

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DA REAÇÃO DE CURA DA
RESINA EPOXI (ARALDIT F) COM ANIDRIDO FTÁLICO
E TRIETILAMINA COMO INICIADOR

Maria Regina Alves Rodrigues

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção
do título de Mestre em Química, sob a orientação do Prof. Dr.
Dimitrios Samios.

Esta dissertação é resultado de trabalho realizado pela autora, no Instituto de Química da Universidade do Rio Grande do Sul, no período compreendido entre março de 1988 e julho de 1991, sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios pela orientação, e apoio recebidos durante a realização deste trabalho.

- Aos colegas e professores do Curso de Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS pelo incentivo e pela amizade e, aos funcionários pela atenção e dedicação recebidas.

- Aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular, em especial a Ana Maria Nucci e Antonio Carlos M. Blotta pela colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

- Aos professores das Faculdades Integradas de Santa Cruz do Sul, em especial ao Diretor Geral Prof. Wilson Knipoff da Cruz, pelo incentivo e palavras amigas que serviram de estímulo à continuidade deste trabalho.

- À Companhia TRAFQ-Equipamentos Elétricos S.A. pela doação dos reagentes.

- À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Clóvis, que muito me incentivou para a realização deste trabalho.

Aos meus filhos Ariane, Rogério e Cícero, amigos e companheiros nesta longa jornada.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

DGEBPA - Diglicidil éter de bisfenol-A

PA - Anidrido ftálico

SA - Anidrido succínico

TEA - Trietilamina

DSC - Análise calorimétrica de varredura diferencial

DTA - Análise termodiferencial

T - Temperatura

t - Tempo

α - Grau de conversão

H - Calor de reação a um tempo t ou a uma temperatura T

H_T - Calor da reação total

k - Coeficiente de velocidade

V - Velocidade de reação

A - Fator pré-exponencial

n - Ordem de reação

E - Energia de ativação

R - Constante universal dos gases

ϕ - Velocidade de aquecimento

C_p - Capacidade calorífica específica

T_{min} - Temperatura do ponto de mínimo da curva do DSC

T_{onset} - Temperatura de início da reação

RESUMO

Este trabalho constitui-se do estudo da cinética e termodinâmica da reação de cura de um sistema bi-epoxi (Araldit F + anidrido ftálico + trietilamina) utilizando a Análise Térmica, através da técnica do DSC.

O sistema foi analisado segundo métodos não-isotérmicos com a finalidade de verificar os efeitos da concentração da trietilamina bem como o da velocidade de aquecimento.

Os métodos utilizados foram o da regressão multilinear³¹, de Freeman-Carrol⁴³, de Kissinger^{49,50} e de Osawa⁵¹.

Os resultados obtidos demonstraram que a reação de polimerização-reticulação do sistema segue a equação de Arrhenius, indicando um processo aproximadamente de primeira ordem (1.5) em relação a amina, e que os valores da energia de ativação sofrem um aumento com a adição da amina ao meio reacional.

Comparando-se o estudo⁵⁴ realizado anteriormente (Araldit F + anidrido succínico + trietilamina) no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular, deste Instituto, e o sistema em estudo (Araldit F + anidrido ftálico + trietilamina), verifica-se um comportamento cinético termodinâmico similar com diferenciação nos valores da energia de ativação e no fator pré-exponencial, sem diferenças nos valores da ordem de reação.

A presença da amina causa um aumento considerável nos valores da energia de ativação nos dois sistemas.

Este aumento da energia de ativação nos leva a considerar a amina como iniciador no processo de polimerização e não como um catalisador como comumente é considerada.

ABSTRACT

This work includes the Kinetic and Thermodynamical study by Thermal Analysis, using DSC technics, of the cure reaction: Araldite F + Phtalic Anhydride + Triethylamine.

The system was analysed by non-isothermal methods with the purpose to study the effects of triethylamine concentration, as well the rate of heating.

The theoretical - mathematical treatment used here was according to the multilinear regression³¹, Freeman-Carrol⁴³, Kissinger^{49,50} and Osawa⁵¹ techniques.

The results demonstrated that the polymerization network-formation reaction of the system studied followed the Arrhenius equation, indicating approximately a first order process (1.5) with refference to amine. The values of the Activation Energy increased with addition of amine to reactional medium.

The system studied in this work (Araldite F + Phtalic Anhydride + Triethylamine) represents a Kinetic and Thermodynamical behaviour similar to the behaviour of the reaction system (Araldite F + Succinic Anhydride + Triethylamine) studied⁵⁴ before. We observed different values of Activation Energy as well as Pre-Exponencial Factor, but same reaction order for the two differents systems.

The amine addition leads to a remarkable increase of the Activation Energy in the two systems. This increase in Activation Energy permitted us to consider the amine as initiator of the polymerization process, but not as catalyst as it is usually considered.

INDICE GERAL

1. Introdução.....	1
1.1. Resinas Epoxi.....	1
1.1.1. Histórico.....	2
1.1.2. Síntese.....	3
1.1.3. Cura.....	6
1.1.4. Mecanismos de Reação de Cura.....	8
2. Análise Térmica.....	18
2.1. Análise Térmica via DSC.....	22
2.1.1. Calorimetria de Varredura Diferencial.....	22
2.1.2. Cinética de Reação.....	25
2.1.2.1. Processo Isotérmico.....	29
2.1.2.2. Processo Adiabático.....	30
2.1.2.3. Processo Não-Isotérmico.....	31
3. Métodos para Determinação dos Parâmetros Cinéticos.....	33
4. Parte Experimental.....	38
4.1. Reagentes.....	38
4.1.1. Resina Epoxi ARALDIT F.....	38
4.1.2. Anidrido Ftálico.....	40
4.1.3. Trietilamina.....	40
4.2. Preparação das Amostras.....	41

4.2.1. Experimentos com a Variação da Concentração da Trietilamina.....	42
4.2.2. Experimentos com a Variação da Velocidade de Cura.....	42
4.3. Análise Térmica das Amostras.....	42
4.4 Equipamentos Utilizados.....	43
4.4.1. DSC-4.....	43
4.4.2. Outros Equipamentos.....	45
5. Resultados e Discussão.....	47
5.1. Varreduras Não-Isotérmicas.....	47
5.1.1. Influência da Concentração da Amina.....	47
5.1.2. Influência da Velocidade de Aquecimento.....	49
5.2. Cálculos dos Parâmetros Cinéticos a Partir de uma Única Varredura Não-Isotérmica.....	55
5.3. Cálculos dos Parâmetros Cinéticos a Partir de duas Varreduras Não-Isotérmicas.....	65
5.4. Cálculos dos Parâmetros Cinéticos a Partir de Múltiplas Varreduras Não-Isotérmicas.....	72
6. Conclusão.....	76
7. Referências Bibliográficas.....	79

8. Apêndices.....	87
8.1. Apêndice A - Espectros do Infravermelho.....	87
8.2. Apêndice B - Espectros do RMN de ^1H	89

INDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 - Principais Técnicas da Análise Térmica.....	22
TABELA 2.2 - Aplicações da Análise Térmica.....	23
TABELA 4.1 - Características principais da ARALDIT F.....	45
TABELA 4.2 - Características principais do Anidrido Ftálico.	46
TABELA 4.3 - Características principais da Trietilamina.....	46
TABELA 5.1 - Influência da concentração de TEA no meio reaci- onal de Cura.....	47
TABELA 5.2 - Influência da velocidade de aquecimento na reação de cura.....	53
TABELA 5.3 - Parâmetros cinéticos obtidos pela técnica de re- gressão multilinear da eq. 2.7 para as amostras 1 a 11.....	55
TABELA 5.4 - Parâmetros cinéticos obtidos pela técnica de regressão multilinear da eq. 2.7 para as amostras 12 a 23.....	56

TABELA 5.5 - Regressões lineares do gráfico $\ln K$ vs $1/T$ para a amostra 1.....	59
TABELA 5.6 - Regressões lineares do gráfico $\ln K$ vs $1/T$ para a amostra 2.....	59
TABELA 5.7 - Regressões lineares do gráfico $\ln K$ vs $1/T$ para a amostra 3.....	60
TABELA 5.8 - Regressões lineares do gráfico $\ln K$ vs $1/T$ para a amostra 4.....	60
TABELA 5.9 - Regressões lineares do gráfico $\ln K$ vs $1/T$ para a amostra 5.....	61
TABELA 5.10- Regressões lineares do gráfico $\ln K$ vs $1/T$ para a amostra 6.....	61
TABELA 5.11- Regressões lineares do gráfico $\ln K$ vs $1/T$ para a amostra 7.....	62
TABELA 5.12- Regressões lineares do gráfico $\ln K$ vs $1/T$ para a amostra 8.....	62
TABELA 5.13- Determinação da razão E/n para as amostras 1 a 8 utilizando a eq. 3.2.....	63

TABELA 5.14-	Resultados da Aplicação do Método Freeman-Carrol para as amostras 1 a 8 utilizando a eq. 3.4....	64
TABELA 5.15-	Resultados da Aplicação do Método Freeman-Carrol para as amostras 1 a 8 utilizando a eq. 3.5....	65
TABELA 5.16-	Valores de $-\ln(1-\alpha)$ e $-\ln(d\alpha/dt)$ para as amostras 12 a 15 (sem trietilamina).....	66
TABELA 5.17-	Valores de $-\ln(1-\alpha)$ e $-\ln(d\alpha/dt)$ para as amostras 16 a 19 (com $0.596 \cdot 10^{-3}$ de TEA).....	67
TABELA 5.18-	Valores de $-\ln(1-\alpha)$ e $-\ln(d\alpha/dt)$ para as amostras 20 a 23 (com $14.3 \cdot 10^{-3}$ de TEA).....	67
TABELA 5.19-	Resultados da aplicação da eq. 3.10 a pares de amostras (12-13, 12-14, 12-15).....	68
TABELA 5.20-	Resultados da aplicação da eq. 3.10 a pares de amostras (16-17, 16-18, 16-19).....	69
TABELA 5.21-	Resultados da aplicação da eq. 3.10 a pares de amostras (20-21, 20-22, 20-23).....	70
TABELA 5.22-	Parâmetros do ponto de mínimo do pico exotérmico das amostras 12 a 23.....	71

TABELA 5.23- Resultado da aplicação da eq. 3.9 aos pares das amostras 12 a 23.....	71
TABELA 5.24- Parâmetros das amostras 12 a 23 para a aplicação dos métodos de Kissinger e Osawa.....	72
TABELA 5.25- Resultados do método de Kissinger para as amostras com 0, 0.06 e 1.4% de TEA.....	73
TABELA 5.26- Resultados do método de Osawa para as amostras com 0, 0.06 e 1.4 % de TEA.....	73
TABELA 6.1 - Resultados obtidos para a energia de ativação do sistema DGEBA/PA com ou sem TEA.....	77
TABELA 6.2 - Resultados obtidos para a energia de ativação e fator pré-exponencial para os sistemas DGEBA/PA e DGEBA/SA com base no método de regressão multilinear (eq. 2.7).....	77

