

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA**

**PROPRIEDADES MECÂNICAS, ADESIVAS E ADSORÇÃO DE ÁGUA
DE POLÍMEROS EPOXÍDICOS**

ANDRÉS FELIPE ESPINOSA PINEDA

Itajubá, maio de 2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA**

Andrés Felipe Espinosa Pineda

Propriedades mecânicas, adesivas e Adsorção de Água de Polímeros Epoxídicos

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para a
obtenção do Título de Mestre em Materiais para Engenharia**

Área de Concentração: Polímeros Aplicações

Orientador: Filiberto González Garcia

Itajubá, maio de 2014

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Cristiane N. C. Carpinteiro- CRB_6/1702

P649p

Pineda, Andrés Felipe Espinosa

Propriedades mecânicas, adesivas e absorção de água de polímeros
epoxídicos. / por Andrés Felipe Espinosa Pineda. – Itajubá (MG) :
[s.n.], 2014.

75 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Filiberto González Garcia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Resinas epóxi. 2. Polímeros epoxídicos. 3. Absorção de água. 4.
Resistência adesiva. I. Garcia, Filiberto González, orient. II. Universi-
dade Federal de Itajubá. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAS PARA ENGENHARIA**

Andrés Felipe Espinosa Pineda

Propriedades mecânicas, adesivas e Adsorção de Água de Polímeros Epoxídicos

Dissertação aprovada por banca examinadora em 20 de maio de 2014, conferindo ao autor o título de Mestre em Materiais para Engenharia.

**Banca Examinadora:
Prof. Dr. Filiberto González Garcia – (orientador)
Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões
Profa. Dra. Maria Elena Leyva González**

Itajubá, maio de 2014

Dedicatória

Aos meus pais, com imenso, respeito e amor pelo apoio constante em todas as decisões da minha vida.

A minha noiva, pelo amor, apoio, carinho, compreensão e incentivo ao meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

Agradecimentos

Ao orientador – pesquisador e amigo Dr. Filiberto González Garcia pelos ensinamentos, pela paciência e amizade que teve comigo.

À Professora Maria Elena Leyva Garcia pelas indicações, conselhos e dicas para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os professores da UNIFEI com os quais tive contato, com certeza algum conceito aprendido com vocês faz parte deste trabalho.

Aos técnicos dos diferentes laboratórios onde foram realizados os ensaios e testes deste trabalho, especialmente a Ângelo de Souza do laboratório de ensaios mecânicos.

Aos meus familiares que me apoiaram antes e durante a realização da pos-graduação.

Aos colegas da pós-graduação pelo apoio e amizade;

Ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e a Rede Mineira de Química pelo apoio financeiro;

Aos amigos, com os quais sempre pude contar.

‘‘Existem cada vez mais universidades e cada vez mais estudantes. Para desenrolar seus pergaminhos é preciso que eles encontrem temas de dissertação. Existe um número infinito de temas, pois pode-se falar sobre tudo e sobre nada. Pilhas de papel amarelado se acumulam nos arquivos que são mais tristes do que os cemitérios porque neles não vamos nem mesmo no dia de Finados. A cultura desaparece numa multidão de produções, numa avalanche de sinais, na loucura da quantidade. Creia-me: um só livro proibido pode significar muito mais do que os milhares de vocábulos cuspidos pelas nossas universidades’’

*Milan Kundera
A Insustentável Leveza Do Ser*

RESUMO

O presente trabalho visa ao estudo de formulações epoxídicas na procura de materiais flexíveis que possam ter novas perspectivas de aplicação. Foram escolhidas doze formulações poliméricas baseadas nos monômeros Éter Diglicidílico do Bisfenol A (DGEBA) e Éter Diglicidílico do Glicerol (DGEG), mudando as aminas alifáticas e cicloalifáticas utilizadas como agentes de cura e as proporções de diluente reativo. Estas misturas foram formuladas na razão estequiométrica, equivalente epóxi-equivalente. Em cada uma das formulações foi realizado o processo de cura determinado acima da temperatura de transição vítrea, para depois, avaliar as propriedades térmicas, mecânicas, adesivas e a absorção de água dos polímeros produzidos. As propriedades térmicas das formulações foram avaliadas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e por Análise Termogravimétrica (TGA), encontrando-se uma estabilidade térmica para todas as formulações até os 250°C, alguns deles começam a degradar a partir desta temperatura. As propriedades mecânicas foram determinadas a través dos ensaios de tração, flexão em três pontos e compressão uniaxial, segundo as normas ASTM para cada ensaio. As curvas tensão-deformação dos sistemas poliméricos estudados mostraram que dependendo da amina há mudanças significativas na resistência à flexão. Nos ensaios de compressão foi observada a diminuição da resistência à compressão quando a formulação polimérica continha diluente reativo. Foi utilizado um substrato metálico de aço inoxidável 316L, polido e funcionalizado com silano como agente promotor de adesão interfacial polímero/substrato, a fim de realizar as medições do ângulo de contato das formulações poliméricas epoxídicas sobre o substrato e assim determinar propriedades adesivas. Verificou-se a diminuição do ângulo de contato entre o substrato e as formulações epóxi quando aumenta a concentração de diluente. A resistência adesiva das juntas coladas e a influência da mudança do agente de cura foram analisadas. A capacidade absorção de água a 37°C de todos os polímeros estudados foi analisada por um período de oito meses observando-se uma baixa absorção de água cujo comportamento obedeceu a segunda lei de Fick, em todas as formulações.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the epoxy formulations towards to determine new futures applications. Twelve polymeric formulations were chosen based on monomers Diglycidyl Ether Bisphenol A (DGEBA) and Diglycidyl Ether Glycerol (DGEG) by changing the Aliphatic and Cycloaliphatic Amines that were used as curing agents and the reactive diluent proportions. Those mixtures were formulated by stoichiometric ratio, epoxy equivalent-equivalent. The curing process above the glass transition temperature was made for each formulation in order to evaluate mechanical and thermal adhesive properties, as well as polymers water absorption. The formulations thermal properties were evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). It was found thermal stability for all formulations up to 250° C and from that moment on some of the samples started to degrade at higher temperatures. Mechanical properties were determined by tensile tests, three points bending and uniaxial compressive by following the ASTM standards for each test. The polymer stress-strain curves indicated that depending on the amine, it could be an increase or decrease of the resistance to bending. On the compressive tests, the compressive strength decreasing when the polymeric formulation contains reactive diluent was observed. The adhesive properties study was made by measuring the epoxy polymer contact angle on the substrate. It was used a stainless steel 316L metal substrate that was polished and functionalized with silane as promoter agent of interfacial adhesion polymer/substrate. As a result, the contact angle between substrate and epoxy formulations decreased when the diluent concentration increased. The bond strength of the bonded joints and the influence of the change of the curing agent were analyzed. Polymer systems water absorption capacity at 37°C was investigated by a period of eight months observing a low water absorption, which behavior was Fickian type in all the formulations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da resina epóxi do tipo DGEBA	5
Figura 2. Estrutura química da TGMDA.....	5
Figura 3. Estrutura química dos esteres glicéricos ou oxidos cicloalifáticos	6
Figura 4. Estrutura química de monômeros epóxi que contem grupos vinilicos GMA e GOS	6
Figura 5. Reação epoxi-amina	7
Figura 6. Reação epóxi-hidroxila ou reação de eterificação.....	7
Figura 7. Reação de homopolimerização em cadeia de resinas epoxi.	8
Figura 8. Reação do grupo alcóxido com um grupo anidrido.	9
Figura 9. Iniciação da polimerização em cadeia por o sal amônio	9
Figura 10. Propagação da polimerização em cadeia.	9
Figura 11. Estrutura química da dicianodiamida	10
Figura 12. Estágios de cura em polímeros epoxídicos: a) a cura começa com os monômeros, (b) seguido pelo crescimento linear e ramificação abaixo do ponto de gel; c) continua com o estado gel com reticulação incompleta; d) termina com o estágio de vitrificação no qual ocorre a cura completa.	11
Figura 13. Reação de acoplamento do 3-aminopropil trimetoxisilano na superfície vítrea	14
Figura 14. Ligação do anidro maleico ao alumínio.....	15
Figura 15. a) álcool polivinílico b) celulose	15
Figura 16. Desenho esquemático mostrando (a) uma interface tortuosa entre os substratos A e B com superfícies rugosas e (b) dois substratos com superfícies lisas	17
Figura 17. Representação das tensões superficiais no equilíbrio.....	18
Figura 18. Variação da molhabilidade e o ângulo de contacto.	19
Figura 19. Estruturas químicas dos diferentes compostos químicos utilizados.....	24
Figura 20. Identificação da temperatura de transição vítrea com representação do Onset, Midpoint e Offset a partir de um termograma obtido por DSC.	27

Figura 21. Sistema de medição do ângulo de contato Easy Drop da marca Kruss.....	31
Figura 22. Dimensões das juntas coladas	32
Figura 23. Análise termogravimétrica (TGA) dos polímeros DGEBA/3DCM como diferentes proporções de diluente.....	34
Figura 24. Curvas DTG dos polímeros DGEBA/3DCM como diferentes proporções de diluente	35
Figura 25. Análise termogravimétrica (TG) dos polímeros DGEBA/D230 e DGEG/D230.....	36
Figura 26. Análise termogravimétrica derivada (DTG) dos polímeros DGEG/D230 e DGEBA/D230.....	37
Figura 27. Curva Tensão Deformação do ensaio de compressão para os sistemas DGEBA/3DCM com 0,10,20 e 30phr de diluente reativo	39
Figura 28. Curva força vs deformação no ensaio de flexão dos sistemas DEGBA/4MPip	40
Figura 29. Curva tensão x deformação dos sistemas DGEBA/4MPip no ensaio de compressão.....	41
Figura 30. Curva Força x Deformação do ensaio de flexão dos sistemas DGEBA/IPD. ...	42
Figura 31. Curva Tensão x Deformação dos sistemas DGEBA/IPD no ensaio de compressão.....	43
Figura 32. Curva Tensão x Deformação dos sistemas DGEBA/D230 e DGEG/D230 no ensaio de compressão	45
Figura 33. Curva Força x Deformação do ensaio de flexão dos sistemas DGEBA/IPD	46
Figura 34. Curva Tensão x Deformação dos sistemas DGEG/3DCM, DGEG/IPD e DGEG/D230 no ensaio de compressão	47
Figura 35. Variação do ângulo de contato da formulação DGEBA/3DCM com diferentes proporções de diluente sobre uma placa de aço inoxidável 316L.....	49
Figura 36. . Variação do ângulo de contato dos sistemas DGEBA/IPD, DGEBA/4MPip sobre o aço inoxidável 316L silanizado	49
Figura 37. Variação do ângulo de contato dos sistemas DGEG/D230, DGEG/3DCM, DGEG/IPD sobre o aço inoxidável 316L silanizado	50

Figura 38. Resistencia adesiva das juntas coladas dos sistemas DGEBA/3DCM com e sem silanização.....	51
Figura 39. Resistencia adesiva das juntas coladas nos sistemas DGEBA/IPD com e sem diluente	52
Figura 40. Resistencia adesiva das juntas coladas nos sistemas DGEBA/4MPip com e sem diluente	52
Figura 41. Resistencia adesiva das juntas coladas nos sistemas DGEG/D230, DGEG/IPD, DGEG/3DCM	52
Figura 42. Absorção de água do sistema DGEBA/3DCM 30PHR.....	53
Figura 43. Absorção de água do sistema DGEBA/4MPip 30PHR	54
Figura 44. Absorção de água do sistema DGEBA/IPD 30PHR	54
Figura 45. Coeficiente de difusão das formulações poliméricas epoxidicas estudadas	55
Figura 46. Parâmetro n do processo de difusão.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formulações poliméricas epoxídicas estudadas	25
Tabela 2. Composição química do aço inoxidável 316L Villares Metals, Brasil.....	32
Tabela 3. Temperaturas de transição vítrea onset e midpoint para os sistemas estudados.	33
Tabela 4. Propriedades térmicas e resultados dos ensaios de flexão nos sistemas poliméricos DGEBA/3DCM.....	38
Tabela 5. Resultados do ensaio de compressão nos sistemas DGEBA/3DCM	38
Tabela 6. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/4MPip, DGEBA/IPD nos ensaios de flexão.....	39
Tabela 7. Propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/4MPip, DGEBA/IPD nos ensaios de compressão.....	41
Tabela 8. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/D230 e DGEG/D230 no ensaio de flexão	44
Tabela 9. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/D230 e DGEG/D230 no ensaio de compressão.....	44
Tabela 10. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEG/3DCM e DGEG/IPD no ensaio de flexão.....	45
Tabela 11. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEG/3DCM, DGEG/IPD e DGEG/D230 no ensaio de compressão.	46
Tabela 12. Ângulo de contato das formulações epoxídicas sobre o aço 316L silanizado ..	48
Tabela 13. Resistência adesiva dos sistemas DGEBA/3DCM, DGEBA/IPD, DGEBA/4MPip.....	51
Tabela 14. Resistência adesiva dos sistemas DGEG/3DCM DGEG/IPD, DGEG/D230....	51
Tabela 15. Coeficiente de difusão, massa de saturação e tempo de difusão, dos sistemas epóxi estudados	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL.....	4
2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Monômeros Epoxídicos.....	5
3.2 Mecanismos de polimerização.....	6
3.2.1 Polimerização por etapas	6
3.2.2 Homopolimerização em cadeia.....	8
3.2.3 Copolimerização em cadeia.....	8
3.2.4 Sistemas de polimerização dual	10
3.2.5 Estágios de cura de resinas epoxídicas.....	10
3.3 Agentes de cura e diluentes.	12
3.3.1 Aminas Cicloalifáticas	12
3.3.2 Diluentes.....	12
3.4 Forças adesivas das resinas epóxi.	13
3.4.1 Adesão por ligações químicas.....	13
3.4.2 Adesão pela absorção física.....	15
3.4.3 Adesão pelo bloqueio mecânico	16
3.4.4 Determinação das forças adesivas pelo ângulo de contato.....	17
3.5 Absorção de água dos sistemas epóxi	19
3.5.1 Lei de Fick	20
3.5.2 Difusão em membranas	20
3.5.3 Obediência à lei de Fick	22

4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1	Materiais	23
4.2	Métodos	24
4.2.1	Preparação das formulações poliméricas.....	24
4.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	26
4.2.3	Ensaio de flexão.....	27
4.2.4	Ensaio de compressão	28
4.2.5	Ensaio de tração	28
4.2.6	Absorção de água	29
4.2.7	Determinação do Tipo de Transporte e Coeficiente de Difusão de Fick	29
4.2.8	Medição do ângulo de contato	30
4.2.9	Resistencia adesiva das juntas adesivas	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	33
5.2	Análises Termogravimétricas	34
5.3	Propriedades mecânicas.....	37
5.4	Ângulo de contato.	47
5.5	Resistencia das juntas adesivas	50
5.6	Absorção de água	53
6.	CONCLUSÕES.....	57
7.	REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros epoxídicos são os mais importantes e versáteis polímeros termorrígidos usados na atualidade, principalmente os derivados da resina epoxídicas do tipo DGEBA (Éter diglicidílico do bisfenol A). Isto é devido à grande reatividade do anel epóxi na sua estrutura, o qual pode sofrer uma abertura e posterior reticulação da resina com um considerável número de compostos químicos, tais como aminas alifáticas e aromáticas, anidridos de ácido e poliamidas, etc.[1] Desse modo, diversos sistemas epóxi podem ser escolhidos, obtendo-se diferentes propriedades mecânicas, físicas e químicas em função do tipo do composto, ou seja, do tipo de endurecedor empregado para abrir o anel. Para um sistema epóxi escolhido, as propriedades finais também podem ser modificadas variando parâmetros de processo. Os principais parâmetros incluem a seleção do agente de cura, a proporção entre a resina e o agente de cura, o tempo e a temperatura de cura. Todas essas variáveis afetam de modo global a estrutura macromolecular formada [2] Os agentes de cura mais comumente utilizados são as aminas, em parte, devido ao excelente desempenho e facilidade de manuseio. Dependendo da estrutura química destes agentes, é possível obter diferentes propriedades mecânicas, de extrema flexibilidade à alta resistência e dureza. [3]

Devido às suas excelentes propriedades adesivas, mecânicas, térmicas e elétricas e de resistência química, as resinas do tipo DGEBA, são muito utilizadas na formulação de adesivos, tintas, revestimentos, argamassas e na formulação de materiais compósitos de alto desempenho mecânico. [4][5]

Dentre da ampla abrangência de propriedades que as resinas epóxi têm podemos destacar as seguintes:

- Facilidade de processamento e manuseio;
- Relativa baixa viscosidade em temperatura ambiente;
- Tempo de gelificação longo;
- Baixa contração durante o processo de cura

As propriedades das resinas curadas dependem da variedade de condições nas quais elas são processadas, então de modo geral, podem-se relacionar as seguintes.

- Notável adesão (antes e durante a cura) a cerâmica, metal, vidro, concreto, e outros materiais;

- Boa estabilidade dimensional e mecânica
- Estabilidade térmica
- Alta resistência química e à corrosão
- Isolante elétrico
- Boa resistência mecânica a temperatura ambiente e em alguns casos em temperaturas criogênicas
- Tenacidade à fratura em temperaturas criogênicas

A arquitetura molecular e, por conseguinte as propriedades dos polímeros epoxídicos, podem ser modificadas por mudanças na densidade de entrecruzamento e/ou a flexibilidade da cadeia. A densidade de entrecruzamento pode ser modificada mudando a relação entre a estequiometria dos monômeros ou por mudanças no processo de cura. [6]

A variação nas propriedades térmicas, mecânicas e de absorção de água nas redes epoxídicas quando são modificados alguns parâmetros no processamento, tais como temperatura, proporção entre grupos epóxi-amina, etc. já têm sido estudadas em numerosos trabalhos nas últimas décadas, especialmente para o caso de redes epoxídicas do tipo epóxi-amina. Por exemplo, já foi estudada a influência da variação na quantidade de metafenileno-diamina e da temperatura de cura nas propriedades mecânicas à tração e de resistência à fratura da resina DGEBA. [7]. Também foi estudada a relação dos tempos e temperatura de cura nas reações de polimerização das resinas DGEBA com aminas cicloalifáticas encontrando-se uma alta dependência das propriedades mecânicas desses materiais com os tipos de reações envolvidas no processo de cura.[8] O efeito das mudanças no ciclo de cura das resinas epoxi curadas com dicianodiamida e a influência nas propriedades mecânicas e viscoelásticas, já foi analisado também encontrando variações nas temperaturas de transição vítrea e nos parâmetros de fratura os quais aumentaram com a diminuição da densidade de reticulação dos polímeros obtidos.[9] Além disso, foram caracterizadas as propriedades físico mecânicas de redes DGEBA curadas com quantidades estequiométricas de fenileno-diamina e cuja reação foi acompanhada por análise espectroscópica na região do infravermelho para constatar que as redes foram formadas predominantemente por as reações de adição do grupo epóxi ao grupo hidrogênio-amina, com pouca ou nenhuma etérificação.[10] A influência das aminas aromáticas e aminas alifáticas do tipo poliéter-amina, nas propriedades mecânicas das redes epóxi foi avaliada também, encontrando-se que as aminas alifáticas apresentam boa

reatividade, e as redes originadas resultam em redes flexíveis quando comparadas com as originadas a partir de amins aromáticas [11], [12]

Se bem as resinas epoxidicas são materiais muito estudados não é encontrado na literatura referencias do uso das amins usadas neste trabalho como agente de cura o que abre as portas para encontrar novas propriedades destes materiais e tal vez novas aplicações dentro dos diferentes campos da engenharia de materiais poliméricos.

O texto consta de um levantamento bibliográfico dos principais assuntos das resinas epóxi, os agentes de cura e demais compostos usados na sua fabricação. Logo serão apresentados os materiais utilizados e a parte experimental do trabalho relativa à preparação das amostras e finalmente são mostrados os resultados, discussões e conclusões relativas aos materiais produzidos.

