UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARIANE MARTIM SOBROSA PASSOS DE ABREU

**Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de
análise**

Lorena

2008

MARIANE MARTIM SOBROSA PASSOS DE ABREU

**Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes
técnicas de análise**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Materiais Metálicos,
Cerâmicos e Poliméricos
Orientador: Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue

Lorena

2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Abreu, Mariane Martim Sobrosa Passos de

Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise. / Mariane Martim Sobrosa Passos de Abreu ; orientador Carlos Yujiro Shigue. --Lorena, 2008.

118 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Epóxi 2. Caracterização 3. Estágios de cura 4. Análise cinética I. Título.

CDU 669.018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Angela e Davi, com imensa admiração, gratidão, respeito e amor, pelo infinito companheirismo, dedicação, apoio e interesse ao longo de todo o período de elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelos ensinamentos de vida proporcionados, pelas bênçãos alcançadas e pelo fortalecimento da fé.

Ao Prof. Dr. Carlos Yujiro Shigue, que desde os primeiros anos de convivência, é meu mentor científico e profissional, muito me ensinando com sua sabedoria e experiência, e sempre com uma boa história para contar.

À Escola de Engenharia de Lorena, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e à Companhia Paulista de Força e Luz pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro Carlos de Oliveira e ao Prof. Dr. Amilton Martins dos Santos, por colocarem à disposição a área experimental e laboratorial do Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Química desta instituição.

Ao Prof. Dr. Alain Laurent Marie Robin pela disponibilização do laboratório de Espectroscopia de Impedância.

Aos colegas de laboratório e amigos Jérika, Denise, Suellen, Carol, Joice, Alex, Gustavo, Ulisses, e Antônio pela amizade e companheirismo.

Às minhas estimadas colegas de turma Reny e Liana, pelos anos de amizade e pelo ombro amigo.

Aos meus colegas de sala Heide e Rodrigo, pela receptividade sentida e pelas boas conversas.

À Fátima, pelo espírito sempre solícito e amigável.

EPÍGRAFES

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano”.

Isaac Newton

“Não se pode ensinar tudo a alguém. Pode-se apenas, ajudá-lo a encontrar por si mesmo”.

Galileu Galilei

RESUMO

ABREU, M. M. S. P. **Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise.** 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

As aplicações comerciais e científicas das resinas epoxídicas dependem diretamente da combinação entre resina/endurecedor/acelerador, tornando-o um sistema reativo bastante complexo, cuja determinação dos seus parâmetros de cura é um problema multivariável de tempo, temperatura e concentração de reagentes. É necessário o conhecimento de suas etapas de cura e de seu mecanismo cinético para obtenção das melhores propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, com a finalidade de conseguir uma resina epoxídica de alto desempenho. As técnicas analíticas comumente empregadas na determinação da cura de resinas epoxídicas como também de diversas outras resinas poliméricas são: a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise dinâmico-mecânica (DMA). Neste trabalho, dois sistemas reativos foram analisados: o primeiro, resultante da combinação de resina DGEBA com endurecedor à base de amina alifática; o segundo composto pela resina DGEBA reagida com endurecedor à base de anidrido e catalisado por amina terciária. É apresentada a metodologia empregada na determinação dos parâmetros cinéticos para os dois sistemas epóxi utilizando a análise por DSC isotérmica e não isotérmica, a técnica DMA isotérmica, e como complementos análises isotérmicas por análise reológica e análise dielétrica (DEA) para determinação dos tempos de gelificação e vitrificação que caracterizam cada um dos distintos estágios de cura. Enquanto o sistema epóxi-amina se caracteriza por uma cinética de reação rápida, o sistema epóxi-anidrido apresenta cinética de reação lenta, sendo necessária a adição do acelerador para acelerar a reação, que é otimizada em altas temperaturas. O modelo cinético de Sourour-Kamal e o método Isoconversional foram aplicados respectivamente aos dados experimentais isotérmicos e não-isotérmicos de DSC para obtenção de constantes de reação do sistema. Os resultados encontrados apresentaram excelente concordância com o descrito na teoria de que é possível detectar estágios de cura pelas técnicas de análise dielétrica e dinâmico-mecânica. Também é possível comprovar a eficácia do modelo de Sourour-Kamal, pois apresenta um excelente ajuste com os dados experimentais, enquanto o método Isoconversional, é eficiente na previsão do tempo de cura isotérmico de resinas epoxídicas a partir de dados experimentais não-isotérmicos. As energias de ativação encontradas para as resinas epóxi-amina e epóxi-anidrido tem correspondência com o descrito na literatura. Conclui-se que as técnicas analíticas utilizadas neste trabalho são complementares entre si.

Palavras-chave: Epóxi. Análise Térmica. Estágios de cura. Análise cinética.

ABSTRACT

ABREU, M. M. S. P. **Study of cure reokinetic of epoxy resins by different analytical techniques.** 2008. 118 f. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

The commercial and scientific applications of epoxy resins depend upon the combination between resin/curing agents/catalyst, turning it a reactive system relatively complex, whose cure parameters determination is a multivariable problem of time, temperature and reagents concentration. It is necessary the knowledge of its curing kinetics mechanism to obtain the best mechanical, electrical and thermal properties, aiming at get high performance epoxy resins. The analytical techniques mostly used in cure determination of epoxy resins as well as in other polymeric thermoset resins are the Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the Dynamic Mechanical Analysis (DMA). In this work, two reactive systems were analyzed: the first, based on DGEBA resin with aliphatic amine hardener; the second, composed by DGEBA resin cured by anhydride hardener and tertiary amine catalyst. It is presented the methodology used to determinate the kinetics parameters for the two epoxy systems utilizing isothermal and non-isothermal analysis by Differential Scanning Calorimetry; isothermal analysis by Dynamic Mechanical Analysis, and complementarily Rheological analysis and Dielectric Analysis for determining gelation and vitrification times which describe each one of distinct cure steps. The epoxy-amine system is characterized by a fast reaction kinetic, while the epoxy-anhydride system presents low reaction kinetic, being necessary the addition of a catalyst for accelerating the reaction, which is improved at high temperatures. The kinetic model of Sourour-Kamal and the Isoconversional method were applied to obtain the kinetics parameters to the isothermal and non-isothermal DSC data, respectively. The experimental results presented good agreement with the theory, making possible to detect the cure stages by dielectric and dynamic mechanical analyses. It is also observed the efficiency of Sourour-Kamal model, because it presented an excellent fitting with the experimental data, while the Isoconversional method is efficient to predict the isothermal cure time by the non-isothermal experimental data. The calculated activation energies for both epoxy-amine and epoxy-anhydride resins have agreed with the literature values. The DMA and DEA analytical techniques are complementary between themselves.

Keywords: Epoxy. Thermal analysis. Cure steps. Kinetics analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular de um anel oxirânico, que caracteriza o grupo epóxi	27
Figura 2. Estágios de cura em polímeros termorrígidos	30
Figura 3. Viscosidade em função do tempo de cura: reocinética de cura	31
Figura 4. Célula esquemática de <i>DSC de compensação de potência</i>	37
Figura 5. Célula esquemática de <i>DSC de fluxo de calor</i>	38
Figura 6. Apresentação de uma curva de DSC.....	39
Figura 7. Curva isotérmica (a) e não-isotérmica (b) de DSC, com esquema para cálculo de entalpia de reação parcial	40
Figura 8. Gráficos esquemáticos de reações de ordem n (a) e reações autocatalíticas (b)	42
Figura 9. Apresentação do ajuste dos dados experimentais por DSC da resina Stycast 1266 por três modelos cinéticos	46
Figura 10. Esquema do cálculo da energia de ativação por meio do método Isoconversional	48
Figura 11. Solicitação cíclica do tipo senoidal e dois tipos de resposta: em fase ou elástica (a) e fora-de-fase ou plástica (b).	50
Figura 12. Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica do tipo senoidal ...	50
Figura 13. Modo de flexão em três pontos (ASTM D 4065-06, 2006)	52
Figura 14. Curva típica de DMA para um polímero termorrígido em ensaio isotérmico, e a indicação dos tempos de gelificação e vitrificação, respectivamente t_{gel} e t_{vit}	53
Figura 15. Modelo de movimento de placas para um fluído, em fluxo laminar, sob tensão de cisalhamento	54
Figura 16. Viscosímetro de cilindros concêntricos: o cilindro interno é o rotor, e o cilindro externo é o recipiente da amostra.	55
Figura 17. Esquema do processo de orientação de dipolo ao se aplicar um campo elétrico ..	60

Figura 18. Componente real e imaginária da impedância.....	61
Figura 19. Circuito equivalente da amostra	61
Figura 20. Jogo de braçadeiras para análise em flexão em três pontos	70
Figura 21. Dimensões do <i>Spindle #4</i>	72
Figura 22. Suporte da amostra, com escala em milímetros.....	73
Figura 23. Sistemas para medidas de análise dielétrica	74
Figura 24. Termogramas da resina Stycast 1266.....	75
Figura 25. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 20 °C.....	76
Figura 26. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 30 °C.....	77
Figura 27. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 40 °C.....	77
Figura 28. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 50 °C.....	78
Figura 29. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 60 °C.....	78
Figura 30. Ajuste linear para cálculo energia de ativação a partir da constante de reação k_1 (a) e da constante de reação k_2 (b)	80
Figura 31. Termograma da Royapox E-502H com 1% de acelerador.....	80

Figura 32. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Royapox E-502H (1%acelerador), curada a 100 °C	81
Figura 33. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Royapox E-502H (1%acelerador), curada a 110 °C	82
Figura 34. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Royapox E-502H (1%acelerador), curada a 120 °C	82
Figura 35. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Royapox E-502H (1%acelerador), curada a 130 °C	83
Figura 36. Ajuste linear para cálculo da Energia de ativação a partir da constante de reação k_1 (a) e da constante de reação k_2 (b), para a resina Royapox E-502H.....	84
Figura 37. Ensaios dinâmicos da resina epóxi/amina no DSC – a constante β indica as razões de aquecimento a que a amostra foi submetida.	85
Figura 38. Energia de ativação versus conversão para a Stycast 1266.....	86
Figura 39. Fator de frequência em função do tempo, da resina Stycast 1266.....	86
Figura 40. Previsão do tempo de cura da resina Stycast 1266, à temperatura de 40 °C.....	87
Figura 41. Previsão do tempo de cura da resina Stycast 1266, à temperatura de 50 °C.....	87
Figura 42. Previsão do tempo de cura da resina Stycast 1266, à temperatura de 60 °C.....	88
Figura 43. Ensaios dinâmicos da resina epóxi/anidrido/acelerador no DSC – a constante β indica as razões de aquecimento a que a amostra foi submetida.	89
Figura 44. Fator de frequência em função do tempo, da resina Stycast 1266, a diferentes temperaturas de cura	90

Figura 45. Previsão do tempo de cura da resina Royapox E-502H (1% de acelerador), à temperatura de 100 °C.....	90
Figura 46. Previsão do tempo de cura da resina Royapox E-502H (1% de acelerador), à temperatura de 110 °C.....	91
Figura 47. Previsão do tempo de cura da resina Royapox E-502H (1% de acelerador), à temperatura de 120 °C.....	91
Figura 48. Energia de ativação versus conversão para a Royapox E-502H (1% de acelerador)	92
Figura 49. Ensaio isotérmico no DMA da resina Stycast 1266, à temperatura de 40 °C	93
Figura 50. Ensaio isotérmico no DMA da resina Stycast 1266, à temperatura de 50 °C	93
Figura 51. Ensaio isotérmico no DMA da resina Stycast 1266, à temperatura de 60 °C	94
Figura 52. Ensaio isotérmico no DMA da resina Royapox E502H (1% de acelerador) a várias temperaturas de cura	95
Figura 53. Ensaio isotérmico no DMA da resina Royapox E502H (2% de acelerador) a várias temperaturas de cura	96
Figura 54. Viscosidade da resina Stycast 1266 em função do tempo, em diferentes temperaturas de cura	97
Figura 55. Aumento relativo na temperatura de transição vítrea como função da conversão, para uma amostra de resina Stycast 1266 curada a 60 °C.....	98
Figura 56. Termograma de DSC isotérmico da resina Stycast 1266, à temperatura de 60 °C, mostrando os pontos de determinação da temperatura de transição vítrea	99
Figura 57. Curvas experimental e calculada da razão entre a viscosidade no tempo t e a viscosidade inicial η_0 da resina Stycast 1266, à temperatura de 20°C.....	100
Figura 58. Curvas experimental e calculada da razão entre a viscosidade no tempo t e a viscosidade inicial η_0 da resina Stycast 1266, à temperatura de 30°C.....	100

Figura 59. Curvas experimental e calculada da razão entre a viscosidade no tempo t e a viscosidade inicial η_0 da resina Stycast 1266, à temperatura de 40°C	101
Figura 60. Curva de viscosidade da resina Royapox E-502H (1% de acelerador), à temperatura de 85 °C.....	101
Figura 61. Impedância imaginária em função do tempo da resina Stycast 1266, à temperatura de 40 °C e frequência de 10 kHz	102
Figura 62. Impedância imaginária em função do tempo da resina Stycast 1266, à temperatura de 50 °C e frequência de 10 kHz	103
Figura 63. Impedância imaginária em função do tempo da resina Stycast 1266, à temperatura de 60 °C e frequência de 10 kHz	103
Figura 64. Viscosidade e resistividade em função do tempo da resina Stycast 1266, à temperatura de 40 °C e frequência de 10 kHz	104
Figura 65. Impedância imaginária em função do tempo da resina Royapox E502H, à temperatura de 85 °C e frequência de 10 kHz.....	105
Figura 66. Impedância imaginária em função do tempo da resina Royapox E502H, em diferentes temperaturas e frequência de 10 kHz.....	105
Figura 67. Planilha Excel apresentando os coeficientes otimizados do modelo de Sourour-Kamal	116
Figura 68. Planilha Excel apresentando a minimização feita no resultado da soma do quadrado do valor residual.	117
Figura 69. Janela de comando da função Solver, do programa computacional Microsoft Excel	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características da Stycast 1266 – parte A	66
Tabela 2 – Características da Stycast 1266 – parte B	66
Tabela 3 – Características da resina Royapox E-502 H.....	67
Tabela 4 – Características do endurecedor E-502 H.....	67
Tabela 5 – Condições de ensaio isotérmico por DSC das resinas epóxi/amina e epóxi/anidrido/acelerador.....	69
Tabela 6 – Condições de ensaio não-isotérmico por DSC das resinas epóxi/amina e epóxi/anidrido/acelerador.....	69
Tabela 7 – Condições de ensaio isotérmico por DMA das resinas epóxi/amina e epóxi/anidrido/acelerador.....	71
Tabela 8 - Condições de ensaio viscosimétrico isotérmico para amostras de resina Stycast 1266 e Royapox E-502H.....	72
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos calculados para a resina Stycast 1266 a partir dos dados de conversão isotérmica empregando-se o modelo de Sourour-Kamal modificado	79
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos calculados para a resina Royapox E-502H (1%acelerador) a partir dos dados de conversão isotérmica empregando-se o modelo de Sourour-Kamal modificado.....	83
Tabela 11 – Ponto de gel e ponto de vitrificação da resina Stycast 1266, pela técnica DMA	94
Tabela 12 – Ponto de gel e ponto de vitrificação da resina Royapox E-502H, pela técnica DMA	96
Tabela 13 - Constantes da equação WLF e fator de correlação para três temperaturas	99
Tabela 14 – Ponto de gel e ponto de vitrificação da resina Stycast 1266, pelas técnicas DMA, DSC e DEA	104

LISTA DE SIGLAS

DGEBA	Éter diglicidil de bisfenol A
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
HPHA	Anidrido hexahidroxi-ftálico
DMA	Análise dinâmico-mecânica
CP	Corpo de prova
DEA	Análise dielétrica
RC	Resistência-capacitor
WLF	Williams-Landel-Ferry