INDICE DE FIGURAS

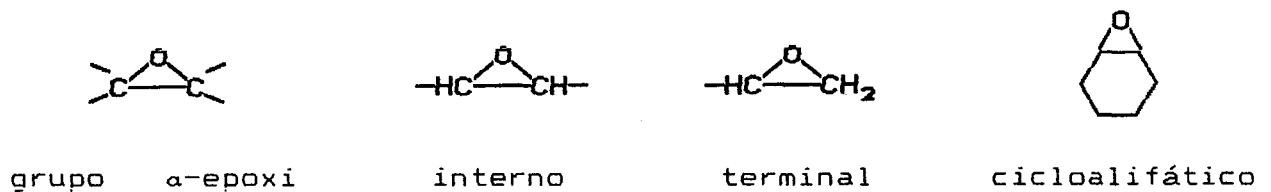
FIGURA 2.1 - Representação gráfica de uma curva de DTA.....	19
FIGURA 2.2 - Esquema de um calorímetro do DSC	24
FIGURA 2.3 - Representação gráfica de uma curva de DSC.....	24
FIGURA 2.4.a - Representação gráfica do deslocamento da linha base	26
FIGURA 2.4.b - Esquema da varredura de uma amostra comparada com a substância padrão.....	26
FIGURA 2.4.c - Esquema da mudança da linha de base após uma transição	26
FIGURA 4.1 - Representação de uma curva típica do DSC para um polímero orgânico.....	44
FIGURA 5.1 - Deslocamento do ponto de mínimo de curvas do DSC não-isotérmicas com a adição de TEA.....	48

FIGURA 5.2 - Curva de DSC para a reação de cura não-isotérmica do sistema DGEBA/PA/TEA para a amostra 5.....	50
FIGURA 5.3 - Influência da adição de TEA sobre as curvas integrais de DSC da reação de cura não-isotérmica sistema DGEBA/PA para as amostras 1 a 11.....	51
FIGURA 5.4 - Deslocamento do ponto de mínimo de curvas do DSC não-isotérmicas com o aumento da velocidade de aquecimento	52
FIGURA 5.5 - Influência da velocidade de aquecimento sobre as curvas integrais do DSC da reação de cura não-isotérmica do sistema DGEBA/PA/TEA para as amostras 16 a 19.....	54
FIGURA 5.6 - Aplicação da eq. 3.1 supondo ordem de reação iguais a 0, 0.5, 1, 1.5, 2 e 3 para a amostra 5	58
FIGURA 5.7 - Aplicação do Método de Kissinger para as amostras com 0, 0.06, 1.4% de TEA.....	74
FIGURA 5.8 - Aplicação do Método de Osawa para as amostras com 0, 0.06 e 1.4% de TEA.....	75

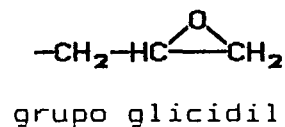
1 - INTRODUÇÃO:

1.1 - RESINAS EPOXI:

Resina epoxi é definida como uma molécula que contém mais de um grupo α -epoxi. Estes grupos podem estar situados internamente, terminalmente ou em estruturas cíclicas¹², tais como:



Este anel de três membros (óxido de etileno) que caracteriza as resinas epoxi é também conhecido como oxirano, epóxido ou grupo etóxi. O termo glicidil é usado para referir-se a um grupo epoxi terminal:



Resinas epoxi comerciais contém estruturas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. A versatilidade das resinas

epoxi deve-se à capacidade do anel epoxi reagir com uma variedade de substratos¹¹. Quando essas resinas são tratadas com agentes de cura dão origem a polímeros termorrígidos insolúveis e infusíveis.

Para facilitar o processamento e modificar as propriedades das resinas curadas, outros agentes podem ser incluídos na sua composição, tais como: cargas, solventes, diluentes, plastificantes e aceleradores.¹²

As características básicas das resinas epoxi são: baixa viscosidade, alta velocidade de cura, baixa contração durante a cura, alto poder adesivo, boas propriedades mecânicas e elétricas, ótimos isolantes, boa resistência a agentes químicos e à corrosão.

Devido a estas características as resinas epoxi têm um vasto campo de aplicabilidade, tais como: adesivos; soldas e material para vedação de barcos de metal, plásticos e automóveis; material de fundição para moldes e protótipos; em equipamentos elétricos e eletrônicos, onde seja necessária a impregnação com resinas; argamassa quimicamente resistente em aplicações dentária, cirúrgica e protética.

1.1.1 - HISTÓRICO:

A Companhia De Trey Frères, da Suíça, em 1936 colocou no mercado uma resina de baixo ponto de fusão, baseada em bisfenol-A que ao reagir com anidrido ftálico produz um composto termorrígido¹¹, sendo oferecido para aplicação em prótese dentária.

A patente foi registrada pela CIBA, da Suíça e, em 1946 o primeiro adesivo epoxi foi oferecido às indústrias elétricas da Suíça.

Já a Companhia De Voe- Reynolds, nos Estados Unidos em 1939 produziu uma resina de alto peso molecular à base de epí-cloridrina e bisfenol-A. A esterificação desta resina com ácidos graxos insaturados produz um revestimento que seca ao ar.

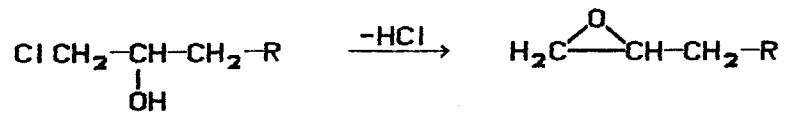
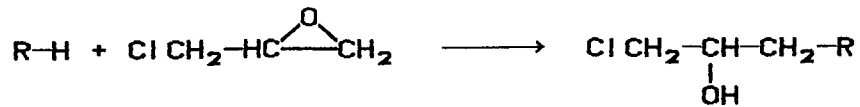
Em 1940, as Companhias Shell e Union Carbide pesquisaram várias resinas epoxi baseadas em bisfenol-A. A Shell era a única fornecedora de epícloridrina e, a Union Carbide, além desta, fornecia as resinas fenólicas.

A CIBA fabricava e vendia, em 1960, resinas epoxi e novolac, desenvolvidas pela Cia. Koppers, como polímeros resistentes à altas temperaturas. Nessa mesma época, também a Dow, Shell e Union Carbide desenvolveram pesquisas com essas resinas

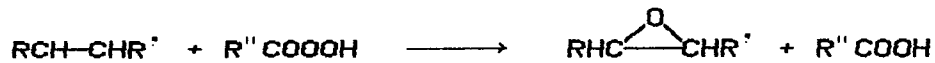
Tanto a Union Carbide como a CIBA, em 1960 desenvolveram pesquisas em epoxidação de olefinas com perácidos, produzindo estruturas cicloalifáticas. A CIBA comercializou estas resinas em 1963 e licenciou várias resinas multifuncionais da Union Carbide, em 1965.

1.1.2 - SÍNTESE:

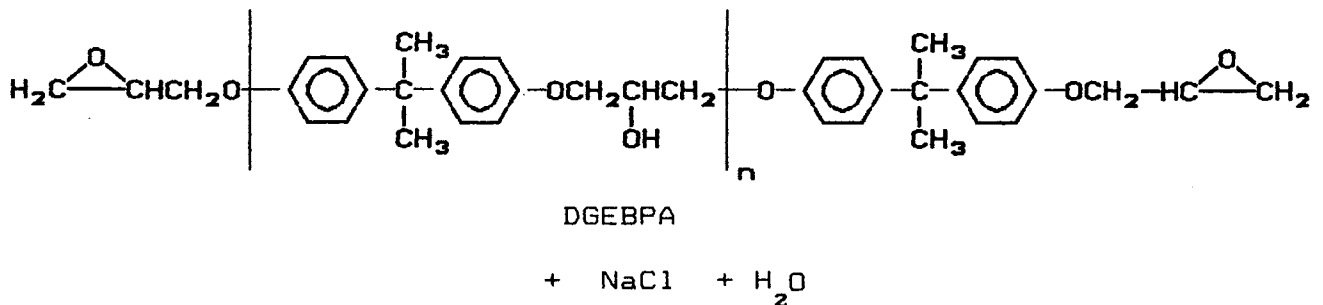
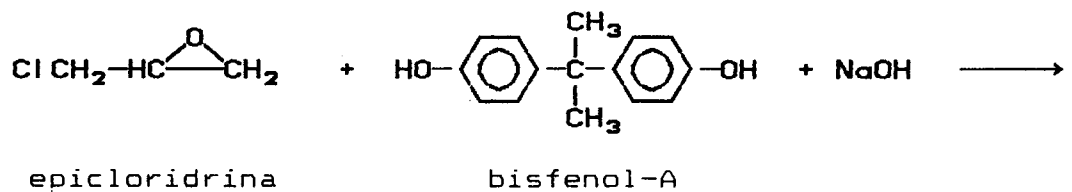
Resinas epoxi são preparadas através da reação de compostos contendo um grupo hidrogênio ativo com epícloridrina, seguido de de-hidrohalogenação¹¹.



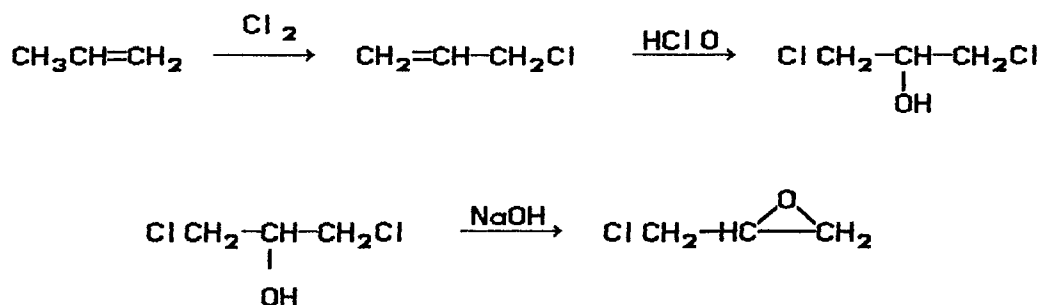
ou pela epoxidação de olefinas com perácidos:



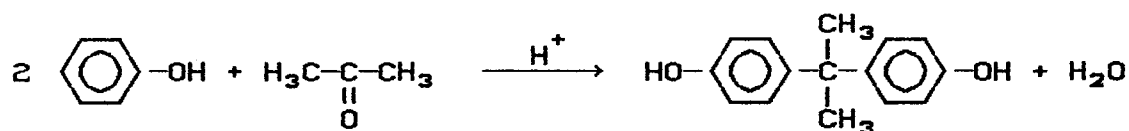
Resina epoxi líquida à base de bisfenol-A e epícloridrina é o intermediário mais importante na tecnologia de resinas epoxi; é um produto líquido da reação de excesso de epícloridrina com bisfenol-A, o qual é conhecido por diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) onde o grau de polimerização é quase zero ($n \cong 0.2$).



A epicloridrina, PE 115°C, é preparada da seguinte maneira, a partir do propeno:



O bisfenol-A, PF 153°C, ou 2,2-bis (p-hidroxi fenil) propano é preparado a partir de 2 mol de fenol e 1 mol de acetona:



Na preparação do DGEBA comercial, um excesso de epicloridrina é utilizado para minimizar a polimerização dos reagentes à espécies de mais alto peso molecular. A polimerização da epicloridrina com bisfenol-A é um processo em etapas. Quanto mais a razão molar dos co-reagentes se aproximar da unidade, mais alto o peso molecular dos produtos.