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo das propriedades mecânicas, adesivas e de absorção de água das redes epoxídicas à base da resina do tipo DGEBA, com diferentes proporções de diluente reativo, e do tipo DGEG curadas com diferentes aminas alifáticas e cicloalifáticas visando encontrar novas perspectivas de aplicação.

2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Analisar as mudanças na temperatura de transição vítrea nos diferentes sistemas epoxídicos utilizados, quando é modificado o agente de cura e as quantidades de diluente na formulação.

Definir o perfil de degradação térmica dos principais sistemas epoxídicos estudados.

Avaliar a influencia da mudança da amina utilizada como agente de cura nas propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos.

Determinar o tipo de comportamento de absorção de água nos sistemas epoxídicos estudados.

Medir a resistência adesiva de cada uma das formulações epoxidicas numa junta adesiva de aço inoxidável.

Ponderar quais seriam as possíveis aplicações das formulações poliméricas epoxidicas de acordo com os resultados obtidos nos ensaios térmicos, mecânicos, adesivos e de absorção de água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Monômeros Epoxídicos

Os monômeros epoxídicos mais comuns são produtos da reação entre o bisfenol A (2,2-bis(2,3-epoxipropoxifenil)-propano e a epícloridrina (2,3-epoxi-1-cloropropano), na presença de hidróxido de sódio como catalisador, para produzir éter diglicidílico do bisfenol A (BADGE ou DGEBA) cuja estrutura química é apresentada na Figura 1. Os valores de n nas resinas comuns no mercado podem variar em valores que vão desde 0,03 até 10. A temperatura ambiente os monómeros são sólidos cristalinos para valores de n próximos de zero, líquidos para $n = 0,5$ e sólidos amorfos com uma temperatura de transição vítrea, T_g entre 40 e 90° para valores de n maiores. [13]

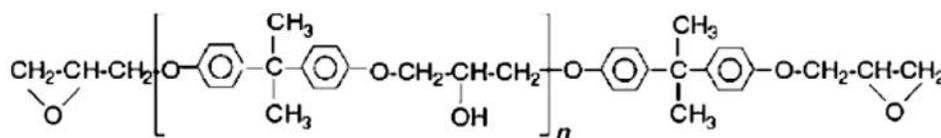


Figura 1. Estrutura química da resina epóxi do tipo DGEBA

Outro grupo importante de monômeros epoxídicos são aqueles obtidos com a epícloridrina sintetizados com uma amina aromática como por, exemplo a metilendianilina (TGMDA) que possui uma estrutura química como a apresentada na Figura 2.

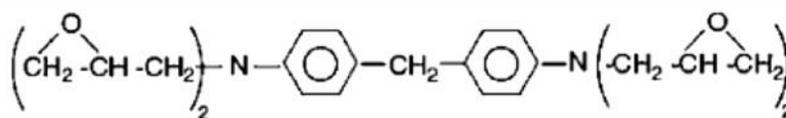


Figura 2. Estrutura química da TGMDA

Grupos oxirano ou epóxi podem ser gerados por peróxidação da ligação dupla carbono-carbono. Tais oligômeros são considerados óleos epoxidados ou óxidos cicloalifáticos e sua estrutura é mostrada na Figura 3.

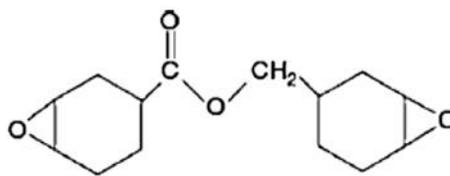


Figura 3. Estrutura química dos esteres glicéricos ou oxidos cicloalifáticos

Monômeros epoxídicos que contêm grupos vinílicos como o diglicilmetacrilato (GMA) ou o digliciloxiestireno (GOS) podem ser usados na síntese de oligômeros funcionais mostrados na Figura 4.

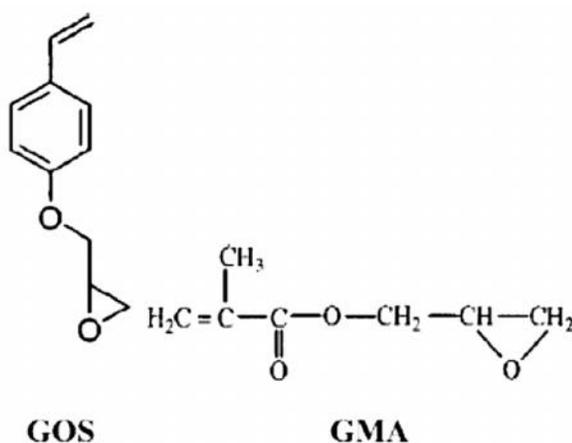


Figura 4. Estrutura química de monômeros epóxi que contêm grupos vinílicos GMA e GOS

Os polímeros epoxídicos do tipo de ligações cruzadas são obtidos pela reação dos monômeros mencionados acima com co-monômeros, agentes de cura ou iniciadores, essa reação de polimerização pode ser por uma polimerização por etapas, polimerização por adição, ou eventualmente pela combinação de ambos os mecanismos. [13]

3.2 Mecanismos de polimerização

3.2.1 Polimerização por etapas

Os grupos epoxídicos podem reagir com aminas, fenóis, mercaptans, isocianatos ou ácidos. As aminas são os agentes de cura mais comuns nas reações de polimerização por etapas dos sistemas epóxi, é por isso que a polimerização por etapas destes sistemas pode ser representada simplesmente por reações dos grupos epóxi e grupos hidrogênio-amina nas quais

A reatividade da amina incrementa com o seu caráter nucleofílico, assim: Alifática > Cicloalifática > Aromática.

Aminas alifáticas são usadas para sistemas de baixa temperatura de cura como os utilizados em adesivos ou revestimentos, e aminas diaromáticas são usadas geralmente em sistemas de cura para aplicações em materiais compostos que requerem temperaturas maiores.

3.2.2 Homopolimerização em cadeia.

Os grupos epóxi podem reagir com espécies nucleofílicas ou eletrofílicas. Assim as bases ou ácidos de Lewis são capazes de iniciar a polimerização em cadeia dos monômeros epóxi. Comumente os iniciadores usados são chamados de agentes de cura catalíticos e podem ser aminas terciárias, imidazóis, ou sais de amônia para a polimerização aniônica, e complexos de trifluoreto de boro, sais de complexos aromáticos ou ácidos Lewis como diarilalquilo iodônio, triarilsulfônio, ou areno diazônio, para polimerização catiônica.

A propagação da reação prossegue a partir de um alcóxido (polimerização aniônica) [15] ou um ozonium (polimerização catiônica) segundo pode ser observado na Figura 7.

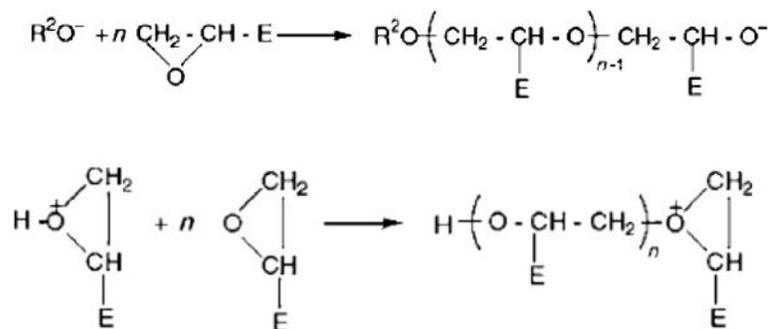


Figura 7. Reação de homopolimerização em cadeia de resinas epoxi.

A transferência de cadeia e complexas etapas de terminação detém a propagação da reação, o que gera baixos graus de polimerização das cadeias primárias.[16]

3.2.3 Copolimerização em cadeia

Enquanto a reação epóxi-ácido orgânico segue um mecanismo de polimerização por etapas, a reação dos epoxídicos com os anidridos cíclicos iniciada por bases Lewis ocorre a partir de uma copolimerização em cadeia.

A iniciação envolve a reação da base Lewis com um grupo epóxi, dando origem a um *zwitterion* que contém um átomo de nitrogênio quaternário e um ânion alcóoxido. O alcóoxido reage a uma taxa muito rápida com um grupo anidrido, conduzindo a uma espécie que contém um ânion de carboxilato, como o centro ativo, segundo mostra a Figura 8.

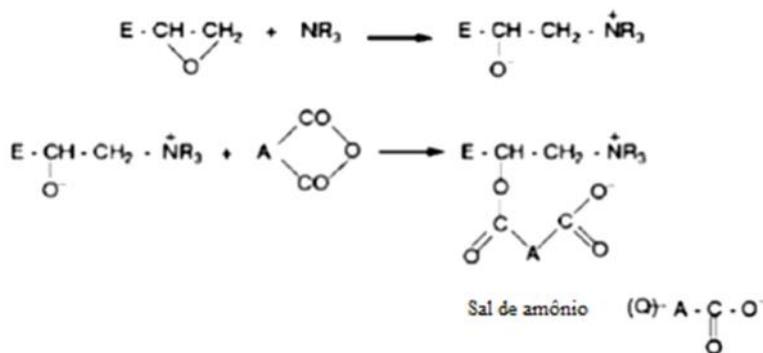


Figura 8. Reação do grupo alcóoxido com um grupo anidrido.

O de amônio pode ser considerado como o iniciador da copolimerização por cadeia. Figura 9

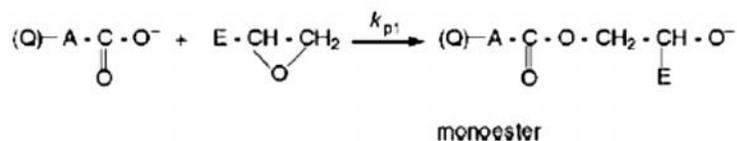


Figura 9. Iniciação da polimerização em cadeia por o sal amônio

A propagação ocorre através da reação do ânion carboxilato com um grupo epóxi, regenerando o íon alcóoxido o qual reage rapidamente com o grupo anidrido, regenerando o ânion. A constante de propagação k_{p2} é muito maior do que k_{p1} . Isto dá como resultado uma polimerização alternada ou em cadeia dos grupos epóxi com os grupos anidridos como ilustrado na Figura 10. [17]

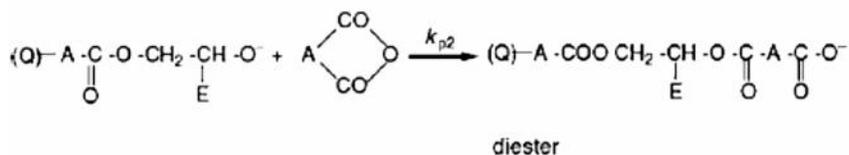


Figura 10. Propagação da polimerização em cadeia.

3.2.4 Sistemas de polimerização dual

Em algumas formulações, as reações epóxi-amina ou epóxi-fenol são aceleradas ou catalisadas pela adição de um ácido Lewis, que geralmente são complexos de trifluoreto de boro-amina conhecidos também como BF₃-amina, [12][18] ou por uma base Lewis, das quais as mais comuns são as aminas terciárias ou algum composto aromático do tipo imidazol. A química da cura do processo torna-se mais complexa devido a que na formação do polímero se apresentam reações do tipo de polimerização em cadeia e polimerização por etapas, o domínio de alguns dos mecanismos no processo de cura depende da temperatura utilizada. A estequiometria correspondente à reação por etapas geralmente não é respeitada. Na maioria das vezes é usado um excesso de grupos epóxi na formulação inicial, mas as condições e as propriedades ótimas de processamento são obtidas só experimentalmente.[13][12]

As formulações de sistemas epóxi que contêm dicianodiamida como agente de cura e cuja estrutura é ilustrada na Figura 11, apresentam este tipo de polimerização dual.

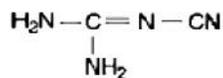


Figura 11. Estrutura química da dicianodiamida

As reações dos sistemas com dicianodiamida são mais complexas que aquelas que ocorrem em um sistema onde é utilizado como agente de cura uma diamina; além disso, essas reações devem ocorrer na presença de um agente acelerador, como uma amina terciária, o que complica mais ainda o mecanismo de polimerização. Neste tipo de reações o acelerador pode funcionar também como um iniciador de polimerização aniônica em cadeia e, por isto, a rede de polímero é produzida por uma combinação do mecanismo de polimerização em etapas com o mecanismo de polimerização em cadeia [13][19][20][21]

3.2.5 Estágios de cura de resinas epoxídicas

Segundo a literatura a cinética de polimerização de resinas epóxi apresenta três estágios de cura bem definidos [5][22][23][24] que podem ser ilustradas na Figura 12. Inicialmente, com a mistura dos reagentes, ocorre apenas a difusão no estado líquido das moléculas de resina e agente de cura, caracterizando-se como uma etapa de Indução **(a)**. Após um tempo t , inicia-se o crescimento e ramificação das cadeias poliméricas **(b)**, no qual as ligações covalentes começam a cruzar-se formando uma rede reticulada **(c)**. Esta segunda etapa é chamada de

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. Este material está constituída por uma fração de oligômeros sem reagir e redes entrecruzadas. A viscosidade, no início constante, neste momento cresce de modo exponencialmente. Esta transição e denominada *tempo de gelificação* ou 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 última etapa, que é chamada de vitrificação (**d**) e é marcada por uma transição de um estado líquido ou estado de borracha para um estado vítreo, como uma consequência do incremento da massa molecular antes da gelificação, ou o incremento na densidade de emaranhamento depois da gelificação. O tempo no qual ocorre essa transição é conhecido como tempo de vitrificação t_{vit} .

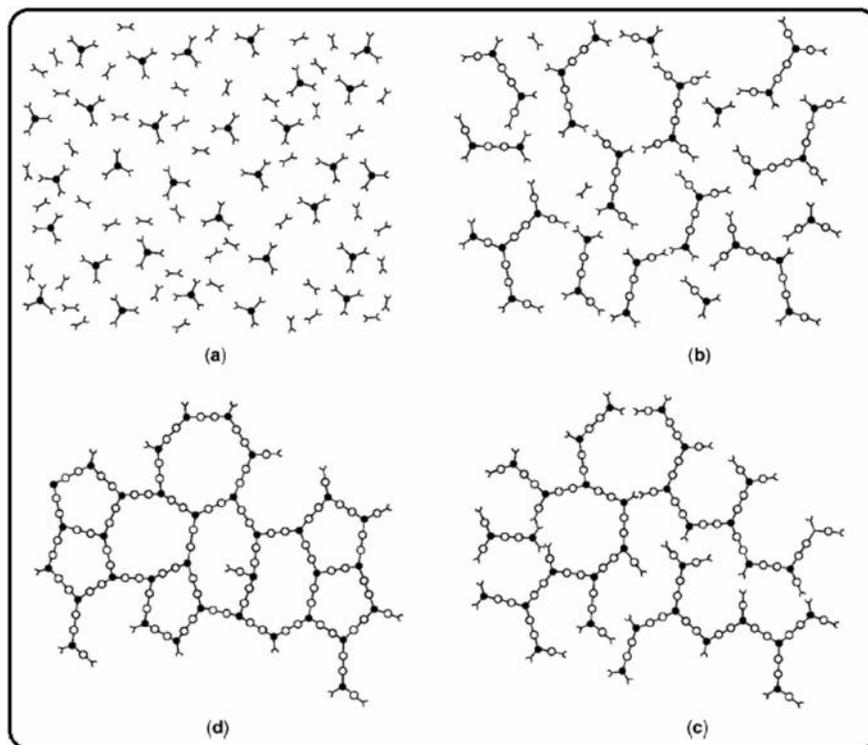


Figura 12. Estágios de cura em polímeros epoxídicos: a) a cura começa com os monômeros, (b) seguido pelo crescimento linear e ramificação abaixo do ponto de gel; c) continua com o estado gel com reticulação incompleta; d) termina com o estágio de vitrificação no qual ocorre a cura completa.

3.3 Agentes de cura e diluentes.

Para obter um polímero epoxídico para uma determinada aplicação, é importante avaliar as diferentes características das resinas e dos agentes de cura que serão utilizados na polimerização. Toda propriedade dos polímeros obtidos será o resultado das escolhas feitas nas características das resinas, agentes, de cura, diluentes e demais aditivos. Por isso têm que ser consideradas as características físicas como viscosidade e o comportamento mecânico, químico, elétrico e térmico, além da toxicidade e as limitações ambientais e dos custos.

Os agentes de cura mais comuns são os anidridos de ácidos carboxílicos e as aminas e podem ser classificados como agentes de cura a frio ou de cura a quente. Quando é utilizado, por exemplo, uma amina alifática primária ou secundária, o processo de polimerização ocorre à temperatura ambiente e, por isso é chamado de agente de cura a frio; e no caso dos anidridos de ácidos carboxílicos e as aminas aromáticas, é necessário o uso de temperaturas mais altas devido a que eles são menos reativos.

3.3.1 Aminas Cicloalifáticas

As aminas cicloalifáticas são diferenciadas por ter uma estrutura cíclica. Tem baixa viscosidade e um desempenho térmico-mecânico relativamente mais elevado quando comparado às aminas alifáticas. Temperaturas elevadas de transição vítrea podem ser obtidas com este tipo de aminas devido à diferença na estrutura formada a partir de ligações cruzadas. A reticulação formada após a cura está diretamente relacionada à estrutura cíclica. Estes tipos de estruturas são mais flexíveis que aquelas formadas com aminas aromáticas

3.3.2 Diluentes

Os diluentes têm por objetivo principal reduzir a viscosidade e melhorar as características de manipulação das formulações. Eles podem ter dentro de sua estrutura química grupos epóxi que participam na reação de polimerização e são conhecidos como diluentes reativos, podem ser do glicidil-éteres ou glicidil-ésteres, sendo monofuncionais ou difuncionais. Os diluentes reativos além de reduzir a viscosidade do meio reacional aceleram a velocidade de cura e o grau de cura.

3.4 Forças adesivas das resinas epóxi.

Um adesivo deve fazer duas coisas quando aplicado às superfícies, primeiro deve molhá-la, se espalhando e, a segunda é fazendo um ângulo de contato próximo a zero, e quando endurecido, possuir uma coesividade forte como um sólido. Quando há o contato íntimo com o material, forças de van der Waals são formadas, assim como outras ligações intermoleculares também podem ser formadas no processo de endurecimento do adesivo. Entrelaçamento a moléculas poliméricas no adesivo com os do substrato seria o resultado da interdifusão molecular através da interface. Estes fenômenos podem ser divididos em: adsorção física, ligação química, bloqueio mecânico, difusão e adesão eletrônica.

3.4.1 Adesão por ligações químicas

A teoria da adesão por ligação química envolve a formação de ligações covalentes, iônicas ou pontes de hidrogênio através da interface. As ligações iônicas, por exemplo, podem ser formadas pelo contato de adesivos epóxidos com alumínio e titânio. Ligações C-O são formadas quando adesivos isocianatos são usados em substratos com grupos hidroxilas ou ligações Si-O são formadas quando agentes silanizantes são usados em vidros, formando ligações covalentes [25]

Agentes silanizantes são geralmente consideradas para reagir quimicamente com o substrato e o adesivo, formando um sistema de ligações covalentes através da interface, que é forte e durável. Estes agentes são utilizados, por exemplo, na área odontológica, em resinas restauradoras.[26]

Silanos possuem uma estrutura comum $R-Si(OR')_3$ onde R é o grupo que reage com o adesivo da resina líquida e R' é geralmente um radical metila ou etila. A Figura 13 representa o mecanismo de acoplamento da molécula 3-aminopropil trimetoxisilano na superfície do vidro, formando ligações covalentes. Grupos que contém aminas reagem com adesivos epóxidos ou resinas líquidas; moléculas que contém grupos epóxidos reagem com grupos aminas nos adesivos ou resinas; compostos com duplas ligações de carbonos podem polimerizar em resinas líquidas, pelo mecanismo de radical livre.