LISTA DE SÍMBOLOS

t	Tempo (min)
t_{gel}	Tempo de gelificação (min)
t_{vit}	Tempo de vitrificação (min)
T_g	Temperatura de transição vítrea (°C)
k	Constante de reação (s^{-1})
k_1, k_2	Constante da reação catalítica epóxi/amina (s^{-1})
k_1', k_2'	Constante da reação não-catalítica epóxi/amina (s^{-1})
T	Temperatura (°C)
ΔT	Diferença de temperatura entre a amostra e a referência (°C)
r	Razão de reatividade (adimensional)
C_P	Capacidade térmica (J/kg·°C)
T_c	Temperatura de cristalização (°C)
T_m	Temperatura de fusão (°C)
T_{pico}	Temperatura do pico exotérmico ou endotérmico de DSC (°C)
ΔH	Entalpia (J)
ΔH_f	Entalpia de calor de fusão (J)
ΔH_c	Entalpia de calor de cristalização (J)
ΔH_r	Entalpia de calor de reação (J)
t_i	Tempo qualquer (min)
T_i	Temperatura no tempo t_i (°C)
q_i	Fluxo de calor no tempo t_i (mW)
β	Razão de aquecimento (°C/min)
ΔH_i	Entalpia parcial de reação no tempo t_i (J)

ΔH_T	Entalpia total de reação (J)
dH/dt	Variação de entalpia com o tempo (J/s)
α	Conversão (adimensional)
$d\alpha/dt$	Taxa de conversão (min^{-1})
$f(\alpha)$	Concentração de reagentes
A	Fator de frequência (s^{-1})
E_a	Energia de ativação (J/mol)
R	Constante universal dos gases (8,314 J/mol·K)
m, n	Expoentes
dx/dt	Taxa de consumo de epóxi
x	Concentração de epóxi consumida
e	Concentração molar de epóxi
a_1	Concentração molar de amina primária
a_2	Concentração molar de amina secundária
e_0	Concentrações iniciais de epóxi
a_0	Concentrações iniciais de amina primária
c_0	Concentração inicial de impurezas
k_1	Constante relativa à reação de ordem n
k_2	Constante relativa à reação autocatalítica
$\varepsilon(t)$	Deformação a um dado tempo
ε_0	Deformação na amplitude máxima
ω	Frequência de oscilação (rad/s)
$\sigma(t)$	Tensão a um dado tempo (N/m^2)
σ_0	Tensão máxima (N/m^2)
δ	Ângulo de fase (rad)

σ'	Tensão em fase com a deformação (N/m ²)
σ''	Tensão fora de fase (N/m ²)
E	Módulo elástico (mPa·s)
E'	Módulo de armazenamento (mPa·s)
E''	Módulo de perda (mPa·s)
E^*	Módulo de elasticidade complexa do sistema (mPa·s)
$\tan \delta$	Tangente de perda
F	Força (N)
A	Área (m ²)
τ	Tensão de cisalhamento (N/m ²)
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento (1/s)
η	Viscosidade (Pa·s)
dx	Distância entre as placas (m)
dv	Velocidade (m/s)
E_{η}	A energia de ativação do fluido viscoso (J/mol)
η_0	Fator pré-exponencial da viscosidade (Pa·s)
M	Torque (N·m)
N	Velocidade do rotor (rpm)
R_b	Raio do cilindro interno (cm)
R_c	Raio do cilindro externo (cm)
T_{g0}	Temperatura de transição vítrea do material não curado (°C)
$T_{g\infty}$	Temperatura de transição vítrea do material completamente curado (°C)
a_T^*	Coeficiente de deslocamento de temperatura
T_r	Temperatura de referência (°C)

c_1, c_2	Constantes
v_i	Velocidade dos íons presentes na resina (m/s)
E	Campo elétrico
n	Número de íons presentes na resina
σ	Condutividade iônica
q_i	Intensidade de carga elétrica
u_i	Mobilidade iônica
t_d	Tempo de relaxação de dipolo (min)
V	Voltagem (V)
ϕ	Ângulo de fase (rad)
Z	Impedância (Ω)
Z'	Componente real da impedância (Ω)
Z''	Componente imaginária da impedância (Ω)
$ Z $	Módulo de impedância (Ω)
$\hat{V}_i$	Fasor tensão de excitação do circuito RC (V)
$\hat{I}$	Fasor corrente do circuito (A)
V_i	Valor eficaz do fasor de tensão $\hat{V}_i$. (V)
f	Frequência (Hz)
C	Capacitância (farad)
ε	Permissividade elétrica do epóxi
A	Área de seção transversal do capacitor (m ²)
d	Distância entre os eletrodos (m)
Y	Admitância equivalente do circuito RC
C_0	capacitância do ar (farad)

ε'	componente real da permissividade (farad/m)
ε''	componente imaginária da permissividade (farad/m)
ε_0	permissividade elétrica no vácuo ($8,85 \cdot 10^{-12}$ farad/m)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
1.1	ESTRUTURA MOLECULAR DA RESINA EPÓXI.....	26
1.2	SÍNTESE DE RESINAS EPOXÍDICAS.....	27
1.3	ESTÁGIOS DE CURA DE RESINAS EPOXÍDICAS.....	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1	MECANISMOS DE REAÇÃO DE CURA DE SISTEMAS EPÓXI.....	33
2.2	ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	35
2.3	ANÁLISE CINÉTICA.....	41
2.3.1	Cinética Isotérmica – Modelo de Sourour-Kamal modificado.....	43
2.3.2	Cinética não-isotérmica – Método Isoconversional.....	46
2.4	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	49
2.5	ANÁLISE REOLÓGICA.....	53
2.6	ANÁLISE DIELÉTRICA (DEA).....	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	65
3.2	ANÁLISE CINÉTICA POR DSC.....	68
3.3	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	70
3.4	ANÁLISE REOLÓGICA.....	71
3.5	ANÁLISE DIELÉTRICA.....	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
4.1	ANÁLISE CINÉTICA POR DSC.....	75
4.1.1	Análise isotérmica para a resina Stycast 1266.....	75
4.1.2	Análise isotérmica para a resina Royapox E-502 H (1% de acelerador).....	80

4.1.3	Análise não-isotérmica da resina Stycast 1266	85
4.1.4	Análise não-isotérmica da resina Royapox E-502H (1% de acelerador).....	89
4.2	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA DA RESINA STYCAST 1266	92
4.3	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA DA RESINA ROYAPOX E-502H	95
4.4	ANÁLISE REOLÓGICA.....	97
4.5	ANÁLISE DIELÉTRICA DA RESINA STYCAST 1266	102
4.6	ANÁLISE DIELÉTRICA DA RESINA ROYAPOX E-502H	105
5	CONCLUSÕES	107
6	TRABALHOS FUTUROS	110
	REFERÊNCIAS.....	111
	ANEXO	116

1 INTRODUÇÃO

Dentre as mais diversas classes de oligômeros existentes, as resinas epoxídicas são os mais versáteis polímeros termorrígidos, porque apresentam abrangência de aplicações. O mercado global destas resinas responde aproximadamente por 1,2 milhões de toneladas/ano, e a demanda global cresce em média 5% ao ano desde 2002 (TINTAS..., 2006). Os sistemas constituídos à base de resinas epóxi são utilizados na fabricação de adesivos, tintas, revestimentos, argamassas e na formulação de materiais compósitos de alto desempenho mecânico (UGLEA, 1998). Estes sistemas são bastante requisitados no segmento de tintas anticorrosivas, pois são os que apresentam o melhor desempenho em ambientes agressivos (ESMALTES..., 2007). Resinas epoxídicas têm largo emprego como impregnante na fabricação de equipamentos elétricos de potência por exibirem excelentes características mecânicas e dielétricas (KREIBICH; LOHSE; SCHMID, 1979). Desta forma, a indústria de tintas e a indústria eletrônica respondem globalmente, cada uma, por 40% do consumo. Atualmente, o quilo da resina é comercializado no mercado internacional por valores entre US\$ 4,50 e US\$ 5,00 (EPÓXI..., 2003; EPÓXI..., 2004).

Como estas resinas são visadas na indústria aeronáutica, aeroespacial, elétrica e de construção, sofisticadas formulações são exigidas. Nos dias atuais, com o desenvolvimento de equipamentos elétricos supercondutores operando em temperaturas criogênicas (4,2 K e 77 K), os sistemas epóxi devem ser formulados com diferentes combinações de resina, endurecedor e acelerador, para se obter as melhores propriedades mecânicas e elétricas em baixas temperaturas (EVANS; MORGAN; STAPLETON, 1968).

As principais características apresentadas pelos sistemas a base de resinas epóxi para uso em equipamentos elétricos supercondutores são:

- Facilidade de processamento e manuseio;

- Baixa viscosidade em temperatura ambiente;
- Tempo de gelificação longo;
- Resistência mecânica em temperatura ambiente e criogênica;
- Elevada tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas.

A resina epóxi ainda apresenta outras características que a tornam interessante no âmbito comercial e científico:

- Disponível na forma líquida ou na sólida e em pó;
- Excelente adesão (antes e durante a cura) a cerâmica, metal, vidro, concreto, e outros materiais;
- Elevado módulo de Young;
- Elevada constante dielétrica (isolante elétrico).

Para assegurar que essas características sejam atingidas, é necessário o uso de técnicas de medição dos parâmetros de cura do epóxi nas etapas de formulação, manuseio, impregnação e cura do epóxi durante a fabricação de dispositivos supercondutores. Neste trabalho, quatro técnicas analíticas serão utilizadas para análise de resinas epoxídicas: a análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC), a análise dielétrica (DEA), a análise dinâmico-mecânica (DMA) e a análise reológica.

1.1 ESTRUTURA MOLECULAR DA RESINA EPÓXI

A macromolécula de epóxi contém anéis oxirânicos (Figura 1) na sua extremidade, sendo no mínimo um polímero bifuncional. Além disso, contém estruturas aromáticas e hidróxidos alifáticos que conferem uma alta polaridade à resina, e com a presença de grupos éter servem para criar ligações polares entre a resina e a superfície a ser aderida.

Figura 1. Estrutura molecular de um anel oxirânico, que caracteriza o grupo epóxi

1.2 SÍNTESE DE RESINAS EPOXÍDICAS

O composto químico mais comum utilizado para sintetizar resinas epóxi é o bisfenol A (2,2-bis(2,3-epoxipropoxifenil)-propano), que reage com epiclorigrina (2,3-epoxi-1-cloropropano), para produzir diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

Nas reações demonstradas abaixo (equações 1 e 2), dois moles de epiclorigrina reagem com uma solução básica de bisfenol A, para produzir DGEBA (UGLEA, 1998):

À primeira vista, a reação mostra ser claramente composta de duas etapas: a primeira utilizando hidróxido de sódio como acelerador, e a segunda utilizando hidróxido de sódio como reagente. Porém, a prática adotada industrialmente é de introduzir o acelerador em

excesso no início da reação, que é conduzida em apenas uma etapa. Sob estas condições, a epicloridrina e o diglicidil éter de bisfenol A competem entre si para reagir com bisfenol A não-consumido. Como consequência, macromoléculas de bisfenol A são sempre produzidas (equação 3) (UGLEA, 1998).

Em produções comerciais de resina epóxi de baixa massa molecular, a produção de macromoléculas é suprimida através da adição de um alto excesso de epicloridrina. Mesmo assim, uma típica resina epóxi líquida contém em torno de 88% de moléculas de DGEBA e 12% de macromoléculas de DGEBA.

1.3 ESTÁGIOS DE CURA DE RESINAS EPOXÍDICAS

Cura significa na terminologia química a completa ou total cura, onde todos os grupos reativos, como grupo epóxi ou ácidos carboxílicos, ou todos os sítios ativos, como uma insaturação ou hidroxila, presentes em uma molécula de resina são consumidos durante a etapa de reação.

A cura de resinas epoxídicas pode ser dividida entre cura com endurecedores (ou agentes de cura) e cura com aceleradores. Os endurecedores são compostos químicos polifuncionais que são usados em conjunto com uma resina epoxídica em uma proporção estequiométrica ou não-estequiométrica. Por outro lado, os aceleradores são compostos que promovem a autopolimerização da resina, e são adicionados a uma concentração muito abaixo da estequiométrica (UGLEA, 1998).

Em termos estruturais, a cinética de polimerização de resinas epóxi apresenta três etapas bem distintas (HADAD, 1988; PRIME, 1997; UGLEA, 1998), ilustradas na Figura 2:

- Inicialmente, com a mistura dos reagentes, ocorre apenas a difusão no estado líquido das moléculas de resina e endurecedor, caracterizando-se como uma etapa de **Indução (a)**.
- Após um tempo t , inicia-se o crescimento e ramificação das cadeias poliméricas **(b)**, em que ligações covalentes começam a cruzar-se em uma rede reticulada **(c)**. Esta segunda etapa é a **Gelificação**, e é governada pela cinética química de Arrhenius. O material passa de um estado líquido para um estado de borracha, adquirindo propriedades elásticas não presentes em moléculas de baixo peso molecular, e pré-polímeros lineares ou ramificados. A viscosidade, então constante, cresce exponencialmente. Esta transição é denominada *tempo de gelificação* – t_{gel} .

- Quando a reticulação das cadeias torna-se total, forma-se uma estrutura rígida, e as reações químicas cessam, permitindo apenas fenômenos de difusão no estado sólido. Ocorre então a **Vitrificação (d)**, marcada por uma transição (*tempo de vitrificação* – t_{vit}) de um estado líquido ou estado de borracha para um estado vítreo, como uma consequência do incremento no peso molecular antes da gelificação, ou incremento na densidade de emaranhamento depois da gelificação.

Figura 2. Estágios de cura em polímeros termorrígidos

A Figura 3 mostra o comportamento típico da viscosidade de sistemas reativos em função do tempo de cura (PASCAULT et al, 2002), e sua correlação com as etapas de cura de polímeros termofixos. Nos tempos iniciais de cura (Indução), os monômeros estão dispersos em uma única fase denominada de *sol*, e a viscosidade é constante. Na etapa de gelificação, rapidamente as moléculas de pré-polímero começam a reagir entre si e formar estruturas compactas internamente reticuladas, que são freqüentemente denominadas de **microgéis**. Os

microgéis constituem outra fase dentro do sistema reativo: a fase *gel*. Desta forma, a gelificação consiste na formação de um sistema bifásico *sol-gel*, onde a matriz é a fase *sol*, e a dispersão é a fase *gel*. Nesta etapa, a curva de viscosidade tem uma leve inclinação, pois uma mudança de regime de fluxo aconteceu no sistema. À medida que o tempo de cura avança, a quantidade de micropartículas reticuladas é maior do que a quantidade de monômeros não-consumidos, ocorrendo uma inversão de fase: a matriz agora é a fase *gel*, e a dispersão é a fase *sol*. Esta inversão de fase é marcada pelo *tempo de gelificação* (t_{gel}), e contribui para o aumento na viscosidade. Depois de t_{gel} , ocorre a percolação, que é a agregação química das micropartículas através do material, originando uma grande estrutura denominada **macrogel**, onde a viscosidade cresce exponencialmente, tendendo para o infinito.

Figura 3. Viscosidade em função do tempo de cura: reocinética de cura (PASCAULT et al, 2002)

Resinas epóxi podem ser convertidas a um estado termorrígido através da reação com de mais de 50 classes de compostos químicos. Aminas, poliamidas, anidridos, ácidos de Lewis, uréias, melamina, BF_3 , aminas complexas, imidas e outras, têm sido utilizadas como endurecedores para resinas epoxídicas (UGLEA, 1998).

