxídicos curados com aminas à temperatura ambiente, decidimos investigar o sistema DGEBA/OG/DETA, sendo o OG um modificador POSS reativo.

4.1 Propriedades mecânicas

Os ensaios mecânicos forneceram informações sobre o comportamento dos sistemas epoxídicos estudados, DGEBA/DETA/OG, quando submetidos à tração. Os resultados dos ensaios mecânicos de Módulo de Young (*E*), resistência à fratura (K_{1C}), energia de fratura (G_{1C}) e limite de resistência à tração (σ) são apresentados na Tabela 6 e discutidos nesta seção. Com objetivo de facilitar a análise dos resultados, tabelas individuais de cada uma das propriedades são novamente apresentadas com os gráficos correspondentes.

Tabela 6. Resultados dos ensaios mecânicos para o módulo de Young (*E*), resistência à fratura (K_{1C}), energia de fratura (G_{1C}) e limite de resistência à tração (σ) para o sistema DGEBA/DETA/OG.

Composições N/% OG	Módulo de Young (*E)* (MPa)	Resistência à fratura (K_{1C}) ($MPa.m^{1/2}$)	Energia de fratura (G_{1C}) (KJ/m^2)	Limite de resistência à tração (σ) (MPa)
0,6/0	1600,18 ± 71,27	0,81 ± 0,19	0,21	2629,36 ± 187,53
0,6/5	1632,43 ± 20,92	0,52 ± 0,04	0,09	2735,69 ± 206,36
0,6/10	1646,66 ± 19,82	0,46 ± 0,14	0,07	2798,26 ± 172,32
0,6/15	1535,41 ± 1,03	0,40 ± 0,08	0,05	2603,83 ± 316,01
0,9/0	1433,42 ± 13,14	1,77 ± 0,33	1,05	2498,26 ± 177,56
0,9/5	1453,41 ± 46,51	1,60 ± 0,26	0,87	2591,14 ± 286,78
0,9/10	1471,86 ± 25,77	1,46 ± 0,18	0,71	2644,10 ± 63,68
0,9/15	1409,19 ± 14,30	1,31 ± 0,10	0,61	2476,51 ± 108,89
1,2/0	1355,47 ± 49,16	2,78 ± 0,63	2,65	2448,62 ± 121,43
1,2/5	1375,58 ± 71,17	2,38 ± 0,51	1,99	2500,30 ± 85,12
1,2/10	1386,81 ± 39,71	2,03 ± 0,36	1,40	2577,07 ± 141,24
1,2/15	1335,19 ± 21,17	1,88 ± 0,31	1,29	2405,41 ± 163,77

4.1.1 Módulo de Young (*E*)

A Tabela 7 exibe os valores médios de Módulo de Young (*E*) para as diferentes composições estudadas dos sistemas DGEBA/DETA (N= 0,6, 0,9 e 1,2) com a adição de

diferentes quantidades de OG. Os resultados são expressos em gráficos de *E* versus N e *E* em função da % OG, na Figura 24 e na Figura 25, respectivamente.

Tabela 7.Valores médios do Módulo de Young (*E*) para as composições N= 0,6, 0,9, e 1,2, com a adição de OG.

	E (MPa)		
% OG	N= 0,6	N= 0,9	N= 1,2
0	1600,18 ± 71,27	1433,42 ± 13,14	1355,47 ± 49,16
5	1632,43 ± 20,92	1453,41 ± 46,51	1375,58 ± 71,17
10	1646,66 ± 19,82	1471,86 ± 25,77	1386,81 ± 39,71
15	1535,41 ± 1,03	1409,19 ± 14,30	1335,19 ± 21,17

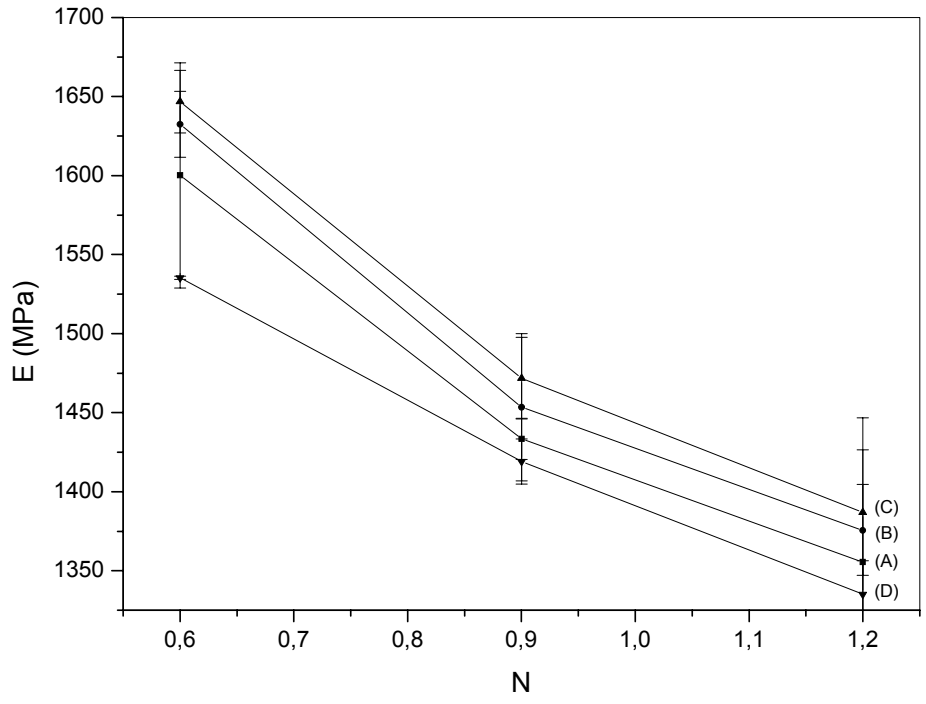


Figura 24. Módulo de Young (*E*) em função de N, para as composições: (A) (0,6-1,2)/0; (B) (0,6-1,2)/5; (C) (0,6-1,2)/10; (D) (0,6-1,2)/15.

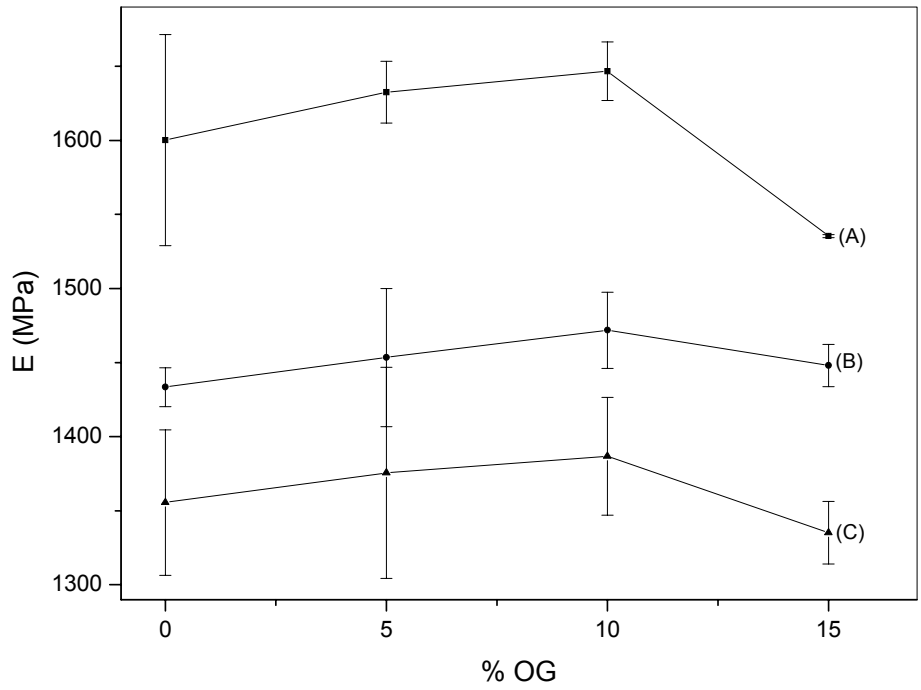


Figura 25. Módulo de Young (*E*) em função da porcentagem em massa de OG, para as composições: (A) 0,6/(0-15); (B) 0,9/(0-15); (C) 1,2/(0-15).