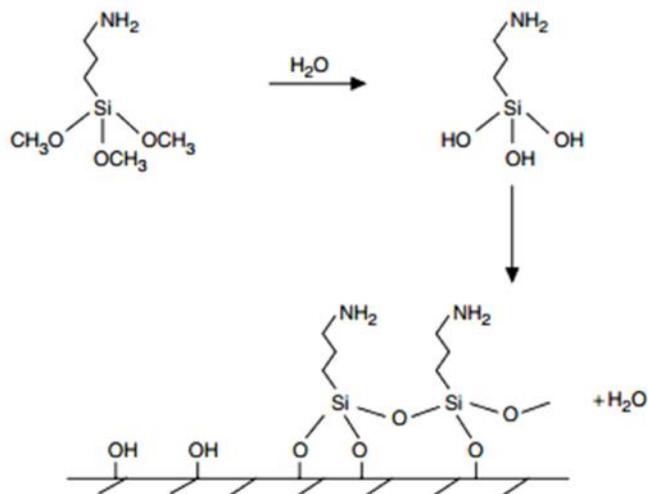


Figura 13. Reação de acoplamento do 3-aminopropil trimetoxissilano na superfície vítrea

No caso das ligações do tipo iônico a energia potencial (E) de dois íons separados por uma distância r é dada pela equação (1) onde z_1 e z_2 são as valências dos íons, e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e ϵ_r é a permissividade relativa do meio

$$E = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (1)$$

Usando a técnica de espectroscopia na região no infravermelho, foi demonstrado para um polímero etileno acetato de vinila enxertado com 1% de anidrido maleico e ligado ao ferro ou zinco, que novas absorções estavam presentes; absorções que foram atribuídas ao carboxila, coincidiram com o aumento da adesão. Em um estudo de infravermelho na ligação de um anidrido maleico a um alumínio oxidado naturalmente, Schneider mostrou que o anidrido é hidrolisado nos primeiros estágios da adesão, levando cerca de 1 minuto ao ar livre. Eles sugeriram que o ácido hidrolisado está ligado a dois cátions de alumínio, como mostra a Figura 14. [25]

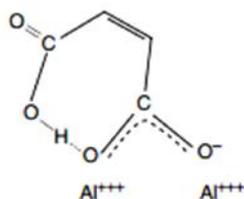


Figura 14. Ligação do anidro maleico ao alumínio

As ligações de hidrogênio são fracas e facilmente quebradas e prontamente formadas. A ligação consiste em um átomo de hidrogênio que está ligado a dois outros átomos, isto é, dois átomos estão ligados por uma ponte de hidrogênio. Podemos citar como exemplo, a fixação de selos para envelopes onde o adesivo (álcool polivinílico) e o papel (fibras de celulose) possuem ligações hidroxila como mostra a Figura 15, assim, o H da ligação covalente O-H fará uma ligação eletrostática com o oxigênio da outra hidroxila.

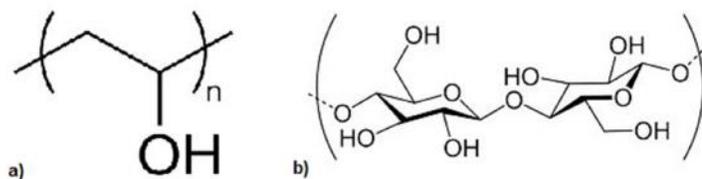


Figura 15. a) álcool polivinílico b) celulose

3.4.2 Adesão pela absorção física.

A adsorção física contribui para todas as ligações adesivas e por isso é a teoria mais aplicável de adesão. A base para a adsorção são as forças de van der Waals, que ocorrem entre todos os átomos e moléculas quando estão muito próximas (não mais do que 5Å de distância) [27]; este tipo de ligação é a mais fraca entre as forças intermoleculares. As forças de van der Waals são de três tipos entre as moléculas: dipolos permanentes, dipolo permanente e induzido e forças dispersivas. [28]

A mais forte ligação de van der Waals ocorre quando as moléculas possuem ligações dipolo permanentes. Estas ligações podem ser chamadas de forças de Keesom. A equação (2) fornece a energia desta ligação, onde E_{pp} é a energia potencial no vácuo, μ_1 e μ_2 são os momentos dipolares, ϵ_0 é a permeabilidade do vácuo, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta [25]

$$E_{PP} = \frac{-2\tilde{\mu}_1^2\tilde{\mu}_2^2}{3kT(4fV_0)^2r^6} \quad (2)$$

No caso das forças dipolo permanente campo induzido um campo elétrico é formado por uma ligação dipolo permanente e este campo induz temporariamente um dipolo em um átomo ou em uma molécula não-polar; assim, forma-se a atração. A equação (3) fornece o momento de dipolo induzido (μ_i), onde $\tilde{\mu}_1$ é a polaridade da parte não-polar e E é o campo elétrico.

$$\tilde{\mu}_1 = \alpha E \quad (3)$$

A energia potencial (E_{pi}) para cada interação é dada pela equação (4), onde (μ_1) é o momento do dipolo permanente. Este fenômeno também é conhecido como a indução de Debye [25].

$$E_{pi} = \frac{-\tilde{\mu}_1^2\alpha}{4fV_0r^6} \quad (4)$$

As ligações entre moléculas não polares são as mais fracas das ligações de van der Waals e podem ser chamadas de forças de dispersão ou forças de London. Estas ligações ocorrem porque algumas espécies possuem dipolos temporariamente flutuantes, sendo que, a qualquer momento em que o centro de gravidade dos elétrons não coincide com o núcleo. A energia potencial de um par de moléculas não polares, separados por um distância r , é dada pela equação (5), onde μ_1 e μ_2 são as suas respectivas polaridades e I_1 e I_2 são os seus respectivos potenciais de ionização [25]

$$E_{ii} = \frac{-3(\mu_1\mu_2)^2I_1I_2}{2(I_1 + I_2)r^6} \quad (5)$$

3.4.3 Adesão pelo bloqueio mecânico

Esta teoria provem de uma simples observação: se um substrato possui uma superfície irregular, então o adesivo deve penetrar nas irregularidades antes do endurecimento; é o que ocorre com materiais sólidos, estes nunca possuem uma superfície verdadeiramente lisa, mas apresentam poros, picos e vales. De acordo com a teoria mecânica de adesão, o adesivo deve penetrar nas cavidades da superfície, deslocar o ar preso na interface e prender-se mecanicamente ao substrato. Sabe-se que a atração interfacial ou intermolecular é a base para

a adesão, elevando a área de contato haverá um aumento de interação na energia total de superfície.

A rugosidade da superfície geralmente auxilia na ligação adesiva pelo efeito do bloqueio mecânico. A Figura 16(a) representa a junção de um material com superfície rugosa por um adesivo, neste caso a rugosidade ou micro-saliências causam a deformação plástica do adesivo, que por sua vez, absorve energia; conseqüentemente e, a força na junta adesiva aumenta. Outro benefício do bloqueio mecânico é que a superfície rugosa proporcionará uma barreira à propagação de fissuras; nota-se que na figura 16(b) pouca energia de dissipação é necessária para separar os aderentes A e B; entretanto, a existência de uma superfície tortuosa dissipará a energia viscoelástica ou plástica ao redor da ponta da fissura e aumentará a força resultante da ligação. [27]

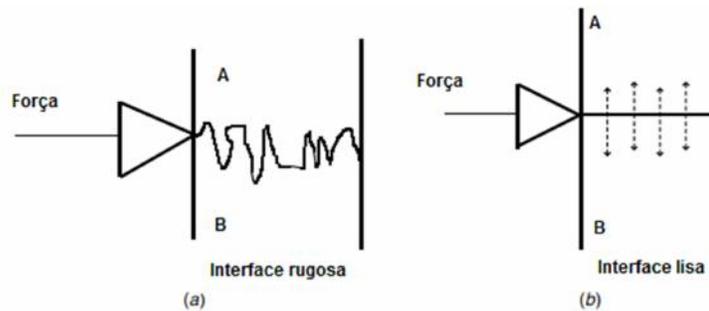


Figura 16. Desenho esquemático mostrando (a) uma interface tortuosa entre os substratos A e B com superfícies rugosas e (b) dois substratos com superfícies lisas

3.4.4 Determinação das forças adesivas pelo ângulo de contato

A molhabilidade é a capacidade que um líquido tem de aderir-se, sob a forma de uma gotícula, a uma superfície sólida, em um meio inerte, gás ou líquido; desta forma, quanto maior a aderência, maior a área de contato da gotícula com a superfície e, conseqüentemente, melhor a molhabilidade do líquido na superfície [29]

A molhabilidade de um sólido é influenciada pela natureza química, pelo perfil e heterogeneidade química da superfície, sendo que a última atua de forma conjunta com a rugosidade. [30]

Há registros na literatura [29][30][31][32][33][34] de uma grande variedade de técnicas experimentais para determinar a medida de ângulo de contato, porém em todas elas

o ângulo de contato é determinado através da avaliação da força de interação entre as fases. Quando a interação entre o líquido e a superfície sólida é "fraca", a superfície mostra baixa molhabilidade e o ângulo de contato medido na fase externa ao líquido é alto. Na situação inversa, quando a interação é "forte", a molhabilidade é alta. [34]

A molhabilidade pode ser representada pela somatória das forças resultantes no sistema de três fases coexistentes no equilíbrio, sólido-líquido-gás, como mostra a Figura 17..

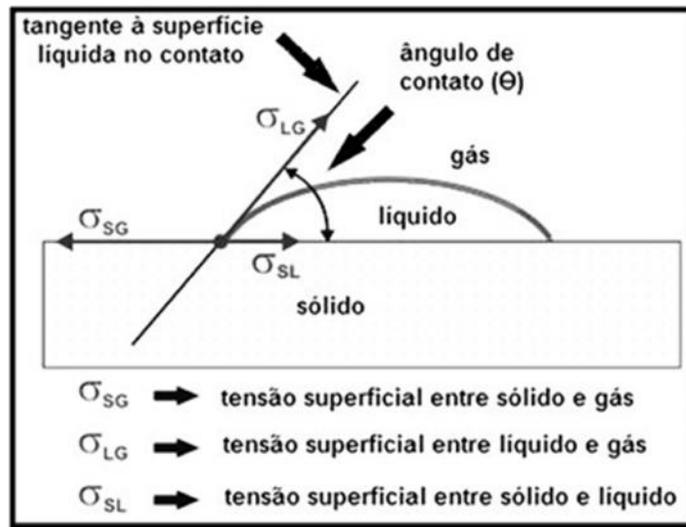


Figura 17. Representação das tensões superficiais no equilíbrio

Da somatória das tensões superficiais nasce a equação de Young, equação (6), mas que devido à impossibilidade da determinação experimental direta das tensões interfaciais sólido-fluido deixa se útil na prática. [34]

$$\cos \theta = \frac{(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LG}} \quad (6)$$

Existem vários métodos utilizados para determinar a hidrofobicidade (grau de rejeição à água) de uma superfície. Dentre os métodos citados, temos: adesão microbiana a hidrocarbonetos, a cromatografia de interação hidrofóbica, a adesão a superfícies hidrofóbicas, agregação por adição de sais, partição hidrofóbica num sistema aquoso bifásico e a medida do ângulo de contato. No entanto, o único método que permite determinar um valor quantitativo da hidrofobicidade é a medida do ângulo de contato, pois

os demais fornecem apenas um valor relativo para comparação entre superfícies. [31]

Para determinar a molhabilidade de um dado material tem-se o seguinte parâmetro: quanto menor o ângulo de contato maior a molhabilidade, isto é, mais o líquido molha a superfície sólida em contato, conforme mostrado na Figura 18.

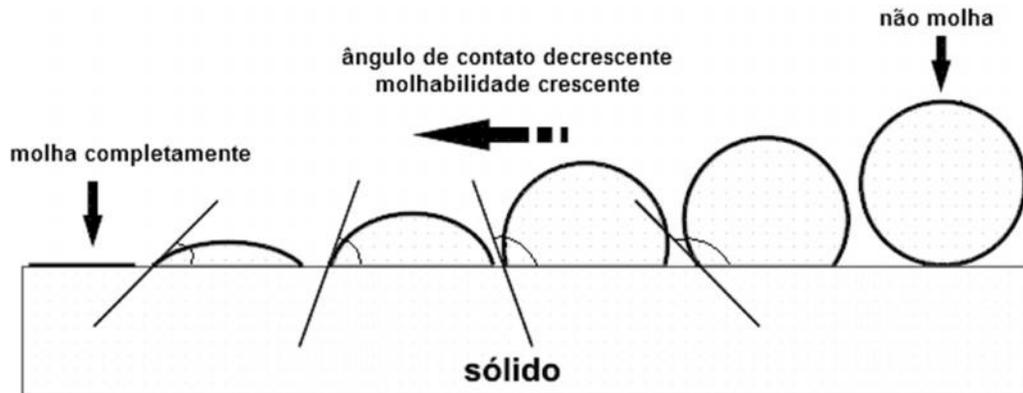


Figura 18. Variação da molhabilidade e o ângulo de contacto.

Determinando-se o ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida, temos que: se o ângulo fica entre 0° e 90° , diz-se que o líquido molha a superfície do sólido, e se ficar entre 90° e 180° , considera-se que o líquido não molha o sólido.

O ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície sólida vai depender da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície, e as forças coesivas do líquido, que contraem a gota na forma de uma esfera com superfície mínima [35] [36]

3.5 Absorção de água dos sistemas epóxi

Os sistemas poliméricos epoxídicos absorvem água em diferentes proporções. Essa absorção de água modifica as propriedades mecânicas e térmicas e, por conseguinte é importante determinar o grau de absorção e o coeficiente de difusão da água nesses materiais. A absorção de água nos polímeros epoxídicos pode ser atribuída à afinidade da água pelos grupos funcionais específicos de natureza polar.

3.5.1 Lei de Fick

Adolf Eugen Fick postulou uma lei quantitativa na forma de equação diferencial que descreve os mecanismos de difusão da matéria ou energia através de um meio, no qual inicialmente não existe equilíbrio químico ou térmico. Em situações em que há gradientes de concentração de uma substância, ou temperatura, se produz um fluxo de moléculas ou de calor que tende a manter o equilíbrio do sistema. Se esse fluxo não variar ao longo do tempo, existe uma condição de estado estacionário, e este fluxo vai a sentido contrário do gradiente como expressado na Equação (7).

$$\vec{J} = -D\nabla c \quad (7)$$

Assim, a primeira Lei de Fick é conhecida também pela Equação (8) [37]

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (8)$$

A difusão em regime não estacionário, isto é, o gradiente de concentração muda ao longo do tempo em um ponto específico, portanto, a equação (8) não é mais conveniente; em lugar disso, é usada a segunda lei de Fick, determinada pela Equação (9)

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D\nabla^2 C = \frac{\partial C}{\partial t} - D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (9)$$

A difusão, geralmente, ocorre em três tipos de volumes de controle: paralelepípedo (membranas), cilindro e esfera. Neste trabalho será considerada a teoria necessária aplicada ao estudo de difusão em membranas.

3.5.2 Difusão em membranas

Sendo a difusão ocorrendo em todos os três sentidos (comprimento, espessura, largura) e o coeficiente de difusão D for constante, a Equação (9) passará a ser a Equação (10)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (10)$$

E se a difusão ocorrer em somente um sentido, o sistema será determinado pela equação (11)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (11)$$

Em vários casos, por exemplo, a interdifusão de metais ou a difusão de vapores orgânicos em substâncias altamente polimerizadas, o coeficiente de difusão D depende da concentração da substância C , no caso o sistema será determinado pela Equação (12), onde D acaba sendo função de x , y , z e C

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (12)$$

Se uma membrana fina de espessura determinada l e coeficiente de difusão D estiver em suspensão em uma solução de volume muito grande, onde a quantidade de dissolvente absorvido pela membrana é apenas uma fração insignificante da dissolução, então a concentração da mesma será constante. Carman e Haul (1954) [38] encontraram soluções matemáticas empíricas em formas mais apropriadas para a determinação do coeficiente de difusão para este método. Para a massa da membrana intumescida (M_t) no tempo t como uma fração da massa no tempo infinito (M_∞), a solução é dada pela equação (13), onde q_n é a raiz positiva não nula da equação (14) e $\gamma = a/l$, a razão dos volumes da solução e da membrana.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\gamma(1+\gamma)}{1+\gamma+\gamma^2 q_n^2} \exp\left(\frac{-Dq_n^2 t}{l^2}\right) \quad (13)$$

$$\tan q_n = -\gamma q_n \quad (14)$$

Se, por exemplo, 50% do dissolvente estiverem finalmente na membrana, $\gamma = 1$. Em casos particulares de uma quantidade infinita de solvente ($\gamma = \infty$), a raiz da equação (14) será $q_n = (n+1/2)\pi$, assim o sistema terá a equação (15)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left\{ \frac{-D(n+\frac{1}{2})^2 \pi^2 t}{l^2} \right\} \quad (15)$$

3.5.3 Obediência à lei de Fick

Os parâmetros associados à cinética de intumescimento são de extrema importância no entendimento mecânico do processo de difusão do solvente para o interior da membrana. Para determinar a natureza do processo de difusão das moléculas de água para o interior de dos polímeros pode ser aplicada a Equação (16), que é válida apenas quando a espessura da membrana permanece praticamente inalterada.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k \cdot t^n \quad (16)$$

Onde M_t e M_∞ são respectivamente a massa no tempo t , a massa no equilíbrio, respectivamente, e k e n são constantes. Os valores de k e n podem ser calculados por meio da linearização da Equação (16): Assim, aplicando-se o logaritmo neperiano a ambos os lados, resulta-se na equação (17)

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \ln k + n \cdot \ln t \quad (17)$$

De acordo com a equação (17), o coeficiente angular é representado pelo expoente difusional n e o coeficiente linear, pelo logaritmo neperiano da constante de difusão k .

Em relação às taxas relativas de difusão (T_{dif}) e relaxamento das cadeias do polímero (T_{relax}), temos que o mecanismo de transporte, por ser:

- Caso I ou Fickiano: quando a T_{dif} é mais lenta que a T_{relax} , ocorre para $n = 0,5$
- Caso II: quando a T_{dif} é mais rápida que a T_{relax} , dessa forma o transporte é fortemente dependente da cinética de intumescimento, ocorre para $n = 1,0$.
- Anômalo ou não-Fickiano: quando a T_{dif} é comparável a T_{relax} , variando entre 0,5 e 1,0

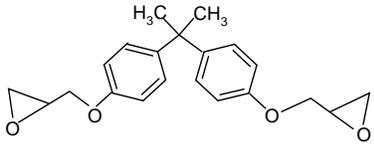
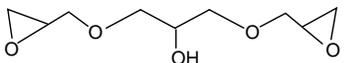
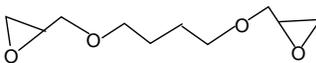
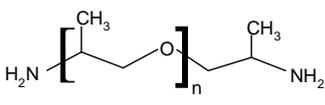
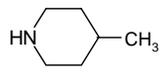
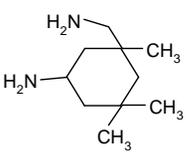
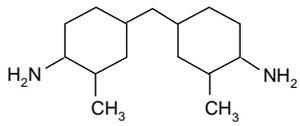
Menos Fickiano: quando a T_{dif} é “muito mais” lenta que a T_{relax} , se comparado com o processo Fickiano, nesse caso, encontram-se valores de n abaixo de 0,5.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- ✓ Éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA, DER 331, Dow Química do Brasil) com 185,5 g eq⁻¹ de grupos epóxidos que foi determinado por titulação ácida. Este monômero epoxídico foi cuidadosamente desidratado a vácuo a 80 °C antes de sua utilização.
- ✓ Éter diglicídico do glicerol (DGEG) com 143,1g eq⁻¹ de grupos epóxidos determinado por titulação ácida.
- ✓ Diluente reativo Éter diglicídico de 1,4-butanodiol (DGEB, Sigma-Aldrich, 60%), usado como recebido.
- ✓ Agente de cura; 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmethano (3DCM, Sigma-Aldrich, 99%), usado como recebido.
- ✓ Agente de cura 5-amino-1,3,3-trimetilcyclohexanometilamine ou Isoforona diamina (IPD), usado como recebido.
- ✓ Agente de cura 4-metilpiperidina (4MPip), usado como recebido.
- ✓ Agente de cura; poli(oxipropileno) diamina (Jeffamine D230,), usado como recebido

As estruturas químicas dos diferentes compostos químicos utilizados neste trabalho aparecem na Figura 19.