Ao reagir com a resina epoxídica DGEBA em temperatura ambiente, aminas alifáticas apresentam cinética de reação mais rápida (devido a sua baixa viscosidade inicial), gerando uma reação altamente exotérmica e alcançando baixos valores de transição vítrea (T_g). São geralmente utilizados na obtenção de resinas de alta resistência ao choque térmico e resinas impregnantes em dispositivos elétricos. Por outro lado, poliamidas reagem mais lentamente do que as aminas alifáticas, por causa de sua alta viscosidade inicial, e caracterizam-se por uma reação pouco exotérmica. São utilizadas no desenvolvimento de resinas para revestimentos, por causa de suas boas propriedades adesivas, e pela resistência à presença de água (TANAKA; BAUER, 1988).

O segundo agente de cura mais utilizado é o endurecedor à base de anidrido. Este composto reage mais lentamente do que a poliamida, requerendo reações de cura em temperaturas elevadas para melhorar suas propriedades e alcançando alto valor de T_g . É preferido em algumas aplicações à amina, por fornecer longa vida útil às resinas, por apresentar pequenos picos exotérmicos e boas propriedades elétricas e ser menos irritante em contato com a pele. Geralmente requer um acelerador para acelerar a velocidade de reação (MIKA; BAUER, 1988).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MECANISMOS DE REAÇÃO DE CURA DE SISTEMAS EPÓXI

Na literatura (TANAKA; BAUER, 1988), o sistema epóxi-amina tem sido bastante estudado por apresentar etapas bem definidas de reação de cura. O mecanismo de reação de polimerização de uma resina epóxi com uma amina como agente de cura está apresentada pelas equações (4) a (6):

onde: k_1, k_2 – constantes da reação catalítica

k_1', k_2' – constantes de reação não-catalítica

Razão de reatividade: $r = k_2/k_1 \sim 0,5$

Três principais reações de cura ocorrem aqui: a adição da amina primária, a adição da amina secundária, e a reação de eterificação do epóxi com hidroxilas geradas na reação (SCHECHTER, 1956; PRIME, 1997; UGLEA, 1998). A reação ocorre por dois mecanismos

competitivos: 1) o primeiro, catalisado pelos grupos hidroxilas inicialmente presentes no pré-polímero de epóxi; 2) o segundo, por um mecanismo não-catalítico identificado por uma reação de 2ª ordem. O mecanismo autocatalítico desaparece em altas temperaturas por causa da dificuldade na formação do complexo de transição ternário. Por outro lado, a reação não-catalítica ocorre em todas as faixas de temperatura. Nos estágios iniciais de cura, quando a temperatura de transição vítrea é menor do que a temperatura de cura, a cinética é controlada pelas taxas de reações químicas pelo modelo de Arrhenius.

Já os sistemas epóxi que utilizam anidrido como agente de cura produzem meios reativos com cinética de reação mais lenta por causa da baixa reatividade desse tipo de endurecedor, necessitando do uso adicional de um acelerador. Nas equações 7 a 10 está mostrado o mecanismo de polimerização de uma resina epóxi anidrido hexahidroxiftálico como agente de cura e um acelerador à base de amina (UGLEA, 1998):

2.2 ANÁLISE POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, é observada uma variação correspondente na entalpia. Se este processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base da técnica conhecida como calorimetria exploratória diferencial (DSC) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Esta técnica analítica consiste na medição da energia necessária para estabilizar a zero a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência, quando ambos os materiais são submetidos a um regime de temperatura constante ou aquecidos a uma taxa controlada (DIFFERENTIAL..., 2002).

A técnica DSC é derivada da Análise térmica diferencial (DTA). Nesta última, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (ΔT) é medida em função da temperatura ou do tempo. Alterações químicas ou físicas na amostra polimérica como fusão e cristalização são registradas num gráfico na forma de picos; já o deslocamento da linha-base é relacionado com a transição vítrea. Outras mudanças também podem ser detectadas, como decomposição, reticulação, e indicadores de existência de formas polimórficas. O valor de ΔT medido é função da condutividade térmica, densidade e capacidade térmica da amostra, e ainda da variação de entalpia e da resistência térmica total ao fluxo de calor. A necessidade de ser considerada a influência destes fatores impossibilita a conversão direta da área do pico de ΔT em picos de energia (MACHADO; MATOS, 2004).

Desta forma a técnica DSC foi desenvolvida para corrigir a deficiência de informações do DTA. As curvas geradas por DSC representam realmente a quantidade de energia fornecida ao sistema, assim as áreas sob os picos são proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação, e são obtidas através da calibração do instrumento com uma substância padrão – por exemplo, metal índio (In) – cuja capacidade térmica é conhecida ($C_p(\text{In}) = 232 \text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$).

Existem dois tipos de configurações possíveis para o equipamento de DSC, que diferem entre si na maneira como a amostra e o material de referência são dispostos no seu interior:

- 1) DSC de compensação de potência: amostra e referência são aquecidas ou resfriadas em fornos de aquecimento separados e idênticos (Figura 4). Se a amostra sofre alteração de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico, os termopares detectam a diferença de temperatura entre ela e a referência, e para igualar a temperatura de ambos, a potência de entrada de um dos fornos é modificada (DIFFERENTIAL..., 2002).

- 2) DSC de fluxo de calor: amostra e referência são aquecidas em uma mesma câmara de aquecimento (célula do DSC) (Figura 5). A montagem da célula consiste nos seguintes componentes: um bloco cilíndrico prateado, que dissipa calor para os espécimes através de um disco de *constantan* que é preso ao bloco prateado. O disco tem duas plataformas em relevo no qual os cadinhos da amostra e referência são colocados. Um disco e um filamento de cromo são presos na parte de baixo de cada plataforma, e os termopares de cromo-constantan resultantes são utilizados para determinar as temperaturas diferenciais de interesse. Filamentos de alumínio presos aos discos de cromo formam as junções cromo-alumínio usados para medir separadamente as temperaturas da amostra e referência. Outro termopar encaixado no bloco prateado serve como controlador de temperatura para o ciclo de temperatura programada. Um gás inerte (gás de purga) é passado através da célula a uma razão constante. No experimento a ser realizado, a mudança na entalpia ou na capacidade térmica da amostra causa uma diferença de temperatura em relação à temperatura da referência. Esta diferença de temperatura é medida e relacionada com o fluxo de calor (q) emitido ou absorvido pela amostra.

Figura 4. Célula esquemática de *DSC de compensação de potência*

Figura 5. Célula esquemática de DSC de fluxo de calor

Dois tipos de experimentos podem ser realizados por esta técnica:

- 1) Análise isotérmica: a amostra é submetida a um regime de temperatura constante, e o fluxo de calor emitido ou absorvido pela amostra é medido em função do tempo de ensaio.
- 2) Análise não-isotérmica (ou análise dinâmica): a amostra é submetida a um regime controlado de temperatura, a uma razão de aquecimento ou resfriamento constante, e o fluxo de calor emitido ou absorvido pela amostra é medido em função da temperatura.

Dentre as transições dos polímeros que modificam as curvas DSC, podem ser citadas:

- 1) Determinação das temperaturas de transição: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m).

- 2) Medidas quantitativas: capacidade térmica (C_p), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c), calor de reação (ΔH_r)
- 3) Identificação de misturas, grau de cristalinidade, detecção da presença de aditivos, acompanhamento da cinética de polimerização isotérmica e não-isotérmica.

O equipamento DSC utilizado neste trabalho enquadra-se na categoria *fluxo de calor*. Na construção das curvas de fluxo de calor em função do tempo ou da temperatura, convencionou-se que os eventos endotérmicos fossem representados por picos descendentes, e os eventos exotérmicos por picos ascendentes. O sentido do fluxo de calor é indicado por setas acompanhadas da palavra *exo* ou *endo* (Figura 6).

Figura 6. Apresentação de uma curva de DSC

A técnica de DSC é comumente usada para estudar a cinética de cura de sistemas epoxídicos, onde a entalpia de reação envolvida na cura é proporcional à conversão do pré-polímero (PRIME, 1997; SOUROUT; KAMAL, 1976).

Ao se realizar experimentos isotérmicos para monitorar o processo de cura, valores de conversão (ou grau de cura, α) e taxa de conversão (da/dt , expressa em min^{-1}) são obtidos a

partir do cálculo da área abaixo da curva de fluxo de calor *versus* tempo (esquema de cálculo demonstrado na Figura 7-a). O valor encontrado de área é equivalente ao valor da entalpia (ΔH , expresso em J) de reação do sistema. Desta forma, o valor de α (equação 15) em um tempo t_i qualquer é igual à entalpia parcial de reação no tempo t_i (ΔH_i) dividido pela entalpia total de reação (ΔH_T). Já o valor de da/dt (equação 16) é calculado pela razão do fluxo de calor emitido pelo material no tempo t_i (q_i , expresso em mW) pela entalpia total de reação.

Já em experimentos não-isotérmicos, a entalpia parcial de reação é calculada a partir da área abaixo da curva fluxo de calor *versus* temperatura (esquema de cálculo demonstrado na Figura 7-b). A conversão do sistema e a taxa de conversão são também obtidas pelas equações (15) e (16).

Figura 7. Curva isotérmica (a) e não-isotérmica (b) de DSC, com esquema para cálculo de entalpia de reação parcial

$$dt = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t \quad (11)$$

$$dT = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \Delta T \quad (12)$$

$$dt = dT / \beta \quad (13)$$

(β = razão de aquecimento)

$$\Delta H_i = \int_0^t q_i \cdot dt \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_T} \quad (15)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_T} = \frac{q_i}{\Delta H_T} \quad (16)$$

2.3 ANÁLISE CINÉTICA

Determinar o mecanismo cinético que rege o sistema reativo em estudo é oportuno no entendimento e controle das etapas reativas e conseqüentemente influencia no projeto do material para uso comercial ou científico. A modelagem cinética tem grande utilidade na caracterização de cura e degradação de polímeros termorrígidos, e para comparar a influência de diferentes resinas e aceleradores, o efeito da adição de aditivos e as condições do meio externo (PRIME, 1997).

O propósito de qualquer estudo cinético é a medida do grau de reação como função do tempo e da temperatura. A fração de reagentes consumidos, a fração de produtos formados ou qualquer outro parâmetro quantitativamente relacionado à reação, no tempo t , é utilizado no cálculo da conversão do sistema, e também da taxa de conversão (BROWN, 2001; GALWEY; BROWN, 1998).

Uma equação básica (equação 17) introduz todos os estudos cinéticos, e determina que a taxa de conversão seja função da concentração de reagentes $f(\alpha)$, multiplicada pela constante de reação k , cuja dependência em relação à temperatura é expressa pela equação de Arrhenius (equação 18):

$$d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha) \quad (17)$$

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (18)$$

onde: A = fator de frequência (s^{-1}); E_a = energia de ativação (J/mol); e R = constante universal dos gases (8,314 J/mol·K).

Os primeiros modelos desenvolvidos para determinar os parâmetros cinéticos de resinas termorrígidas por DSC foram o **modelo autocatalítico** (ŠESTÁK; BERGGREN, 1971) e o **modelo de ordem n** (BORCHARDT; DANIELS, 1957).

Figura 8. Gráficos esquemáticos de reações de ordem n (a) e reações autocatalíticas (b)

Nos experimentos isotérmicos, se a cinética é de **ordem n**, a reação química tem início tão logo a temperatura começa (Figura 8-a) e a taxa máxima de conversão ocorre em $t = 0$. Este modelo cinético é representado pela equação (19), onde a taxa de conversão é proporcional à concentração do material não reagido ($1-\alpha$), k é uma constante de reação (s^{-1}) e n é um expoente que pode ser um número inteiro ou fracionário, mas raramente superior a 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (19)$$

Já as reações **autocatalíticas** (Figura 8-b) são caracterizadas por uma taxa acelerada de reação isotérmica, atingindo seu máximo entre 20 e 40 % de conversão. Este modelo

cinético é representado pela equação (20), onde o produto da reação α é o acelerador da reação, k é uma constante de reação e m e n são os expoentes, termos de ordem da reação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad (20)$$

2.3.1 Cinética Isotérmica – Modelo de Sourour-Kamal modificado

A partir do mecanismo de reação epóxi-amina ilustrado pelas equações (4) a (6), desenvolveu-se um modelo cinético (HORIE, 1970; PRIME, 1997) considerando que grupos hidroxilas (OH) formados na reação ou hidroxilas ou impurezas (HX)₀ presentes no pré-polímero de epóxi atuam como aceleradores e não são consumidos nas reações, o que conduz ao esquema mostrado a seguir (equações 21 a 25).

onde: E = resina epóxi; A₁ = amina primária; A₂ = amina secundária; e A₃ = amina terciária.

A etapa da eterificação (equação 25) é geralmente mais lenta do que as reações amina-epóxi e só se torna significativa acima de 150 °C, quando a amina primária é totalmente consumida. A presença de impurezas é devido ao subproduto formado na reação da epicloridrina com o bisfenol A: o ácido HCl, que é formado e depois neutralizado com uma solução básica. Mesmo após a remoção do NaCl, ainda há um resíduo de íons cloretos presente em resinas DGEBA da ordem de dezenas de ppm.

A taxa de consumo de epóxi é dada por:

$$dx/dt = k_1 a_1 ex + k_1' a_1 ec_0 + k_2 a_2 ex + k_2' a_2 ec_0 \quad (26)$$

onde: x é a concentração de epóxi consumida; e , a_1 e a_2 são respectivamente, a concentração molar de E, A_1 e A_2 no tempo t ; e_0 e a_0 são as concentrações iniciais de E e A_1 ; e c_0 é a concentração de $(HX)_0$. Admitindo-se que $k_2/k_1 = k_2'/k_1' = 0,5$ quando as reatividades de todas as aminas são iguais, temos:

$$dx/dt \cong (k_1 x + k_1' c_0)(e_0 - x)(a_0 - x/2) \quad (27)$$

A equação (27) é facilmente convertida na equação (28), admitindo-se que a conversão do sistema é expressa por $\alpha = x/e_0$:

$$d\alpha/dt = (k_1 \alpha + k_1')(1 - \alpha)(B - \alpha) \quad (28)$$

onde: $k_1 = 0,5k_1e_0^2$; $k_1' = 0,5k_1'e_0c_0$ e $B = 2a_0/e_0$ é a razão inicial de equivalente amina por equivalente epóxi. A equação (28) é apresentada como o **modelo de Sourour-Kamal** (SOUROUR, KAMAL, 1976), onde k_1' é a constante cinética relativa à adição de amina por moléculas $(HX)_0$ e k_1 é a constante cinética relacionada pela adição de amina catalisada por

grupos hidroxila. A equação (28) apresenta o modelo cinético fenomenológico de cura de sistemas epóxi-amina: as hipóteses consideradas no modelo tornam a aplicação do mesmo em diferentes sistemas reativos epoxídicos particular à composição estequiométrica e a presença de diluentes. Desta forma, a modificação do modelo de Sourour-Kamal considerando o ajuste experimental a dados cinéticos de uma variedade de sistemas epóxi-amina levam à formulação expressa pela equação (29):

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (29)$$

A equação (29) é denominada de **Modelo de Sourour-Kamal modificado** (RYAN; DUTTA, 1979), e personifica as observações experimentais que a máxima velocidade de cura correspondente ao pico exotérmico num ensaio isotérmico por DSC ocorre a $t > 0$ e que a taxa de cura a $t = 0$ é finita (PRIME, 1977).