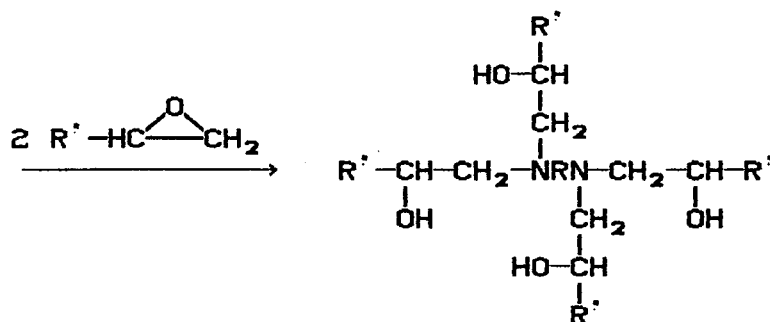
O produto típico comercial da resina epoxi líquida tem um peso molecular médio cerca de 370 e o teor epóxido (wpe) é cerca de 188.

1.1.3 - CURA:

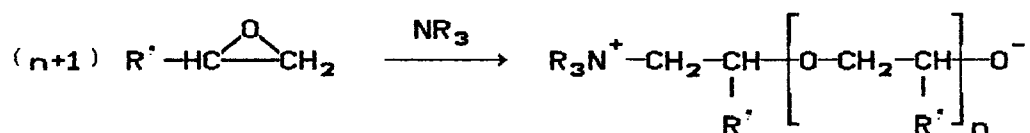
Ótimas propriedades são obtidas pelo entrelaçamento da resina epoxi numa rede tridimensional insolúvel e infusível. A resina é tratada com um agente de cura ou endurecedor; o agente utilizado depende do método escolhido, das condições de cura e das propriedades químicas e físicas desejadas.¹¹

Agentes de cura são catalíticos ou co-reativos. Um agente de cura catalítica funciona como um iniciador da homopolimerização da resina epoxi, enquanto que o agente de cura co-reativo age como um co-monomero no processo de homopolimerização. O agente de cura pode reagir com os grupos epoxi pendentes na estrutura da resina via mecanismo catiônico.

*Co-reativo:



*Catalítico:



Os grupos funcionais circundantes à resina epoxi também afetam o processo de cura, bem como fatores estéricos. Grupos elétron-doadores adjacentes ao anel epoxido, geralmente acenam a reatividade da resina epoxi frente a reagentes nucleófilos e retardam sua reatividade frente a reagentes eletrófilos.

O anel epóxido é suscetível ao ataque de compostos com diferentes estruturas. Contudo o grupo mais importante de cura co-reativa são aqueles com átomos de hidrogênio ativo, como: fenóis, álcoois, tióis, amins primárias e secundárias e ácidos carboxílicos. Curas catalíticas são iniciadas por ácidos de Lewis como trihaleta de boro e bases de Lewis como amins terciárias

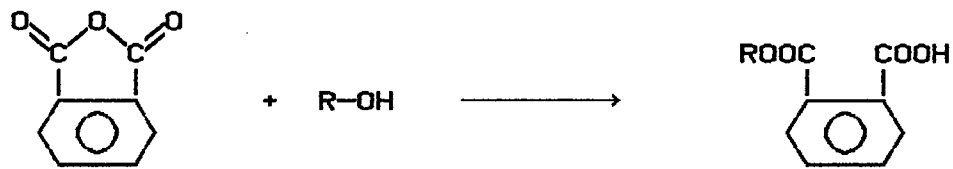
Agentes de cura catalítica podem ser usados para homopolimerização, como agentes de cura suplementar como as poliamidas ou poliaminas ou ainda como aceleradores para sistemas curados com anidridos.

1.1.4 - MECANISMOS DE REAÇÃO DE CURA:

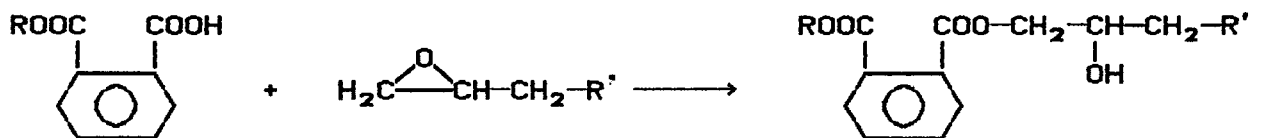
A cura de resinas epoxi com anidridos cíclicos é um processo muito importante e largamente usado pela indústria elétrica onde esta resina modificada é usada como material isolante.

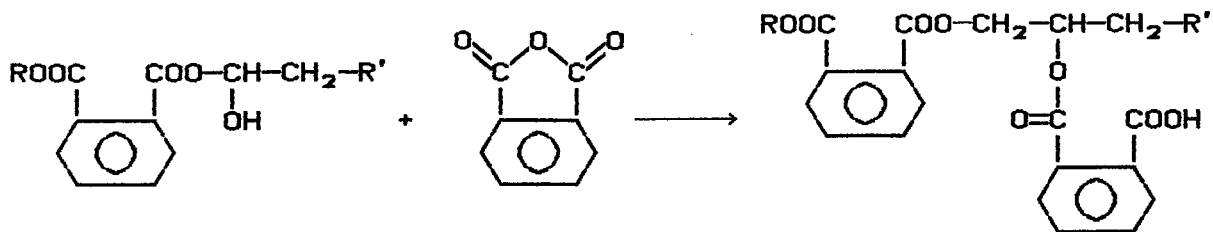
O mecanismo dessa reação tem sido intensamente estudado durante estes últimos anos. Hoje em dia, a polimerização não catalisada é totalmente compreendida.¹²⁻¹³

Segundo Fish et alli¹⁴ (1956) ocorre, em primeiro lugar, uma reação entre o anidrido e o grupo hidroxila da resina epoxi para formar um monoéster e um grupo ácido carboxílico.



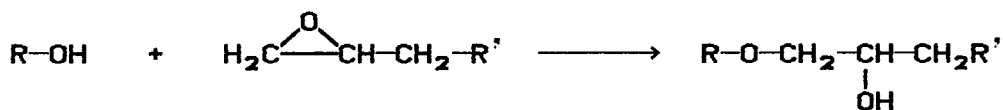
Em seguida o grupo ácido carboxílico reage com um grupo epóxi para dar um diéster e um novo grupo hidroxila, reagindo depois com outro anidrido.





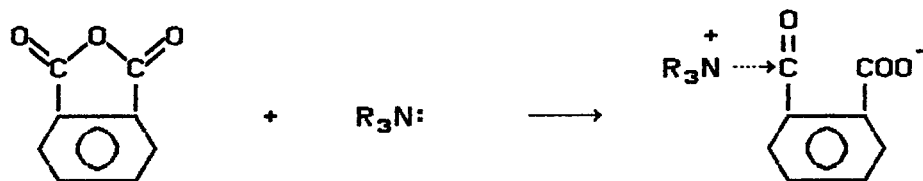
Estas reações foram confirmadas pela evidência de que quantidades de mono e diéster formados são estequiometricamente equivalentes ao anidrido que desaparece.

Pode também ocorrer a reação de esterificação dos grupos hidroxilas com os grupos epoxi.

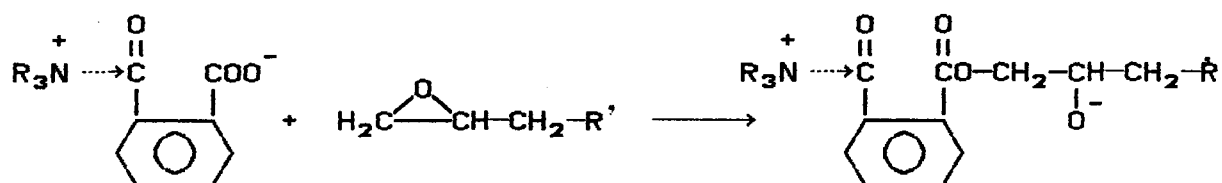


Já a cura catalisada com aminas terciárias foi estudada por Fischer^{15,16} (1960), surgindo o seguinte mecanismo:

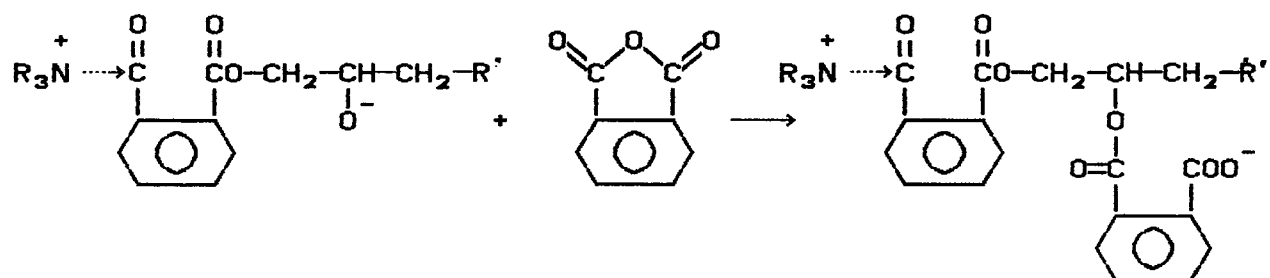
a) ativação do anidrido pela amina (o epoxi deve ser puro, sem grupos hidroxila e o anidrido deve estar presente em grande excesso):



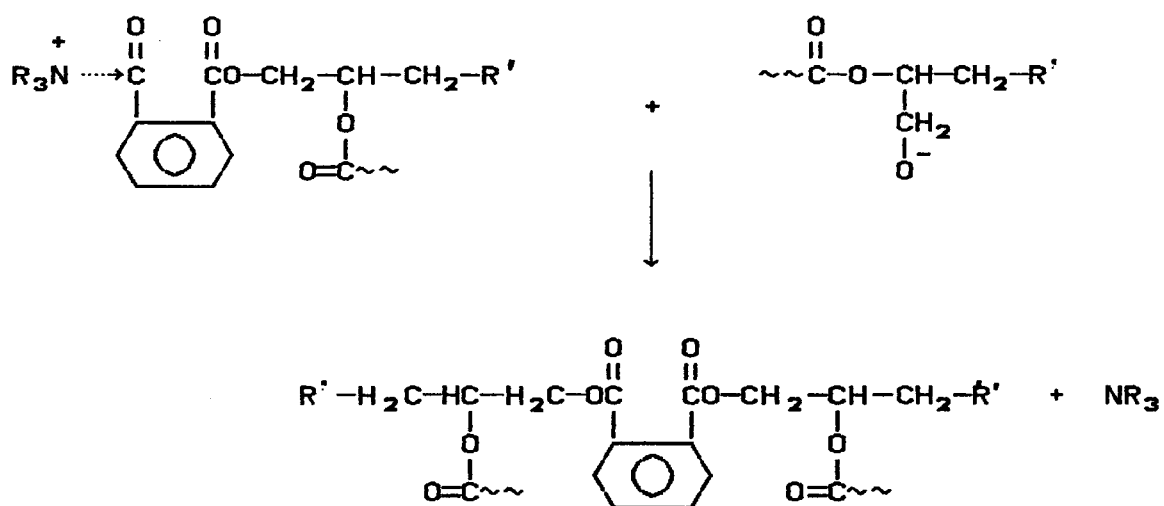
b) a reação do ânion carboxílico com o grupo epóxi:



c) reação do ânion alcóxido com o anidrido:

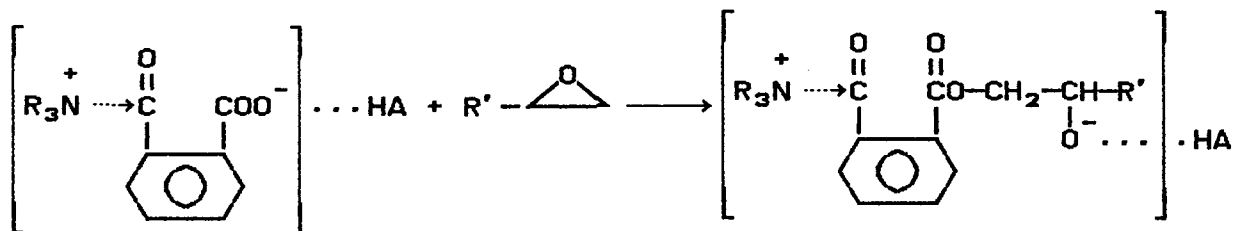
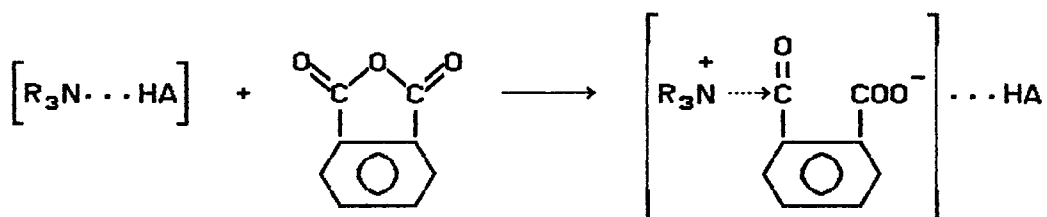
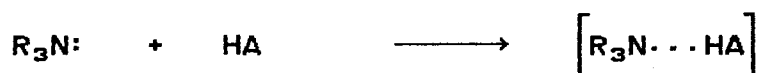


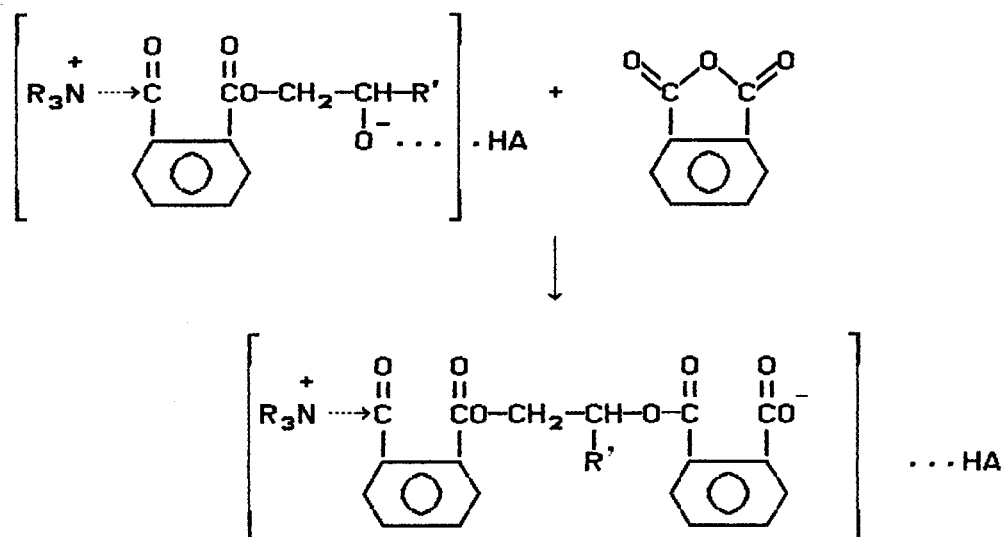
d) um deslocamento da amina pelo ânion alcóxido também continua a formação do poliéster:



A reação seria de ordem zero, independente da concentração da resina epoxi e do anidrido e dependente da concentração da amina.

Este mecanismo proposto por Fischer, no qual o anidrido sofre um ataque nucleofílico da amina terciária, resultando num zwitterion, que inicia a poliadição, foi modificado por Tanaka e Kakiuchi¹⁷ (1964) pela presença de uma espécie próton-doadora (co-catalisador), que formaria um complexo com a amina terciária. Este complexo atacaria o anidrido, formaria o zwitterion, prosseguindo semelhante ao mecanismo proposto por Fischer.



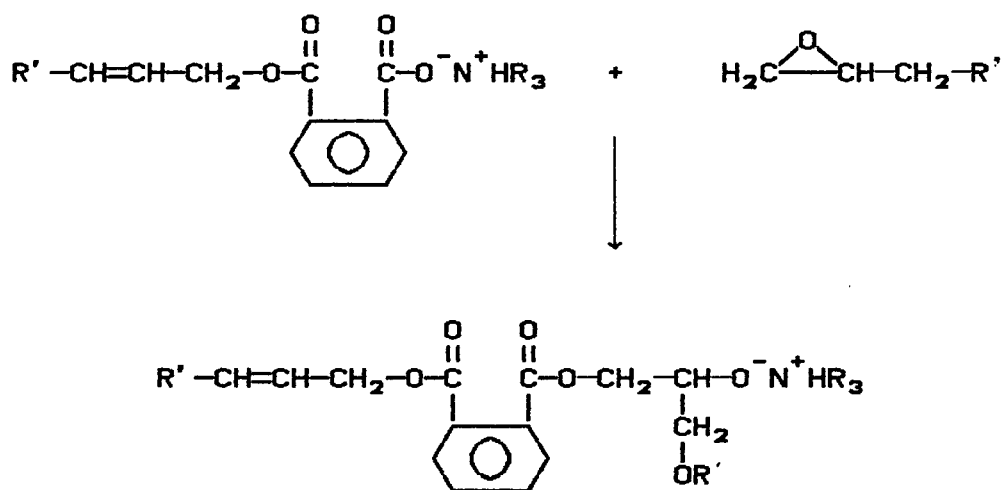
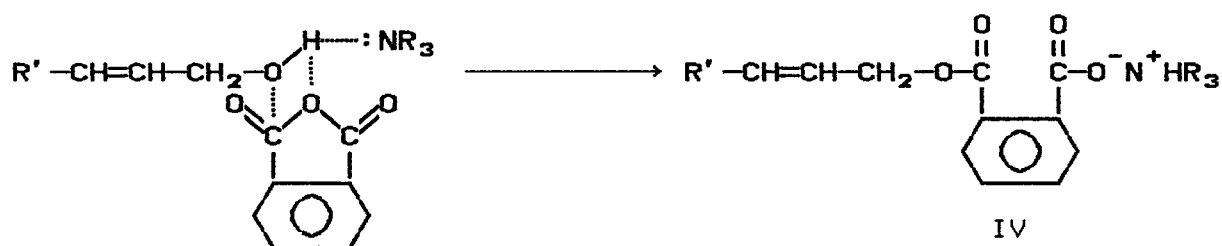
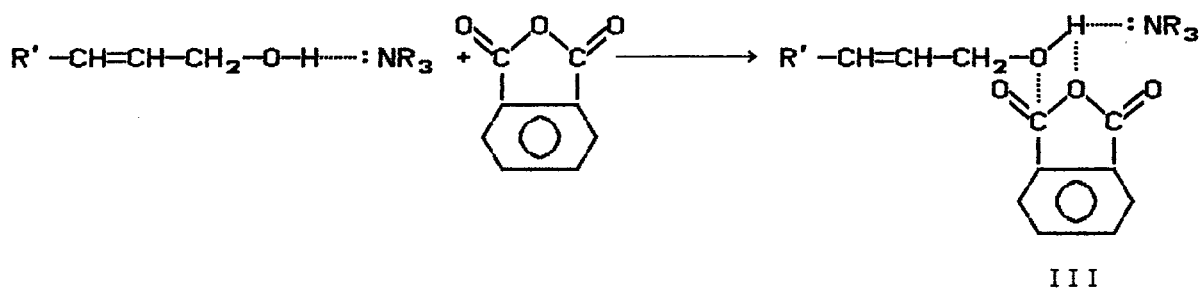
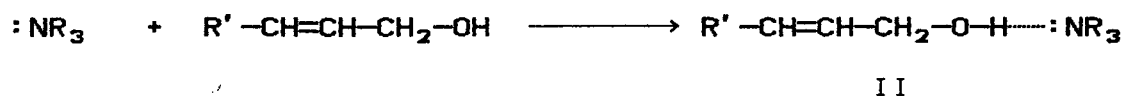
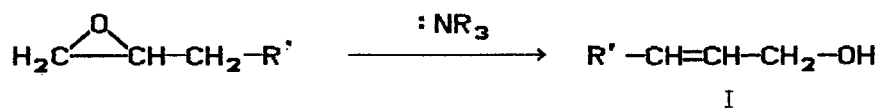


De acordo com outro trabalho de Tanaka e Kakiuchi¹⁸ (1966), a reação poderia iniciar sem a espécie próton-doadora porque ocorreria a sua formação durante a reação pela isomerização do epóxi a um álcool alílico

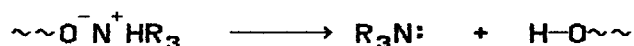


Com este mecanismo, Tanaka e Kakiuchi explicam a existência de um período de indução durante o qual observaram a formação de produtos que contém grupos OH e C=C.

Luston e Manasek¹⁹ (1978) também consideram a formação de um álcool alílico pela isomerização do epóxido, mas assumem com base em medidas de condutividade, que o centro ativo da polimerização é um complexo com os três componentes (epóxi, anidrido e amina).



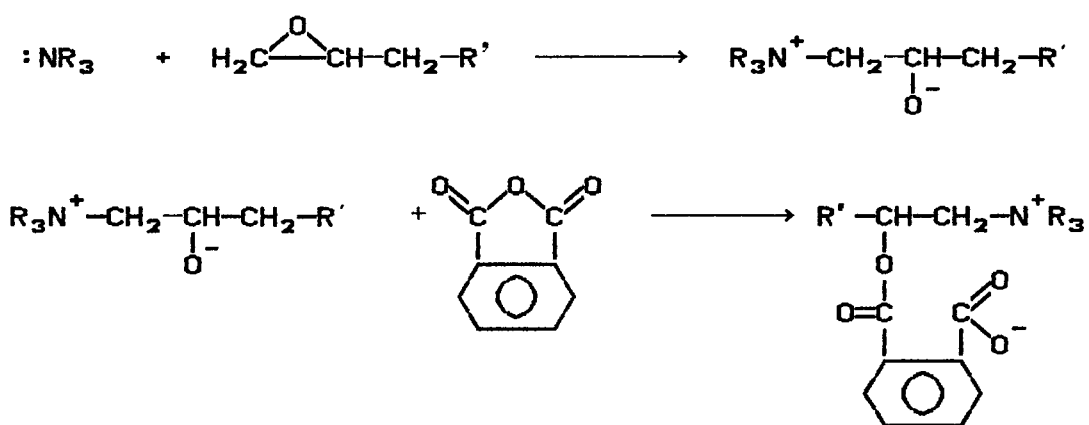
A terminação se dá com a decomposição do centro ativo em amina terciária e grupos carboxílicos ou hidroxílicos.