Na Figura 24, observa-se uma redução no Módulo de Young (*E*) com a adição de excessos do agente de cura, em todas as composições. O Módulo de Young está relacionado com a densidade de ligações cruzadas e o comprimento das cadeias poliméricas. Deste modo, pode-se afirmar que o excesso de DETA reduz a densidade de ligações cruzadas atuando como um agente plastificante. O valor observado de *E* para a composição N= 0,6/0 concorda com os valores descritos em outros trabalhos da literatura para este mesmo sistema. [46]

Na Figura 25 são exibidos os valores de Módulo de Young dos sistemas epoxídicos curados na proporção estequiométrica (Gráfico 23 A) e com excesso de 50% (Gráfico 23 B) e 100% de DETA (Gráfico 23 C), em função da quantidade de OG adicionado. A adição de OG ao sistema epoxídico provoca aumentos não significantes nos valores de *E* em relação ao material convencional, este ligeiro aumento ocorre de maneira gradativa com a adição de 5 até 10% OG, para qualquer valor de N (Curvas A, B e C). Porém, na composição (0,6-1,2)/15, observa-se um decréscimo no valor do Módulo de Young para qualquer valor de N (Curvas A, B e C). Por exemplo, na composição 0,6/15 temos uma redução no valor de *E* de 15%.

4.1.2 Resistência à fratura (K_{1C})

A Tabela 8 exibe os valores médios de resistência à fratura (K_{1C}) para as diferentes composições estudadas dos sistemas DGEBA/DETA (N= 0,6, 0,9 e 1,2) com a adição de diferentes quantidades de OG. Os resultados são expressos em gráficos de K_{1C} versus N, e K_{1C} versus % OG, na Figura 26 e Figura 27, respectivamente.

Tabela 8. Valores médios de resistência à fratura (K_{1C}) com a adição de OG nas composições N= 0,6, 0,9, e 1,2.

	K_{1C} ($MPam^{1/2}$)		
% OG	N= 0,6	N= 0,9	N= 1,2
0	0,81 ± 0,19	1,77 ± 0,33	2,78 ± 0,43
5	0,52 ± 0,04	1,60 ± 0,26	2,38 ± 0,51
10	0,46 ± 0,14	1,46 ± 0,18	2,03 ± 0,36
15	0,40 ± 0,08	1,31 ± 0,10	1,88 ± 0,31

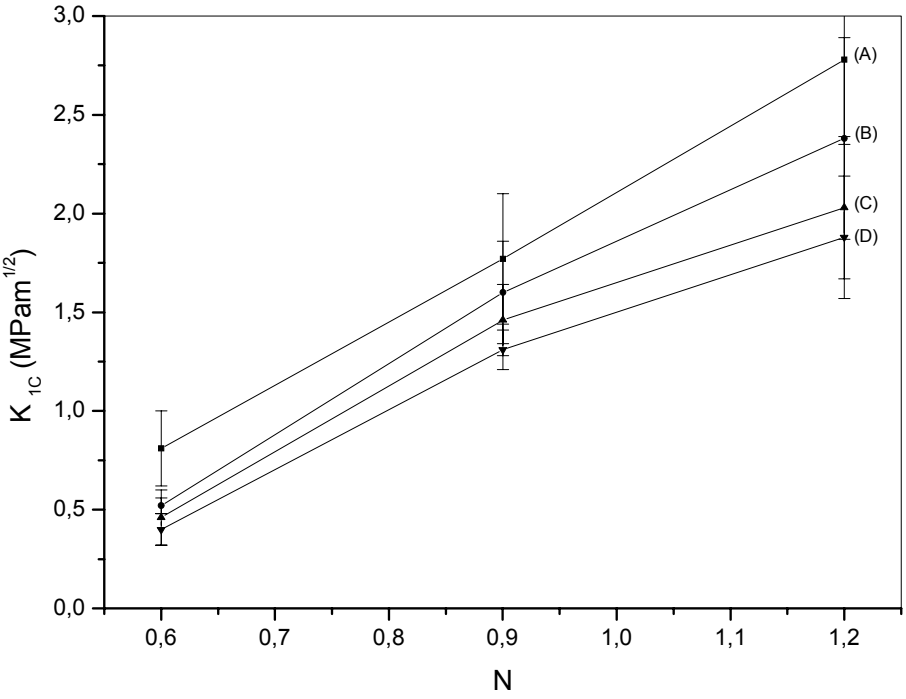


Figura 26. Resistência à fratura (K_{1C}) em função de N, para as composições: (A) (0,6-1,2)/0; (B) (0,6-1,2)/5; (C) (0,6-1,2)/10; (D) (0,6-1,2)/15.

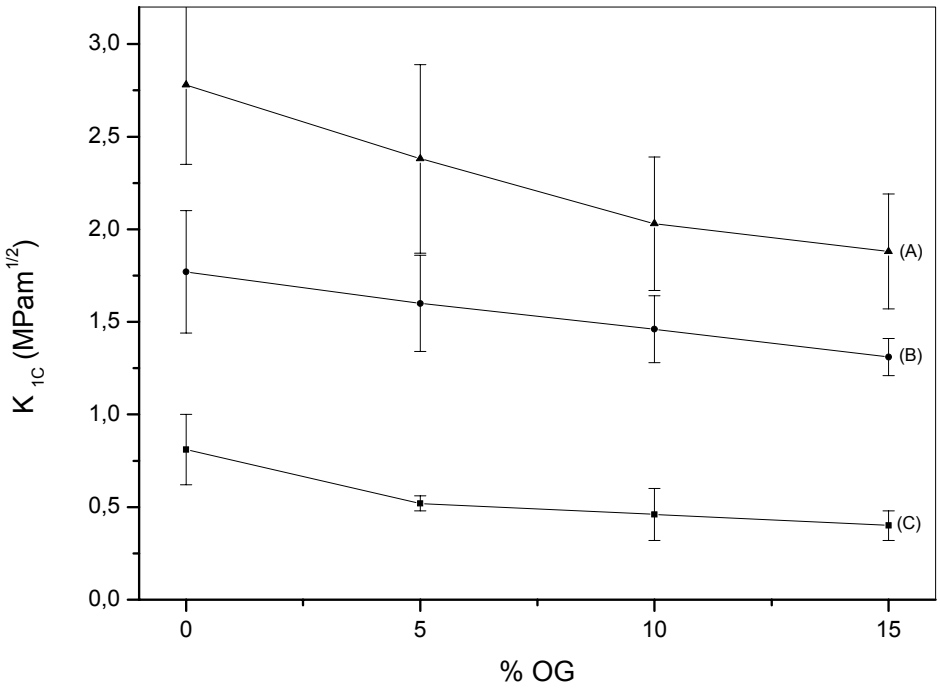


Figura 27. Resistência à fratura (K_{1C}) em função da porcentagem em massa de OG, para as composições: (A) 1,2/(0-15); (B) 0,9/(0-15); (C) 0,6/(0-15).

A Figura 26 ilustra as curvas de K_{1C} para as composições (0,6 – 1,2)/0, (0,6 – 1,2)/5, (0,6 – 1,2)/10 e (0,6 – 1,2)/15. Para estas curvas, observa-se um acréscimo nos valores de K_{1C} com a adição de excesso de DETA. A adição de até 100% de excesso de DETA resulta em aumentos significativos nos valores de K_{1C} para todas as curvas, por exemplo, para a composição (0,6 – 1,2)/5 pode-se observar um aumento no valor de K_{1C} de 78%. 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 epoxídicos a composição com excesso de amina apresenta maior resistência à fratura quando comparada com outras proporções.

Porém, avaliando-se a influência da adição do modificador OG nos sistemas epoxídicos estudados (Figura 27), verifica-se uma redução nos valores de resistência à fratura (K_{1C}) com relação ao sistema DEGBA/DETA. Por exemplo, no ponto estequiométrico (0,6/0-15), a redução observada no valor de K_{1C} foi de 50%.