Em estudo realizado anteriormente (ABREU, 2006), constatou-se que as curvas DSC das resinas epoxídicas apresentam uma cinética de reação semelhante ao do gráfico da Figura 7-a, com a máxima taxa de conversão ocorrendo para valores de $t > 0$. Ou seja, a reação de cura destas resinas tem características tanto autocatalíticas quanto de ordem n . Por exemplo, na Figura 9, está apresentado o ajuste de um termograma da resina Stycast 1266 pelos modelos cinéticos autocatalítico, de ordem n e o pelo Sourour-Kamal modificado. Somente o último modelo cinético apresenta total equivalência com os dados experimentais, e os outros modelos cinéticos juntos representam uma concatenação do modelo de Sourour-Kamal modificado. Desta forma, este modelo cinético foi adotado neste trabalho para as análises isotérmicas por abranger toda a curva DSC.

Figura 9. Apresentação do ajuste dos dados experimentais por DSC da resina Stycast 1266 por três modelos cinéticos

2.3.2 Cinética não-isotérmica – Método Isoconversional

Existem muitos casos em que o mecanismo do processo de cura de polímeros termorrígidos é desconhecido ou complicado demais para ser caracterizado por um simples modelo cinético. Também tendem a ocorrer em múltiplas etapas, que tem diferentes reatividades e taxas de cura. Para descrever estas cinéticas, é freqüentemente utilizado um método que “aproxima” o processo a uma única etapa. Este método é denominado **Método Isoconversional** (ŠIMON, 2004; ŠIMON, 2005), e se caracteriza por ser um método *free-model kinetics*, sem a necessidade de adoção de um modelo cinético para prever a conversão do sistema.

A principal idéia deste método é simples, no qual há somente duas suposições básicas:

- a) O desenvolvimento cinético baseia-se nas equações básicas de reação descritas anteriormente (equações 17 e 18) e citadas novamente a seguir:

$$d\alpha/dt = k \cdot f(\alpha) \quad (30)$$

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT) \quad (31)$$

b) Os parâmetros de Arrhenius são obtidos de um conjunto de corridas cinéticas de temperatura *versus* razão de aquecimento (para métodos integrais e incrementais com razão de aquecimento linear) ou de taxa de conversão *versus* temperatura (para o método diferencial). A avaliação é realizada a uma conversão constante α .

O método Isoconversional pode ser dividido em dois grupos: método isotérmico e método em aquecimento linear. O último grupo pode ser subdividido em método diferencial, integral e incremental. Neste trabalho foi adotado o método diferencial, em aquecimento linear, que será demonstrado a seguir, pois apresenta os valores reais de energia de ativação (ŠIMON, 2004).

Para condições não isotérmicas, a combinação das equações (30) e (31) fornece as seguintes equações:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \exp\left[-\frac{Ea}{RT}\right] f(\alpha) \quad (32)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)_\alpha = [Af(\alpha)] \exp\left[-\frac{Ea}{RT_\alpha}\right] = A_\alpha \exp\left[-\frac{B_\alpha}{T_\alpha}\right] \quad (33)$$

onde: $(d\alpha/dt)_\alpha$ e T_α significam respectivamente a taxa de conversão e a temperatura em uma conversão fixa α qualquer. A equação (33) geralmente é usada depois de uma transformação logarítmica:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln A_\alpha - \frac{B_\alpha}{T} \quad (34)$$

onde o gráfico de $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ versus $1/T$ determina os parâmetros cinéticos sendo a inclinação da reta dada por $-E_a/R$ e o coeficiente angular por $\ln A_\alpha$ (esquema de cálculo demonstrado na Figura 10):

Figura 10. Esquema do cálculo da energia de ativação por meio do método Isoconversional

O valor dos parâmetros isoconversionais permite modelar o processo reacional sem um estudo profundo de seu mecanismo. Este é o principal mérito do modelo Isoconversional. Pela combinação das equações (30) e (31) temos a equação (35), que permite prever o comportamento isotérmico de uma resina polimérica através de seus dados experimentais não-isotérmicos:

$$\alpha = \int_0^t A_\alpha \exp\left[-\frac{B_\alpha}{T}\right] dt \quad (35)$$

Para integrar a equação (35), ambos os parâmetros A_α e B_α são necessários. A temperatura T pode ser uma função do tempo. Esta equação pode ser usada para avaliar a

conversão alcançada a um dado tempo t , ou o tempo alcançado a uma dada conversão. Usando a equação (33), a taxa de conversão da/dt pode ser avaliada.

2.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

Quando uma tensão senoidal é aplicada a um material elástico, dentro do seu limite de elasticidade linear, este responde imediatamente (ou seja, sem atraso de tempo), através de uma deformação também senoidal (Figura 11-a). Por outro lado, quando um material plástico (ou viscoso) é solicitado nas mesmas condições, a resposta também é senoidal, mas defasada em 90° com relação à solicitação (Figura 11-b).

Os materiais poliméricos apresentam comportamento viscoelástico, ou seja, quando deformados apresentam características simultâneas de materiais elásticos e plásticos. Dessa forma, quando submetido a uma tensão cíclica (por exemplo, senoidal), sua resposta também é na forma de uma deformação senoidal, atrasada de um ângulo δ com relação à solicitação (Figura 12). Isto é causado pelo tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou de segmentos dela, ou ainda de grupos laterais ou partes deles (CANEVAROLO JÚNIOR, 2004).

Figura 11. Solicitação cíclica do tipo senoidal e dois tipos de resposta: em fase ou elástica (a) e fora-de-fase ou plástica (b).

Figura 12. Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica do tipo senoidal

Em um ensaio típico de deformação cíclica, temos a equação (36), onde $\varepsilon(t)$ é a deformação a um dado tempo, ε_0 é a deformação na amplitude máxima, ω é a frequência de oscilação e t é o tempo. A resposta a esta solicitação é com uma tensão também cíclica (equação 37), onde $\sigma(t)$ é uma tensão a um dado tempo, σ_0 é a tensão máxima e δ é o ângulo de fase. Estendendo a equação (37), temos a equação (38):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(wt) \quad (36)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(wt + \delta) \quad (37)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 [\text{sen}(wt) \cos(\delta) + \cos(wt) \text{sen}(\delta)] \quad (38)$$

$$\sigma' = \sigma_0 \text{sen}(wt) \cos(\delta) \quad (39)$$

$$\sigma'' = \sigma_0 \cos(wt) \text{sen}(\delta) \quad (40)$$

A equação (39) representa a tensão em fase com a deformação, e a equação (40) a tensão fora de fase. Para cada componente da tensão, pode-se calcular um módulo de elasticidade para cada caso. Como o módulo elástico $E = \sigma/\varepsilon$, temos:

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon'} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \cos(\delta) \quad (41)$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon''} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon} \text{sen}(\delta) \quad (42)$$

A variável E' é denominada de módulo de armazenamento e é a componente elástica em fase com a deformação. Já a componente E'' é chamada de módulo de perda e é a componente fora de fase com a deformação. A soma vetorial destas duas variáveis fornece o módulo de elasticidade complexa do sistema E^* (equação 43) e a soma escalar é dada pela equação (44). A razão entre o módulo de perda e o de armazenamento é denominado de fator de perda $\tan \delta$ (equação 45):

$$E^* = E' + jE'' \quad (43)$$

$$E^* = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad (44)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (45)$$

Por esta técnica de caracterização, podem-se realizar experimentos de tração, torção, flexão, entre outros. Porém, uma das técnicas mais comumente utilizada é a técnica de flexão em três pontos (Figura 13), que permite desde a medição de T_g em polímeros quando a detecção de estágios de cura como o tempo de gelificação (t_{gel}) como o tempo de vitrificação (t_{vit}).

Figura 13. Modo de flexão em três pontos (ASTM D 4065-06, 2006)

No processo de cura de uma resina epoxídica, os valores de E' e E'' são diretamente influenciados pela reação de cura, podendo indicar t_{gel} e t_{vit} . Deste modo, ensaios isotérmicos são realizados para obter as mudanças de E' , E'' e $\tan \delta$ com o tempo. Não há um consenso em como se determinar t_{gel} e t_{vit} . Alguns pesquisadores assumem o cruzamento das curvas de E' e E'' como o indicador, porém o mais recomendado por outros pesquisadores (CADENATO, 1997) é a utilização dos picos de $\tan \delta$ (Figura 14), que será adotado neste trabalho.

Figura 14. Curva típica de DMA para um polímero termorrígido em ensaio isotérmico, e a indicação dos tempos de gelificação e vitrificação, respectivamente t_{gel} e t_{vit} .

2.5 ANÁLISE REOLÓGICA

Sendo a definição de reologia: “o estudo da mudança de forma e fluxo dos materiais, seguindo elasticidade, viscosidade e plasticidade” (MORE..., 2000), ou de maneira resumida, o “estudo de comportamento de fluxo”, a reometria consiste na determinação experimental das propriedades viscoelásticas do material.

Desta forma, duas equações preliminares (equações 46 e 47) definem os parâmetros fundamentais da reologia, considerando a definição de viscosidade dada por Isaac Newton, que caracterizou um fluido laminar por um movimento de placas paralelas cisalhando entre si (Figura 15):

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \quad (46)$$

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (47)$$

onde: F = força (N), A = área de aplicação da força (m^2), τ = tensão de cisalhamento (N/m^2);
 $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento ($1/\text{s}$); e η = viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

Figura 15. Modelo de movimento de placas para um fluido, em fluxo laminar, sob tensão de cisalhamento.

A viscosidade dos sistemas epóxi demonstra uma complexa dependência com a temperatura, taxa de cisalhamento, pressão, tempo e composição química. Em relação à temperatura, esta dependência pode ser explicada por dois fenômenos (VYAZOVKIN; SBIRRAZZUOLI, 2003). Primeiro: a um peso molecular constante, a viscosidade decresce com o aumento de temperatura. A teoria de Eyring da viscosidade (REE; EYRING, 1958) está relacionada à lei de Arrhenius de dependência com a temperatura:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (48)$$

onde E_η é a energia de ativação do fluido viscoso, η_0 é fator pré-exponencial da viscosidade e R é a constante universal dos gases. Segundo, um incremento de temperatura acelera a cura, e conseqüentemente, promove um aumento da massa molecular e da viscosidade. Este processo resulta em vitrificação no último estágio de cura.

Há diversas conformações de aparelhos para medição de viscosidade, e um deles é o Reômetro de Cilindros Concêntricos, aparelho utilizado neste trabalho. Este equipamento se

caracteriza por aplicar um torque à amostra por meio de um rotor cilíndrico coaxial ao recipiente da amostra. Devido à sua geometria característica (Figura 16), os equacionamentos para cálculo da tensão e taxa de cisalhamento são os seguintes:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{2\omega R_c^2 R_b^2}{r^2 (R_c^2 - R_b^2)} \quad (49)$$

$$\omega = \left(\frac{2\pi}{60} \right) N \quad (50)$$

$$M = F \cdot R_b \quad (51)$$

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{M}{2\pi R_b^2 L} \quad (52)$$

onde: M = torque (N·m), N = velocidade do rotor (rpm), ω = velocidade angular, R_b = raio do cilindro interno e R_c = raio do cilindro externo.

Figura 16. Viscosímetro de cilindros concêntricos: o cilindro interno é o rotor, e o cilindro externo é o recipiente da amostra.

Na análise do efeito da reticulação nas propriedades físicas dos polímeros, DiBenedetto (DIBENEDETTO, 1987; PASCAULT; WILLIAMS, 1990) derivou uma equação relacionando a temperatura de transição vítrea (T_g) com a conversão do sistema

(equação 53). O incremento relativo na temperatura de transição vítrea é maior a altas conversões, um fato que é consistente com o incremento na densidade da estrutura reticulada além do ponto de gel.

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (53)$$

A relação entre a viscosidade η e o grau de conversão α pode ser descrita pela equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) (HESEKAMP; BROECKER; MANFRED, 1998):

$$a_T^* \equiv \frac{\eta(T, \alpha)}{\eta(T_r, \alpha = 0)} = \frac{\eta(T^*, \alpha = 0)}{\eta(T_r, \alpha = 0)} \quad (54)$$

onde: a_T^* = coeficiente de deslocamento de temperatura pela equação WLF à temperatura T^* , α = grau de conversão à temperatura T , e T_r = temperatura de referência.

Aplicando logaritmo, a equação (54) transforma-se em:

$$\ln \left[\frac{\eta(T^*, \alpha = 0)}{\eta(T_r, \alpha = 0)} \right] = \underbrace{\ln \left[\frac{\eta(T, \alpha = 0)}{\eta(T_r, \alpha = 0)} \right]}_{\text{dependência da temperatura}} + \underbrace{\ln \left[\frac{\eta(T^*, \alpha = 0)}{\eta(T, \alpha = 0)} \right]}_{\text{influência da reticulação}} = \quad (55)$$

$$\frac{-c_1 \cdot (T - T_r)}{c_2 + T - T_r} + \ln \left[\frac{\eta(T^*, \alpha = 0)}{\eta(T, \alpha = 0)} \right]$$

onde $T^* = T + T_{g(\alpha=0)} - T_{g(\alpha)}$. Desta forma:

$$\ln \left[\frac{\eta(T, \alpha = 0)}{\eta(T_r, \alpha = 0)} \right] = \left[\frac{-c_1 \cdot (T - T_r)}{c_2 + T - T_r} \right] - \left[\frac{b_1 \cdot (T - T_{g(\alpha)})}{b_2 + T - T_{g(\alpha)}} + \frac{b_1 \cdot (T - T_{g,0})}{b_2 + T - T_{g,0}} \right] \quad (56)$$

Finalizando na equação (57), onde η_0 é a viscosidade inicial:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left[\frac{C_1(T - T_{g0})}{C_2 - (T - T_{g0})} \right] \quad (57)$$

2.6 ANÁLISE DIELÉTRICA (DEA)

A análise dielétrica por impedância complexa é uma técnica analítica muito utilizada para o monitoramento do processo de cura de resinas poliméricas, pois fornece informações sobre o comportamento de materiais dielétricos em nível molecular, sendo apropriada para estudo de relaxação molecular de polímeros termorrígidos (MCKUBRE; MACDONALD; MACDONALD, 1987).

Esta técnica vem sendo empregada no monitoramento “in-situ” de processos de fabricação de compósitos de matriz polimérica (KRANBUEHL, 1990; MCILHAGGER; BROWN; HILL, 2000; NIXDORF; BUSSE, 2001). Por causa da sensibilidade do sinal dielétrico às transformações reocinéticas, essa técnica também pode ser usada na avaliação dos parâmetros cinéticos de cura e de evolução da viscosidade em função do tempo (BIDSTRUP; SHEPPARD; SENTURIA, 1989; MARTIN; TUNGARE; GOTRO, 1990).

A variação das propriedades dielétricas com o grau de polimerização de sistemas epóxi pode ser devido aos seguintes fatores:

1. Redução da condutividade iônica devido ao aumento da viscosidade (por causa da redução da mobilidade iônica). Senturia e Sheppard (1986) estabeleceram que a

condutividade iônica fosse devida à presença de íons de Na e Cl na resina epóxi, introduzidos durante a fabricação da resina.

2. Orientação e oscilação dos dipolos elétricos permanentes com a intensidade do campo elétrico, através de mecanismos de relaxação do tipo α e β observados em análise espectroscópica em altas frequências (BELLUCI et al., 1994).
3. Diminuição do momento dipolar por unidade de volume devido ao aumento do comprimento da cadeia polimérica e da densidade de reticulação e por causa da substituição de grupos funcionais presentes nos monômeros por dipolos OH que aparecem durante a reação (BUTTA et al., 1995).