Monômeros	Estrutura Química	Fornecedor	M g. mol ⁻¹	F
Éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA)		Dow Chemical DER 331	~371,00	2
Éter diglicidílico do glicerol (DGEG)		Sigma-Aldrich (grau técnico)	204,22	2
Éter diglicidílico do 1,4-butanediol (DGEBD)		Aldrich (60,0%)	202,25	2
Poli(oxipropileno) diamina (D230)		Fluka Jeffamine D230	~230,00	4
4-Metilpiperidina (4MPip)		Aldrich (96,0%)	98,17	1
Isoforon diamina (IPD)		Aldrich (99,0%)	170,30	4
4,4'-Diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano (3DCM)		Aldrich (99,0%)	238,41	4

M: massa molecular, F: funcionalidade

Figura 19. Estruturas químicas dos diferentes compostos químicos utilizados.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das formulações poliméricas

Os sistemas poliméricos estudados estão constituídos pelo monômero do éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), com quatro aminas cicloalifáticas; Isoforondiamina (IPD), 4-metilpiperidina (4MPip), 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano (3DCM) e poli(oxipropileno) diamina (D230), contendo um diluente reativo (éter diglicidílico do 1,4-

butanodiol, DGEB) em diferentes proporções, medidas em partes de DGEB por cada cem de DGEBA, desde 0 até 30 phr.

Além das formulações feitas com a resina DGEBA foram preparadas as formulações com o monômero Éter diglicídico do glicerol (DGEG) e as mesmas aminas utilizadas anteriormente, menos a 4-metilpiperidina (4MPip), devido a que em testes iniciais os polímeros formados não apresentavam boas propriedades mecânicas. Nestes sistemas não foi necessário o uso de diluente reativo, pois a resina possui uma baixa viscosidade.

No total foram preparadas doze formulações poliméricas epoxídicas. Como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Formulações poliméricas epoxídicas estudadas

Monômero Epoxídico	Amina	Proporção de diluente	Nome da formulação
DGEBA	3DCM	0phr	DGEBA/3DCM 0phr
DGEBA	3DCM	10phr	DGEBA/3DCM 10phr
DGEBA	3DCM	20phr	DGEBA/3DCM 20phr
DGEBA	3DCM	30phr	DGEBA/3DCM 30phr
DGEBA	IPD	0phr	DGEBA/IPD 0phr
DGEBA	IPD	30phr	DGEBA/IPD 30phr
DGEBA	4MPip	0phr	DGEBA/4MPip 0phr
DGEBA	4MPip	30phr	DGEBA/4MPip 30phr
DGEBA	D230	Sem diluente	DGEBA/D230
DGEG	3DCM	Sem diluente	DGEG/3DCM
DGEG	IPD	Sem diluente	DGEG/IPD
DGEG	D230	Sem diluente	DGEG/D230

Inicialmente foi formulado o sistema DGEBA/3DCM usando diferente concentração de diluente reativo DGEB em proporções de 0, 10, 20 e 30 phr (gramas de diluente DGEB por cada 100 gramas de resina DGEBA). O processo de cura deste sistema foi de 4 horas a 60°C, e logo 2 horas a 180°C. Finalmente os materiais foram resfriados lentamente até temperatura ambiente.

Depois foram preparados os sistemas DGEBA/IPD com 0phr e 30phr de diluente reativo e DGEBA/4MPip também com 0phr e 30phr de diluente reativo e submetidos a um processo de cura de 4 horas a 60°C, e logo 4 horas a 130°C, e a 30 minutos a 60°C e logo 16 horas a 120°C, respectivamente.

O sistema DGEBA/D230 não contém diluente reativo. O ciclo de cura para este sistema foi de 4 horas a 60°C e 12 horas a 130°C.

Nenhum dos sistemas preparados com o monômero DGEG contém diluente reativo. Nestes sistemas somente foi adicionada o agente de cura correspondente e submetidos todos ao mesmo ciclo de cura de 4 horas a 60°C e 4 horas a 130°C.

Todos os ciclos de cura foram feitos seguindo as orientações de artigos encontrados na literatura para este tipo de sistemas epoxídicos. [6][4]

As formulações com diluente reativo foram preparadas por adição do diluente à resina e, depois incorporação do agente de cura, mantendo sempre a proporção estequiométrica de equivalente de grupos epóxi e equivalente de hidrogênio amina igual a um ($e/a=1$). Esta proporção foi baseada na determinação de grupos funcionais.

Cada mistura foi agitada até homogeneização e depois vazada em moldes de silicone com os diferentes formatos dos corpos de prova exigidos pelas diferentes normas ASTM para a realização dos diferentes ensaios mecânicos. Depois de preencher corretamente os moldes e verificar rapidamente a ausência de bolhas de ar nas formas, as formulações foram submetidas ao respectivo ciclo de cura.

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC é também utilizada na determinação da temperatura de transição vítrea de uma substância. Esta determinação é feita a partir da descontinuidade que se observa no fluxo de calor do termograma. As principais vantagens da DSC são a simplicidade e rapidez das medições assim como a relevância da informação que é obtida nas medições por análise dos termogramas obtidos. [39] [40]. Uma vez que a transição vítrea ocorre num intervalo limitado e não a uma temperatura específica, o valor da T_g é dado por um dos valores de início (*onset*), meio (*midpoint*) ou fim (*endpoint*) da variação sigmoide do fluxo de calor, tal como exemplificado na Figura 20.

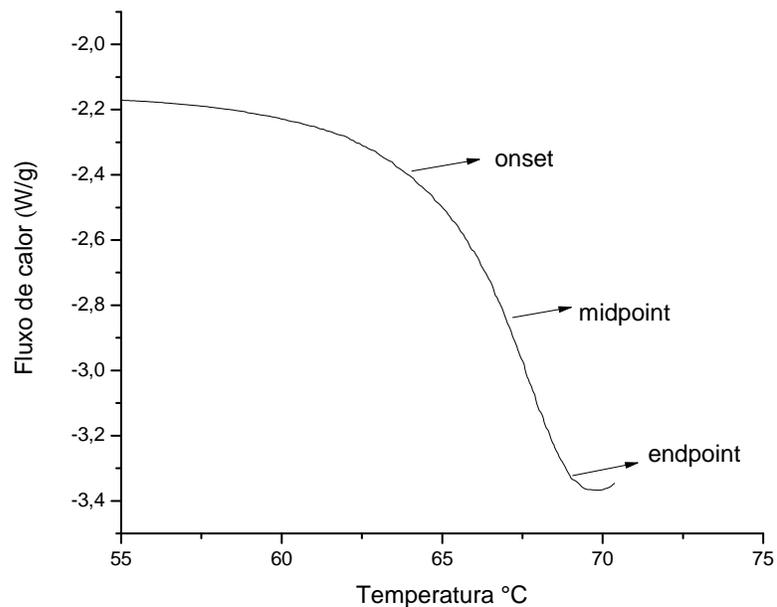


Figura 20. Identificação da temperatura de transição vítrea com representação do Onset, Midpoint e Offset a partir de um termograma obtido por DSC.

As amostras utilizadas nesta técnica são normalmente pequenas, variando entre 5 e 15 mg, e na presença de amostras com compostos voláteis é recomendado que as cápsulas de alumínio sejam seladas hermeticamente.

Neste trabalho um Calorímetro exploratório diferencial (TA Instruments, modelo DSC-Q1000) foi utilizado para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros após o ciclo de cura (amostras com 10 ± 2 mg), usando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em um intervalo de 20 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de nitrogênio ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). O valor de T_g (*onset*) foi considerado no início da mudança da capacidade calórica em relação à linha base da curva calorimétrica usando cadinho de alumínio hermeticamente fechado.

4.2.3 Ensaio de flexão

O módulo elástico (E), a resistência à flexão, (\uparrow_r) e a deformação na ruptura (ϵ_r), dos materiais após o ciclo de cura foram determinadas a partir de ensaios de flexão em três pontos. Os ensaios foram realizados usando uma máquina de ensaios mecânicos, marca EMIC, modelo DL2000 a $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ equipada com uma célula de carga de 0,5 kN. As condições foram; velocidade de $5,0 \text{ mm min}^{-1}$, suporte de comprimento igual a $80 \pm 1 \text{ mm}$ e,

amostras com dimensões iguais a $12,0 \pm 0,1$ mm x $4,5 \pm 0,1$ mm de secção transversal e, $100 \pm 0,1$ mm de comprimento de acordo com a norma ASTM D 790. Foram ensaiados pelo menos seis corpos. Os resultados foram calculados utilizando as equações (18),(19) e (20).

$$\dagger_r = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (18)$$

$$v_r = \frac{6Dd}{L^2} \quad (19)$$

$$E = \frac{L^3m}{4bd^3} \quad (20)$$

Onde: P é a carga, b e d são a largura e a espessura da amostra, respectivamente, L é o comprimento entre apoios, D é a deformação máxima do centro do feixe e, m é o declive da parcela inicial em linha reta da curva de carga de deformação.

4.2.4 Ensaio de compressão

A resistência a compressão (\dagger_y) e o percentual da deformação até o início da deformação plástica (ϵ_y) dos polímeros foram determinados a partir de ensaios de compressão uniaxial a (23 ± 2) °C. Para estes ensaios foi utilizada uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 2000 equipada com uma célula de carga de 5 kN. Estes parâmetros foram determinados segundo o protocolo da norma ASTM D695 utilizando uma velocidade do cabeçote de 1 mm min⁻¹ e corpos de prova cilíndricos (comprimento = 20 mm \pm 0,2, diâmetro = 10 \pm 0,2 mm). A tensão limite de escoamento foi considerada no início da deformação plástica.

4.2.5 Ensaio de tração

Os ensaios foram realizados usando uma máquina de ensaios mecânicos, marca EMIC, modelo DL2000 a (23 ± 2) °C equipada com uma célula de carga de 0,5 kN. As condições foram; velocidade de 3,0 mm min⁻¹, a área útil dos corpos de prova tinha um comprimento $80 \pm 0,2$ mm, uma largura de $12,5 \pm 0,2$ mm e uma espessura de $5,5 \pm 0,2$ e, $100 \pm 0,1$ mm de acordo com a norma ASTM D638. Neste ensaio foram determinados o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento e o alongamento no ponto de escoamento.

4.2.6 Absorção de água

Amostras retangulares de $10 \pm 0,2$ mm, de comprimento, $15 \pm 0,2$ mm de largura e $3,2$ mm $\pm 0,2$ mm de espessura, foram utilizados para os testes de absorção de água, seguindo as recomendações da norma ASTM D570. As amostras de cada sistema epoxídico foram pesadas e depois introduzidas em uma placa de petri que continha água destilada e submetidas a uma temperatura de $37,0 \pm 0,2$ °C. Três amostras foram usadas por cada um dos materiais de epóxi. Regularmente as amostras foram sendo removidas da água destilada e cuidadosamente secas com um papel de filtro para depois determinar sua massa em uma balança analítica Shimadzu (0,01 mg). O percentual de água absorvida, C_t (%), para cada amostra foi calculado com a equação (21) :

$$C_t(\%) = \left(\frac{w_t - w_0}{w_0} \right) * 100 \quad (21)$$

Onde w_t é a massa da amostra no tempo t e w_0 é a massa da amostra seca.

4.2.7 Determinação do Tipo de Transporte e Coeficiente de Difusão de Fick

O coeficiente de difusão de Fick representa a facilidade com que cada soluto em particular se move em um determinado solvente. A difusão que ocorre unidimensionalmente é descrita pela equação (11) onde C representa a concentração do soluto e D , o coeficiente de difusão de Fick; no caso de uma difusão por uma membrana a equação (15) representa essa situação [41] e para um valor de n igual a zero ($n=0$) temos a equação (22)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{f^2} e^{-\frac{Df^2 t}{4l^2}} \quad (22)$$

Aplicando logaritmo neperiano de ambos os lados na equação (22), resulta-se na equação (23)

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left(\frac{8}{f^2} \right) - \frac{Df^2}{4l^2} t \quad (23)$$

Assim, depois de linearizada a equação e por meio da realização dos gráficos $\ln\left(1 - \frac{M_t}{M_\infty}\right)$ vs t pode ser obtido o valor do coeficiente de Fick D .

Para obter o valor de n e estabelecer se o processo de difusão é fickiano ou não basta com realizar o gráfico de $\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)$ vs $\ln t$, de acordo com a equação (17), o coeficiente angular é representado pelo expoente difusional n e o coeficiente linear, pelo logaritmo neperiano da constante de difusão k .

4.2.8 Medição do ângulo de contato

Existem algumas técnicas para medir a tensão interfacial numa superfície, dentre elas as mais relevantes são: a técnica do capilar, a técnica das placas Wilhelmy, a técnica do anel de Nouy e a técnica do peso da gota.[42][43][44][45] Contudo, o método da gota na superfície é um dos mais populares por ser um método absoluto, onde a interface não é perturbada durante o experimento, e por possuir um arranjo experimental bastante simples. Ele consiste na visualização do contorno de uma gota de um líquido sobre a superfície estudada. O contorno é determinado pelo equilíbrio entre as forças adesivas do líquido/sólido, que tendem a espalhar a gota, e as forças coesivas do líquido, que tendem a deixá-la esférica.

O equipamento utilizado para a medição do ângulo de contato consta geralmente dos mesmos componentes, mesmo assim estes podem variar de acordo com o fabricante do aparelho. Na Figura 21 está esquematizado o sistema Easy Drop da marca Kruss composto por:

- Uma seringa de deposição, com agulha desenvolvida para reduzir problemas de capilaridade e descontinuidade;
- Uma lâmpada;
- Uma câmera de vídeo ligada ao computador que processa as imagens;
- Uma interface de aquisição, tratamento e avaliação de dados.
- Um sistema de aquecimento controlado eletricamente por um termostato



Figura 21. Sistema de medição do ângulo de contato Easy Drop da marca Kruss

Para determinar o ângulo de contato, placas de aço inoxidável 316L foram submetidas ao seguinte tratamento.

- Polimento gradativo finalizando em um polido com óxido de alumina de $0,05 \mu\text{m}$.
- As placas de aço foram limpas por ultrassom em acetona à temperatura ambiente durante 5 minutos e em seguida retiradas para serem secas com papel absorvente.
- Depois as placas foram tratadas com uma mistura sulfocrômica a 60°C durante 10 min, enxaguadas com água destilada e secadas.
- Finalmente e com o objetivo de aumentar as propriedades adesivas da superfície do aço com respeito às resinas epóxi as placas do material foram submetidas ao tratamento de silanização com uma solução de silano ($0,12\% \text{ v / v}$) de 3-aminopropil-trimetoxissilano preparada em uma mistura 25/75 de etanol 95% e água destilada de acordo com a metodologia reportada na literatura para este tipo de tratamento. [46]

Considerando que as formulações poliméricas estudadas apresentam elevada viscosidade e para evitar a contaminação da seringa de deposição do equipamento, foram utilizadas micropipetas automáticas para transferência com precisão de pequenos volumes das resinas sobre a placa de aço inoxidável. Logo foi ajustada a câmera para conseguir o melhor contraste possível e fazer a medição do ângulo de contato no software do equipamento.

4.2.9 Resistencia adesiva das juntas adesivas

O ensaio de tração de juntas de sobreposição simples é o ensaio mais comum para avaliar a resistência adesiva de um adesivo. Foram preparadas três juntas coladas por cada sistema polimérico epoxídico seguindo o mesmo processo de cura de cada sistema estudado. O aço inoxidável usado foi o 316L de Villares Metals, Brasil. A composição química deste aço é mostrada na Tabela 2. .

Tabela 2. Composição química do aço inoxidável 316L Villares Metals, Brasil

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Cu	N
0,013	1,77	0,028	17,33	14,51	2,78	0,023	0,0010	0,08	0,083

Posteriormente ao tratamento de silanização as placas foram montadas com o formato de junta colada simples cujas dimensões aparecem na Figura 22 e estão de acordo com os estabelecimentos da norma ASTM D1002-01. Os adesivos epoxídicos foram preparados da mesma maneira como descrito no item da preparação das formulações poliméricas e aplicados de maneira uniforme sobre as superfícies. A pressão aplicada sobre as placas que estavam sendo coladas foi sempre a mesma visando uma espessura do adesivo o menos invariável possível. Depois de aplicado o adesivo e aplicada a força sobre as placas, foram utilizados calços nos extremos dos espécimes para reduzir o desvio da camada de adesivo, em relação ao eixo de tração, durante o processo de cura. As juntas adesivas foram armazenadas a temperatura ambiente (22 ± 2) °C e umidade relativa de (50 ± 5)% durante 48 h, antes de realizar o ensaio de tração.

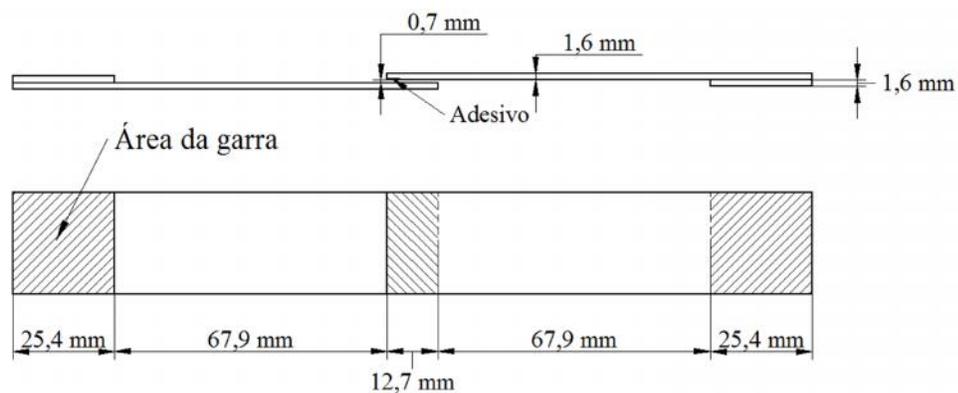


Figura 22. Dimensões das juntas coladas

A resistência adesiva das juntas foi avaliada por testes mecânicos de tração seguindo os parâmetros da norma ASTM D1002-1 usando uma velocidade de 3 mm min⁻¹ em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL2000 a (23 ± 2) °C equipada com uma célula de carga de 5 kN.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram estudados 12 polímeros epoxídicos em quanto a suas propriedades mecânicas, adesivas e adsorção de água.

Com os resultados deste trabalho, é possível relacionar as propriedades mecânicas, adesivas e adsorção de água das redes epoxídicas estudadas, com as alterações na estrutura química provocadas pelo emprego de diferente agente de cura e diferente monômero epoxídico.

5.1 Calorimetria Exploratoria Diferencial

Os valores da temperatura de transição vítrea, T_g, encontradas nas análises de Calorimetria Exploratória Diferencial DSC estão resumidos na Tabela 33. Os valores encontrados para os sistemas estudados estão de acordo com os valores reportados na literatura para os sistemas epóxi-amina sem diluente [47] [48]. Pode-se observar que a T_g diminui com o aumento da concentração de diluente nos polímeros, também, os sistemas onde foi utilizado o agente de cura 3DCM e IPD apresentam maiores valores devido a que estes promovem formação de redes poliméricas mais rígidas. Por outro lado, é conhecido que os baixos valores de T_g refletem a baixa densidade de reticulação destes polímeros [16]. Esta tendência é mantida para todos os materiais com diluente.

Tabela 3. Temperaturas de transição vítrea onset e midpoint para os sistemas estudados.