Além da influência da quantidade de agente de cura, os acréscimos nos valores de K_{1C} em sistemas epoxídicos modificados podem ser decorrentes do efeito plastificante da fase rica em modificador dispersa na matriz e pela miscibilidade parcial do modificador na matriz

epoxídica.[47] No presente trabalho, porém, não foram verificados aumentos nos valores de K_{1C} nos sistemas com a adição do modificador OG, que pode estar relacionado à não formação de uma segunda fase rica em OG com efeito plastificante.

4.1.3 Energia de fratura (G_{1C})

Os valores de G_{1C} foram calculados utilizando os valores médios de *E* e K_{1C}, segundo a equação 2 na seção 2.6.1.4.

Na Tabela 9 mostra-se os valores médios de energia de fratura (G_{1C}) observados para as composições N= 0,6 (ponto estequiométrico), 0,9 e 1,2 com a adição de diferentes quantidades de OG. Os resultados são expressos em gráficos de G_{1C} versus N e G_{1C} versus % OG, na Figura 28 e Figura 29, respectivamente.

Tabela 9. Valores médios de energia de fratura (G_{1C}) com a adição de OG para as composições N= 0,6, 0,9, e 1,2.

	G_{1C} (KJ/m^2)		
% OG	N= 0,6	N= 0,9	N= 1,2
0	0,21	1,05	2,65
5	0,09	0,87	1,99
10	0,07	0,71	1,40
15	0,05	0,61	1,29

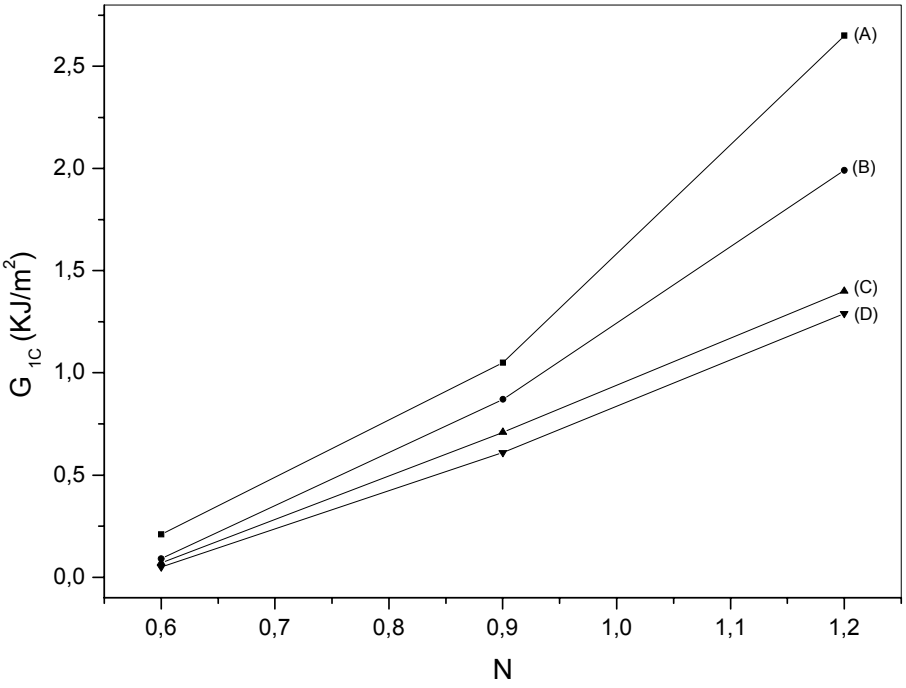


Figura 28. Energia de fratura (G_{1C}) em função de N, para as composições: (A) (0,6-1,2)/0; (B) (0,6-1,2)/5; (C) (0,6-1,2)/10; (D) (0,6-1,2)/15.

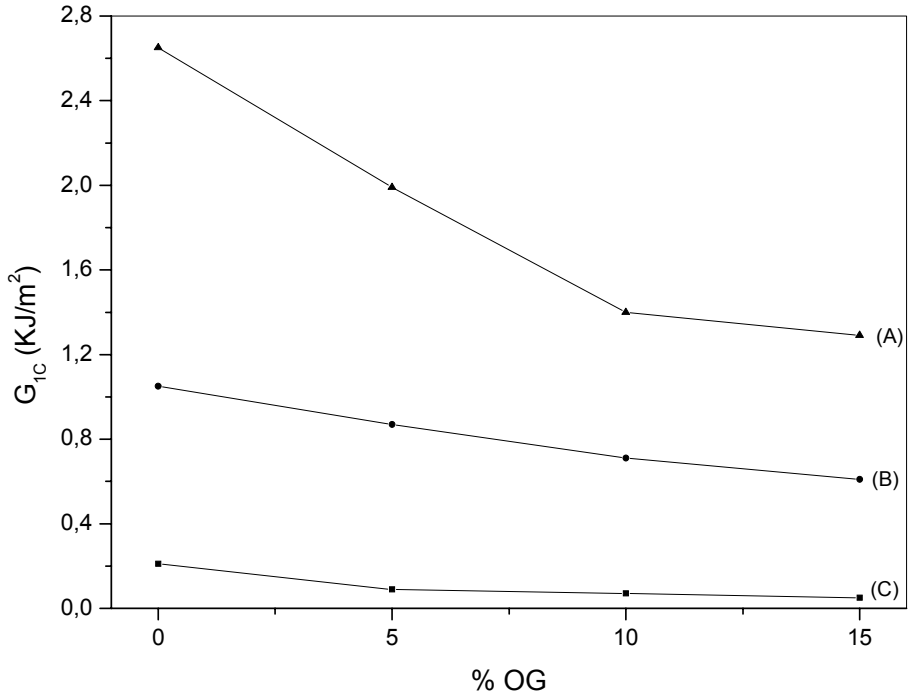


Figura 29. Energia de fratura (G_{1C}) em função da porcentagem em massa de OG, para as composições: (A) 1,2/(0-15); (B) 0,9/(0-15); (C) 0,6(0-15).

De acordo com o comportamento de G_{1C} observados na Figura 28, a fragilidade da matriz nas formulações ricas em OG parece controlar as propriedades de fratura, diminuindo os valores de G_{1C} no ponto estequiométrico. Para as demais composições este efeito não foi muito pronunciado. Para as misturas ricas em amina, o aumento na ductilidade da matriz devido à presença de moléculas de amina em excesso, eleva a tensão crítica necessária para propagar as trincas, consequentemente aumentam os valores de G_{1C}.

Avaliando as curvas na Figura 29, observa-se nas composições no ponto estequiométrico e excesso de amina, que a adição de OG promove uma redução na energia de fratura, o que representa uma redução considerável da energia crítica necessária para a propagação de fraturas no sistema epoxídico formado. Os decréscimos nos valores de G_{1C} em relação aos sistemas sem modificador (OG), estão relacionados com a presença da maior quantidade de OG degenerando as propriedades do sistema.

4.1.4 Limite de resistência à tração (σ)

Quando polímeros termorrígidos são submetidos à uma força de tração em condições ambientes geralmente não apresentam deformação plástica, que está relacionada ao

escoamento das cadeias poliméricas. Este escoamento de cadeias não é observado nos ensaios mecânicos de tensão/deformação para os polímeros termorrígidos, uma vez que as cadeias poliméricas se encontram presas uma as outras por meio de ligações cruzadas. Assim, para sistemas termorrígidos, a curva tensão/deformação obtida neste tipo de ensaio apresenta apenas a deformação elástica seguida pela ruptura do material.

Na Tabela 10 e Figura 30, são mostrados os valores médios de limite de resistência à tração (σ) para as composições N= 0,6 (ponto estequiométrico), 0,9 e 1,2, com a adição de diferentes quantidades de OG.

Tabela 10. Valores médios de limite de resistência à tração (σ) com a adição de OG nas composições N= 0,6, 0,9, e 1,2.