Por ser a análise dielétrica uma técnica que mede indiretamente os parâmetros reológicos e cinéticos e que requer cálculos relativamente complexos que levam em conta os parâmetros elétricos de circuito equivalente, normalmente esses resultados são comparados com resultados cinéticos obtidos por análise térmica diferencial (SZYMANSKI; BUKOWSKA; BUKOWSKI, 2000), por análise reológica (MARTIN; TUNGARE; GOTRO, 1990) e por calorimetria diferencial exploratória (HE, 2001; KOIKE, 1993). Szymanski, Bukowska e Bukowski (2000) correlacionaram a resistência elétrica medida por aplicação de corrente elétrica contínua (c.c.) com a taxa de conversão de cura analisada por DTA e encontraram excelente concordância entre os dois resultados. Martin, Tungare e Groto (1990) compararam os resultados de análise dielétrica com os valores de viscosidade ajustados pelo modelo de viscosidade de Arrhenius de dois coeficientes e pelo modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF) em condições isotérmicas para sistema epóxi-amina. He (2001) comparou resultados de DSC isotérmico e não-isotérmico com análise dielétrica e correlacionou o fator de perda ϵ'' com o comportamento reológico e cinético também em sistema epóxi-amina. Koike (1993) mostrou que a regra de Walden, na qual o produto da viscosidade pela

condutividade elétrica é constante a uma dada temperatura, é válido para um sistema reativo constituído por resina epóxi e endurecedor amina.

Na análise dos fatores responsáveis pela resposta dielétrica, dois efeitos volumétricos devem ser considerados: a condutividade iônica e a orientação molecular de dipolo (SENTURIA; SHEPPARD JUNIOR, 1986). Em resinas epóxi, a condutividade iônica está relacionada à presença de íons cloreto e sódio remanescentes da fabricação do DGEBA. Se o campo elétrico aplicado em resinas epóxi for E , as n espécies de íons adquirem velocidade v_i . Se admitirmos em comportamento linear, v_i é proporcional a E :

$$v_i = u_i E \quad (58)$$

Se existem N_i íons da espécie i por unidade de volume, com a intensidade de carga de q_i nos n íons, a condutividade iônica σ pode ser expressa por:

$$\sigma = \sum_i q_i N_i u_i \quad (59)$$

Com a lei de Stokes, a relação entre a mobilidade dos íons e as propriedades das resinas pode ser examinada quantitativamente. A mobilidade de uma esfera de raio r_i em um meio com viscosidade η e sujeito a uma força $q_i E$ é dada pela equação (60). Desta forma, o sistema da resina atua como um eletrólito, então todos os efeitos da polarização do eletrodo observados em eletrodos comuns também podem ser observados nas resinas.

$$u_i = \frac{q_i}{6\pi\eta r_i} \quad (60)$$

A Figura 17 ilustra um esquema de orientação de dipolos com a aplicação de campo elétrico. Na cura da resina, os dipolos estão dispersos em um meio viscoso e são impedidos de se unirem pelo crescimento da cadeia. O processo de orientação requer um tempo característico, chamado de tempo de relaxação de dipolo (t_d). Durante uma reação de cura típica, t_d é curto no início da cura, e começa a aumentar quando a resina vitrifica.

Figura 17. Esquema do processo de orientação de dipolo ao se aplicar um campo elétrico

Na análise dielétrica, o meio dielétrico (a amostra) é submetido a uma tensão alternada periódica para medição de sua condutividade elétrica. Um gerador de função senoidal produz um sinal de excitação periódico de amplitude V_i . O sinal de saída é amplificado e comparado com o sinal de excitação, e decompõe-se em dois sinais contínuos: o valor eficaz do sinal de resposta V_0 e o ângulo de fase ϕ entre o sinal de excitação e o sinal de resposta (DIEFENDERFER, 1979).

Já a impedância Z é definida como a oposição total oferecida a um dispositivo ou circuito pelo fluxo de corrente alternada a uma dada frequência. É um importante parâmetro para caracterizar circuitos elétricos, e é representada como uma quantidade complexa no diagrama de Argand-Gauss como um vetor, e consiste de uma componente real Z' e uma componente imaginária Z'' (equações 61 a 65 e Figura 18):

Figura 18. Componente real e imaginária da impedância.

$$Z = Z' - j \cdot Z'' \quad (61)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (62)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (63)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (64)$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (65)$$

O circuito equivalente da amostra é um circuito RC (Figura 19), que pode ser equacionado pela equação (66), cuja solução para a tensão $\hat{V}_i$ é dada pela equação (67):

Figura 19. Circuito equivalente da amostra

$$\hat{V}_i = Z \hat{I} \quad (66)$$

$$\hat{V}_i = V_i e^{j\omega t} \angle \theta \quad (67)$$

onde: $\hat{V}_i$ = fasor tensão de excitação do circuito RC; Z = impedância equivalente do circuito;

$\hat{I}$ = fasor corrente do circuito; $j = \sqrt{-1}$; V_i = valor eficaz do fasor de tensão $\hat{V}_i$, θ = ângulo de fase da tensão.

A impedância equivalente ao circuito RC mostrado acima é calculada como:

$$Z = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} - j \cdot \frac{\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} \quad (68)$$

onde: $\omega = 2\pi f$ = frequência angular; e f = frequência em Hz. Lembrando que a capacitância é igual a:

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (69)$$

onde: ε = permissividade elétrica do epóxi; A = área de seção transversal do capacitor, e d = distância entre os eletrodos, logo a impedância real e a imaginária são:

$$Z' = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} \quad (70)$$

$$Z'' = \frac{\omega R_p^2 C}{1 + \omega^2 R_p^2 C^2} \quad (71)$$

A partir de R_p e C , a permissividade complexa ε^* caracteriza as propriedades de um material elétrico:

$$\varepsilon^* = \frac{Y}{j\omega C_0} = \frac{1}{j\omega R_p C_0} + \frac{C}{C_0} \quad (72)$$

$$\varepsilon^* = \frac{C}{C_0} - j \cdot \frac{1}{\omega R_p C_0} \quad (73)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \quad (74)$$

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} \quad \text{e} \quad \varepsilon'' = \frac{1}{\omega R_p C_0} \quad (75)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (76)$$

onde: Y = admitância equivalente do circuito RC;

C_0 = capacitância do ar;

ε' = componente real da permissividade;

ε'' = componente imaginária da permissividade;

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ farad/m = permissividade elétrica no vácuo

A relação entre as componentes real e imaginária da permissividade complexa com as componentes real e imaginária da impedância se dá pela equação (77):

$$\varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 Z^2} \quad \text{e} \quad \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 Z^2} \quad (77)$$

Observa-se que a relação entre ε' e ε'' com Z' e Z'' se dá de forma inversa. A relação matemática entre a permissividade imaginária ε'' e a condutividade elétrica σ é descrita pela equação (78):

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} + \varepsilon''_{relax} \quad (78)$$

Para análises em baixas frequências, o termo relativo à relaxação dipolar ε''_{relax} é pouco significativo, podendo então ser desprezado e a condutividade elétrica σ pode ser calculada pela equação (79):

$$\sigma = \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 \quad (79)$$

Admitindo que a resistividade ρ é descrita pela equação (80):

$$\rho = 1/\sigma \quad (80)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Dois sistemas epóxi foram utilizados neste trabalho, resultantes da combinação da resina epóxi bifuncional éter diglicidil de bisfenol A (DGEBA) com dois distintos agentes de cura: um a base de amina alifática e outro a base de anidrido, sendo que este último utiliza também um acelerador a base de amina.

O primeiro sistema epóxi estudado tem o nome comercial de **Stycast 1266**, é produzido pela *Emerson & Cuming* (Estados Unidos), e apresenta-se na forma de dois componentes:

- **Stycast 1266 – parte A:** composto pelo pré-polímero de epóxi DGEBA, que vem de fábrica previamente misturado com um diluente reativo (éter o-cresil glicídico);
- **Stycast 1266 – parte B:** composta pelo agente de cura (endurecedor) à base de amina alifática (3,3'-oxibis(etilenoxi)bis(propilamina)).

As Tabelas 1 e 2 apresentam as características principais dos componentes da **Stycast 1266** fornecidas pelo fabricante. A resina e o endurecedor foram misturados na seguinte razão estequiométrica (TECHNICAL..., 1999):

- **Stycast 1266 – parte A** 100 partes/peso;
- **Stycast 1266 – parte B** 28 partes/peso.

O segundo sistema epóxi analisado tem o nome comercial de **Royapox E-502 H**, é comercializado pela *RVD Materiais Dielétricos* (Valinhos-SP) e apresenta três componentes:

- **Resina E-502 H:** também composta pelo pré-polímero de epóxi DGEBA;
- **Endurecedor E-502 H:** à base de anidrido hexahidroxi-ftálico (HHPA);

- **Acelerador 610:** à base de amina terciária.

Tabela 1 – Características da Stycast 1266 – parte A

Estrutura

Nome	Éter diglicidil de bisfenol A
Aparência	Líquido branco transparente
Viscosidade	8,5 Pa.s
Massa específica	1,16 g/cm ³
Diluyente reativo

Nome	Éter o-cresil glicidílico
Concentração:	1 – 10 %

Tabela 2 – Características da Stycast 1266 – parte B

Estrutura

Nome	3,3'-oxibis(etilenoxi)bis(propylamina)
Aparência	Líquido amarelo transparente
Viscosidade	0,035 Pa.s
Massa específica	1,00 g/cm ³

As Tabelas 3 e 4 apresentam as características físicas e químicas dos componentes da Royapox E-502 H fornecidas pelo fabricante. A resina, o endurecedor e o acelerador foram misturados na seguinte proporção estequiométrica (ROYAPOX..., 2004):

- **Resina E-502 H**100 partes/peso
- **Endurecedor E-502 H**80 partes/peso
- **Acelerador 610**1 parte/peso

Tabela 3 – Características da resina Royapox E-502 H

Estrutura

Nome	Éter diglicidil de bisfenol A
Aparência	Líquido branco transparente
Viscosidade	11,0 – 16,0 Pa.s
Peso específico	1,14 g/cm ³

Tabela 4 – Características do endurecedor E-502 H

Estrutura

Nome	anidrido hexahidroxiftálico
Estado físico	Líquido amarelo transparente
Viscosidade	0,03 – 0,20 Pa.s
Massa específica	1,22 g/cm ³

3.2 ANÁLISE CINÉTICA POR DSC

O equipamento utilizado neste trabalho foi o Calorímetro Exploratório Diferencial modelo Q10, fabricado pela *TA Instruments®*, e pertence à categoria de *DSC de fluxo de calor*. A calibração do equipamento foi realizada com o metal Índio (99% de pureza – $\Delta H_f = 28,59\text{J/g}$ – $T_f = 156,6\text{ °C}$), e a linha-base foi determinada. As amostras analisadas foram pesadas, encapsuladas em cadinhos herméticos de alumínio, e submetidas a ensaios isotérmicos e não-isotérmicos, sob atmosfera de N_2 (vazão de 50 mL/min). As condições dos ensaios estão descritas nas Tabelas 5 e 6.

Curvas de fluxo de calor *versus* tempo de reação e curvas de fluxo de calor *versus* temperatura foram obtidas respectivamente dos experimentos isotérmicos e não-isotérmicos.

Através dos valores de fluxo de calor foi possível calcular a conversão do sistema, e por fim, os valores de taxa de conversão em função do tempo para a análise isotérmica. A estes dados experimentais, foi aplicado o **Modelo de Sourour-Kamal modificado**. Seus expoentes (m e n) e suas constantes cinéticas (k_1 e k_2) foram calculados para cada temperatura de cura através da análise de regressão não linear. Com o conjunto de dados de k_1 e k_2 , foram calculados os valores de Energia de ativação (E_a) relativos a cada constante cinética. A análise de regressão linear foi realizada por meio do programa de computador *Solver* (vide Anexo), um poderoso pacote suplementar de otimização disponível na planilha do programa Microsoft Excel®, que fornece resultados de forma iterativa dos coeficientes desconhecidos de uma expressão matemática, através de um processo de minimização da soma dos coeficientes de ajuste a serem determinados, resultando nos desvios quadráticos da função de ajuste (BILLO, 2001).

Tabela 5 – Condições de ensaio isotérmico por DSC das resinas epóxi/amina e epóxi/anidrido/acelerador

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Stycast 1266	20	700
	30	500
	40	275
	50	120
	60	100
Royapox E502 H (100:80:1)	100	180
	110	120
	120	65
	130	57

Tabela 6 – Condições de ensaio não-isotérmico por DSC das resinas epóxi/amina e epóxi/anidrido/acelerador

Amostra	Razão de aquecimento (°C/min)
Stycast 1266	10, 20, 30, 40 e 50
Royapox E502 H (100:80:1)	5, 10, 15, 20, 30, 40 e 50

Já a análise cinética dos dados experimentais não-isotérmicos teve como ponto de partida o cálculo da conversão do sistema através do valor da área debaixo do pico exotérmico de fluxo de calor *versus* temperatura (Equação 14). Para cada diferente razão de aquecimento empregada, foram coletados valores pontuais de conversão e suas respectivas temperaturas de ocorrência. A este conjunto de dados, foi aplicado o **Modelo Isoconversional** e calculado a Energia de ativação em função da conversão do sistema.

3.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

O equipamento utilizado neste trabalho para análise dinâmico-mecânica (DMA) das resinas epoxídicas é o Analizador Dinâmico-mecânico modelo 2980, fabricado pela *TA Instruments*®, instalado no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Escola de Engenharia de Lorena.

O corpo de prova (CP) constituiu-se da resina epoxídica não-curada depositada sobre um suporte retangular. Para confecção do suporte, utilizou-se um compósito formado por tecido de fibra de vidro impregnado com resina epóxi curada a quente.

A análise foi feita no modo de flexão de três pontos, através de um conjunto de garras fixas e móvel (Figura 20). Os experimentos foram realizados na frequência fixa de 1,0 Hz, com coeficiente de Poisson de 0,44, e sob temperaturas isotérmicas para avaliação do processo de cura das resinas em função do tempo de reação.

A Tabela 7 apresenta as condições de cura dos ensaios de DMA para a resina **Stycast 1266** e a resina **Royapox E-502 H**, com as respectivas temperaturas de reação e dimensões dos corpos de prova.

Figura 20. Jogo de braçadeiras para análise em flexão em três pontos

Tabela 7 – Condições de ensaio isotérmico por DMA das resinas epóxi/amina e epóxi/anidrido/acelerador

Resina	Temperatura (°C)	Dimensões do CP (comprimento x largura x espessura)
Stycast 1266	40	
	50	20,00 x 10,02 x 0,21 mm
	60	
Royapox E-502 H (1% de acelerador)	85	
	90	35,00 x 10,14 x 0,30 mm
	110	
Royapox E-502 H (2% cat)	85	
	90	35,00 x 10,31 x 0,30 mm
	100	

3.4 ANÁLISE REOLÓGICA

O equipamento utilizado foi o reômetro *Brookfield modelo DV-III+*, do tipo cilindros concêntricos. Este equipamento é conectado a um banho térmico *TECNAL, modelo TE-184*, para proporcionar o aquecimento da amostra. Um microcomputador controla a velocidade e a taxa de cisalhamento do rotor, através do programa *Rheocalc 32*, e guarda as informações sobre o torque produzido e a viscosidade medida. O rotor utilizado foi o *Spindle #4*, fornecido pela fabricante do equipamento e cuja geometria é mostrada na Figura 21. A preparação das amostras seguiu a norma ASTM D2393 (1980).

As amostras analisadas tiveram as condições de trabalho como descritas na Tabela 8. Pelas dificuldades operacionais do equipamento, não se monitorou a reação do sistema epóxi

até o ponto de vitrificação. Por medida de segurança, quando a viscosidade do meio reacional atingisse 10 Pa.s, interrompia-se sua medição.

Tabela 8 - Condições de ensaio viscosimétrico isotérmico para amostras de resina Stycast 1266 e Royapox E-502H

Amostras	Temperatura (°C)	Velocidade (rpm)	
		1°	2°
Stycast 1266	20	60	5
	25	99	10
	30	135	12
	35	190	20
	40,5	200	-----
Royapox E-502H (100:80:1)	85	8 a 0,36

Figura 21. Dimensões do Spindle #4

3.5 ANÁLISE DIELÉTRICA

Dois equipamentos foram utilizados neste trabalho: o primeiro foi o Analizador de Impedância modelo SI1260 integrado a uma Interface Eletroquímica modelo SI1287, ambos fabricados pela empresa *Solartron*; e o segundo foi o Ponte LCR modelo 4262A, fabricado pela empresa *Hewlett Packard*.