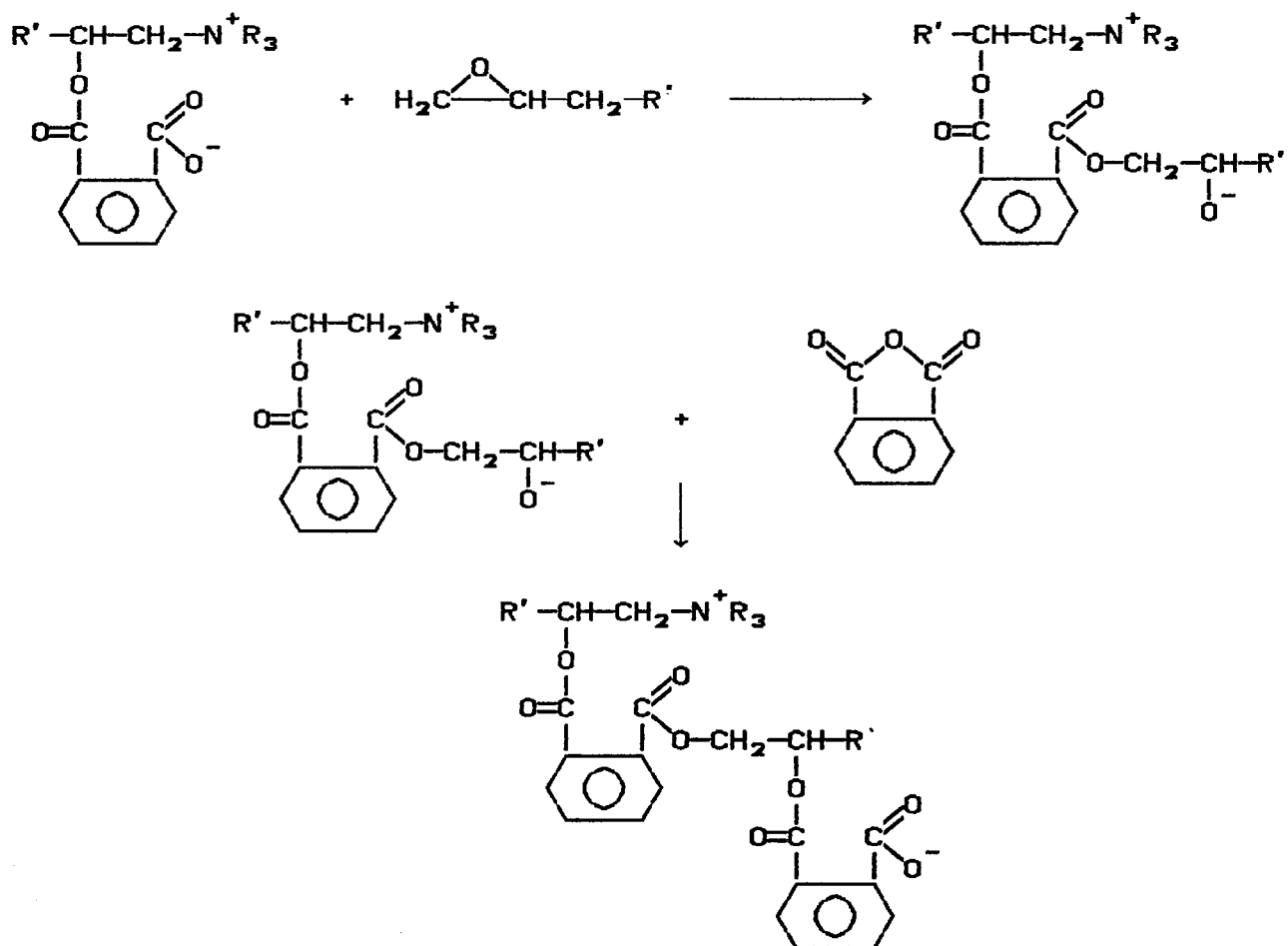
De acordo com Antoon e Koenig²⁰ (1981) o mecanismo proposto por Luston e Manasek requer modificações, pois um esquema cinético altamente complexo surge dessas reações; outros autores simplificam ao assumir que as concentrações dos complexos intermediários (II e III) são proporcionais às concentrações iniciais dos monômeros e catalisador, isto porém é difícil de justificar.

O mecanismo cinético resultante prediz uma reação que é de primeira ordem, entretanto a constante de velocidade experimental é uma função das concentrações do epóxido, do anidrido e da amina.

Um outro mecanismo é sugerido por Matejka et ali²¹ (1983) no qual a etapa de iniciação envolve um ataque da amina terciária ao grupo epoxi, dando origem a um zwitterion que contém um átomo de nitrogênio quaternário e um ânion alcóxido, que mais tarde reage com o anidrido e o sal quaternário é formado.

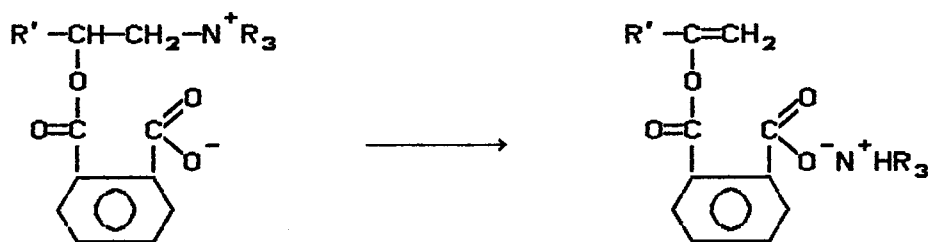
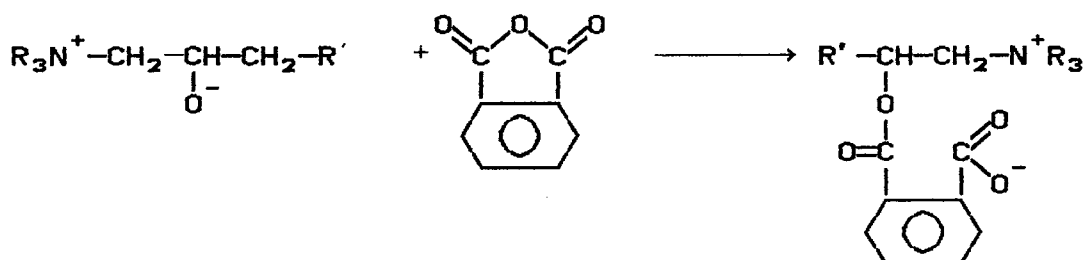
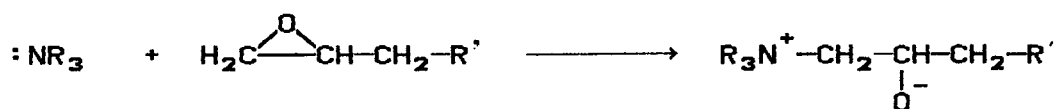


Em outra etapa, o ânion carboxi do sal quaternário reage, primeiro com o grupo epóxi e depois com o anidrido. Nesta etapa o diéster é formado e o ânion carboxi é regenerado.



Os autores acham que a amina terciária está irreversivelmente ligada ao epóxido. Para a reação de monoepóxido com anidridos cíclicos isto significaria que nenhuma reação de transferência ou terminação ocorre e que somente a concentração do catalisador determina o peso molecular resultante do polímero. Assim, uma cadeia polimérica conteria um íon amônio quaternário na extremidade.

Uma modificação do mecanismo de Matejka foi proposto por Fedtke e Domaratius⁷ (1986) no qual uma ligação dupla forma-se no fim da cadeia polimérica.



Todos esses mecanismos propostos foram estudados por Steinmann²² (1989) que publicou um artigo onde ela destaca que alguns desses autores encontraram indicações de formação de dupla ligação nos polímeros resultantes, mas destes, somente Matejka et alli não a detectaram em suas investigações. Nesse artigo ela ainda analisa esses mecanismos propostos através de espectroscopia de IR e ¹³C-NMR e apresenta suas conclusões.

Levando em consideração esses fatos e os inúmeros trabalhos publicados nesse campo¹⁻¹⁰, este trabalho tem como objetivo o estudo da reação de cura de resinas epóxi, utilizando como co-reativo um anidrido cíclico e como iniciador uma amina terciária.

Trata-se do estudo da copolimerização do anidrido ftálico com a Araldit-F (CY-205) que é uma resina epóxi comercial a base de bisfenol-A e epícloridrina e a trietilamina como terceiro componente.

Em alguns experimentos preliminares foi feito o estudo da influência da concentração da trietilamina sobre o sistema Araldit-F/anidrido ftálico.

Para o estudo cinético desse tipo de reação, visando determinar os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação) e o calor de reação, o método escolhido foi a Análise Térmica via DSC²³.

2 - ANÁLISE TÉRMICA:

A análise térmica é um método analítico que se baseia na medida de uma certa propriedade da amostra como função da temperatura, quando a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura²⁴.

Apesar de terem havido muitas controvérsias em considerar a análise térmica como método analítico, ela foi incluída nesta teoria da análise química baseada em três elementos: a amostra, o reagente e o sinal, onde o calor é considerado como reagente.

Também, através da análise térmica, pode-se medir uma propriedade da amostra como função do tempo, sob condições isotérmicas, isto é, a uma velocidade de aquecimento zero. Neste caso a amostra é submetida a um aquecimento até uma temperatura elevada, ali permanecendo por um determinado tempo.

As medidas das propriedades são, usualmente, feitas de modo contínuo e a velocidade de aquecimento é, frequentemente, mas não necessariamente, linear com o tempo.

O resultado de cada medida é uma curva de análise térmica (fig. 2.1) e o traçado da curva (picos, descontinuidades, mudanças na inclinação, etc.) está relacionado com eventos térmicos da amostra.