	Limite de resistência à tração (σ) - (MPa)		
% OG	N= 0,6	N= 0,9	N= 1,2
0	2629,36 ± 187,53	2498,26 ± 177,56	2448,62 ± 121,43
5	2735,69 ± 206,36	2591,14 ± 286,78	2500,30 ± 85,12
10	2798,26 ± 172,32	2644,10 ± 63,68	2577,07 ± 141,24
15	2603,83 ± 316,01	2476,51 ± 108,89	2405,41 ± 163,77

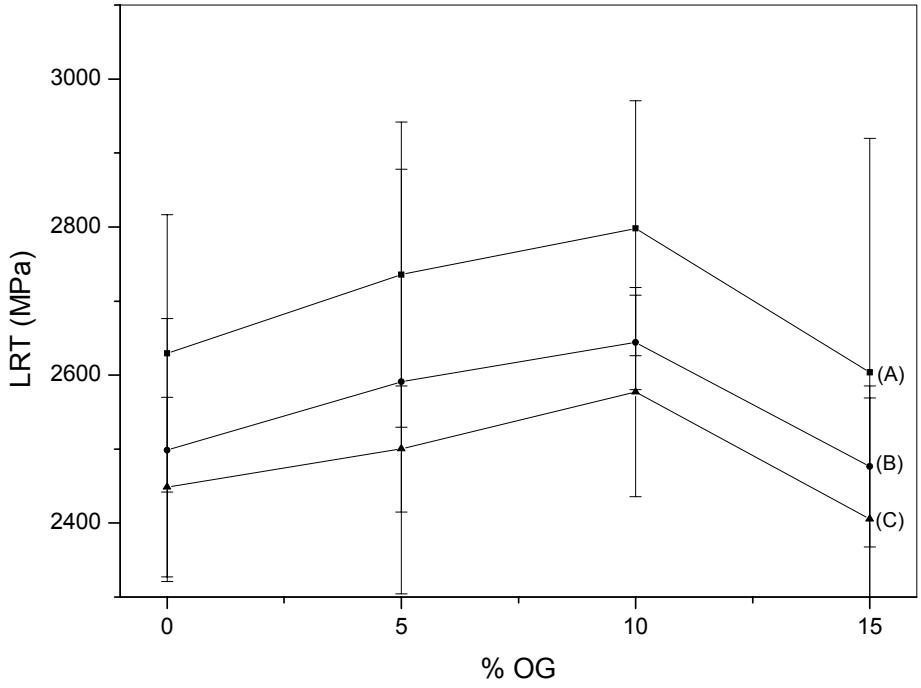


Figura 30. Limite de resistência à tração (σ) em função da porcentagem em massa de OG, para as composições: (A) 0,6/(0-15); (B) 0,9/(0-15); (C) 1,2/(0-15).

Para a formulação N= 0,6 e N = 0,9, a adição de 5 e de 10% de OG provoca aumento nos valores de σ de aproximadamente 4% e 5%, respectivamente. Por sua vez, a adição de 15% de OG provoca uma redução nos valores de σ de aproximadamente 1%. Para a composição N= 1,2, a adição de 5 e 10% de OG provoca um aumento nos valores de σ de 2% e 5%, respectivamente, e a adição15% de OG provoca uma redução no valor de σ de 2%. Como observado na Figura 30, a adição de OG não provoca alterações significativas nos valores de tensão de ruptura para todas as composições estudadas. Este fato indica que o OG adicionado contribui para um maior "aprisionamento" das cadeias poliméricas.

4.2 Propriedades térmicas

4.2.1 Análise dinâmico – mecânica (DMA)

Os ensaios de análise dinâmico – mecânica (DMA) fornecem informações sobre a temperatura de transição vítrea do material, *Tg*, e o módulo de armazenamento, E'.

Na Tabela 11 são exibidos os resultados das obtidos nos ensaios dinâmico - mecânicos para melhor comparação dos resultados.

Tabela 11. Resultados do ensaio de DMA para as composições 0,6/(0-15), 0,9/(0-15), e 1,2/(0-15).

Composições N/% OG	*Tg* (^{0}C)	E'$_e$ elástico (MPa)	E'$_v$ viscoso (MPa)
0,6/0	77,1	13556,94	1266,70
0,6/5	84,5	12963,08	1311,59
0,6/10	89,5	9944,38	943,29
0,6/15	85,6	9729,89	1212,80
0,9/0	71,8	8624,36	896,09
0,9/5	98,8	7558,86	680,25
0,9/10	100,0	8186,4	647,30
0,9/15	99,3	8591,80	661,81
1,2/0	77,5	7711,95	632,70
1,2/5	80,3	8149,91	725,79
1,2/10	81,5	6836,04	327,34
1,2/15	87,5	8020,89	632,41

A Figura 31 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, variando a proporção entre DGEBA e DETA. O acréscimo de agente de cura provoca um decréscimo no módulo de armazenamento na região de deformação elástica (E_e') e um aumento não muito acentuada nos valores de E'$_v$, quando comparado com a composição 0,6/0 (ponto estequiométrico).

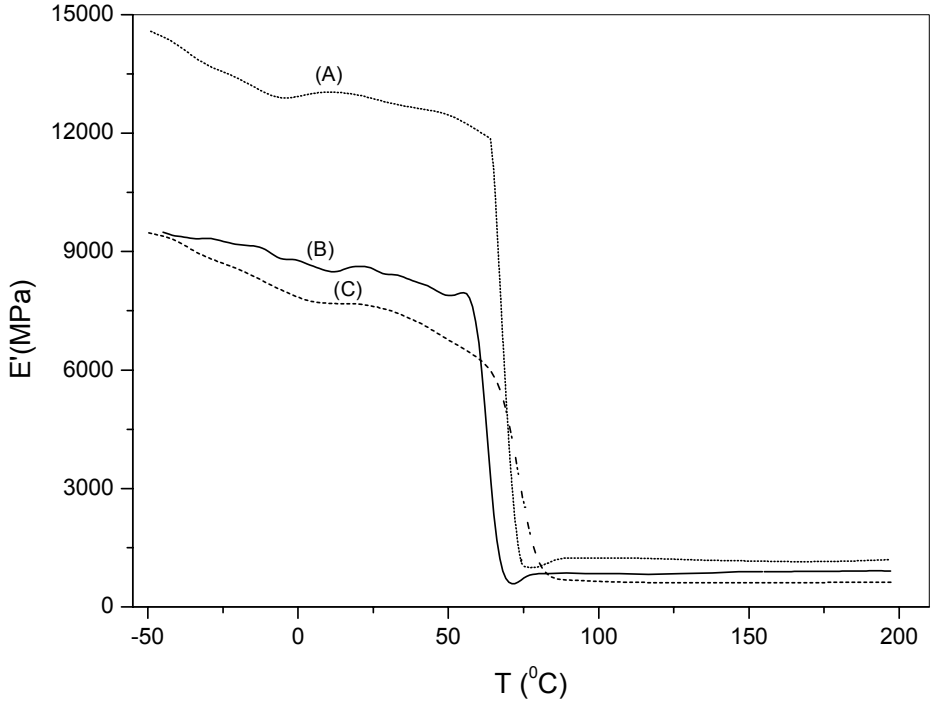


Figura 31. Módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições: (A) 0,6/0; (B) 0,9/0; (C) 1,2/0.

Os gráficos de tangente de perda (Tanδ) em função da temperatura exibem curvas com pico de relaxação, que está relacionado com a temperatura de transição vítrea (*Tg*) sofrida pelo material durante o aquecimento.

Na Figura 32, observa-se que as formulações 0,6/0, 0,9/0 e 1,2/0, apresentam picos correspondentes à transição vítrea (*Tg*), em temperaturas de 77,1°C, 71,8°C e 77,5°C, respectivamente, similares aos verificados na literatura. [48] Na região de temperatura em que se inicia o pico, algumas cadeias estão livres para mover-se enquanto outras não. À medida que aumenta a temperatura, às cadeias rígidas (tensionadas) se tornam livres para mover-se e o excesso de energia estocada é dissipado como calor.