O suporte de amostra foi do tipo capacitor de placas paralelas (Figura 22), confeccionado com duas chapas de fenolite cobreada com 1,5 mm de espessura cada, sendo que a face cobreada foi utilizada como eletrodo do polímero. Foi colocada uma tira retangular de fibra de vidro de 0,2 mm de espessura entre os eletrodos para garantir uma distância fixa. O espaço interno entre as placas foi preenchido com o epóxi e um termopar foi alojado sobre a superfície externa da placa. O conjunto placas e termopar foi então fixado com fita de PTFE.

Figura 22. Suporte da amostra, com escala em milímetros

A amostra foi conectada em série a um resistor de polarização fixo R_S de $1\text{ M}\Omega$, cuja função é limitar a corrente no circuito. O conjunto então foi conectado ao gerador de função senoidal interno do analisador de impedância (Figura 23), o qual fornece uma tensão eficaz $V_i = 1\text{ V}$ a uma frequência variável na faixa entre $0,1\text{ Hz}$ e 1 MHz .

Figura 23. Sistemas para medidas de análise dielétrica

Um microcomputador foi responsável pelo sistema de controle e aquisição de dados, onde o monitoramento da cura foi feito através da leitura das componentes real e imaginária da impedância, durante a varredura de frequência. As amostras de resina epóxi/amina foram analisadas nas temperaturas de 40 , 50 e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, e as de resina epóxi/anidrido/acelerador nas temperaturas de $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando a ponte RLC nas frequências de 10 kHz . A ponte RLC possui três valores de frequência para medição da impedância: 120 Hz , 1 e 10 kHz . Como as amostras medidas a 10 kHz apresentaram melhor relação sinal/ruído, foi utilizada esta frequência em todos os ensaios da resina epóxi/anidrido/acelerador.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE CINÉTICA POR DSC

4.1.1 Análise isotérmica para a resina Stycast 1266

Cinco amostras de resina Stycast 1266 foram curadas sob temperaturas distintas de cura (de 20 a 60 °C) no equipamento de DSC. Para cada experimento isotérmico, um termograma foi obtido, contendo valores de fluxo de calor emitido pela amostra em função do tempo de cura. Assim, um conjunto de cinco termogramas foi construído e está mostrado na Figura 24.

Figura 24. Termogramas da resina Stycast 1266

A figura acima comprova o caráter exotérmico da cura da resina Stycast 1266, pois valores positivos de fluxo de calor foram alcançados. Para valores crescentes da temperatura de cura, o pico do termograma atinge valores maiores, pois a reação se torna cada vez mais exotérmica. O aumento da temperatura favorece a reação entre os componentes da resina: a

viscosidade inicial de cada componente diminui, as moléculas adquirem maior mobilidade, reduzindo o período de indução, e vencendo mais facilmente a barreira energética. Desta forma, a cura final é alcançada mais rapidamente.

A partir dos dados de fluxo de calor, valores experimentais de conversão e de taxa de conversão em função do tempo foram calculados para cada temperatura de ensaio, e estão dispostos nas Figuras 25 a 29. Estes valores foram aplicados na equação do **Modelo cinético de Sourour-Kamal modificado**, no qual suas constantes cinéticas foram obtidas através de um processo de iteração (disponível na plataforma Solver® do programa computacional Microsoft Excel® – vide anexo), e dispostas na Tabela 9. Através das constantes cinéticas obtidas, ajustaram-se os valores de conversão e taxa de conversão do sistema reativo pelo modelo cinético adotado. A comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os obtidos pelo ajuste cinético estão demonstrados pelas Figuras 25 a 29:

Figura 25. Comparação entre os dados experimentais de conversão ($\circ$) e de taxa de conversão ($\square$) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 20 °C

Figura 26. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 30 °C

Figura 27. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 40 °C

Figura 28. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 50 °C

Figura 29. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Stycast 1266, curada a 60 °C

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos calculados para a resina Stycast 1266 a partir dos dados de conversão isotérmica empregando-se o modelo de Sourour-Kamal modificado

T (°C)	k₁	k₂	m	n	r²
20	0,003304	0,002615	0,540006	0,815673	0,99992
30	0,004699	0,007385	0,839704	0,915277	0,99998
40	0,007851	0,022203	0,309539	1,058132	0,99992
50	0,026073	0,029442	0,339018	0,975992	0,99996
60	0,028641	0,046524	0,198716	0,975992	0,99990

À medida que a temperatura de cura aumenta, há um incremento na reatividade do sistema epoxídico: isto pode ser comprovado pelos valores das constantes de reação k_1 e k_2 obtidos para a resina Stycast 1266 e dispostos na Tabela 9: estas constantes aumentam com o incremento na temperatura de cura. Os excelentes valores de coeficientes de correlação r^2 calculados demonstram que o que o modelo fenomenológico representa um ótimo modelo de ajuste dos parâmetros cinéticos isotérmicos. Desta forma, o modelo cinético de Sourour-Kamal modificado satisfaz a cinética de cura isotérmica da resina Stycast 1266 por DSC.

Pela equação de Arrhenius, as Energias de ativação correspondentes a cada constante de reação foram calculadas (o ajuste linear de k_1 e k_2 está disposto na Figura 30):

- Energia de ativação calculada através da constante $k_1 = \mathbf{48,85 \text{ kJ/mol}}$
- Energia de ativação calculada através da constante $k_2 = \mathbf{58,41 \text{ kJ/mol}}$

As Energias de ativação obtidas apresentam valores típicos para sistemas reativos epóxi-amina (RYAN; DUTTA, 1979). Como as constantes de reação k_1 e k_2 representam, respectivamente, o estágio de cura de vitrificação e de gelificação, as etapas de cura da resina Stycast 1266 apresentam uma ligeira energia de ativação maior na etapa de gelificação, indicando ser esta a etapa lenta do processo.

Figura 30. Ajuste linear para cálculo energia de ativação a partir da constante de reação k_1 (a) e da constante de reação k_2 (b)

4.1.2 Análise isotérmica para a resina Royapox E-502 H (1% de acelerador)

Análises isotérmicas por DSC foram realizadas para a resina Royapox E502H na concentração de 1% (massa/massa) de acelerador, em diferentes temperaturas de cura, e seus termogramas estão mostrados na Figura 31:

Figura 31. Termograma da Royapox E-502H com 1% de acelerador

Os termogramas desta resina apresentam o comportamento típico de resinas epoxídicas: reações de cura exotérmicas, cujo fluxo de calor emitido pela amostra aumenta com o aumento na temperatura de cura. Como anteriormente realizado para a resina Stycast 1266, valores de conversão e taxa de conversão foram calculados a partir dos valores experimentais de fluxo de calor, e estão apresentados nas Figuras 32 a 35.

A forma da curva $d\alpha/dt$ no sistema epóxi/anidrido/acelerador apresenta claramente um estágio autocatalítico mais evidente. Isto indica que neste sistema epoxídico, a cinética de cura do estágio descrito pela constante k_2 deve ser mais lenta, em relação ao sistema epóxi/amina. Isto explica a necessidade de cura a quente desde o estágio de indução.

Figura 32. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Royapox E-502H (1%acelerador), curada a 100 °C

Figura 33. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Royapox E-502H (1%acelerador), curada a 110 °C

Figura 34. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Royapox E-502H (1%acelerador), curada a 120 °C

Figura 35. Comparação entre os dados experimentais de conversão (○) e de taxa de conversão (□) e os dados ajustados pelo modelo cinético (—) para a resina Royapox E-502H (1%acelerador), curada a 130 °C

À equação do modelo cinético de Sourour-Kamal modificado foram aplicados os dados experimentais de conversão e taxa de conversão. Os parâmetros cinéticos foram calculados através do processo de iteração disponível na plataforma computacional Solver, do Microsoft Excel e dispostos na Tabela 10:

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos calculados para a resina Royapox E-502H (1%acelerador) a partir dos dados de conversão isotérmica empregando-se o modelo de Sourour-Kamal modificado.

T (°C)	k ₁	k ₂	m	n	r ²
100	0,006944	0,059119	0,665734	1,034478	0,9995
110	0,006201	0,077209	0,551911	1,029972	0,9998
120	0,009907	0,135654	0,510231	1,059139	0,9998
130	0,027395	0,205470	0,565319	1,209345	0,9998

O incremento na temperatura de cura aumenta o valor das constantes de reação relativas às etapas de gelificação e vitrificação, indicando que a reatividade do sistema é

otimizada. Porém, devido à menor reatividade da resina Royapox E-502H, suas constantes são menores do que os encontrados para a resina Stycast 1266. A mesma observação se aplica aos valores de coeficientes de correlação r^2 ; porém são igualmente satisfatórios, podendo-se então constatar que o modelo cinético adotado pode ser aplicado para uma resina epóxi/anidrido/acelerador.

Os valores de E_a relativos às constantes de reação k_1 e k_2 foram calculados a partir da equação de Arrhenius e os cálculos de ajuste linearizado são mostrados na Figura 36.

Figura 36. Ajuste linear para cálculo da Energia de ativação a partir da constante de reação k_1 (a) e da constante de reação k_2 (b), para a resina Royapox E-502H.

- Energia de ativação calculada através da constante k_1 = **55,29 kJ/mol**
- Energia de ativação calculada através da constante k_2 = **53,47 kJ/mol**

Os valores de E_a apresentaram novamente valores próximos entre si, compatíveis com a literatura (IVANKOVIC et al, 2003; MONTSEERRAT et al, 1995), e demonstram que a etapa de vitrificação deste sistema reativo tem uma cinética de reação ligeiramente mais lenta que a etapa de gelificação.

4.1.3 Análise não-isotérmica da resina Stycast 1266

A Figura 37 mostra termogramas da resina Stycast 1266, que foi submetida a ensaios dinâmicos no DSC em diferentes razões de aquecimento. Quanto maior é a razão de aquecimento, maior temperatura de reação é necessária para curar a resina, e desta forma, os picos exotérmicos se estreitam e deslocam-se para temperaturas mais altas.

Figura 37. Ensaios dinâmicos da resina epóxi/amina no DSC – a constante β indica as razões de aquecimento a que a amostra foi submetida.

Aplicando aos dados de ensaio não-isotérmicos por DSC o tratamento cinético pelo método Isoconversional, pode-se calcular a energia de ativação do sistema em função da conversão do mesmo, através da equação de Arrhenius. Como visto na Figura 38, a energia de ativação assume valores de **45,15 kJ/mol** a **21,34 kJ/mol** no intervalo $0,25 < \alpha < 0,97$. Este é um comportamento típico de resinas a base de epóxi (VYAZOVKIN; SBIRRAZZUOLI, 1996): à medida que a reação se processa, o grau de cura e a reticulação são maiores. Para conversões fora deste limite, a energia de ativação aumenta. Uma razão pode estar no fenômeno de indução (onde os monômeros presentes no sistema se rearranjam) presente no

início da cura, e também no fato de que no final da cura, só está presente o regime de difusão, e a reação química cessa.

Figura 38. Energia de ativação versus conversão para a Stycast 1266

Os valores experimentais de taxa de conversão em função da temperatura foram aplicados na equação (34) para cálculo dos parâmetros A_α e B_α correspondentes ao método Isoconversional. Uma curva gaussiana de A_α em função do tempo de reação isotérmico foi obtida e é mostrada na Figura 39:

Figura 39. Fator de frequência A_α em função do tempo, da resina Stycast 1266.

A partir desta curva e da equação (35), é possível calcular a cinética isotérmica de um sistema reativo a partir de dados não-isotérmicos. O resultado desta previsão é mostrado nas Figuras 40 a 42. As melhores equivalências entre os dados experimentais e calculados foram obtidas para as temperaturas de 40, 50 e 60 °C. De acordo com Simon (SIMON, 2005), os parâmetros cinéticos calculados pelo método Isoconversional só se aplicam à faixa de temperatura utilizada para realizar o ensaio não-isotérmico.

Figura 40. Previsão do tempo de cura da resina Stycast 1266, à temperatura de 40 °C.

Figura 41. Previsão do tempo de cura da resina Stycast 1266, à temperatura de 50 °C.

Figura 42. Previsão do tempo de cura da resina Stycast 1266, à temperatura de 60 °C.

Este método cinético apresentou uma boa correspondência com os valores experimentais isotérmicos, podendo prever o processo de cura de um sistema epóxi-amina, por acompanhar a cinética de cura com o aumento da conversão.

Aqui é importante salientar que este método não pode ser considerado uma substituição ao modelo cinético de Sourour-Kamal modificado. Este método é aplicável nas situações em que o pesquisador necessita analisar uma grande quantidade de amostras reativas em um menor espaço de tempo. Análises térmicas dinâmicas por DSC demandam menos tempo operacional do que análises isotérmicas. Desta forma, é possível obter rapidamente informações sobre a cinética de cura de um sistema reativo sem a necessidade da utilização de análises isotérmicas. Porém, o modelo cinético de Sourour-Kamal modificado ainda é o melhor modelo fenomenológico capaz de explicar o mecanismo cinético de um sistema epóxi/amina.

4.1.4 Análise não-isotérmica da resina Royapox E-502H (1% de acelerador)

Ensaio dinâmico por DSC foram realizados nas amostras de Royapox E-502H com 1% de acelerador nas razões de aquecimento de 5 a 40 °C/min, e seus termogramas estão descritos na Figura 43. Os termogramas apresentam o mesmo comportamento da resina Stycast 1266: à medida que a razão de aquecimento aumenta, o pico de DSC se desloca para temperaturas maiores.

Figura 43. Ensaio dinâmico da resina epóxi/anidrido/acelerador no DSC – a constante β indica as razões de aquecimento a que a amostra foi submetida.

Na equação (34) foram aplicados os valores experimentais de taxa de conversão em função da temperatura para cálculo dos parâmetros A_α e B_α correspondentes ao método Isoconversional. Uma curva gaussiana de A_α em função do tempo de reação isotérmico foi obtida e é mostrada na Figura 44:

Figura 44. Fator de frequência A_α em função do tempo, da resina Stycast 1266, a diferentes temperaturas de cura.

A partir da equação (35), foi possível prever o tempo isotérmico da resina Royapox E-502H nas temperaturas de 100 a 120 °C a partir dos dados experimentais não-isotérmicos. As curvas correspondentes são mostradas nas Figuras 45 a 47.

Figura 45. Previsão do tempo de cura da resina Royapox E-502H (1% de acelerador), à temperatura de 100 °C.

Figura 46. Previsão do tempo de cura da resina Royapox E-502H (1% de acelerador), à temperatura de 110 °C.

Figura 47. Previsão do tempo de cura da resina Royapox E-502H (1% de acelerador), à temperatura de 120 °C.

O método cinético apresentou menor concordância com os dados experimentais, principalmente na região que abrange a etapa de vitrificação. Isto pode ser devido porque, como a técnica de DSC é sensível a mudanças na entalpia do sistema reativo, na etapa de vitrificação ΔH é muito pequeno. Desta forma, esta técnica não é sensível o suficiente para detectar a etapa de vitrificação (WISANRAKITT; GILHAM, 1990).

Energias de ativação em função do tempo foram calculadas pelo método Isoconversional; seu gráfico está descrito na Figura 48. Diferentemente do ocorrido para a resina Stycast 1266, a energia de ativação assume valores de **66,23 kJ/mol** a **49,07 kJ/mol** no intervalo $0,25 < \alpha < 0,97$ para a resina Royapox E-502H, demonstrando que a cinética de cura desta resina é mais lenta.