A análise térmica permite-nos registrar em valor absoluto a propriedade da amostra; em valor relativo pela diferen-

CURVA DE DTA

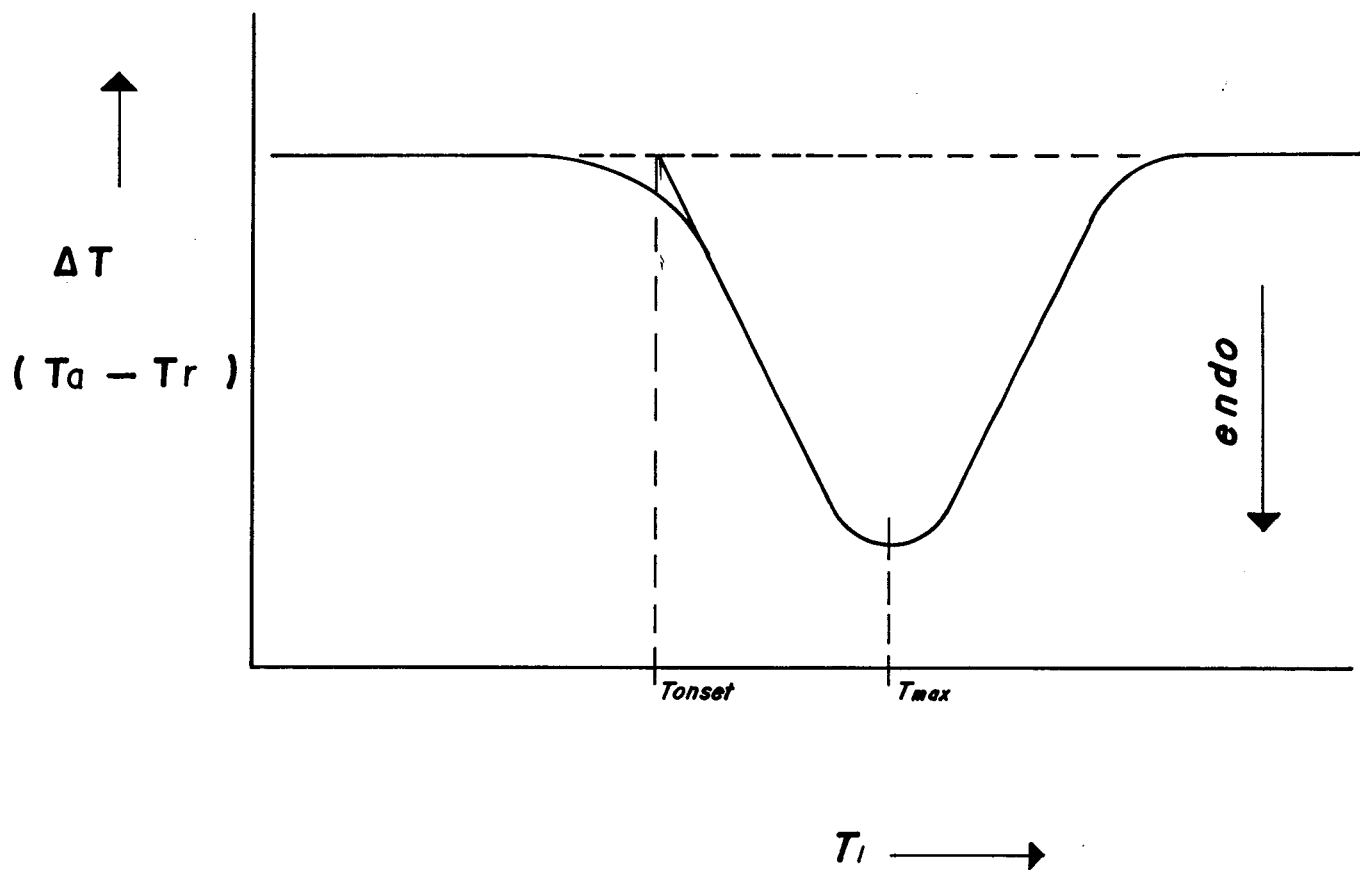


FIGURA 2.1 - CURVA TÍPICA DE DTA (POR CONVENÇÃO O PICO ENDOTÉRMICO É REPRESENTADO COMO NEGATIVO).

(T_a = temperatura da amostra; T_r = temperatura da referência)

ça na propriedade da amostra comparada com a mesma propriedade de um material de referência; ou por derivada através da taxa de mudança da propriedade com a temperatura.

As principais propriedades usadas da amostra e as técnicas associadas estão listadas na tabela abaixo:

TABELA 2.1 - PRINCIPAIS TÉCNICAS DA ANÁLISE TÉRMICA:

PROPRIEDADE	TÉCNICA	ABREVIACÃO
Massa	Termogravimetria	TG
	Termogravimetria Diferencial	DTG
Temperatura	Análise Termodiferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria de Varredura Diferencial	DSC
Dimensões	Termodilatometria	
Prop. mecânicas	Análise Mecânica Dinâmica	DMA
	Análise Termomecânica	TMA
Prop. Óticas	Termomicroscopia	
Prop. Magnéticas	Termomagnetometria	TM
Prop. elétricas	Termoeletrometria	
Prop. acústicas	Termoacustimetria	TS
Evolução de Gases	Análise de Gases Evolvidos	EGA

A análise térmica tem um vasto campo de aplicabilidade(ver tabela 2.2), dependendo do evento térmico que se quer observar.

TABELA 2.2 - APLICAÇÕES DA ANÁLISE TÉRMICA:

- 1 - Determinação de constantes térmicas (calor específico, condutividade térmica, calor de fusão, pontos de fusão e ebulição).
- 2 - Mudanças e equilíbrio de fases (sólido-líquido, líquido-vapor).
- 3 - Mudanças estruturais (sólido \longrightarrow sólido (forma cristalina)
- 4 - Estabilidade térmica (temperatura, resíduo, cinética de decomposição).
- 5 - Decomposição térmica (desidratação de materiais).
- 6 - Reatividade química (polimerização, cura, catálise).
- 7 - Caracterização de materiais (calor específico, T_g , T_m).
- 8 - Análise qualitativa.
- 9 - Análise quantitativa.
- 10 - Controle de qualidade (pureza).
- 11 - Hidratação, solvatação e coordenação.
- 12 - Estudos cinéticos.
- 13 - Estudos termodinâmicos.

Materiais biológicos, materiais de construção, catalisadores, cerâmicas e vidros, explosivos, gorduras e óleos, ceras e sabões, agentes retardadores de chama, aditivos para alimentos, combustíveis e lubrificantes, compostos inorgânicos, críticos líquidos, metais e ligas, minerais, solos e argilas, materiais orgânicos, produtos farmacêuticos, polímeros, têxteis e fibras são alguns dos materiais que podem ser analisados usando uma ou mais técnicas listadas na tabela 2.1.

2.1 - ANÁLISE TÉRMICA VIA DSC:

2.1.1 - CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL - DSC:

A técnica da calorimetria de varredura diferencial aplicada aos estudos de polimerização, usando sistemas de resina epoxi^{23,25-28}, tem sido investigada.

Esta técnica²⁹ baseia-se num método associado à variação de energia, assim sendo, registra a energia necessária para estabelecer diferença nula de temperatura entre a amostra e a referência ($\Delta T = T_a - T_r = 0$), em função do tempo ou da temperatura, quando as duas espécies (amostra e referência) são sujeitas a condições idênticas de temperatura, em um ambiente aquecido ou resfriado, a uma velocidade controlada.

Apesar de que no DSC, a amostra e a referência serem aquecidas separadamente por aquecedores individuais (fig. 2.2) a energia desses aquecedores é ajustada continuamente em resposta a qualquer evento térmico na amostra, mantendo assim a amostra e a referência a temperaturas idênticas³⁰.

Esses eventos térmicos na amostra aparecem como desvios da linha de base do DSC, ou na direção endotérmica ou na direção exotérmica (fig. 2.3), dependendo se mais ou menos quantidade de energia foi fornecida para a amostra relativa ao material de referência²⁹.

Estas mudanças de direção (endotérmica ou exotérmica) são registradas assim uma resposta endotérmica é representada como sendo positiva, isto é, acima da linha de base, correspondendo a um ganho de calor pela amostra comparada com a referência.

Na ausência da amostra, isto é, com as "painelas" vazias nos aquecedores (amostra e referência) a linha de base do DSC seria uma linha horizontal (fig. 2.4a).

Quando uma amostra é introduzida no calorímetro, e a linha de base do DSC é deslocada na direção endotérmica, o deslocamento h é proporcional a capacidade calorífica específica total da amostra, C_p ($C_p = \text{massa} \times \text{capacidade calorífica específica}$) (fig. 2.4a).

$$C_p = m \times c_p \quad h \propto C_p \quad \text{ou} \quad h = B \phi C_p$$

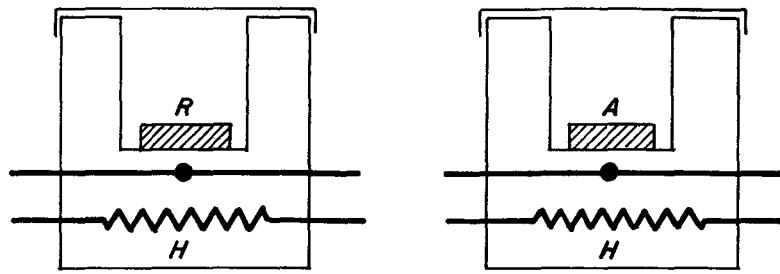


FIGURA 2.2 - ESQUEMA DE AQUECEDORES INDIVIDUAIS DO DSC (A=AMOSTRA E R=REFERÊNCIA).

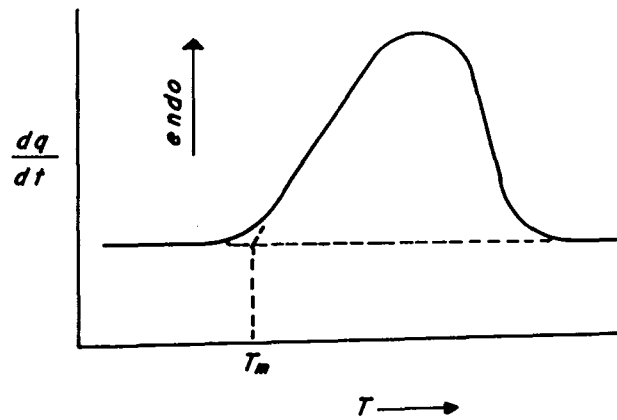


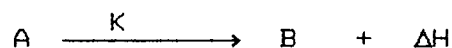
FIGURA 2.3 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE UMA CURVA TÍPICA DE DSC (POR CONVENÇÃO A RESPOSTA ENDOTÉRMICA É POSITIVA).

onde ϕ é a taxa de aquecimento e B o fator de calibração. O valor de B é determinado usando uma substância padrão, como por exemplo a safira, varrida sob condições similar a da amostra. (fig. 2.4b).

Por causa da proporcionalidade da resposta do DSC à capacidade calorífica da amostra, uma mudança da linha de base após a transição é observada (fig. 2.4c).

2.1.2 - CINÉTICA DE REAÇÃO:

Toda vez que um pico é observado no sinal do DSC, quando uma amostra é submetida a um aumento de temperatura controlado, podemos dizer que houve uma conversão, que pode ser representada por³¹:



onde A é o material antes da conversão (reagentes) e B é o material após a conversão (produtos), K é o coeficiente da velocidade de reação e ΔH é o calor da transição física ou calor da reação química.

Assim tem-se que numa reação homogênea, a velocidade de reação pode ser medida pela diminuição da concentração dos reagentes ou do aumento da concentração dos produtos³².