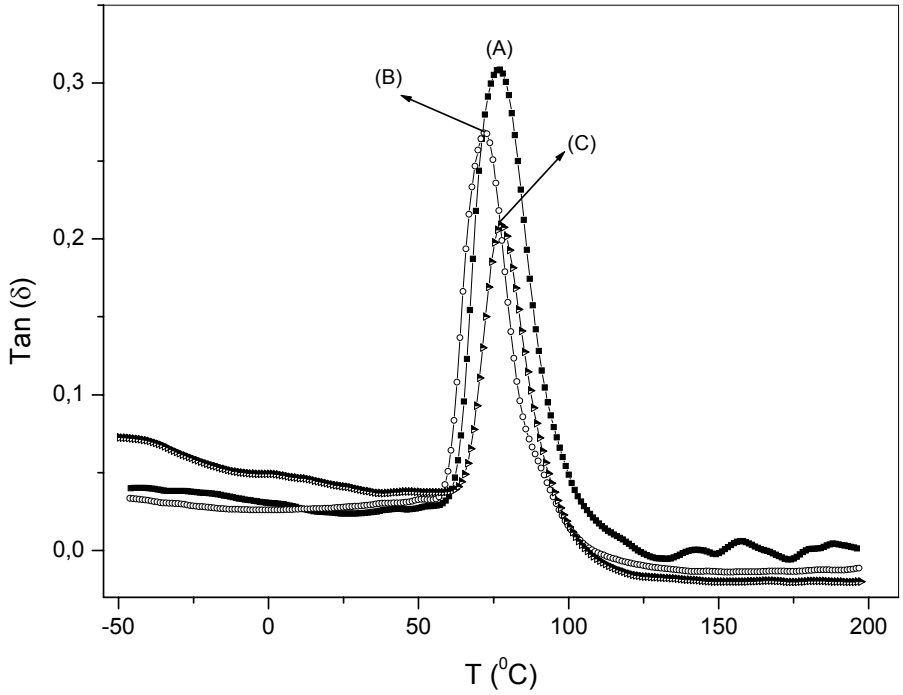


Figura 32. Tan δ em função da temperatura para as composições: (A) 0,6/0, (B) 0,9/0, (C) 1,2/0.

Na Figura 33, observa-se que para a formulação N= 0,6 (ponto estequiométrico) um ligeiro aumento nos valores de $E'_{e,}$ com adição de OG na concentração de 5%. Enquanto a adição de 10 e 15% de OG causa redução nos valores de E'_{e}, quando comparados com a formulação 0,6/0 (sem a adição de OG). A adição do modificador não provocou alteração significativa nos valores de $E'_{v.}$

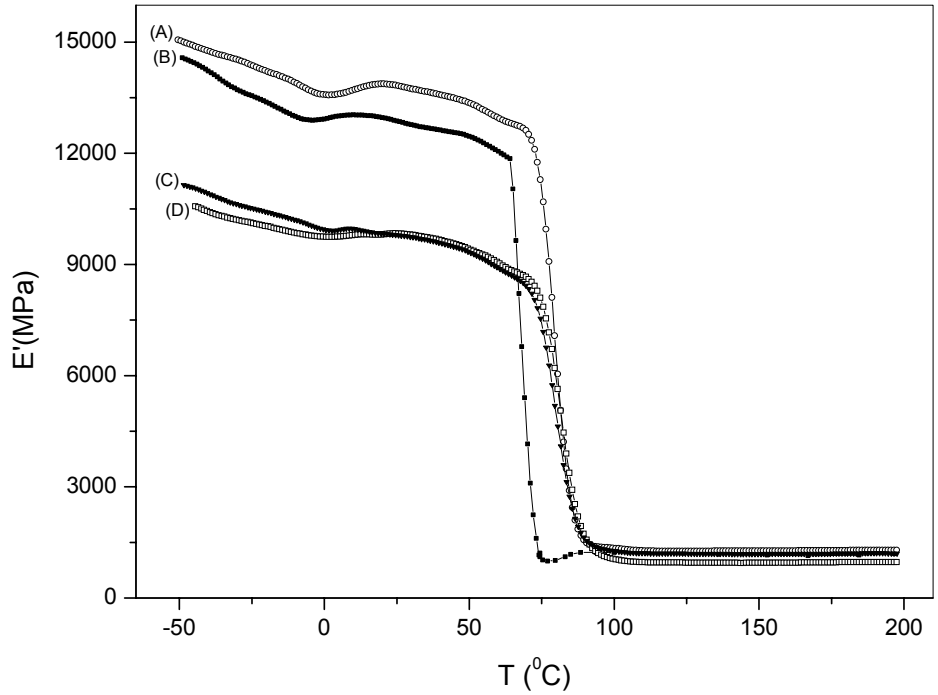


Figura 33. Módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições: (A) 0,6/5; (B) 0,6/0; (C) 0,6/15 e (D) 0,6/10.

A Figura 34 mostra que as composições 0,6/0, 0,6/5, 0,6/10 e 0,6/15, apresentam picos de *Tg* nas temperaturas de 77,1°C, 84,5°C, 89,5°C e 85,6°C, respectivamente. As adições de OG provocam um pequeno deslocamento da *Tg* para temperatura maiores, em relação à formulação 0,6/0. Um pequeno deslocamento nesta transição, como observado nas Curvas B, C e D, pode indicar um certo grau de miscibilidade dos grupos orgânicos com a matriz epoxídica e uma possibilidade de aumento na densidade das ligações cruzadas.

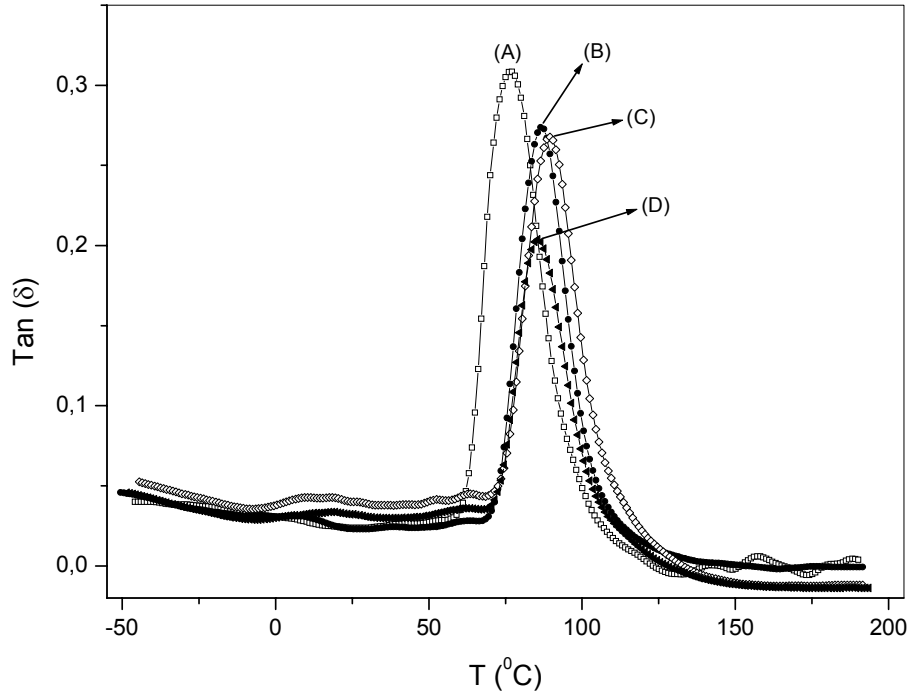


Figura 34. Tan δ em função da temperatura para as composições: (A) 0,6/0; (B) 0,6/5; (C) 0,6/10 e (D) 0,6/15.

Na Figura 35 e na Figura 36 são apresentados os resultados de módulo de armazenamento e de Tan δ para os sistemas com N=0,9, respectivamente. Nas composições modificadas, o módulo de armazenamento é influenciado pela presença de OG na matriz, e também pelo excesso de agente de cura, 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'). Para as composições 0,9/0, 0,9/5, 0,9/10 e 0,9/15, pode-se observar *Tg's* nas temperaturas de 71,8°C, 98,8°C, 100,0°C e 99,3°C, respectivamente, evidenciando que a adição do modificador OG provocou um aumento na temperatura de transição vítrea dos sistemas em questão. Para a composição 0,9/10 é observado um aumento de 28°C em relação à composição sem o modificador.