Figura 48. Energia de ativação versus conversão para a Royapox E-502H (1% de acelerador).

4.2 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA DA RESINA STYCAST 1266

As curvas de análise dinâmico-mecânicas do fator de perda ($\tan \delta$) em função de tempo de reação (t) para a resina Stycast 1266 estão dispostas nas Figuras 49 a 51 para diferentes ensaios isotérmicos (40 °C, 50 °C e 60 °C). Estas curvas foram construídas com a finalidade de detectar os pontos de gel e vitrificação da resina pelos picos de $\tan \delta$.

Figura 49. Ensaio isotérmico no DMA da resina Stycast 1266, à temperatura de 40 °C.

Figura 50. Ensaio isotérmico no DMA da resina Stycast 1266, à temperatura de 50 °C.

Figura 51. Ensaio isotérmico no DMA da resina Stycast 1266, à temperatura de 60 °C.

Observam-se em todos os gráficos que os picos de t_{vit} são superiores em amplitude em comparação com o pico de t_{gel} . Isto é devido que a etapa de vitrificação é regido por mecanismos difusionais e a componente viscosa da resina é predominante nesta etapa. Para as temperaturas de 40 e 50 °C, os picos são bem definidos para as duas etapas de cura; porém, na temperatura de 60 °C observa-se uma supressão do pico de gelificação: isto acontece porque a cura foi realizada na temperatura próxima à T_g da resina Stycast 1266 ($T_g = 63$ °C). Os valores de t_{gel} e t_{vit} estão dispostos na Tabela 11:

Tabela 11 – Ponto de gel e ponto de vitrificação da resina Stycast 1266, pela técnica DMA.

T (°C)	t_{gel} (min)	t_{vit} (min)
40	67,53	162,30
50	31,13	139,50
60	28,20	89,90

Os valores de t_{gel} foram ainda comparados com o valor teórico de conversão no ponto de gel para ensaios isotérmicos no DSC (Tabela 14), de acordo com a teoria de Flory ($\alpha =$

0,577) (CADENATO et al, 1997). Estes valores são diferentes entre si, e pode concluir então que o tempo de gel depende do processo experimental, sendo que a diferença é mais evidente em temperaturas mais baixas (40 e 50 °C).

4.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA DA RESINA ROYAPOX E-502H

Os tempos de gelificação e vitrificação para a Resina Royapox E502H em duas concentrações de acelerador foram também encontrados, como pode ser visto pelas Figuras 52 e 53. À medida que a temperatura de cura aumenta, os tempos de gelificação e vitrificação também aumentam.

Figura 52. Ensaio isotérmico no DMA da resina Royapox E502H (1% de acelerador) a várias temperaturas de cura.

Figura 53. Ensaio isotérmico no DMA da resina Royapox E502H (2% de acelerador) a várias temperaturas de cura.

Os picos de t_{gel} e t_{vit} são bastante definidos para todas as temperaturas de cura, pois todos os ensaios foram realizados em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea da Resina Royapox E-502H ($T_g = 120$ °C). Os valores de t_{gel} e t_{vit} encontrados estão dispostos na Tabela 12. Observa-se que a adição de acelerador influencia sobremaneira as etapas de cura da resina, pois a técnica de DMA é uma técnica bastante sensível aos fenômenos reológicos relativos a estas etapas de cura.

Tabela 12 – Ponto de gel e ponto de vitrificação da resina Royapox E-502H, pela técnica DMA.

T (°C)	Royapox E-502H		Royapox E-502H	
	(1% acelerador)		(2% acelerador)	
	t_{gel} (min)	t_{vit} (min)	t_{gel} (min)	t_{vit} (min)
85	93,74	149,84	70,20	99,60
90	65,60	128,80	40,50	74,18
100	-----	-----	24,10	44,30
110	21,76	59,11	-----	-----

4.4 ANÁLISE REOLÓGICA

As curvas de viscosidade em função do tempo permitem estudar o comportamento viscoelástico do material até o estágio de ponto de gel, ou seja, é bastante útil para a monitoração do estágio inicial de cura do polímero.

Como pode ser visto na Figura 54, nos tempos iniciais de reação, há somente o fenômeno de indução no meio reacional, cuja consequência é a presença de um platô newtoniano. Porém, à medida que a reação prossegue, há o incremento na viscosidade, que cresce exponencialmente devido ao incremento no peso molecular das cadeias poliméricas formadas. Esta mudança de comportamento na curva determina o ponto de gel do material, que varia de acordo com a temperatura de cura.

Figura 54. Viscosidade da resina Stycast 1266 em função do tempo, em diferentes temperaturas de cura.

O aumento na temperatura de reação diminui a viscosidade inicial do sistema, pois o atrito entre as moléculas é diminuído; e faz o ponto de gel ser alcançado mais rapidamente, desta forma diminuindo o tempo de cura.

Figura 55. Aumento relativo na temperatura de transição vítrea como função da conversão, para uma amostra de resina Stycast 1266 curada a 60 °C.

A Figura 55 mostra a relação entre conversão, temperatura de transição vítrea e viscosidade descritas pelas equações de DiBenedetto e WLF. O parâmetro λ calculado foi de 0,573, condizente com o teórico. Para calculá-lo, foi feita a análise isotérmica por diversos tempos a 60 °C, e posterior análise não isotérmica, da temperatura inicial de -90 °C até 300 °C e razão de aquecimento de 10 °C. Os valores de T_g foram medidos pela análise não isotérmica descrita nos tempos indicados no termograma da Figura 56, sendo que o valor de $T_{g0} = -40$ °C para a amostra não curada e de $T_{g\infty} = 48$ °C para a amostra completamente curada. Os outros valores de T_g estão relacionados com o ponto máximo no fluxo de calor (ponto 2, $T_g = -23,5$ °C), com o ponto de inflexão (ponto 3, $T_g = 4,9$ °C) e com um ponto no regime de vitrificação (ponto 4, $T_g = 23,69$ °C).

Figura 56. Termograma de DSC isotérmico da resina Stycast 1266, à temperatura de 60 °C, mostrando os pontos de determinação da temperatura de transição vítrea.

Foi feita uma normalização dos valores de viscosidade para a aplicação do modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF), com a finalidade de encontrar os parâmetros C_1 , C_2 e o fator de correlação entre os dados experimentais e o modelo aplicado (Tabela 13 e Figuras 57 a 59).

Tabela 13 - Constantes da equação WLF e fator de correlação para três temperaturas.

Temperatura (°C)	C_1	C_2	r^2
20	1,68725	51,6	0,98
30	2,71078	51,6	0,995
40	1,54014	51,6	0,998

As constantes da equação WLF são únicas e aplicáveis a qualquer polímero amorfo. Porém, neste trabalho, as constantes são utilizadas apenas como função de ajuste dos dados experimentais de viscosidade ao modelo WLF; foi fixada a constante C_2 , para depois ser calculada a constante C_1 . Desta forma, o método de aproximação é apenas experimental;

análises posteriores serão feitas para aprimorar o cálculo matemático e encontrar valores mais condizentes com o descrito na literatura (HESEKAMP; BROECKER; MANFRED, 1998).

Figura 57. Curvas experimental e calculada da razão entre a viscosidade no tempo t e a viscosidade inicial η_0 da resina Stycast 1266, à temperatura de 20°C.

Figura 58. Curvas experimental e calculada da razão entre a viscosidade no tempo t e a viscosidade inicial η_0 da resina Stycast 1266, à temperatura de 30°C.

Figura 59. Curvas experimental e calculada da razão entre a viscosidade no tempo t e a viscosidade inicial η_0 da resina Stycast 1266, à temperatura de 40°C.

A Figura 60 mostra a medição da viscosidade para a resina Royapox E502H. Observando-se a região de indução, este estágio é bastante prolongado para este tipo de resina, por causa de sua baixa reatividade. Mas à medida que a reação vai prosseguindo, a viscosidade cresce rapidamente a partir do ponto de gel.

Figura 60. Curva de viscosidade da resina Royapox E-502H (1% de acelerador), à temperatura de 85 °C.

4.5 ANÁLISE DIELÉTRICA DA RESINA STYCAST 1266

As curvas experimentais de impedância imaginária em função do tempo de cura para a resina epóxi-amina são mostradas nas Figuras 61 a 63. A análise DEA é mais sensível à mudança de regime de fluxo que ocorre no interior do material na etapa de gelificação: como nesta etapa a mobilidade dos dipolos é menor, isto acarreta no valor constante da impedância imaginária e então na presença de um patamar. Na etapa de vitrificação há somente o regime difusional: o que também é detectado por um patamar. Os patamares de gelificação e vitrificação são mais definidos para a temperatura de cura de 40 °C; à medida que se aproxima da temperatura de transição vítrea do material, t_{gel} e t_{vit} são discretamente detectados. Seus valores estão dispostos na Tabela 14, onde foi possível ainda comparar estes valores com os obtidos por outras técnicas de análise utilizados neste trabalho.

Figura 61. Impedância imaginária em função do tempo da resina Stycast 1266, à temperatura de 40 °C e frequência de 10 kHz

Figura 62. Impedância imaginária em função do tempo da resina Stycast 1266, à temperatura de 50 °C e frequência de 10 kHz

Figura 63. Impedância imaginária em função do tempo da resina Stycast 1266, à temperatura de 60 °C e frequência de 10 kHz

Tabela 14 – Ponto de gel e ponto de vitrificação da resina Stycast 1266, pelas técnicas DSC, DMA e DEA.

T (°C)	Tempo de Gel (min)			Tempo de vitrificação (min)	
	DSC	DMA	DEA	DMA	DEA
40	39,40	67,53	55,50	162,30	160,00
50	18,92	31,13	27,00	139,50	140,00
60	13,29	28,20	19,00	89,90	90,00

Uma correlação existente entre as curvas de viscosidade e resistividade elétrica é mostrada na Figura 64, e confirma as observações experimentais de que, na etapa de gelificação, quando a viscosidade tende para o infinito, a curva de resistividade elétrica apresenta um patamar de mudança na condutividade causada pela transição de fase micro-macro-gel, utilizada anteriormente para se determinar o tempo de gelificação a partir da curva da componente imaginária da impedância (GARDEN; HAYWARD; PETHRICK, 2007).

Figura 64. Viscosidade e resistividade em função do tempo da resina Stycast 1266, à temperatura de 40 °C e frequência de 10 kHz

4.6 ANÁLISE DIELÉTRICA DA RESINA ROYAPOX E-502H

Análises dielétricas em amostras da resina Royapox E502H em diferentes concentrações de acelerador foram realizadas, e curvas de experimentais de impedância imaginária obtidas, que estão dispostas nas Figuras 65 e 66:

Figura 65. Impedância imaginária em função do tempo da resina Royapox E502H, à temperatura de 85 °C e frequência de 10 kHz

Figura 66. Impedância imaginária em função do tempo da resina Royapox E502H, em diferentes temperaturas e frequência de 10 kHz

Observa-se nas Figuras 65 e 66 que o aumento da quantidade de acelerador e o aumento na temperatura de cura reduziram o tempo necessário para alcançar a etapa de cura da gelificação. Porém, na frequência adotada de 10 kHz a técnica dielétrica não foi capaz de detectar os tempos de gelificação e vitrificação: como a cinética de cura desta resina é lenta, esta frequência tornou-se elevada para as condições experimentais.

5 CONCLUSÕES

Como principais conclusões deste trabalho podemos citar:

- A análise por calorimetria exploratória diferencial sendo sensível aos processos de cura dos materiais que apresentem variação em sua entalpia de reação pode determinar a conversão e a taxa de conversão através de termogramas de fluxo de calor emitido pela amostra no tempo, para análise isotérmica, ou pelo fluxo de calor em função da temperatura, para análise não-isotérmica. Entretanto, esta técnica apresenta menor sensibilidade à etapa de cura da vitrificação, pois durante esta etapa de reação há menor variação de entalpia.
- A análise dinâmico-mecânica é bastante sensível aos fenômenos de relaxação inerentes ao processo de cura dos materiais poliméricos, o que faz com que podem ser detectadas as etapas de gelificação e de vitrificação pelos picos da curva do fator de perda $\tan \delta$. Os picos da $\tan \delta$ relativos à etapa de vitrificação apresentam amplitudes mais elevadas em relação à etapa de gelificação, por causa da transição do estado gel para o estado vítreo que ocorre no final da cura.
- A análise reológica detecta rapidamente as mudanças na cinética de reação da resina epoxídica por meio da mudança na inclinação da curva de viscosidade em função do tempo. Quando é alcançada a etapa da gelificação, a viscosidade cresce exponencialmente e tende para o infinito. O modelo WLF pode ser utilizado para correlacionar os dados experimentais de viscosidade com os parâmetros determinados por DSC da resina StyCAST 1266.
- A análise dielétrica é uma técnica sensível aos fenômenos de fluxo de resinas epoxídicas. Isto faz com que possam ser detectadas pelos patamares da curva de impedância imaginária em função do tempo as etapas de gelificação e vitrificação. Tal metodologia não pode ser aplicada na detecção do estágio de indução, pois nesta etapa

apenas fenômenos de difusão molecular estão presentes. Para a resina Stycast 1266, existe uma relação entre a sua resistividade elétrica e a sua viscosidade: na etapa de gelificação, quando a viscosidade cresce exponencialmente, a resistividade do material aumenta linearmente. A análise dielétrica pode ser utilizada como um complemento à análise dinâmico-mecânica, pois uma excelente correlação entre os valores de t_{gel} e t_{vit} foi obtida para as duas técnicas analíticas. A análise dielétrica tem a particularidade de poder ser utilizada por tempos longos e sem destruição da amostra.

- Observou-se para o modelo de Sourour-Kamal modificado que, sendo este modelo cinético a sobreposição dos modelos cinéticos autocatalítico e de ordem n , sua utilização apresentou excelente concordância com os dados experimentais para os dois sistemas epoxídicos. Para o sistema epóxi/amina, os valores de energia de ativação encontrados relativos às constantes de reação k_1 e k_2 pelo são praticamente iguais entre si. Desta forma como os estágios de gelificação e vitrificação apresentam a mesma cinética de reação, o sistema reativo atinge a cura completa a temperatura ambiente. Já o sistema epóxi/anidrido/acelerador apresenta mecanismo cinético diferenciado: como o agente de cura reage mais lentamente com o pré-polímero de epóxi, é necessária a adição de acelerador. Conseqüentemente o valor de Energia de ativação é superior ao observado no sistema epóxi/amina; sendo que estes valores são também correspondentes aos da literatura.
- O método Isoconversional mostrou-se adequado para a determinação da cinética de cura dos dois sistemas reativos, podendo determinar a curva de cura isotérmica a partir de dados não-isotérmicos. Entretanto, este método não é uma substituição ao modelo cinético de Sourour-Kamal modificado, sendo uma alternativa à análise isotérmica quando se tem uma quantidade elevada de material a ser analisado em um curto espaço de tempo. Particularmente, para sistemas com cinética de reação lenta, as

análises dinâmicas por DSC são mais rápidas de serem realizadas em relação às análises isotérmicas.