Formulação Polimérica	Tg (°C) onset	Tg (°C) midpoint
DGEBA/3DCM	169,4	174,3
DGEBA/3DCM 10phr	148,7	154,2
DGEBA/3DCM 20phr	138,9	149,7
DGEBA/3DCM 30phr	125,0	142,3
DGEBA/ 4MPip	79,8	84,5
DGEBA/ 4MPip 30phr	55,3	63,5
DGEBA/ IPD	145,5	150,4
DGEBA/ IPD 30phr	100,3	109,5
DGEBA/D230	70,3	75,3
DGEG/3DCM	72,6	78,1
DGEG/IPD	57,0	65,1
DGEG/D230	6,9	12,58

5.2 Análises Termogravimétricas

A Figura 23 mostra as curvas das análises termogravimétricas (TGA) dos polímeros DGEBA/3DCM com diferente concentração de diluente. Pode-se observar que a temperatura onde ocorre o início da degradação mostra ligeiras mudanças com o aumento da concentração de diluente. Para os sistemas com 0, 10, 20 e 30 phr de aditivo a temperatura do início da degradação corresponde a 345,4 °C; 336,3 °C; 319,9 °C e 317,8 °C, respectivamente. Estes resultados indicam que a adição de diluente provoca uma ligeira diminuição da estabilidade térmica da matriz polimérica.

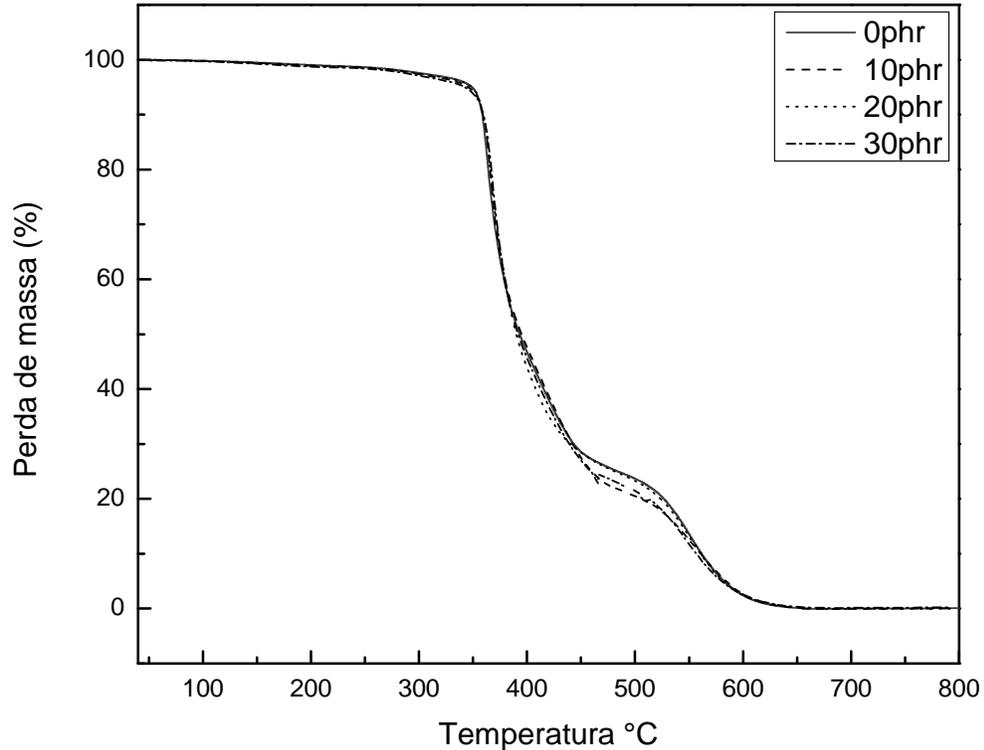


Figura 23. Análise termogravimétrica (TGA) dos polímeros DGEBA/3DCM como diferentes proporções de diluente.

Por outro lado, nas curvas termogravimétricas derivadas (DTG) da degradação do polímero é possível notar que o material apresenta duas etapas de degradação bem definidas

independentemente da concentração de aditivo. A primeira etapa de degradação está na faixa de 335 °C até 485 °C, a temperatura onde ocorre a máxima taxa de degradação é de 365 °C e, representa uma perda de massa de 73%. A segunda etapa de degradação surge na faixa de 485 °C até 654 °C, a temperatura onde ocorre a taxa máxima de degradação é de 555 °C e, representa uma perda de massa de um 99 %. Segundo a literatura [49] o perfil de degradação desta matriz apresenta uma única etapa, e a temperatura onde ocorre a máxima taxa de degradação é de 363 °C. Uma possível explicação para a observação desta segunda etapa de degradação é que o agente de cura está constituído por uma mistura de isômeros e, é possível que isto esteja relacionado à concentração relativa destes isômeros.

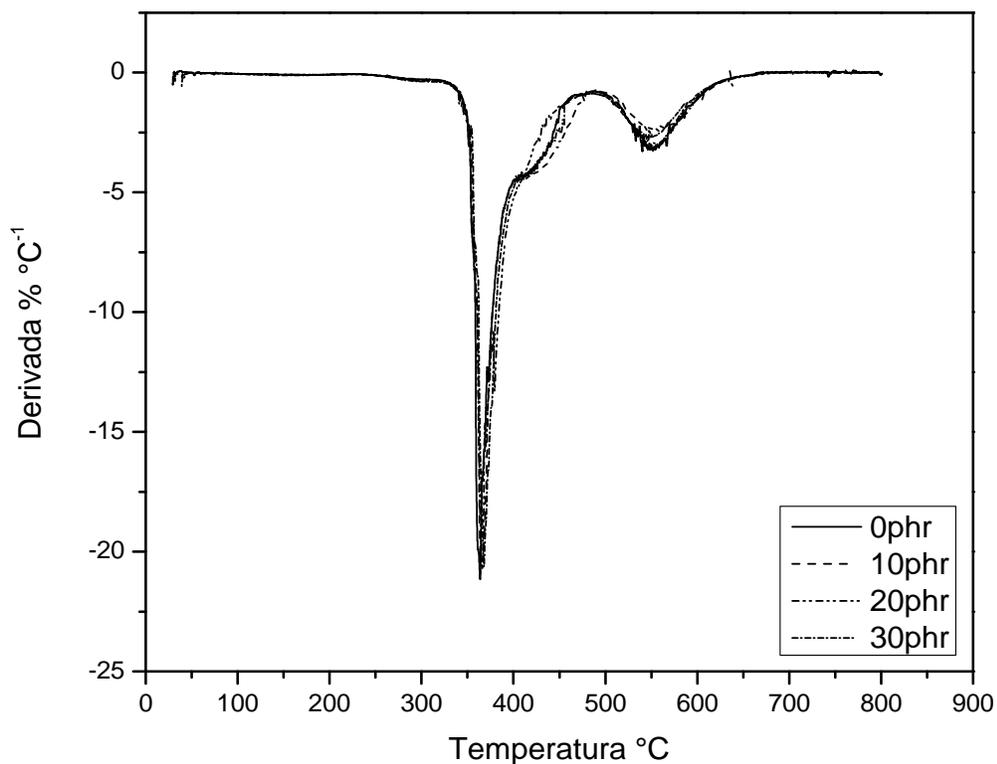


Figura 24. Curvas DTG dos polímeros DGEBA/3DCM como diferentes proporções de diluente

A Figura 25 mostra as curvas TGA dos polímeros DGEBA/D230 e DGEG/D230. É notável que os dois polímeros tenham um comportamento bem diferenciado. Para o sistema

DGEBA/D230 a degradação se inicia a 206°C. Entretanto para o sistema Glicerol/D230 a degradação começa a 155°C. Isto está relacionado à diferença estrutural entre estas redes. Uma estrutura alifática de três átomos de carbono no glicerol acarreta em uma degradação mais rápida quando comparada a uma estrutura de maior quantidade de átomos de carbono com ligação aromática. Isto está justificado pelas entalpias médias de ligação C-C que são de 348 kJ mol⁻¹ e para C=C são de 614 kJ mol⁻¹.

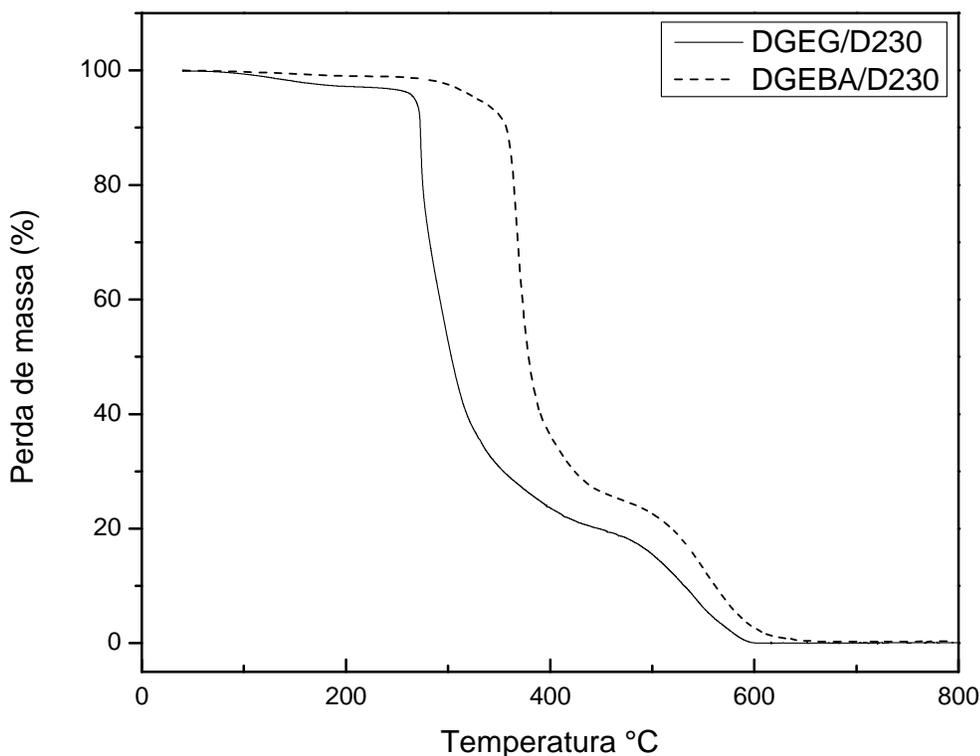


Figura 25. Análise termogravimétrica (TG) dos polímeros DGEBA/D230 e DGEG/D230.

Assim mesmo o perfil de degradação avaliado nas termogravimetrias derivadas, mostra duas únicas etapas de degradação para ambas as redes. Para o sistema DGEG/D230 está na faixa de 335 °C até 485 °C, e para o sistema DGEBA/D230 está na faixa de 335 °C até 485 °C e a temperatura onde ocorre a máxima taxa de degradação é de 365 °C e 335 °C, respectivamente. Esta diferença no comportamento térmico estrutural da rede afeta a

temperatura onde ocorre a taxa máxima de degradação entre estes dois polímeros, sendo mais rígida a estrutura polimérica dos sistemas DGEBA estes apresentam uma degradação mais lenta quando comparada com os sistemas DGEG.

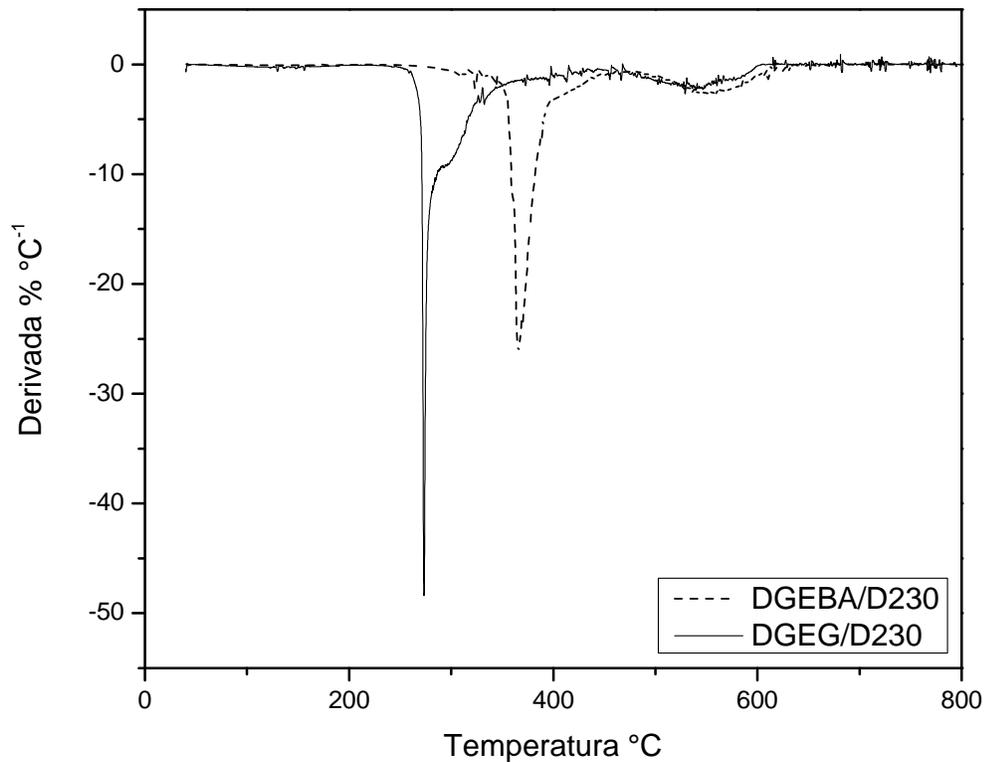


Figura 26. Análise termogravimétrica derivada (DTG) dos polímeros DGEG/D230 e DGEBA/D230

5.3 Propriedades mecânicas

Nas Tabela 4 e Tabela 5 estão sumarizadas as propriedades mecânicas dos polímeros epoxídicos à base de DGEBA/3DCM com diluente reativo. Os dados apresentados são os valores médios dos corpos de prova ensaiados. O valor do módulo elástico está na faixa dos valores divulgados para redes do tipo DGEBA/diamina. [3] [47] Pode-se observar que os valores do módulo elástico diminuem com o aumento da concentração de diluente. Este comportamento era esperado, considerando que, o aumento da concentração de diluente plastifica a matriz polimérica criando redes poliméricas mais flexíveis a partir de um reativo

bifuncional que possui uma cadeia alifática linear. O aumento da adição deste aditivo provoca a formação de cadeias elasticamente ativas com maior concentração de segmentos alifáticos lineares e, como consequência disto o material apresenta maior flexibilidade e maior mobilidade a nível molecular o que provoca que a T_g e o módulo elástico diminuam.

Tabela 4. Propriedades térmicas e resultados dos ensaios de flexão nos sistemas poliméricos DGEBA/3DCM

<i>Polímeros</i>	T_g (°C)	E (GPa)	\dagger_r (MPa)	v_r (%)
0 phr	169	2,62 ± 0,06	48,55 ± 4,37	2,08 ± 0,15
10 phr	148	2,56 ± 0,10	56,96 ± 3,15	2,42 ± 0,11
20 phr	138	2,52 ± 0,04	57,35 ± 1,09	2,57 ± 0,33
30 phr	125	2,29 ± 0,03	85,09 ± 4,70	4,24 ± 0,34

Pode-se observar também que o aumento da concentração de diluente na matriz polimérica provoca um aumento significativo na resistência à flexão (\dagger_r) e na deformação na ruptura v_r (%). Isto está em perfeito acordo com a diminuição da temperatura de transição vítrea T_g e do módulo elástico o que confirma a formação de uma rede polimérica epoxidica mais flexível.

Tabela 5. Resultados do ensaio de compressão nos sistemas DGEBA/3DCM

<i>Polímeros</i>	\dagger_Y (MPa)	v_Y (%)
0 phr	91,45 ± 3,69	7,13 ± 0,29
10 phr	87,65 ± 4,13	7,75 ± 0,18
20 phr	81,61 ± 4,07	7,94 ± 0,31
30 phr	80,41 ± 1,96	7,96 ± 0,13

Por outro lado, nos ensaios de compressão e cujos resultados estão apresentados na Tabela 5 e na Figura 27, pode se observar como muda a resistência à compressão (\dagger_Y) e o percentual de deformação até o início da deformação plástica (v_Y), com uma tendência que mostra o efeito direito do diluente na rede polimérica. Na medida em que a concentração de diluente aumenta estes parâmetros diminuem. Este comportamento era esperado devido ao aumento da flexibilidade das cadeias do polímero pela adição de diluente reativo.

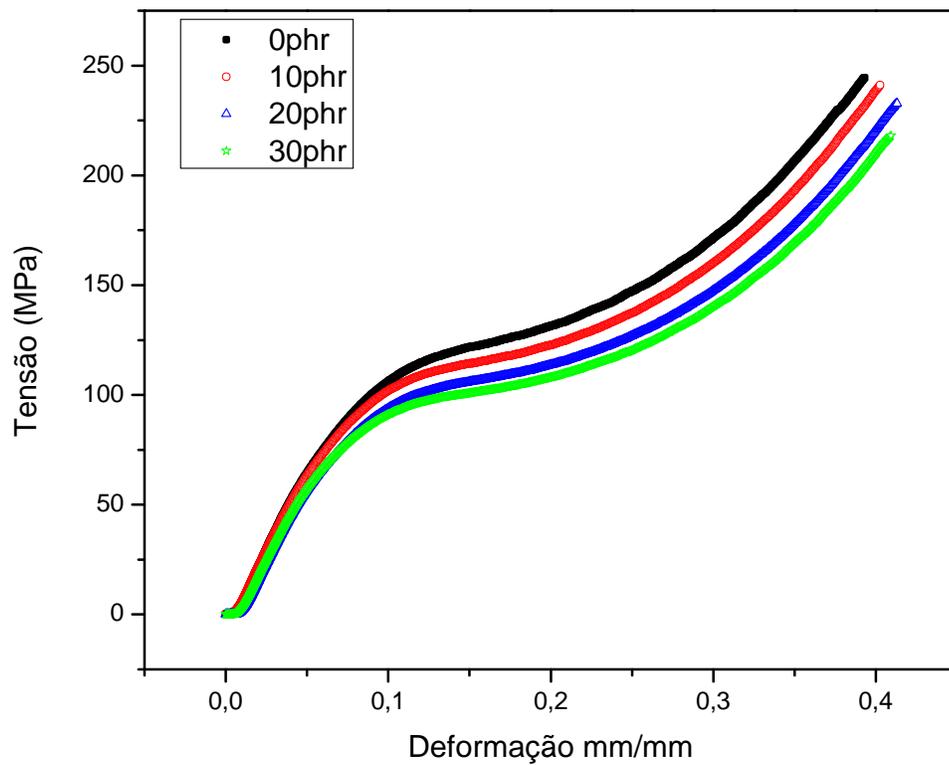


Figura 27. Curva Tensão Deformação do ensaio de compressão para os sistemas DGEBA/3DCM com 0,10,20 e 30phr de diluente reativo

Conseqüentemente, na Tabela 6 encontram-se sumarizados os resultados dos ensaios de flexão e compressão para os sistemas poliméricos DGEBA/4MPip e DGEBA/IPD. Os valores do módulo elástico dos sistemas sem diluente estão de acordo com os valores encontrados na bibliografia [4] e são quase os mesmos para todos os sistemas.

Tabela 6. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/4MPip, DGEBA/IPD nos ensaios de flexão.

Polímeros	T_g (°C)	E (GPa)	σ_r (MPa)	v_r (%)
4MPip	80	$2,72 \pm 0,07$	$110,91 \pm 2,51$	$5,69 \pm 0,25$
4MPip 30 phr	55	$2,70 \pm 0,08$	$101,44 \pm 2,53$	$5,01 \pm 0,46$
IDP	145	$2,60 \pm 0,08$	$102,06 \pm 2,98$	$4,57 \pm 0,26$
IPD 30 phr	100	$2,73 \pm 0,05$	$125,50 \pm 3,73$	$6,65 \pm 0,82$

Pode-se observar para os sistemas DGEBA/4MPip que apesar de notar uma significativa diminuição na temperatura de transição vítrea, não há uma grande diminuição do módulo de elasticidade quando adicionado o diluente numa concentração de 30phr, devido a que os valores dos desvios padrão fazem que os resultados possam ser considerados semelhantes. No caso da resistência à flexão e a deformação de escoamento os valores também não concordam como era esperado, aparece uma diminuição nesses valores quando aumenta a proporção de diluente na formulação, como pode ser visto também na curva do ensaio de flexão apresentado na Figura 28. Embora os valores apresentados sejam os valores médios para cada sistema avaliado, o comportamento encontrado para cada corpo de prova desses sistemas poliméricos e submetidos ao ensaio de flexão foi o mesmo.