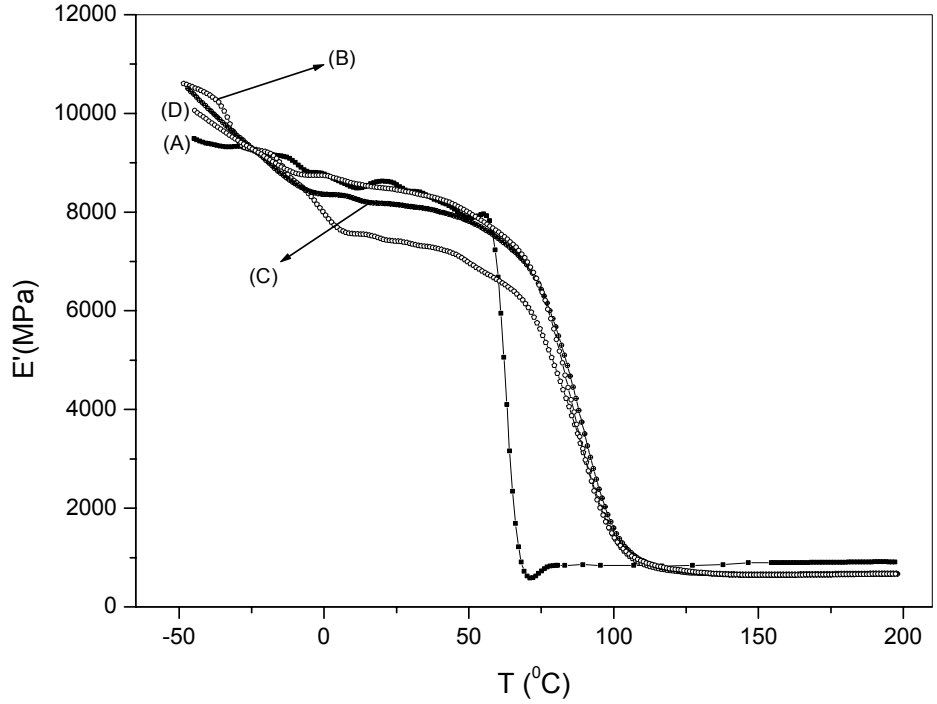


Figura 35. Módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições: (A) 0,9/0; (B) 0,9/5; (C) 0,9/10 e (D) 0,9/15.

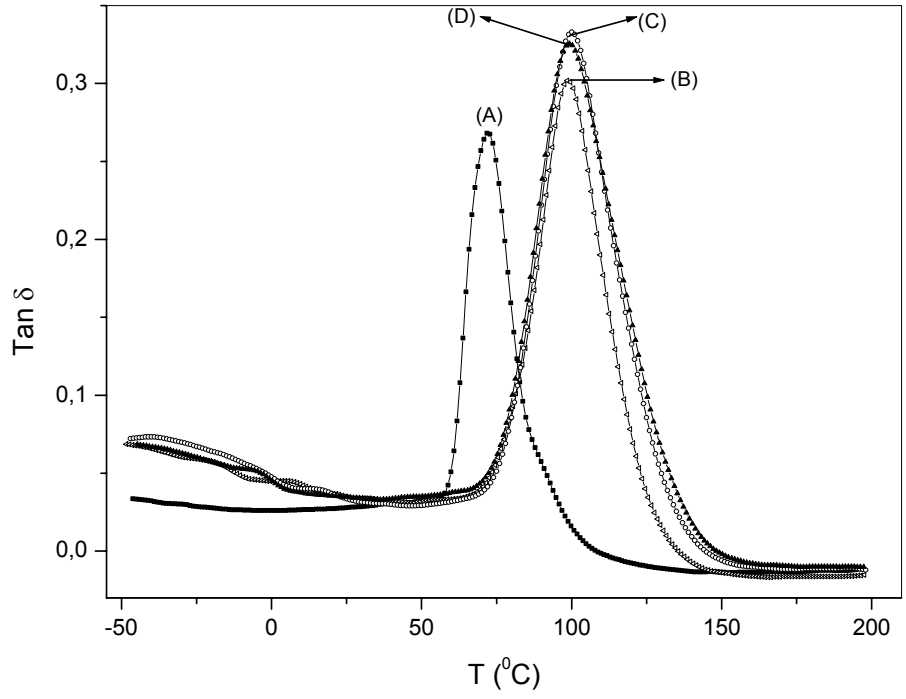


Figura 36. Tan δ em função da temperatura para as composições: (A) 0,9/0; (B) 0,9/5; (C) 0,9/10 e (D) 0,9/15.

Na Figura 37, observa-se que para a formulação N= 1,2, a adição de 5% 15% de OG não provocam variações significativas nos valores de E'_e e E'_v em relação ao sistema sem modificador. Enquanto a adição de 10% de OG causa reduções de 11% no valor de $E'_{e,}$ e de 48% no valor de E'_v, quando comparados com a formulação 1,2/0 (sem a adição de OG).

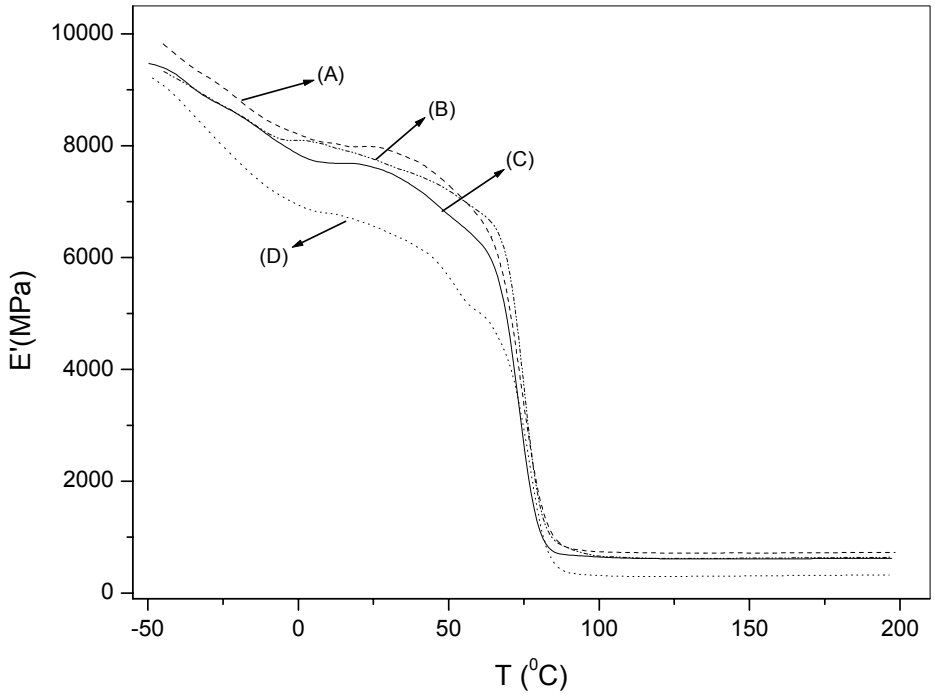


Figura 37. Módulo de armazenamento em função da temperatura para as composições: (A) 1,2/5; (B) 1,2/15; (C) 1,2/0 e (D) 1,2/10.

A Figura 38 apresenta os gráficos de Tan δ às composições 1,2/0 (curva C), 1,2/5(curva B), 1,2/10 (curva A) e 1,2/15 (curva D). Para as composições descritas acima, foram observados os picos de Tan δ nas temperaturas de 77,5°C, 80,3°C, 81,5°C e 87,5°C, respectivamente. As adições de OG, não provocam um deslocamento significativo da *Tg* em relação à formulação 1,2/0. Um pequeno deslocamento é observado na Curva D, representando que com a adição de 15% OG observa-se um aumento de 10°C na temperatura de transição vítrea em relação ao sistema sem modificador.