Neste trabalho, as diferentes técnicas analíticas empregadas apresentaram detalhadas informações sobre os diferentes estágios de cura de cada sistema epoxídico. As variáveis medidas por cada análise puderam ser comparadas entre si, com resultados satisfatórios e correspondentes com a literatura. Desta maneira, estas técnicas comprovaram serem complementares entre si, podendo ser utilizadas no estudo dos mecanismos reacionais de outros sistemas epoxídicos.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro, pretende-se estudar sistema epoxídicos modificados com cargas convencionais e nanoestruturadas e analisá-los sob a ótica da técnica de análise dielétrica em conjunto com a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A finalidade deste trabalho será de analisar a influência da adição de agentes modificadores na cinética e na microestrutura do material, e fazer uma correspondência com a resposta dielétrica do material.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. M. S. P. **Avaliação da reocinética de cura de resina epóxi utilizando análise viscosimétrica e comparação com análises térmicas**. Lorena: EEL – USP, 2006. 42p. (Relatório de iniciação científica - Processo FAPESP nº 2005/00520-8. Orientador: Carlos Y. Shigue).
- ALLEN, S. A. B. Dielectric techniques. In: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice**. New York: Elsevier Science B.V., 1998. V. 1. p. 401-422.
- ASTM American Society for Testing and Materials **D2393-80**: Standard test method for viscosity of epoxy resins and related components, 1980. 3p.
- ASTM American Society for Testing and Materials **D4065-06**: Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures, 2006. 7p.
- BELLUCCI, F. et al. Impedance spectroscopy of reactive polymers. **Journal of Polymer Science Part. B: Polymer. Physics**, v. 32, p. 2519-2527, 1994.
- BIDSTRUP, S. A.; SHEPPARD, N. F.; SENTURIA, S. D. Dielectric analysis of the cure of thermosetting epoxy amine systems. **Polymer Engineering Science**, v. 29, n. 5, p. 325-328, 1989.
- BILLO, E. J. Non-linear regression using the Solver. In: _____. **Excel® for chemists: a comprehensive guide**. 2nd ed. New York: John Wiley, 2001. p. 223-238.
- BORCHARDT, H. J.; DANIELS, F. The application of differential thermal analysis to the study of reaction kinetics. **Journal of American Chemical Society**, v. 79, p. 41-46, 1957.
- BROWN, M. E. Reaction kinetics from thermal analysis. In: _____. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2001. p. 181-214.
- BUTTA, E. et al. Dielectric analysis of an epoxy resin during cross-linking. **Journal of Polymer Science Part. B: Polymer Physics**, v. 33, p. 2253-2261, 1995.
- CADENATO, A. et al. Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DTMA and DSC techniques TTT diagram. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 269-279, 1997.
- CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: _____. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004. p. 263-284.
- DIBENEDETTO, A. T. Prediction of the glass-transition temperature of polymers - a model

based on the principle of corresponding states. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 25, n. 9, p. 1949-1969, 1987

DIEFENDERFER A. J.; HOLTON, B. E. **Principles of electronic instrumentation**. 2nd ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1979. 555 p.

DIFFERENTIAL scanning calorimetry. Produced by H. K. D. H. Bhadeshia. Cambridge: University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy, 2002. Disponível em: <<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal2.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2008.

EPÓXI: certificados reforçam qualquer garantia. **Revista do plástico reforçado**, 2003. Disponível em: <http://www.revistadoplasticoreforcado.com.br/eletro_eletronico/epoxi.html>. Acesso em 14 jun. 2008.

EPÓXI: o domínio pelo conhecimento. **Revista do plástico reforçado**, 2004. Disponível em: <<http://www.revistadoplasticoreforcado.com.br/moldes/epoxi.html>>. Acesso em 14 jun. 2008.

ESMALTES e vernizes. **Revista Química e Derivados**, 2007. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd463/tintas3.html>>. Acesso em 14 jun. 2008.

EVANS, D.; MORGAN, J.T.; STAPLETON, G. B. **Epoxy resins for superconducting magnet impregnation**. Chilton, Didcot, UK: Rutherford High Energy Laboratory, 1968. Rep. RHEL/R251.

GALWEY, A. E.; BROWN, M. E. Kinetic background to thermal analysis and calorimetry. In: BROWN, M. E. **Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 1: principles and practice**. New York: Elsevier Science B.V., 1998. p. 147-224.

GARDEN, L. H.; HAYWARD, D.; PETHRICK, R. A. Dielectric non-destructive testing approach to cure monitoring of adhesives and composites. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part G – Journal of Aerospace Engineering**, v. 221, n. G4, p. 521-533, 2007.

HADAD, D. K. Physical and chemical characterization of epoxy resins. In: MAY, C. A. **Epoxy Resins: chemistry and technology**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 1089-1172.

HE, Y. DSC and DEA studies of underfill curing kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 367, p. 101-106, 2001.

HESEKAMP, D.; BROECKER, H. C.; MANFRED, H. P. Chemo-rheology of cross-linking polymers. **Chemical Engineering Technology**, v. 21, n. 2, p. 149-153, 1998.

HORIE, K. et al. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, v. 8,

p. 1357-1372, 1970.

IVANKOVIC, M. et al. Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 3012-3019, 2003.

KOIKE, T. Determination of glass transition temperature from viscosity and conductivity measurements for an epoxy-amine system during curing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, p. 1943-1950, 1993.

KRANBUEHL, D. E. Dielectric monitoring of polymerization and cure. In: RUNT, J. P.; FITZGERALD, J. J. **Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications**. Washington: American Chemical Society, 1997. p. 303-328.

KRANBUEHL, D. E. et al. Chemical and rheological changes during cure in resin-transfer molding in situ monitoring. In: POLYMER CHARACTERIZATION: PHYSICAL PROPERTY, SPECTROSCOPIC AND CHROMATOGRAPHIC METHODS. **Advances in Chemistry Series 227**. Washington, DC, EUA: American Chemical Society, 1990. p. 249.

KREIBICH, U.T.; LOHSE, F.; SCHMID, R. Polymers in low temperature technology. In: CLARK, A. F.; REED, R. P.; HARTWIG, G. **Nonmetallic materials and composites at low temperatures**. New York: Plenum Press, 1979. p.1-32.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). In: _____. **Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001. p. 247-285.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. p. 229-261.

MÁLEK, J. A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data. **Thermochimica Acta**, v. 138, p. 337-346, 1989.

MARTIN, G. C.; TUNGARE, A. V.; GOTRO, J. T. Modeling rheological and dielectric properties during thermoset cure. In: POLYMER CHARACTERIZATION: PHYSICAL PROPERTY, SPECTROSCOPIC AND CHROMATOGRAPHIC METHODS. **Advances in Chemistry Series 227**. Washington, DC, EUA: American Chemical Society, 1990. p. 235.

MCILHAGGER, A.; BROWN, D.; HILL, B. The development of a dielectric system for the on-line cure monitoring of the resin transfer molding process. **Composites Part A**, v. 31, p. 1373-1381, 2000.

MCKUBRE, M. C. H.; MACDONALD, D. D.; MACDONALD, J. R. Measuring techniques and data analysis. In: MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems**. New York: John Wiley, 1987. p. 133-190.

MIKA, T. F; BAUER, R. S. Curing agents and modifiers. In: MAY, C. A. **Epoxy resins: chemistry and technology**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1988. p. 465-550.

MIRANDA, M. I. G. **Reticulação de sistemas epóxi**: avaliação de métodos cinéticos e caracterização. 1998. 95 f. Dissertação (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Instituto de Química, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

MONTSERRAT, S. et al. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. **Thermochimica Acta**, v. 269/270, p. 213-229, 1995.

MORE solutions to sticky problems: a guide to getting more from your Brookfield Viscometer. Middleboro: Brookfield Engineering Labs. Inc., 2000. 40 p.

NIXDORF, K.; BUSSE, G. The dielectric properties of glass-fiber-reinforced epoxy resin during polymerization. **Composite Science Technology**, v. 61, p. 889-894, 2001.

PASCAULT, J. P. et al. Are Cured Thermosets Inhomogeneous? In: _____. **Thermosetting Polymers**. New York: Marcel Dekker, 2002.

PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 28, p. 85-95, 1990.

PRIME, R. B. Thermosets. In: TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials. Volume 2**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, Inc., 1997. p. 1380-1766.

REE, T.; EYRING, H. The relaxation theory of transport phenomena. In: EIRICH, F. R. **Rheology: theory and applications**. New York: Academic Press, 1958. p. 83-144.

ROYAPOX E-502 H e E-502 HC. RVD materiais dielétricos, 2004. 2 p.

RYAN, M. E.; DUTTA, A. Kinetics of epoxy cure: a rapid technique for kinetic parameter estimation. **Polymer**, v. 20, p. 203-206, 1979.

SANDLER, S. R.; KARO, W. Epoxy resins. In: _____. **Polymer syntheses**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1996. V. 2. p. 88-128.

SENTURIA, S. D.; SHEPPARD JUNIOR, N. F. Dielectric analysis of thermoset cure. **Advances in Polymer Science**, v. 80, p. 1-47, 1986.

ŠESTÁK, J.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 3, p. 1-12, 1971.

SHECHTER, L.; WYNSTRA, J.; KURKJY, R. P. Glycidyl ether reactions with amines. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, p. 94-97, 1956.

ŠIMON, P. Considerations on the single-step kinetics approximation. **Journal of Thermal analysis and Calorimetry**, v. 82, p. 651-657, 2005.

ŠIMON, P. Isoconversional methods: fundamentals, meaning and application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 123-132, 2004.

SOUROUR, S.; KAMAL, M. R. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 14, p. 41-59, 1976

SZYMANSKI, A. B.; BUKOWSKA, A.; BUKOWSKI, W. Epoxide cross-linking studies by means of recording of electrode current. **Journal of Molecular Liquids**, v. 86, p. 279-283, 2000.

TANAKA, Y.; BAUER, R. Curing reactions. In: MAY, C. A. **Epoxy Resins: chemistry and technology**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988. p. 285-463.

TECHNICAL data sheet: Stycast 1266 A/B. Emerson & Cuming, 1999. 2 p.

TINTAS Epóxi. **Revista Química e Derivados**, 2006. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd453/tintas_epoxil.html>. Acesso em 14 jun. 2008.

UGLEA, C. V. Epoxy resins. In: _____. **Oligomer technology and applications**. New York: Marcel Dekker, 1998. p. 393-456.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Effect of viscosity on the kinetics of initial cure stages. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 201, p. 199-203, 2003.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry. **Macromolecules**, v. 29, n. 6, p. 1867-1873, 1996.

WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. Mechanical properties of substances of high molecular weight. 19. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. **Journal of American Chemical Society**, v. 77, p. 3701-3707, 1955.

WISANRAKKIT, G.; GILLHAM, J. K. The glass transition temperature as an index of chemical conversion for a high-Tg amine/epoxy system: chemical and diffusion-controlled reaction kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41, p. 2885-2929, 1990.

ANEXO

O cálculo do ajuste não-linear do modelo de Sourour-Kamal modificado foi feito usando a função Solver® do Microsoft Excel®. As Figuras 67 e 68 mostram a planilha na qual foi realizado o cálculo dos coeficientes de ajuste k_1 , k_2 , m e n .

	A	B	C	D	E
1	$y = (a_0 + a_1 \cdot x^m) \cdot (1-x)^n$			T = 40 °C	
2	$da/dt = (k_1 + k_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1-\alpha)^n$				
3					
4	$k_1 = 0,007851$				
5	$k_2 = 0,022203$				
6	$m = 0,309539$				
7	$n = 1,058132$				
8					
9	alfa	da/dt			t (min)
10	x	y	ycalc	(y - ycalc)^2	
11	0	0,008958	0,007850994	1,2255E-06	0,000333
12	0,000378	0,009209	0,00978359	3,3015E-07	0,042
13	0,001134	0,009684	0,010559179	7,6594E-07	0,122
14	0,001911	0,010139	0,011026548	7,8774E-07	0,200333
15	0,002722	0,010574	0,01138605	6,5943E-07	0,278667
16	0,003585	0,010996	0,011691908	4,8429E-07	0,358667
17	0,004461	0,011387	0,011951774	3,1897E-07	0,437
18	0,005368	0,01175	0,012183997	1,8835E-07	0,515333
19	0,006321	0,012078	0,012398554	1,0275E-07	0,595333
20	0,007278	0,012372	0,012590894	4,7915E-08	0,673666
21	0,008258	0,012636	0,012768969	1,7681E-08	0,752
22	0,009278	0,012882	0,012937919	3,127E-09	0,832
23	0,010296	0,013101	0,013092794	6,7346E-11	0,910333
24	0,01133	0,013302	0,013238312	4,0562E-09	0,988666
25	0,012402	0,01349	0,0133785	1,2432E-08	1,06867
26	0,013465	0,013658	0,013508264	2,2421E-08	1,147
27	0,014541	0,013813	0,013631448	3,2961E-08	1,22533
28	0,015652	0,01396	0,013751059	4,3656E-08	1,30533
29	0,016751	0,014095	0,013862664	5,398E-08	1,38367

Figura 67. Planilha Excel apresentando os coeficientes otimizados do modelo de Sourour-Kamal

Nas colunas A e B (Figura 67) estão os dados experimentais obtidos da análise isotérmica do DSC. A coluna C apresenta os valores calculados da função de ajuste calculada pela fórmula:

$$y_{aj} = (k_0 + k_1 x^m) \cdot (1 - x)^n \quad (77)$$

na qual $x = \alpha$. Os valores das constantes k_1 , k_2 , m e n usadas na equação acima estão apresentadas respectivamente nas células B4, B5, B6 e B7 da planilha.

A coluna D (Figura 68) apresenta os valores do desvio quadrático $(y - y_{aj})^2$, cuja soma representa o somatório dos desvios quadráticos S (célula D3464). Este valor será minimizado pelo método de otimização simplex da função Solver (Figura 69) no cálculo dos coeficientes de ajuste k_1 , k_2 , m e n .

	A	B	C	D	E
3435	0,999988	-0,000009	1,86652E-07	8,4395E-11	270,079
3436	0,999987	-0,000009	2,0315E-07	8,4698E-11	270,159
3437	0,999986	-0,000006	2,19721E-07	3,8685E-11	270,237
3438	0,999986	-0,000004	2,19721E-07	1,7806E-11	270,315
3439	0,999986	-0,000002	2,19721E-07	4,9272E-12	270,395
3440	0,999986	-0,000002	2,19721E-07	4,9272E-12	270,474
3441	0,999986	-0,000001	2,19721E-07	1,4877E-12	270,552
3442	0,999986	-0,000001	2,19721E-07	1,4877E-12	270,632
3443	0,999986	0	2,19721E-07	4,8277E-14	270,71
3444	0,999986	0,000002	2,19721E-07	3,1694E-12	270,789
3445	0,999986	0,000003	2,19721E-07	7,73E-12	270,869
3446	0,999986	0,000006	2,19721E-07	3,3412E-11	270,947
3447	0,999987	0,000008	2,0315E-07	6,0791E-11	271,025
3448	0,999987	0,00001	2,0315E-07	9,5978E-11	271,105
3449	0,999988	0,000012	1,86652E-07	1,3956E-10	271,184
3450	0,999989	0,000012	1,70235E-07	1,3994E-10	271,262
3451	0,99999	0,000011	1,53904E-07	1,1764E-10	271,342
3452	0,999991	0,00001	1,37668E-07	9,7266E-11	271,42
3453	0,999992	0,00001	1,21536E-07	9,7584E-11	271,499
3454	0,999993	0,00001	1,05522E-07	9,7901E-11	271,579
3455	0,999993	0,00001	1,05522E-07	9,7901E-11	271,657
3456	0,999994	0,000009	8,96406E-08	7,9395E-11	271,735
3457	0,999995	0,000009	7,3913E-08	7,9675E-11	271,815
3458	0,999995	0,000009	7,3913E-08	7,9675E-11	271,894
3459	0,999996	0,00001	5,83683E-08	9,8836E-11	271,972
3460	0,999997	0,000011	4,30503E-08	1,2005E-10	272,052
3461	0,999998	0,000012	2,80316E-08	1,4333E-10	272,13
3462	0,999999	0,000014	1,34623E-08	1,9562E-10	272,209
3463	1	0,000016	0	2,56E-10	272,289
3464			soma =	1,6183E-05	
3465					
3466					

Figura 68. Planilha Excel apresentando a minimização feita no resultado da soma do quadrado do valor residual.

Figura 69. Janela de comando da função Solver, do programa computacional Microsoft Excel