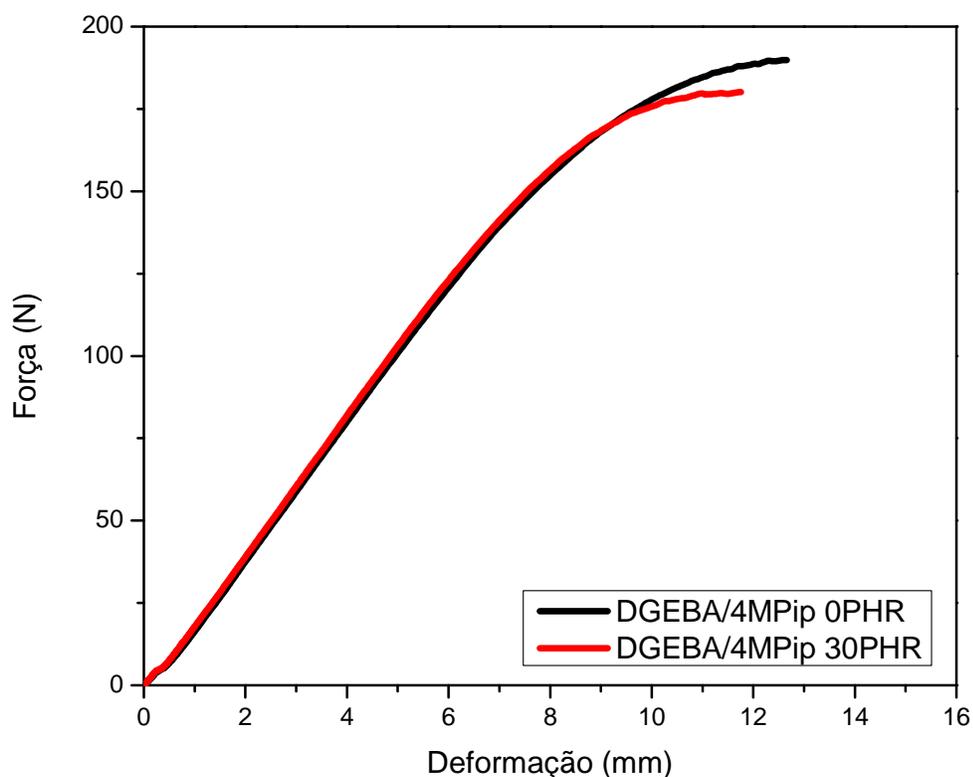


Figura 28. Curva força vs deformação no ensaio de flexão dos sistemas DGEBA/4MPip

Não obstante, para essas mesmas formulações poliméricas, os valores da resistência à compressão e à deformação no escoamento, estão condensados na Tabela 77.

Tabela 7. Propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/4MPip, DGEBA/IPD nos ensaios de compressão.

<i>Polímeros</i>	\dagger_{γ} (MPa)	v_{γ} (%)
4MPip	85,04 \pm 3,46	6,03 \pm 0,75
4MPip 30 phr	80,63 \pm 2,75	5,92 \pm 0,59
IDP	94,64 \pm 3,89	7,57 \pm 0,64
IPD 30 phr	87,67 \pm 5,67	6,38 \pm 0,83

Apresentou-se uma diminuição nos valores da tensão de escoamento e na deformação correspondente, o que pode indicar que o sistema DGEBA/4MPip realmente fica mais flexível quando é aumentada a concentração de diluente na formulação, tal como mostra a Figura 29.

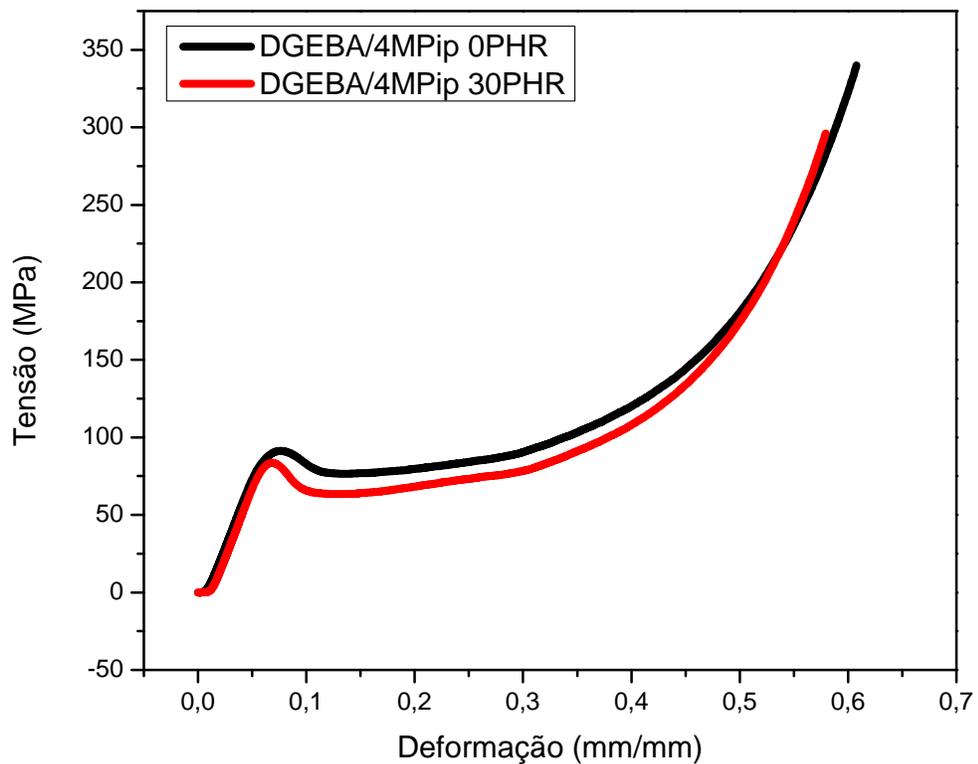


Figura 29. Curva tensão x deformação dos sistemas DGEBA/4MPip no ensaio de compressão.

Segundo a literatura [50][51] alguns polímeros podem apresentar curvas de tensão-deformação com aspectos característicos diferentes dependendo do tipo de ensaio ao que foram submetidos. Esses comportamentos diferenciados podem resultar do fato de que o ensaio de compressão proporciona a redução de tamanho dos defeitos (falhas, microtrincas) do processamento dos corpos de prova, enquanto os ensaios de tração e flexão podem acentuar estas falhas aumentando as diferenças nos resultados.

No caso dos sistemas DGEBA/IPD os valores do módulo de elasticidade, apesar de estar muito próximos, apresentam um ligeiro aumento quando é adicionado o diluente reativo. Entretanto, os valores de resistência à flexão e a deformação no ponto de escoamento aumentam como é esperado com o aumento da concentração de diluente. Ao observar na Tabela 7 os resultados do ensaio de compressão para os sistemas DGEBA/IPD é possível aceitar que o diluente realmente oferece ao sistema polimérico uma maior flexibilidade quando comparado com o sistema DGEBA/4MPip. Isto pode ser melhor notado nas curvas dos ensaios de flexão e compressão mostradas na Figura 30 e Figura 31. No caso particular do sistema DGEBA/4MPip ocorrem dos processos na cura, o primeiro a polimerização por etapas e o segundo homopolimerização permitindo gerar cadeias do tipo poliéter de estrutura flexível. [4]

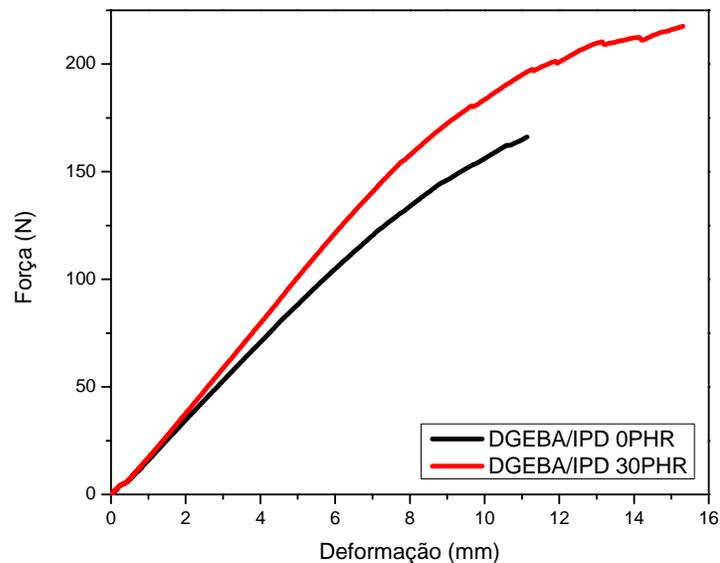


Figura 30. Curva Força x Deformação do ensaio de flexão dos sistemas DGEBA/IPD.

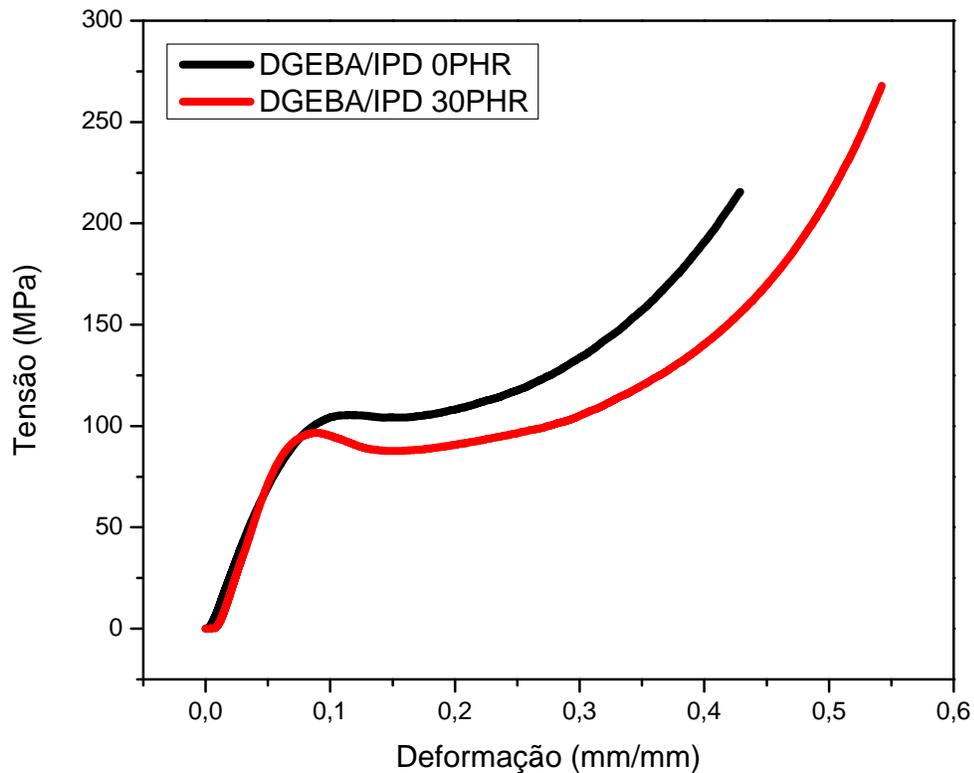


Figura 31. Curva Tensão x Deformação dos sistemas DGEBA/IPD no ensaio de compressão

Logo, na Tabela 88 e Tabela 99 estão recopiladas as propriedades mecânicas e a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros DGEBA/D230 e DGEG/D230. É notável que para os dois polímeros a T_g e o módulo elástico diminuem significativamente quando são comparados os monômeros epoxídicos. Este comportamento era esperado, considerando que a estrutura do glicerol epoxidado é alifática, o que provoca a formação de uma rede tridimensional com maior flexibilidade e mobilidade a nível molecular quando comparada a uma estrutura aromática mais rígida do monômero DGEBA. O valor do módulo elástico para a rede DGEBA/D230 está na faixa dos valores divulgados para redes DGEBA/diamina.[4][47], já no caso do sistema DGEG/D230 se apresentaram valores típicos de um polímero tipo borracha, baixa temperatura de transição vítrea e baixo módulo de elasticidade. [50]

Tabela 8. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/D230 e DGEG/D230 no ensaio de flexão

Polímeros	T_g (°C)	E (GPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
DGEG/D230	7	0,02 ± 0,01	---	---
DGEBA/D230	70	2,41 ± 0,04	86,49 ± 1,67	5,01 ± 0,21

Nos ensaios de flexão o sistema DGEG/D230 manifestou um comportamento elástico o que acarretou que não fosse possível obter a tensão de escoamento e tampouco o percentual máximo de deformação na ruptura devido a que o corpo de prova saiu dos apoios antes de finalizar o ensaio. Entretanto, o sistema DGEBA/D230 manifestou um comportamento de fratura dúctil sendo possível determinar a tensão de escoamento e a deformação alcançada nesse ponto pelo material e que corresponde a um valor de 5,0 %.

Tabela 9. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/D230 e DGEG/D230 no ensaio de compressão

Polímeros	T_g (°C)	σ_c (MPa)	ϵ_c (%)
DGEG/D230-	7	8,04 ±2,04	25,01 ± 0,89
DGEBA/D230	70	78,16 ± 6,17	6,56 ± 0,24

Nos ensaios de compressão uniaxial o sistema DGEG/D230 mostrou um valor de tensão limite de escoamento de 8,04 MPa e para o sistema DGEBA/D230 foi de 78,16 MPa. Este comportamento diferenciado pode estar relacionado à estrutura alifática do monômero glicerol quando comparado à estrutura aromática do monômero DGEBA que apresenta maior rigidez. A Figura 32 mostra que o sistema DGEG/D230 tem um comportamento totalmente elástico, típico de um elastômero, quando comparado com o sistema DGEBA/D230 que apresenta um comportamento típico de um polímero mais dúctil onde é possível observar a existência de um ponto de cedência que separa o final da região elástica da região plástica. Isso, por sua vez é refletido nos valores da deformação limite de escoamento (v_y), pois nesse ponto o material DGEG/D230 atinge um valor de 25,0% e DGEBA/D230 atinge um valor de 5,5%, isto demonstra que o sistema DGEG/D230 se deforma aproximadamente quatro vezes mais quando comparado ao sistema DGEBA/D230. Isto reflete a maior rigidez da matriz DGEBA/D230 pela presença de uma estrutura aromática

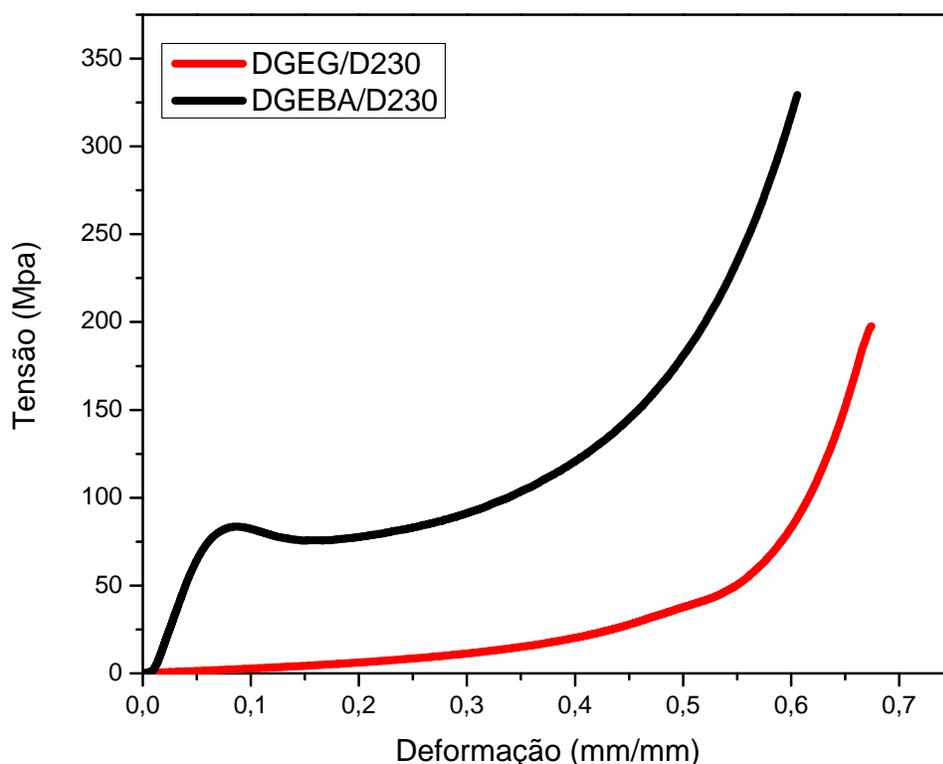


Figura 32. Curva Tensão x Deformação dos sistemas DGEBA/D230 e DGEG/D230 no ensaio de compressão

Os resultados dos ensaios de flexão dos sistemas DGEG/3DCM e DGEG/IPD são apresentados na Tabela 1010, aqui é possível notar que o módulo de elasticidade é menor para o sistema DGEG/3DCM quando comparados com o valor do sistema DGEG/IPD, isto já pode dar indícios de que a amina 3DCM fornece uma maior flexibilidade à rede polimérica.

Tabela 10. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEG/3DCM e DGEG/IPD no ensaio de flexão.

Polímeros	T _g (°C)	E (GPa)	† _r (MPa)	v _r (%)
DGEG/3DCM	73	2,23 ± 0,09	80,26 ± 2,66	6,82 ± 0,44
DGEG/IPD	57	2,76 ± 0,06	97,24 ± 2,09	5,60 ± 0,71

Realmente os valores do módulo elástico e a deformação sofrida pelos materiais são os únicos parâmetros que poderiam estabelecer quais das duas redes poliméricas é mais flexível,

já que os valores de resistência à flexão são bem diferentes do esperado, isto é, uma maior resistência para aquele sistema de menor modulo elástico.

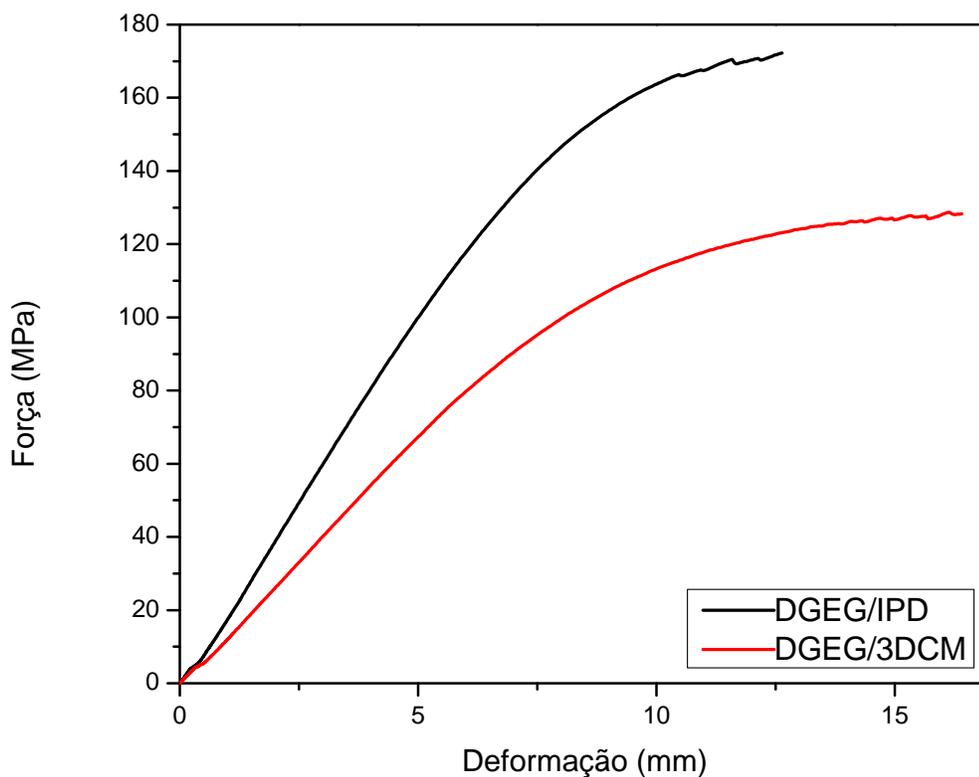


Figura 33. Curva Força x Deformação do ensaio de flexão dos sistemas DGEBA/IPD

Passando aos resultados dos ensaios de compressão para os mesmos sistemas, resumidos na Tabela 11, pode ser constatar que de fato que o sistema DGEBA/3DCM consegue aguentar menos deformação antes de alcançar o ponto de cedência e por conseguinte é mais flexível do que o sistema DGEBA/IPD que apresenta um valor maior no escoamento.