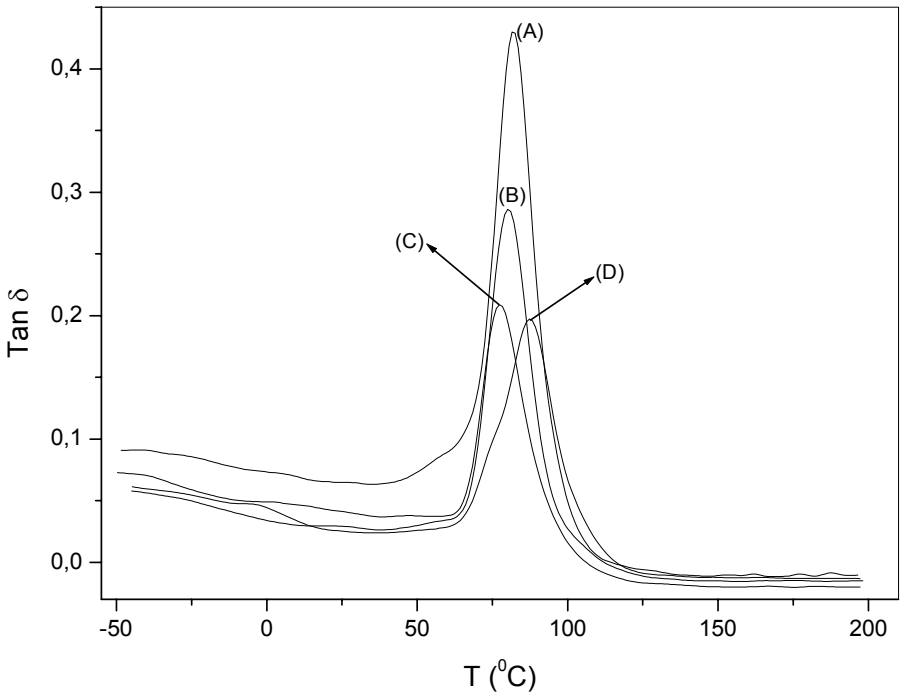


Figura 38. Tan δ em função da temperatura para as composições: (A) 1,2/10; (B) 1,2/5; (C) 1,2/0 e (D) 1,2/15.

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 39 ilustra a curva de TGA para todas as composições 0,6/(0-15), 0,9/(0-15) e 1,2/(0-15). Nenhuma das composições apresentou rendimento cerâmico, que corresponde ao resíduo resultante da queima do material. Pode-se observar por meio da análise termogravimétrica que a adição do OG não provocou variação significativa na estabilidade térmica do sistema epoxídico DEGBA/DETA.

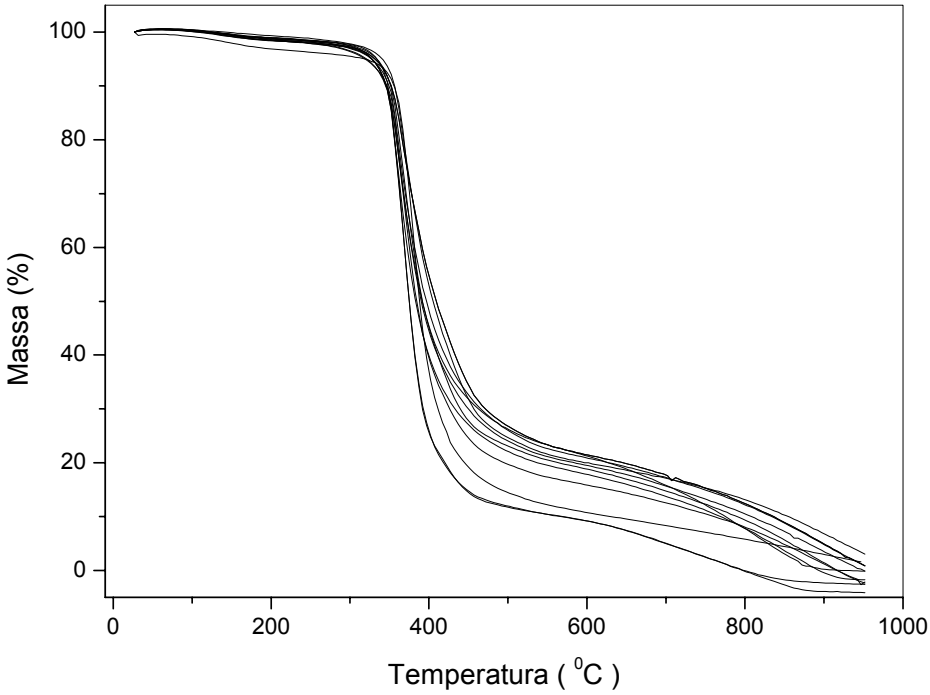


Figura 39. Análise termogravimétrica para os sistemas 0,6/(0-15), 0,9/(0-15) e 1,2/(0-15).

5 CONCLUSÕES

O grande interesse na modificação dos sistemas epoxídicos está na melhoria de algumas propriedades mecânicas e térmicas destes materiais, como: Módulo de Young (*E*), limite de resistência à tração (σ), resistência à fratura (K_{1C}) e temperatura de transição vítrea (*Tg*). Desta forma, foi utilizado o OG como modificador reativo na formulação dos nanocompósitos do sistema epoxídico estudado DGEBA/DETA. Tendo como expectativa melhorar as propriedades de resistência à fratura (resistência à propagação de trincas), K_{1C}, sem afetar significativamente o módulo de Young, *E*, e a estabilidade térmica, a exemplo dos sistemas estudados anteriormente neste grupo de pesquisa, ou seja, DGEBA/EDA/MDPS, DGEBA/DETA/MDPS, DGEBA/TETA/MDPS.

Por meio dos ensaios mecânicos foi possível constatar para todas as composições estudadas, 0,6/(0-15), 0,9/(0-15) e 1,2/(0-15), que a adição de OG não apresentou alterações nos valores de K_{1C} que indicassem o melhor desempenho do material modificado em relação ao sistema sem modificador. Ou seja, foi observada uma redução nos valores de K_{1C}, resultado este, inverso ao esperado na concepção do trabalho. Avaliando o Módulo de Young,

constatou-se que a adição do modificador não provocou alterações significativas nesta propriedade mecânica em relação ao material sem a presença de OG.

Os ensaios de DMA (análise dinâmico-mecânica), em amostras de nanocompósitos nas formulações estudadas do sistema DGEBA/DETA modificados com 5, 10 e 15% OG, mostraram um leve acréscimo nos valores de *Tg* , em alguns casos, estas variações se mantiveram dentro do erro experimental. Este efeito pode ser atribuído à não formação de uma segunda fase na matriz rica em OG e ligeiro aumento na densidade das ligações cruzadas. Nos casos em que não foi adicionado o modificador OG, o deslocamento da *Tg* para menores temperaturas está relacionado com o efeito plastificante ocasionado pelo excesso das moléculas de amina (agente de cura).

A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a incorporação do modificador OG no sistema DGEBA/DETA, não afetou a estabilidade térmica dos nanocompósitos estudados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CALLISTER, W. D. J., **Ciência e Engenharia dos materiais: Uma Introdução**. Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002

2. 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

3. SALAMONE, J. C., **Polymeric materials encyclopedia,** v. 3, D-E, New York, 1996

4. DENG, B. L.; HU, Y. S.; CHEN, L.W.; CHIU, W.Y.; WU, T. R., The curing reaction an physical properties of DGEBA/DETA epoxy resin blended with propyl ester phosphazene. **Journal of Applied Polymer Science.** v. 74, p. 229 – 237, 1999

5. PEARSON, R. A., **Sources of toughness in modified epoxies**. PhD Thesis, University of Michigan, 249 p., 1990

6. MYA, K. Y.; HE, C.; HUANG, J.; XIAO, Y.; DAI, J.; SIOW, Y., Preparation and thermomechanical properties of epoxy resins modified by octafunctional cubic silsesquioxane epoxides. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.** v. 42, p. 3490 – 3503, 2004

7. WORK, W. J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R. F. T., Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **Pure Appl. Chem.** v. 76, No. 11, pp. 1985–2007, 2004.