O coeficiente de velocidade K é dependente da temperatura e é dado pela equação de Arrhenius³³:

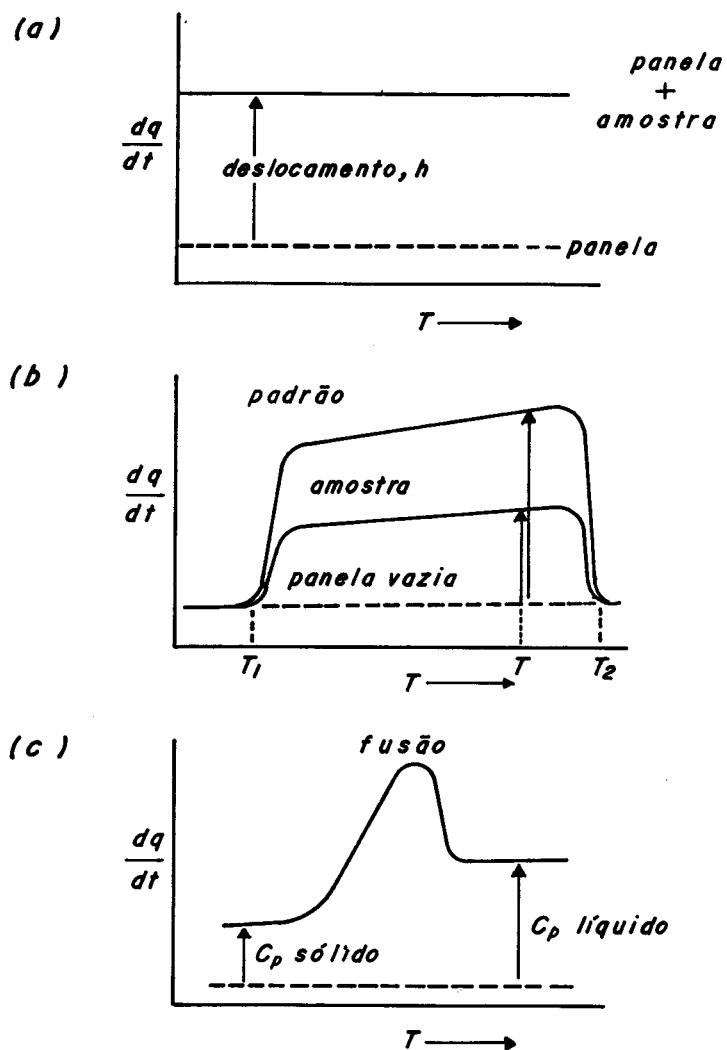


FIGURA 2.4 - ESQUEMAS DA LINHA DE BASE DO DSC: a) DESLOCAMENTO DA LINHA DE BASE DO DSC, APÓS INTRODUIZIR A AMOSTRA NO CALORÍMETRO; b) VARREDURA DE UMA AMOSTRA COMPARADA COM A SUBSTÂNCIA PADRÃO; c) MUDANÇA DA LINHA DE BASE APÓS UMA TRANSIÇÃO.

$$K = A \cdot \exp (-E/RT) \quad 2.1$$

ou, na forma logarítimica:

$$\ln K = \ln A - E/RT \quad 2.2$$

Assim sendo, através de vários experimentos a temperaturas constantes diferentes, podemos obter os parâmetros de Arrhenius, E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial ou fator de frequência).

O estudo cinético envolve medidas de α (grau de conversão) em termos de variação de entalpia:

$$\alpha = (H_{t_0} - H_0) / (H_f - H_0)$$

onde H_0 é o calor inicial , H_t é o calor a qualquer tempo t e H_f é o calor total²³ no final da reação.

Como ao início de uma reação ($t = 0$) tem-se que $H_0 = \text{zero}$:

$$\alpha = H_t / H_f \quad \text{ou} \quad \alpha = H / H_T$$

onde H é o calor liberado pela reação até um tempo t e H_T é o calor total da reação.

Também medidas de α como uma função do tempo t , à temperatura constante, ou como uma função da temperatura T , que aumenta de acordo com um programa de aquecimento, normalmente, linear ($\phi = dT / dt$), são usadas para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

A análise cinética³³ dos resultados dinâmicos e isotérmicos envolve a tentativa de relacionar valores de α e T ou α e t observados experimentalmente, com valores previstos por um limitado grupo de modelos baseados em processos de nucleação e crescimento, difusão ou algumas formas geométricas mais simples do progresso da interface reagente/produto. Todas as expressões derivadas destes modelos podem ser escritos em sua forma integral (a temperatura constante) como:

$$f(\alpha) = K (t - t_0)$$

ou na forma diferencial:

$$d\alpha / dt = K . g(\alpha) \quad 2.3$$

O efeito da temperatura é introduzido pela eq. 2.1 (Arrhenius):

$$d\alpha / dt = A . \exp(-E / RT) . g(\alpha) \quad 2.4$$

onde $g(\alpha)$ é uma função da extensão da reação que, geralmente é considerada $g(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, sendo n a ordem de reação³⁴, assim que a eq. 2.4 torna-se³¹:

$$d\alpha / dt = A . \exp(-E / RT) . (1 - \alpha)^n \quad 2.5$$

que possui uma variável independente t, duas variáveis dependentes α e T, três constantes desconhecidas A, E e n e uma constante universal R.

Esta equação tem três graus de liberdade, ou três variáveis. Para poder se ter uma solução definitiva, durante o processo da reação uma ou outra variável deve ser mantida constante ou pode ser relacionada com outra variável; portanto o processo da reação pode ser bem definido.

Há três processos para acompanhar uma solução definitiva: realizar o processo isotermicamente, adiabaticamente ou a uma elevada temperatura controlada (não-isotérmico).

2.1.2.1 - PROCESSO ISOTÉRMICO:

Num processo isotérmico, a temperatura é mantida constante; o calor que é absorvido ou liberado será absorvido por um reservatório de calor.

Assim, a eq. 2.5 pode ser integrada a uma temperatura T constante, resultando:

$$\text{quando } n = 1: \quad \ln (1 - \alpha) = - (A . \exp (-E / RT)) t$$

$$\text{ou :} \quad \alpha = 1 - \exp . [- (A . \exp (- E / RT)) t]$$

$$\text{quando } n < 1 : \quad 1 - (1 - \alpha)^{(1-n)} = (1 - n) . (A . \exp (-E/RT)) t$$

$$\text{quando } n > 1 : \quad [1 / (1 - \alpha)^{(n-1)}] - 1 = (n - 1) (A . \exp (-E/RT)) t$$

2.1.2.2 - PROCESSO ADIABÁTICO:

No processo adiabático, nenhum calor é suprido ou absorvido nas redondezas. O calor da reação afetará a temperatura da amostra somente.

Se o calor da reação é definido como positivo para uma reação exotérmica, a temperatura aumenta $\Delta T = T - T_0$, onde T_0 é a temperatura inicial e, é definida quando a capacidade de calor específica c_p é conhecida.

Neste caso,

$$\alpha = c_p \Delta T / \Delta H = c_p (T - T_0) / \Delta H$$

e

$$d\alpha = (c_p / \Delta H). dT$$

Combinando com a eq. 2.5:

$$dT/dt = (\Delta H / c_p) A \exp(-E/RT). (1 - c_p / \Delta H (T - T_0))^n$$

Assim a relação entre o tempo t e a temperatura T pode ser calculada por integração numérica, estabelecendo que a temperatura inicial T_0 é conhecida.

2.1.2.3 - PROCESSO NÃO-ISOTÉRMICO:

Como no processo não isotérmico a temperatura aumenta de acordo com um programa de aquecimento, normalmente linear $dT / dt = \phi$, onde ϕ é a taxa de aquecimento, então:

$$d\alpha/dT = (d\alpha/dt) (dt/dT) = (1/\phi) (d\alpha/dt)$$

Estas relações $d\alpha/dT$ e $d\alpha/dt$ são ainda uma área de muitas controvérsias³³ quando se trata de cinética não isotérmica, mas de modo em geral são aceitas e, substituindo na equação 2.5:

$$d\alpha / dT = (A/\phi) (\exp(-E/RT)) (1 - \alpha)^n \quad 2.6$$

Esta equação representa o formato teórico da curva do DSC, que é determinado pelo processador de dados no programa TADSOFT do DSC-4 conforme descrito no item 4.4.1.³¹.

A análise das curvas do DSC, pode ser feita utilizando-se as eq. 2.5 ou 2.6. Os valores resultantes de A, E e n podem ser calculados. As equações 2.5 e 2.5 são equivalentes; a diferença é somente na unidade de dados do DSC para a análise cinética se é unidade de dt ou dT.

O valor de α geralmente é obtido do calor parcial ΔH_p , a um tempo t ou temperatura T ($\alpha = \Delta H_p / \Delta H$).

Estes valores de ΔH e ΔH_p são calculados da área sob a curva do DSC.

Tomando na forma logarítmica a eq. 2.5:

$$\ln (d\alpha/dt) = \ln A - E/RT + n \ln (1 - \alpha) \quad 2.7$$

Assim, A, E e n podem ser determinados através de uma regressão linear usando $\ln (d\alpha/dt)$, $1/T$ e $\ln (1 - \alpha)$ como variáveis.

Se a ordem de reação for conhecida ou assumido um valor, então um gráfico do $\ln K (= \ln (d\alpha/dt) - n \ln (1 - \alpha))$ vs $1/T$ dá uma linha reta cuja inclinação é E e a intercepção é $\ln A$.

3 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS:

Os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação) podem ser determinados usando a técnica da regressão multilinear (eq. 2.7) a qual consta do programa de TADSOFT que acompanha o equipamento de análise térmica DSC-4 conforme descrito no item 4.4.1.

Existem também inúmeros métodos³³ matemáticos para determinar estes parâmetros com base no método experimental realizado, isotérmico ou não-isotérmico, que pode considerar uma varredura, duas varreduras ou múltiplas varreduras.

A aplicabilidade destes métodos ao estudo de cura de resinas epoxi^{35,38} até hoje gera muitas controvérsias^{22,29,39,42} mas a maioria considera para cálculo dos parâmetros cinéticos a eq de Arrhenius, dependente da temperatura ($K = A \cdot \exp(-E / RT)$). Para o cálculo da ordem de reação n é introduzida uma função $g(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, conforme citado no item 2.1.2.

Considerando como eq. básica para métodos diferenciais a eq. 2.5:

$$d\alpha / dt = A \cdot (\exp(-E/RT)) \cdot (1 - \alpha)^n$$

a qual na forma logarítmica obtém-se a eq. 2.6:

$$\ln(d\alpha/dt) = -(E/RT) + \ln A + n \ln(1 - \alpha)$$

sabendo-se que $d\alpha/dt = (dH/dt) \cdot (1/H_T)$ esta eq. torna-se:

$$\ln (dH/dt)(1/H_T) - n \ln (1-\alpha) = - (E/RT) + \ln A \equiv \ln K \quad 3.1$$

Se a ordem de reação n for conhecida ou um valor for atribuído à mesma, pode determinar-se os parâmetros cinéticos, onde um gráfico $\ln K$ vs $1/T$ fornece uma reta de inclinação igual a $-E/R$ e o coeficiente linear $\ln A$ ²⁹.