Tabela 11. Temperatura de transição vítrea e propriedades mecânicas dos polímeros DGEBA/3DCM, DGEBA/IPD e DGEBA/D230 no ensaio de compressão.

Polímeros	T _g (°C)	† _{máx} (MPa)	v _B (%)
DGEBA/3DCM	73	76,72 ± 1,53	45,71 ± 0,37
DGEBA/ IPD	57	84,68 ± 26,03	57,54 ± 0,87

Uma comparação das curvas tensão x deformação do ensaio de compressão dos sistemas DGEG/3DCM, DGEG/IPD, e DGEG/D230 é mostrada na Figura 34, são perceptíveis as diferenças no comportamento de cada curva e é interessante notar como o desempenho mecânico é modificado com a alteração da amina usada como agente de cura obtendo propriedades finais bem diferenciadas. Isto vem do fato de que as redes envolvidas são redes "fechadas" [16], resultantes de um único mecanismo de polimerização por etapas onde os monômeros reagem de forma estequiométrica e alcançam o máximo valor de Tg.

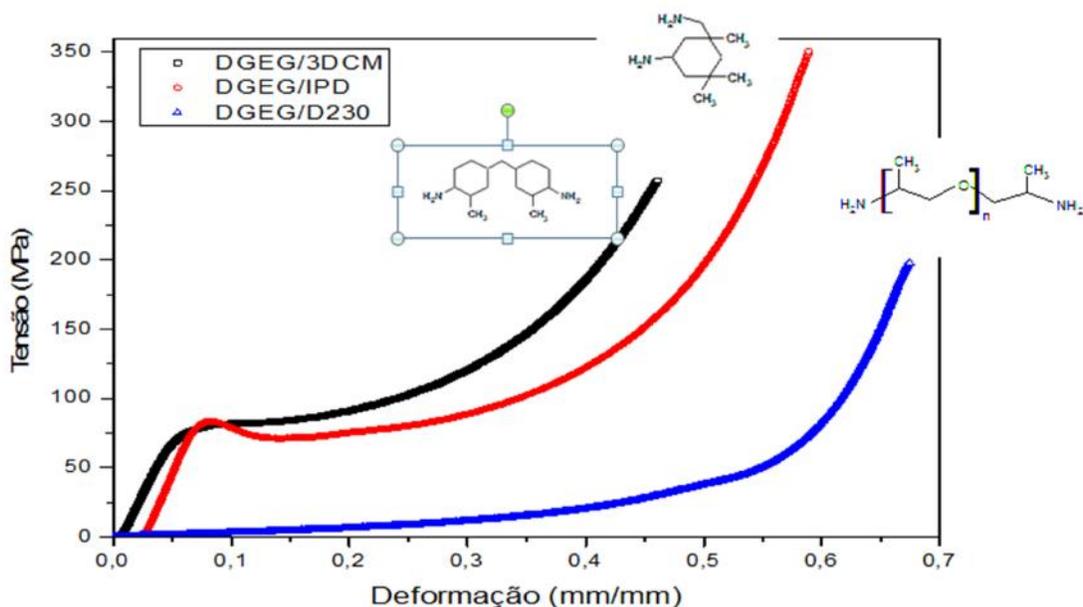


Figura 34. Curva Tensão x Deformação dos sistemas DGEG/3DCM, DGEG/IPD e DGEG/D230 no ensaio de compressão

5.4 Ângulo de contato.

A Tabela 122 resume os valores do ângulo de contato das formulações poliméricas epoxídicas sobre a superfície de aço inoxidável 316L silanizado. Só para os sistemas DGEBA/ 3DCM foi considerada o uso de diferentes proporções de diluente. Nos outros sistemas foi assumido que o ângulo de contato seria menor sempre que a formulação tivesse diluente reativo na sua preparação. A viscosidade das formulações é menor quando aumenta a proporção de diluente, isto faz com que elas possam se espalhar melhor sobre a superfície para recobri-la

Tabela 12. Ângulo de contato das formulações epoxidicas sobre o aço 316L silanizado

Formulações	Ângulo de contato (°)
DGEBA/3DCM 0 PHR	67.7 ± 4.0
DGEBA/3DCM 10 PHR	53.8 ± 3.5
DGEBA/3DCM 20 PHR	50.5 ± 2.7
DGEBA/3DCM 30 PHR	48.6 ± 2.4
DGEBA/IPD 30 PHR	36.6 ± 3.5
DGEBA/4MPip 30 PHR	32.1 ± 1.5
DGEG/D230	59,5 ± 3,6
DGEG/IPD	42,8 ± 2,2
DGEG/3DCM	50,2 ± 3,1

Na Figura 35 pode ser observada a variação do ângulo de contato de uma resina epóxi DGEBA com amina 3DCM e diferentes concentrações de diluente reativo sobre uma placa de aço inoxidável. É claro como na medida em que aumenta a quantidade de diluente reativo na formulação, a tensão superficial se torna menor e, portanto o ângulo de contato decresce aumentando a afinidade e molhabilidade sobre o substrato metálico. O que poderia indicar as formulações DGEBA/3DCM 30PHR como a que maior resistência adesiva teria no ensaio de junta coladas.

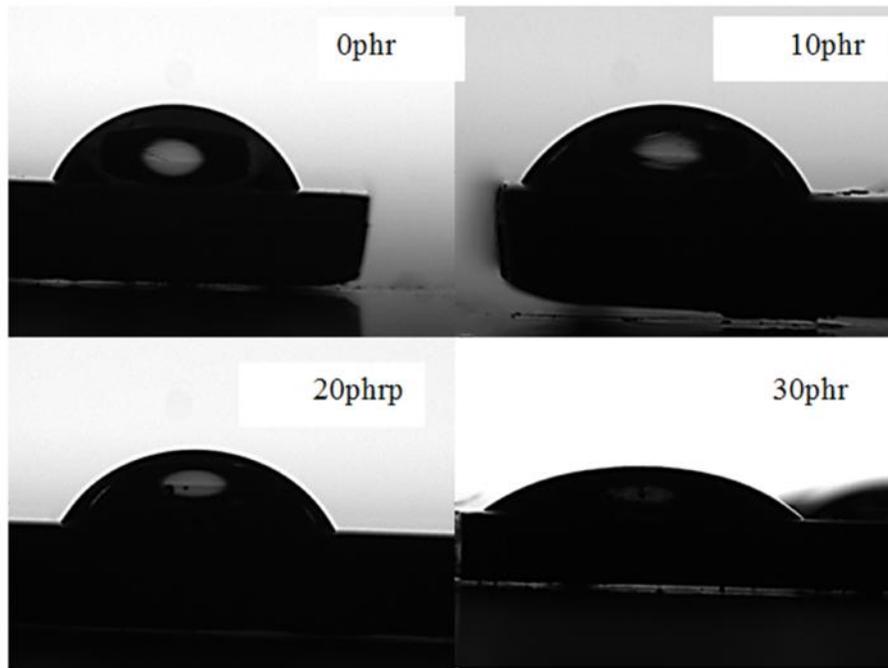


Figura 35. Variação do ângulo de contato da formulação DGEBA/3DCM com diferentes proporções de diluente sobre uma placa de aço inoxidável 316L

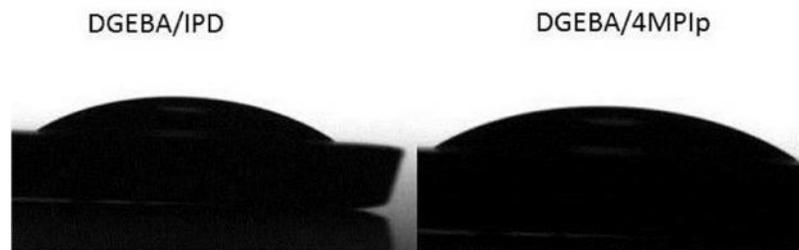


Figura 36. . Variação do ângulo de contato dos sistemas DGEBA/IPD, DGEBA/4MPip sobre o aço inoxidável 316L silanizado

Os sistemas DGEBA/IPD e DGEBA/4MPip apresentaram os valores de ângulo de contatos mais baixos de todos os sistemas estudados, ambas formulações tem a melhor afinidade pela superfície do aço inoxidável 316L silanizado.



Figura 37. Variação do ângulo de contato dos sistemas DGEG/D230, DGEG/3DCM, DGEG/IPD sobre o aço inoxidável 316L silanizado

Finalmente, os sistemas DGEG/IPD, DGEG/3DCM, DGEG/D230 o sistema que apresentou uma maior afinidade com o aço inoxidável foi o sistema DGEG/IPD, mesmo assim todos os valores do ângulo de contato destes sistemas foram maiores aos apresentados nos sistemas DGEBA/IPD e DGEBA/4MPip. Estes últimos sistemas tinham uma viscosidade menor à viscosidade do sistema DGEBA/IPD, isto indica que uma menor viscosidade não sempre garante uma melhor aderência o afinidade das resinas epoxidicas sobre os substratos metálicos.

4.5 Resistencia das juntas adesivas

No ensaio de tração da junta colada é obtida a resistência máxima do adesivo e a natureza ou modo de ruptura da junta que pode ser classificada como **junta coesiva**, caracterizada pela propagação do dano no interior do adesivo e **junta adesiva**, onde a propagação do dano ocorre na interface entre o adesivo e o substrato.

A Tabela 13 e a Tabela 14 mostram os resultados do ensaio onde foi avaliada a resistência adesiva de umas juntas coladas de resina epóxi com diferentes aminas como agentes de cura sobre um substrato de aço inoxidável.

Não é observada uma mudança significativa na resistência das juntas adesivas preparadas com diferentes aminas no processo de cura da resina epóxi. Na Figura 38 pode-se observar que as placas de aço que sofreram processo de sinalização não apresentam um valor maior na resistência adesiva o que pode indicar que esse processo não melhora consideravelmente as condições de adesão para o caso deste aço inoxidável.

Tabela 13. Resistência adesiva dos sistemas DGEBA/3DCM, DGEBA/IPD, DGEBA/4MPip

Formulações	Resistencia adesiva (MPa)
DGEBA/3DCM (0 phr)	13.8 ± 0.7
DGEBA/3DCM (10 phr)	13.9 ± 0.7
DGEBA/3DCM (20 phr)	14.2 ± 0.6
DGEBA/3DCM (30 phr)	14.6 ± 0.5
DGEBA/IPD (30 phr)	15.5 ± 0.4
DGEBA/4MPip (30 phr)	17.2 ± 0.4

Tabela 14. Resistência adesiva dos sistemas DGEG/3DCM DGEG/IPD, DGEG/D230

Formulações	Resistencia adesiva (MPa)
DGEG/3DCM	18.36 ± 0.85
DGEG/IPD	18.06 ± 0.84
DGEG/D230	8.91 ± 0.53

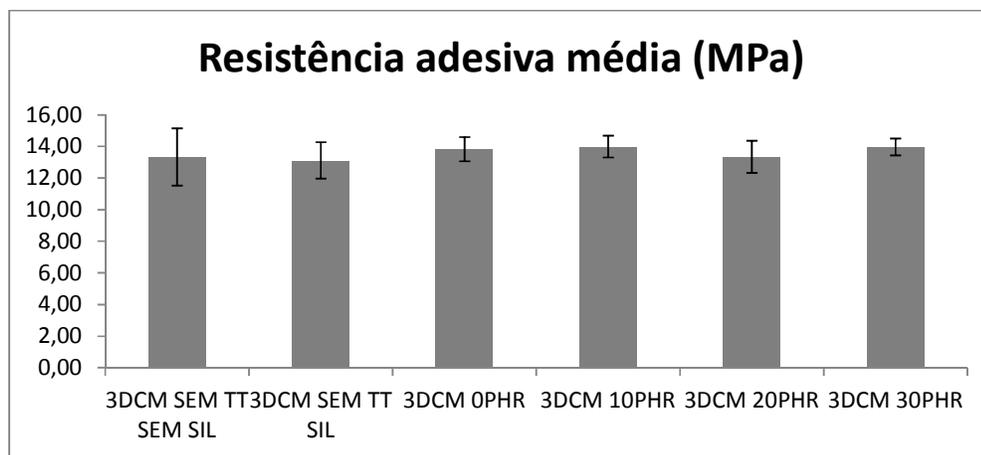


Figura 38. Resistencia adesiva das juntas coladas dos sistemas DGEBA/3DCM com e sem silanização

Nos sistemas DGEBA/IPD e DGEBA/4MPip tampouco é observada uma variação significativa na resistência adesiva, os sistema com diluente reativo conseguem ter um menor

ângulo de contato com a superfície metálica, mas mesmo assim as resistências adesivas são muito similares. .

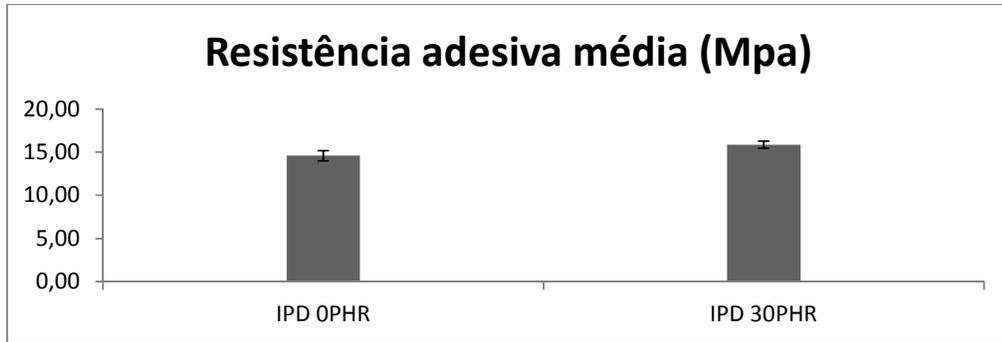


Figura 39. Resistencia adesiva das juntas coladas nos sistemas DGEBA/IPD com e sem diluente

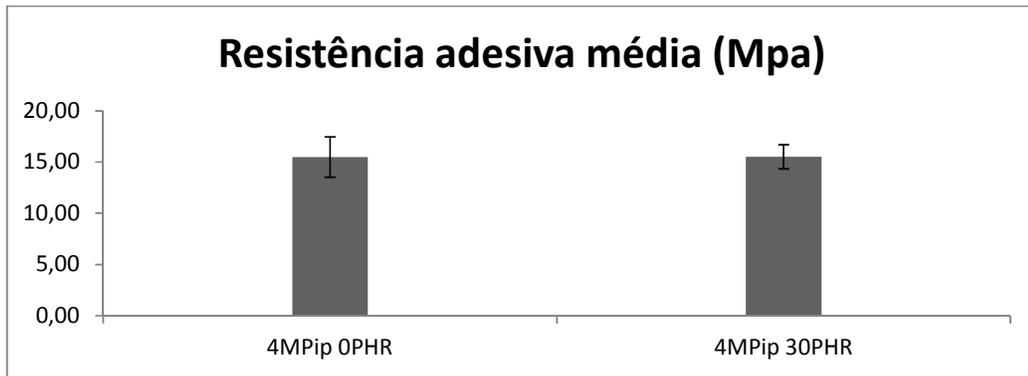


Figura 40. Resistencia adesiva das juntas coladas nos sistemas DGEBA/4MPip com e sem diluente

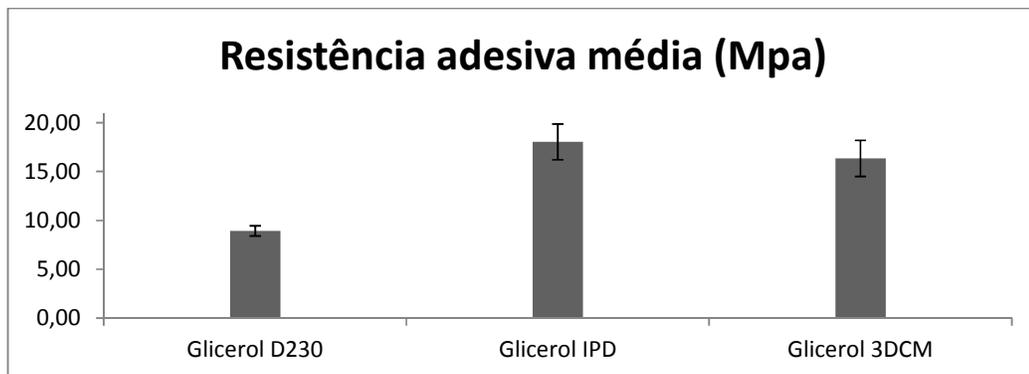


Figura 41. Resistencia adesiva das juntas coladas nos sistemas DGEG/D230, DGEG/IPD,DGEG/3DCM

No caso dos sistemas DGEG/D230, DGEG/IPD,DGEG/3DCM pode ser observada uma diferença maior nas resistências adesivas. Em particular o sistema DGEG/D230 foi quem apresentou uma menor resistência de todos os sistemas estudados.

5.5 Absorção de água

As Figuras 42, 43 e 44 mostram as curvas experimentais de absorção de água em relação ao tempo para os sistemas DGEBA/3DCM 30PHR, DGEBA/4MPip 30PHR e DGEBA/IPD 30PHR respectivamente. Os valores reportados são os valores médios de três corpos de prova usados para cada polímero epoxídico. É possível perceber que todos os sistemas tem uma relação linear entre o massa ganha pelo corpo de prova e o tempo, no começo do processo de absorção. Este comportamento está bem descrito pelas equações (11) e (22), mostrando que o estágio inicial da absorção é governado pela Lei de Fick e consequentemente o gradiente de concentração de água é a força motriz que provoca a absorção de água nestes polímeros epóxi. As linhas sólidas nas curvas de absorção representam as curvas ajustadas e o ponto onde a saturação dos polímeros foi alcançado.