8. ANA, C. C. E.; ANA, B. T.; TITO, T., Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova.** v. 27, p. 798 – 806, 2004

9. BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T., Silsesquioxanes, **Chemical Review.** v. 95, p. 1409 – 1430, 1995

10. PROVATAS, A.; LUFT, M.; MU, J.C.; WHITE, A. H.; MATISONS, J.G.; SKELTON, B. W., Silsesquioxanes: Part I: A key intermediate in the building of molecular composite materials, **Journal of Organometallic Chemistry.** v. 565, p. 159 – 164, 1998

11. LI, G.; WANG, L.; NI, H.; PITTMAN, C. U. J., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review, **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers.** v. 11, n. 3, 2001

12. NI, Y.; ZHENG, S.; NIE, K., Morphology and termal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. **Polymer.** v. 45, p. 5557 – 5568, 2004

13. SCOTT, D. W., Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes. **Journal of American Chemical Society.** v. 68, p. 356 – 358, 1946

14. CHIKHI, N.; FELLAHI, S.; BAKAR, M., Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. **European Polymer Journal.** v. 38, p. 251 – 264, 2002

15. RAMOS, D. V.; COSTA, H. M.; SOARES, V. L. P.; NASCIMENTO, R. S. V., Hybrid composites of epoxy resin modified with carboxyl terminated butadiene acrilonitrile copolymer and fly ash microspheres. **Polymer Testing**. v. 24, p. 219 – 226, 2005

16. BARCIA, F. L.; AMARAL, T. P.; SOARES, B. G., Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene. **Polymer.** v. 44, p. 5811 – 5819, 2003

17. HONG, S. G.; CHAN, C. K., The curing behaviors of the epoxy/dicyanamide system modified with epoxidized natural rubber. **Thermochimica Acta.** v. 417, p. 99 – 106, 2004

18. MORALES, A. R., Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epóxi/elastômero reativo. Dissertação de Mestrado. UFSCAR, 1989

19. OZTURK, A.; KAYNAK, C.; TINCER, T., Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. **European Polymer Journal.** v. 37, p. 2353 – 2363, 2001

20. FERNANDES, B.; CORCUERA, M.A.; MARIETA, C.; MONDRAGON, I., Rheokinetic variations during curing of a tetrafunctional epoxy resin modified with two thermoplastics. **European Polymer Journal.** v. 37, p. 1863 – 1869, 2001

21. MARTINEZ, I.; MARTIN, M.D.; ECEIZA, A.; OYANGUREN, P.; MONDRAGON, I., Phase separation in polysulfone-modified epoxy mixtures. Relationships between curing conditions, morphology and ultimate behavior. **Polymer**. v. 41, p. 1027 – 1035, 2000

22. MIMURA, K.; ITO, H.; FUJIOKA, H., Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins. **Polymer.** V. 41, p. 4451 – 4459, 2000

23. IIJIMA, T.; ARAI, N.; WANG, M.; TOMOI, M., Toughening of aromatic diamine-cured epoxy resins by poly(ethylene phthalate)s and the related copolyesters. **European Polymer Journal.** v. 31, p. 275 – 284, 1995

24. NORMAM, D. A.; ROBERTSON, R.E., Rigid-particle toughening of glassy polymers. **Polymer.** v. 44, p. 2351 – 2362, 2003

25. ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S.N., The resin/hardener ratio as a processing parameter for modifying the mechanical behaviour of epoxy-matriz/glass microsphere composites. **Composites Science and Technology.** v. 58, p. 1593 – 1598, 1998

26. LU, S. R.; ZHANG, H. L.; ZHAO, C. X.; WANG, X. Y., Preparation and characterization of epoxy-silica hybrid materials by the sol-gel process. **Journal of Materials Science.** v. 40, p. 1079 – 1085, 2005

27. RAMOS, D. V.; COSTA, H. M.; SOARES, V. L. P.; NASCIMENTO, R. S. V., Hybrid composites of epoxy resin modified with carboxyl terminated butadiene acrilonitrile copolymer and fly ash microspheres. **Polymer Testing**. v. 24, p. 219 – 226, 2005

28. LIU, Y. L.; HSU, C. Y.; WEI, W. L.; JENG, R. J., Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica. **Polymer.** v. 44, p. 5159 – 5167, 2003

29. RIEW, C. K.; SIEBERT, A. R.; SMITH, R. W.; FERNANDO, M.; KINLICH, A. J., **Toughened Plastics II – Novel approaches in Science and Engineering.** American Chemical Society. v. 252, Washington, 1996

30. YAMAMOTO, I.; HIGASHIHARA, T.; KOBAYASHI, T., Effect of silica-particle characteristics on impact/usual fatigue properties and evaluation of mechanical

characteristics of silica-particle epoxy resins. **JSME International Journal.** v. 01-4141, p. 145 – 153, 2001

31. ALMEIDA, J. R. M., An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass-microsphere/epoxy-matriz composites. **Composites Science and Technology.** v. 59, p. 2087 – 2091, 1999

32. VALLO, C. O.; HU, L.; FRONTINI, P. M.; WILIANS, R.J.J., Toughened-hybrid epoxies: influence of the rubber-phase morphology on mechanical properties. **Journal of Materials Science.** v. 29, p. 2481 – 2486, 1994

33. MEZZENGA, R.; BOOGH, L.; MANSON, J. A. E., A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites. **Composites Science and Technology.** v. 61, p. 787 – 795, 2001

34. BOOGH, L., PETTERSSON, B.; MANSON, J. A. E., Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins. **Polymer.** v. 40, p. 2249 – 2261, 1999

35. BERNHARDSSON, J.; SHISHOO, R., Dendritic coupling agents in GF/PP composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials.** V. 16, p. 59 – 74, 2003

36. DODIUK, H.; KENIG, S.; BLINSKY, I.; DOTAN, A.; BUCHMAN, A., Nanotailoring of epoxy adhesives by polyhedral-oligomeric-sil-sesquioxanes (POSS). **International Journal of Adhesion & Adhesives.** v. 25, p. 211 – 218, 2005

37. GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C.A., **Ensaio dos materiais.** Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2000

38. VECHIA, 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 de mestrado. UNESP- Ilha Solteira, 2003

39. CASSU, S. V.; FELISBERTI, M. I., Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**. v. 28, p. 255-263, 2005

40. HANDAM, S.; HASHIN, D. M. A.; FONG, S. W., DMTA studies of the effect of storage time on the curing process of sheet moulding compound. **High Perform. Polym.** v. 10, p. 331 – 340, 1998

41. CHOI, J.; HARCUP, J.; YEE, A. F.; ZHU, Q.; LAINE, R. M. Organic/Inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. **Journal American Chemical Society**, v. 123. p. 11420-11430, 2001

42. LIU, H.; ZHANG, W.; ZHENG, S. Montmorille intercalated by ammonium of octaaminopropryl polyedral oligomeric silsesquioxane and its nanocomposites with epoxy resin. **Polymer**, v. 46. p. 157-165, 2004

43. ALMEIDA, C. N., **Propriedades mecânicas e térmicas do sistema epóxi DGEBA/etilenodiamina modificado com nanoplataformas de silsesquioxano substituídas com grupos ésteres.** Dissertação de Mestrado. UNESP-Ilha Solteira, 2005.

44. PIRES, G., **Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas.** Dissertação de Mestrado. UNESP-Ilha Solteira, 2006.

45. SOUZA, D., **Propriedades de materiais nanoestruturados de sistema epoxídico DEGBA/TETA modificado com éster de silsesquioxano** Dissertação de Mestrado. UNESP-Ilha Solteira, 2006.

46. DENQ, B. -L; HU, Y. -S; CHEN, L. -W; CHIU, W. –Y.; WU, T. –R., The curing Reaction and physical properties of DGEBA/DETA epoxy resin blended with propyl ester phosphazene. **Journal of Applied Polymer Science,** v.74, p.229-237, 1999.

47. 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.

48. MORALES, A. R., Morfologia e propriedades dinâmicas e mecânicas de resina epóxi/elastômero reativo. **Dissertação de mestrado,** UFSCAR, 1989.