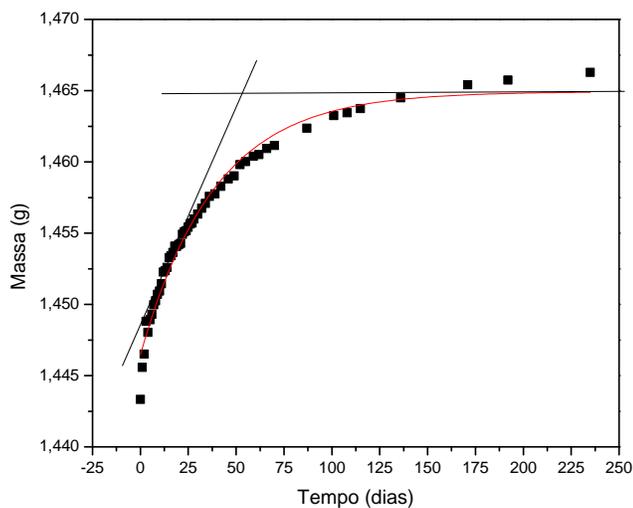


Figura 42. Absorção de água do sistema DGEBA/3DCM 30PHR

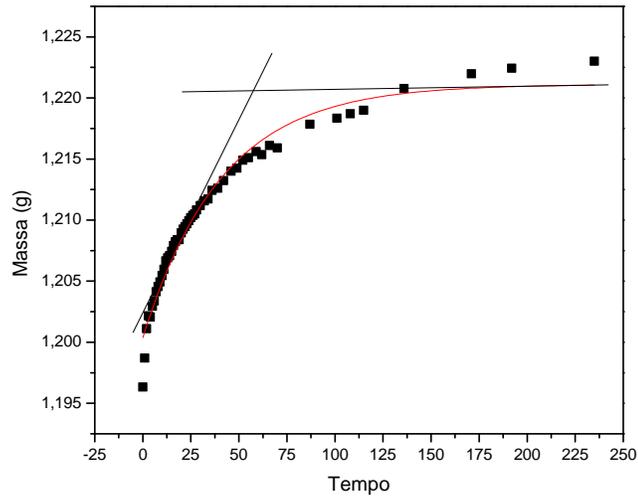


Figura 43. Absorção de água do sistema DGEBA/4MPip 30PHR

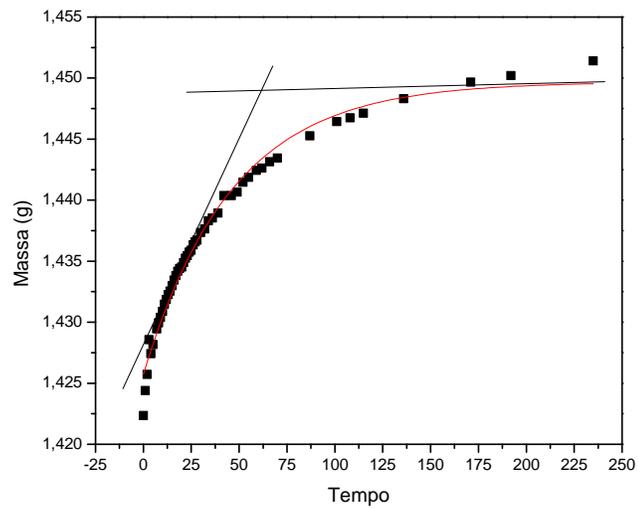


Figura 44. Absorção de água do sistema DGEBA/IPD 30PHR

Os valores obtidos para o coeficiente de difusão, massa de saturação e tempo de difusão estão reportados na Tabela 15 e estão de acordo com os valores encontrados na literatura para redes epoxidicas. [16] [52][53]

Tabela 15. Coeficiente de difusão, massa de saturação e tempo de difusão, dos sistemas epóxi estudados

Sistema Polimérico	C (%)	D (mm ² /s)	t _D (dias)
DGEBA/3DCM	1,497	1,18 x 10 ⁻⁶	54,12
DGEBA/IPD	1,922	9,44 x 10 ⁻⁷	57,56
DGEBA/4MPip	2,073	9,56 x 10 ⁻⁷	61,04
DGEBA/D230	2,416	1,08 x 10 ⁻⁶	55,91
DGEG/3DCM	7,202	9,29 x 10 ⁻⁷	58,66
DGEG/IPD	10,656	1,46 x 10 ⁻⁶	52,07
DGEG/ D230	16,927	7,75 x 10 ⁻⁶	11,70

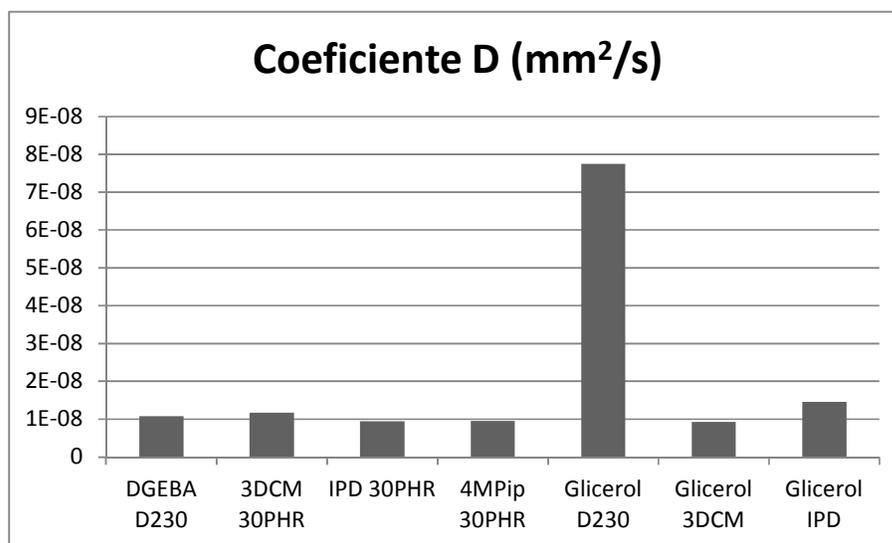


Figura 45. Coeficiente de difusão das formulações poliméricas epoxidicas estudadas

Pode ser notado que os valores do coeficiente de difusão, porcentagem de saturação e o tempo de difusão mudam quando é modificado o agente de cura e o monômero epoxidico. Os valores de absorção das redes DGEBA/4MPip sempre são menores que os de as outras formulações epóxi. As relações entre a estrutura polimérica e os processos de difusão não estão claramente estabelecidos. A literatura sugere que em casos de resinas epóxi curadas com

aminas aromáticas, a velocidade de difusão é controlada pela força das ligações hidrogênio entre polímero-água. [54] Desta forma a rede DGEBA/4MPip é a que tem menor concentração de ligações de hidrogênio [55] devido a que sua estrutura se forma por uma polimerização por etapas seguida de uma homopolimerização. Esta característica na sua estrutura dificulta o processo de difusão e, por conseguinte o polímero exibe a mais baixa absorção quando comparado com as outras redes epoxidicas estudadas.

No caso do sistema DGEBA/IPD o processo de absorção parece estar controlado pela rigidez da matriz polimérica apesar de que as concentrações de ligações hidrogênio amina são muito semelhantes ao sistema DGEBA/3DCM. A rigidez da estrutura, então, pode explicar os valores do coeficiente de difusão, massa de saturação e tempo de difusão do sistema para DGEBA/IPD.

Por último, a Figura 46 mostra os valores do parâmetro n das formulações poliméricas.

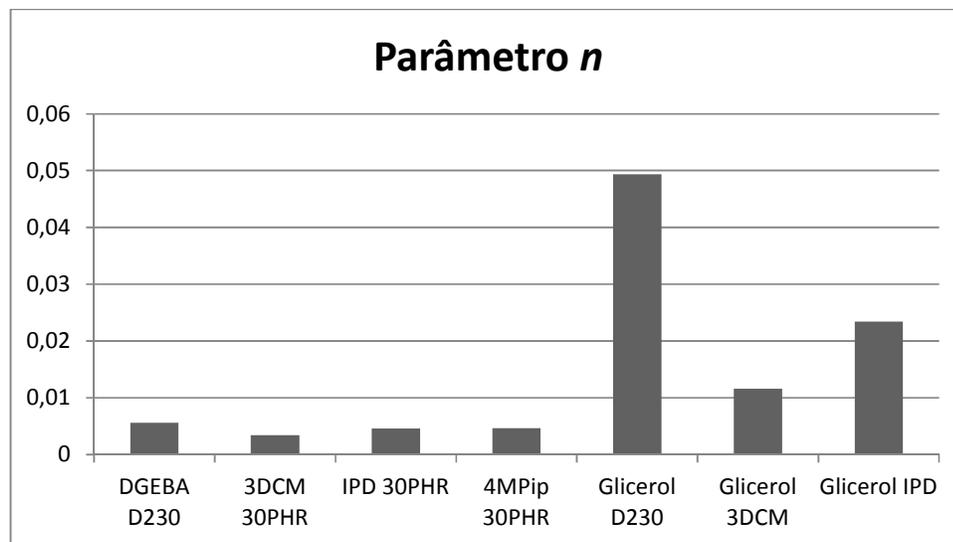


Figura 46. Parâmetro n do processo de difusão.

Todos os sistemas apresentam um mecanismo de absorção de água do tipo menos Fickiano, isto é uma taxa de difusão T_{dif} muito mais lenta que a taxa de relaxação das cadeias do polímero.

6. CONCLUSOES

O aumento da concentração de diluente reativo na matriz polimérica diminui a temperatura de transição vítrea e o módulo elástico. Entretanto, em flexão em três pontos aumenta a resistência à flexão e a deformação do material no ponto de escoamento. Por outro lado, o aumento da concentração de diluente na matriz diminui a resistência à compressão e a deformação no ponto de escoamento.

Os sistemas do éter diglicídico do glicerol mostraram os comportamentos de maior flexibilidade quando comparados aos sistemas com o éter diglicídico do bisfenol A. Destes sistemas o mais flexível foi o DGEG/D230 tanto de ensaios de tração, flexão e compressão.

Foi constatado que, um menor ângulo de contato entre o substrato metálico e a formulação leva a um aumento da resistência adesiva. O sistema DGEBA/4MPip exibe maior adesividade considerando o efeito da menor densidade de reticulação desta rede quando comparada às outras estudadas neste trabalho.

Os sistemas estudados neste trabalho apresentaram baixa adsorção de água. Entretanto, o sistema DGEG/D230 apresentou a maior adsorção de água quando comparado aos outros polímeros estudados neste trabalho.

Em futuros trabalhos podem ser usadas proporções menores de diluente reativo nas formulações para observar com mais detalhe as modificações nas propriedades estudadas. Uma análise do ciclo de cura por meio de técnicas como DSC poderia também completar o entendimento das reações que ocorrem nos processos de cura e como estes afetam o desempenho final do polímero obtido.

Fazer um estudo da absorção de água a diferentes temperaturas e comparar os diferentes comportamentos para cada caso poderia ajudar a entender melhor as relações entre a estrutura polimérica e os processos de difusão.

A maior dificuldade encontrada no desenvolvimento do trabalho foi conseguir realizar com precisão e sem contaminação nenhuma o processo de tratamento químico sulfocrômico e posterior silanização das placas metálicas, com o objetivo de simular da melhor maneira possível a superfície do aço 316L utilizado na fabricação de stents coronários.

7. REFERÊNCIAS

- [1] Uglea, *Oligomer Technology and Applications*. Taylor & Francis, 1998.
- [2] F. González-García, E. Miguez, and B. G. Soares, “Caracterização do sistema éter diglicidílico do bisfenol A / poliaminas alifáticas,” *Polímeros*, vol. 15. scielo, pp. 261–267, 2005.
- [3] A. Nohales, L. Solar, I. Porcar, C. I. Vallo, and C. M. Gómez, “Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents,” *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 11, pp. 3093–3101, Nov. 2006.
- [4] F. G. Garcia, B. G. Soares, V. J. R. R. Pita, R. Sánchez, and J. Rieumont, “Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 3, pp. 2047–2055, Nov. 2007.
- [5] M. Abreu, “Estudo da reocinética de cura de resinas epoxídicas por meio de diferentes técnicas de análise,” Universidade de São Paulo, 2008.
- [6] F. G. Garcia, M. E. Leyva, and A. A. A. de Queiroz, “Influência da Estrutura química do co-monômero nas propriedades mecânicas e adesivas de redes epoxídicas,” *Polímeros*, vol. 20. scielo, pp. 148–152, 2010.
- [7] V. B. Gupta, L. T. Drzal, C. Y.-C. Lee, and M. J. Rich, “The temperature-dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 25, no. 13, pp. 812–823, Sep. 1985.
- [8] C. Jordan, J. Galy, and J.-P. Pascault, “Measurement of the extent of reaction of an epoxy–cycloaliphatic amine system and influence of the extent of reaction on its dynamic and static mechanical properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 46, no. 5, pp. 859–871, Oct. 1992.
- [9] N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gérard, and J.-P. Pascault, “Epoxy networks based on dicyandiamide: effect of the cure cycle on viscoelastic and mechanical properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 31, no. 7, pp. 1245–1253, Jul. 1990.
- [10] U. M. Vakil and G. C. Martin, “Crosslinked epoxies: Network structure characterization and physical–mechanical properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 46, no. 12, pp. 2089–2099, Dec. 1992.
- [11] A. C. Grillet, J. Galy, J.-F. Gérard, and J.-P. Pascault, “Mechanical and viscoelastic properties of epoxy networks cured with aromatic diamines,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 32, no. 10, pp. 1885–1891, Jan. 1991.
- [12] C. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition*,. Taylor & Francis, 1987.

- [13] J. P. Pascault and R. J. J. Williams, *Epoxy Polymers*. Wiley, 2009.
- [14] L. Shechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkky, "Glycidyl Ether Reactions with Amines," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 48, no. 1, pp. 94–97, Jan. 1956.
- [15] R. P. Quirk and Q. Zhuo, "Anionic Synthesis of Epoxide-Functionalized Macromonomers by Reaction of Epichlorohydrin with Polymeric Organolithium Compounds," *Macromolecules*, vol. 30, no. 6, pp. 1531–1539, Mar. 1997.
- [16] J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. Taylor & Francis, 2002.
- [17] A. N. Mauri, N. Galego, C. C. Riccardi, and R. J. J. Williams, "Kinetic Model for Gelation in the Diepoxide–Cyclic Anhydride Copolymerization Initiated by Tertiary Amines," *Macromolecules*, vol. 30, no. 6, pp. 1616–1620, Mar. 1997.
- [18] P. Chabanne, L. Tighzert, J.-P. Pascault, and B. Bonnetot, "Epoxy polymerization initiated by BF₃–amine complexes. I. Synthesis and characterization of BF₃–amine complexes and BF₃–amine complexes dissolved in γ -butyrolactone," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 685–699, Jul. 1993.
- [19] M. Hayaty, H. Honarkar, and M. Beheshty, "Curing behavior of dicyandiamide/epoxy resin system using different accelerators," *Iran. Polym. J.*, vol. 22, no. 8, pp. 591–598, 2013.
- [20] R. A. Brouns, "A new dual-stage multicomponent thermosetting polymer system," University of Washington, 1993.
- [21] L. Chen, H. Tian, Q. Liu, and J. Wang, "Curing reaction kinetics of epoxy resin using dicyandiamide modified by aromatic amines," *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.*, vol. 12, no. 6, pp. 1105–1108, 2007.
- [22] R. Garcia Sansevero, "Influência da interação carga-matriz sobre a cinética de cura de nanocompósitos de argila organofílica e resina epoxídica," Universidade de São Paulo, 2009.
- [23] D. . HADAD, "Physical and chemical characterization of epoxy resins," in *Epoxy Resins: chemistry and technology*, New York: Marcel Dekker, Ed. 1988, pp. 1089–1172.
- [24] R. B. PRIME, *Thermal characterization of polymeric materials. Volume 2*. 1997, pp. 1380–1766.
- [25] P. Cognard, *Handbook of Adhesives and Sealants: General Knowledge, Application of Adhesives, New Curing Techniques*. Elsevier Science, 2006.
- [26] A. Pizzi and K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*. Taylor & Francis, 2003.
- [27] E. M. Petrie, "Handbook of adhesives and sealants," 2000.

- [28] D. E. Packham, *Handbook of Adhesion*, vol. 1. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [29] A. E. Gomes do Nascimento, “Avaliação da molhabilidade de soluções de tensoativos em aço inoxidável,” Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.
- [30] I. P. Aquino, “Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físico-químicas,” Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- [31] P. C. BERNARDES, “Modelagem da adesão de *Bacillus cereus* ao aço inoxidável em função do tempo e da temperatura e influência da rugosidade e da hidrofobicidade sobre a adesão,” Universidade Federal de Viçosa, 2008.
- [32] F. G. WOLF, “Modelagem da interação fluido-sólido para simulação de molhabilidade e capilaridade usando o modelo lattice-boltzmann.,” Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- [33] A. M. CAZABAT, “How does a droplet spread?,” *Contemp. Phys.*, vol. 28, pp. 347–364, 1987.
- [34] R. G. Santos, “Avaliação da molhabilidade de superfícies de oleodutos através de medidas de ângulo de contato: Efeito de asfaltenos e de ácidos naftênicos,” Universidade Estadual de Campina, 2003.
- [35] H. S. Barud, J. M. A. Caiut, J. Dexpert-Ghys, Y. Messaddeq, and S. J. L. Ribeiro, “Transparent bacterial cellulose-boehmite-epoxi-siloxane nanocomposites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 6, pp. 973–977, Jun. 2012.
- [36] M. P. COUTINHO, “Influência da morfologia da superfície na molhabilidade do titânio comercialmente puro.,” Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2007.
- [37] W. D. Callister, *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- [38] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, 1979.
- [39] G. Höhne, W. Hemminger, and H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 2003.
- [40] S.-D. Clas, C. R. Dalton, and B. C. Hancock, “Differential scanning calorimetry: applications in drug development,” *Pharm. Sci. Technol. Today*, vol. 2, no. 8, pp. 311–320, Aug. 1999.
- [41] J. P. Meyer and M. D. Kostin, “Diffusion through a membrane: approach to equilibrium.,” *Bull. Math. Biol.*, vol. 38, no. 5, pp. 527–34, Jan. 1976.
- [42] H. Schonhorn, F. W. Ryan, and L. H. Sharpe, “Surface tension of a molten polychlorotrifluoroethylene,” *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, vol. 4, no. 3, pp. 538–542, Jun. 1966.

- [43] H. Edwards, "Surface tensions of liquid polyisobutylenes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 12, no. 10, pp. 2213–2224, Oct. 1968.
- [44] R. H. Dettre and R. E. Johnson, "Surface properties of polymers," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 21, no. 4, pp. 367–377, Apr. 1966.
- [45] N. R. Demarquette and M. R. Kamal, "Comparação entre o método da gota pendente e o método da gota girante para medida da tensão interfacial entre polímeros ," *Polímeros* , vol. 7 . scielo , pp. 63–70, 1997.
- [46] J. M. Chovelon, L. E. Aarch, M. Charbonnier, and M. Romand, "Silanization of Stainless Steel Surfaces: Influence of Application Parameters," *J. Adhes.*, vol. 50, no. 1, pp. 43–58, May 1995.
- [47] E. Urbaczewski-Espuche, J. Galy, J.-F. Gerard, J.-P. Pascault, and H. Sautereau, "Influence of chain flexibility and crosslink density on mechanical properties of epoxy/amine networks," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 22, pp. 1572–1580, Nov. 1991.
- [48] A. Sabra, J. P. Pascault, and G. Seytre, "Epoxy thermosetting systems based on cycloaliphatic diamines," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 5, pp. 5147–5160, Oct. 1986.
- [49] J. C. Neves, G. G. Silva, M. W. D. Mendes, A. H. Bressiani, J. C. Bressiani, and F. G. Garcia, "Efeito da irradiação gama nas propriedades mecânicas e térmicas de redes DGEBA/amina cicloalifática com potencial para aplicações médicas ," *Polímeros* , vol. 23 . scielo , pp. 814–822, 2013.
- [50] S. V Canevarolo, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber, 2006.
- [51] I. M. Ward and J. Sweeney, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*. Wiley, 2004.
- [52] P. Moy and F. E. Karasz, "Epoxy-water interactions," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 20, no. 4, pp. 315–319, 1980.
- [53] N. G. Berry, J. R. M. d'Almeida, F. L. Barcia, and B. G. Soares, "Effect of water absorption on the thermal–mechanical properties of HTPB modified DGEBA-based epoxy systems," *Polym. Test.*, vol. 26, no. 2, pp. 262–267, Apr. 2007.
- [54] Y. Diamant, G. Marom, and L. J. Broutman, "The effect of network structure on moisture absorption of epoxy resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 3015–3025, 1981.
- [55] F. González Garcia, M. E. Leyva, A. A. A. de Queiroz, and A. Z. Simões, "Durability of adhesives based on different epoxy/aliphatic amine networks," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 31, no. 4, pp. 177–181, Jun. 2011.