Um outro tratamento pode ser feito usando o ponto mínimo da curva do DSC para obtenção da razão E / n

$$E / n = [(RT^2 / (H_T - H) \phi) (dH/dt)] \quad 3.2$$

Outro método muito utilizado é o de Freeman-Carrol ⁴⁹ que permite a determinação simultânea de E e n , onde considera-se diferenças no incremento $(d\alpha/dT)$, $(1-\alpha)$ e $(1/T)$, levando a seguinte equação:

$$\Delta \ln (d\alpha/dT) = n \Delta \ln (1-\alpha) - E/R \cdot \Delta (1/T) \quad 3.3$$

Dividindo-se a eq. 3.3 por $\Delta \ln(1-\alpha)$, obtém-se

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \quad 3.4$$

Como também, dividindo esta equação por $\Delta (1/T)$ leva à seguinte equação:

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta (1/T)} = n - \frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta (1/T)} - \frac{E}{R} \quad 3.5$$

Outros trabalhos^{34,42-48} estudam a aplicabilidade deste método e sugerem algumas modificações ou adaptações a outros métodos. Também é importante notar que considerando a velocidade de aquecimento ϕ constante,

$$\Delta \ln(d\alpha/dT) = \Delta \ln (d\alpha/dt)^{33} .$$

A energia de ativação pode ser obtida comparando iguais frações reagidas α de duas varreduras no DSC a diferentes velocidades de aquecimento²³. Assim a eq. 3.3 torna-se:

$$\left[\frac{\Delta \ln ((dH/dt) (1/Hr))}{\Delta (1/T)} \right]_{\alpha} = - \frac{E}{R} \quad 3.6$$

Segundo Kissinger^{49,50}, considerando que o grau de conversão é o mesmo no ponto mínimo da curva de DSC, independente da velocidade de aquecimento, então as eq. 3.2 e 3.6 podem ser:

$$\left[\frac{\Delta \ln (\phi / T^2)}{\Delta (1/T)} \right]_{\min} = - \frac{E}{R} \quad 3.7$$

Onde um gráfico de $\ln (\phi / T^2)$ vs $1/T$ seria linear e a energia de ativação poderia ser obtida da inclinação (E/R).

Outros trabalhos consideram que o fator de frequência A muda de uma varredura para outra, assim a eq. 3.6 fica:

$$\left[\frac{\Delta \ln (dH/dt) (1/HT)}{\Delta (1/T)} \right]_{\alpha} = - \frac{E}{R} + \frac{\Delta \ln A}{\Delta(1/T)} \quad 3.8$$

e, no ponto mínimo da curva do DSC, a eq. 3.7 fica:

$$\left[\frac{\Delta \ln (\phi / T^2)}{\Delta (1 / T)} \right]_{\min} = - \frac{E}{R} + \frac{\Delta \ln A}{\Delta(1/T)} \quad 3.9$$

De um formalismo similar, pode ser derivada de duas varreduras a diferentes velocidades de aquecimento comparadas a uma mesma temperatura,

$$n_{\alpha} \equiv [\Delta \ln (d\alpha/dt) / \Delta \ln (1-\alpha)]_{\tau} = n + [\Delta \ln A / \Delta \ln (1-\alpha)]_{\tau} \quad 3.10$$

onde n_{α} é a ordem de reação aparente.

As expressões 3.8, 3.9 e 3.10 podem ser obtidas da equação 3.1 subtraindo-se uma varredura da outra a α ou T constante. Um gráfico de n_{α} vs $1/\Delta \ln (1-\alpha)$ fornece uma reta cuja inclinação é $\Delta \ln A$ e o ponto de intercepção do eixo das ordenadas é igual a n .

Embora originalmente denominado como método integral²⁹, o tratamento de Osawa⁵¹ é também aplicável a curvas derivadas e é similar ao método Kissinger. No método de Osawa, um gráfico $\log \phi$ vs $1/T_{\min}$ dá uma reta cuja inclinação é $-E/R$.

Um estudo mais aprofundado pode ser verificado na bibliografia citada onde é feito comentários a respeito dos métodos citados, bem como a apresentação de outros métodos.

4 - PARTE EXPERIMENTAL:

4.1 - REAGENTES:

4.1.1 - RESINA EPOXI ARALDIT F:

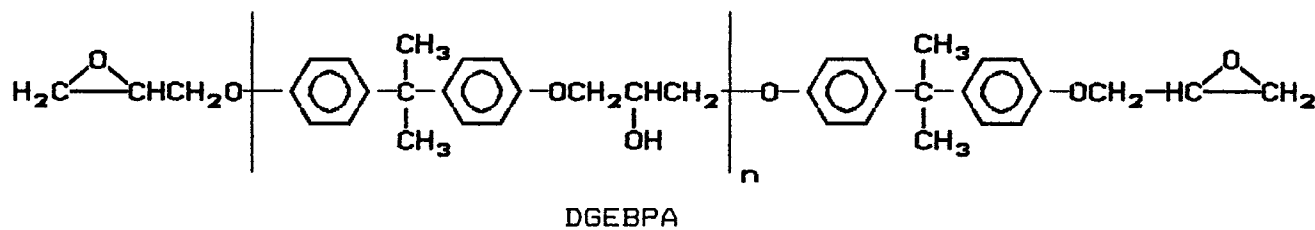
A resina epoxi utilizada para estudo nesta Tese foi a Araldit F, que é uma resina epoxi líquida, não modificada, à base de epicloridrina e bisfenol-A.

A resina é comercializada sob código CY-205 pela CIBA-Geigy Química S.A.⁵¹ e foi fornecida pela Trafo.

Esta resina é empregada para fundição e impregnação podendo ser utilizada a uma temperatura entre 25° e 150° C, dependendo do tipo de endurecedor escolhido.

O principal campo de aplicação desta resina epoxi é na eletrotécnica, onde a combinação com endurecedores à base de anidridos de ácidos para endurecimento à quente ou de endurecedores à base de aminas para endurecimento a frio, encontra um campo bastante grande de utilização.

Sua estrutura é a seguinte:



Esta resina deve ser protegida contra a umidade, caso contrário pode apresentar um aspecto turvo devido à absorção de água. Quando isto ocorre, produto deve ser secado durante uma hora, aproximadamente, a 120-140° C. Após o resfriamento o produto readquire o aspecto claro e transparente.

TABELA - 4.1 - CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS APRESENTADAS POR ESTE PRODUTO.

Estado de fornecimento	líquido
Viscosidade	9000-13000 cP (25°)
Cor	amarelo a marrom claro
N° de Gardner	3 (max)
Estabilidade	1 ano(max)
Peso específico	1.15 - 1.20 g cm ⁻³
Ponto de combustão	250 - 255°C
Teor epoxi	5.1 - 5.5 equiv Kg ⁻¹
Equivalente epoxi	182 - 196 g equiv ⁻¹
Índice de ruptura	1.572 (20°C)
Pressão de vapor	aprox 1 mmHg (180°C)
Teor de cloro	0.6 % (max)
Teor de cinzas	0.05 % (max)
Voláteis	1 % (max)

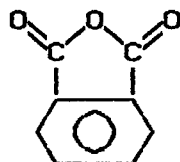
4.1.2 - ANIDRIDO FTÁLICO (PA)

O anidrido ftálico utilizado é comercializado pelo Grupo Química, de grau de pureza para análise.

É um produto anidro e cristalino que sublima rapidamente abaixo do seu ponto de fusão e, deste modo pode ser purificado.

É utilizado como endurecedor de resinas epoxi cuja aplicação é cobertura para automóveis, refrigeradores e máquinas de lavar principalmente.

Sua estrutura:



Tab.4.2 - Características principais do anidrido ftálico:

Ponto de fusão	131 - 133°C
Ponto de ebulição	284°C
Massa molar	148.19 g mol ⁻¹

4.1.3 - TRIETILAMINA (TEA)

A trietilamina utilizada é comercializada pela Merck-Schuchardt, de grau de pureza para análise.

É utilizada como único agente de cura de resinas epoxi, como co-agente de cura para aminas primárias e, também como acelerador (iniciador), quando se utiliza anidridos cíclicos como agentes de cura .

Tab.4.3 - Características principais da trietilamina:

Ponto de fusão	- 7°C
Ponto de ebulição	88.8°C
Densidade	0.726 g cm ⁻³
Massa molar	101.19 g mol ⁻¹
Fórmula	N (C ₂ H ₅) ₃

4.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS:

A resina epoxi Araldit F e o anidrido ftálico são pesados, misturados e a seguir levados à estufa para fusão do anidrido a uma temperatura em torno de 130°C (403K).

Após a fusão, retira-se a mistura da estufa, deixando-se esfriar à temperatura ambiente por uns 15min.

Em seguida, adiciona-se a trietilamina com um pipeta milimétrica (1/0.02 ml) ao meio de reação, agitando-se bem por uns 10min.

Aproximadamente 5 mg são retirados das amostras e colocadas nas "painelas de alumínio" (Perkin-Elmer) para posterior análise térmica no DSC-4.

4.2.1 - EXPERIMENTOS COM VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA TRIETILAMINA:

Foram preparadas 10 amostras nas quais a proporção molar Aradit F/PA (1:2) foi mantida constante e variou-se a proporção molar da TEA ($8.96.10^{-4}$, $1.70.10^{-3}$, $3.58.10^{-3}$, $1.43.10^{-2}$, $2.87.10^{-2}$, $4.30.10^{-2}$, $7.17.10^{-2}$, $8.61.10^{-2}$, $1.14.10^{-2}$ e $1.43.10^{-1}$). Também uma amostra só Araldit F/PA sem TEA foi preparada.

4.2.2 - EXPERIMENTOS COM A VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DE CURA:

Foram preparadas 12 amostras das quais 4 só Araldit F/PA (1:2), outras 4 de Araldit F/PA/TEA ($1:2:1.79.10^{-3}$) e mais 4 de Araldit F/PA/TEA ($1:2:4.30.10^{-2}$)

4.3 - ANÁLISE TÉRMICA DAS AMOSTRAS:

Consiste em submeter as amostras a programas de aquecimentos controlados (método não-isotérmico).

As amostras do item 4.2.1 foram submetidas a uma única varredura a 20°C/min, num intervalo de temperatura de 50 a 300°C, em média.

As amostras do item 4.2.2 foram submetidas a múltiplas varreduras, a 5, 10, 15 e 20°C/min cada uma, num intervalo de temperatura de 50 a 300°C, em média.

Cada resultado foi gravado e armazenado para cálculos posteriores, utilizando o programa TADSOFT (item 4.4.1) do sistema de processamento de dados do DSC-4.

4.4 - EQUIPAMENTO UTILIZADO:

4.4.1 - DSC-4:

O equipamento usado na análise térmica é um modelo da Perkin-Elmer Corporation, composto de um módulo DSC-4 (calorímetro diferencial), um microprocessador (System-4) que é usado para controlar as temperaturas inicial e final do DSC-4, bem como as velocidades de aquecimento e resfriamento²⁶.

Como o System-4 controla o aquecimento ou resfriamento da amostra, transições como fusão, ebulição, desidratação ou cristalização podem ocorrer na amostra do material, resultando numa reação exotérmica ou endotérmica (fig 4.1)

CURVA DE DSC

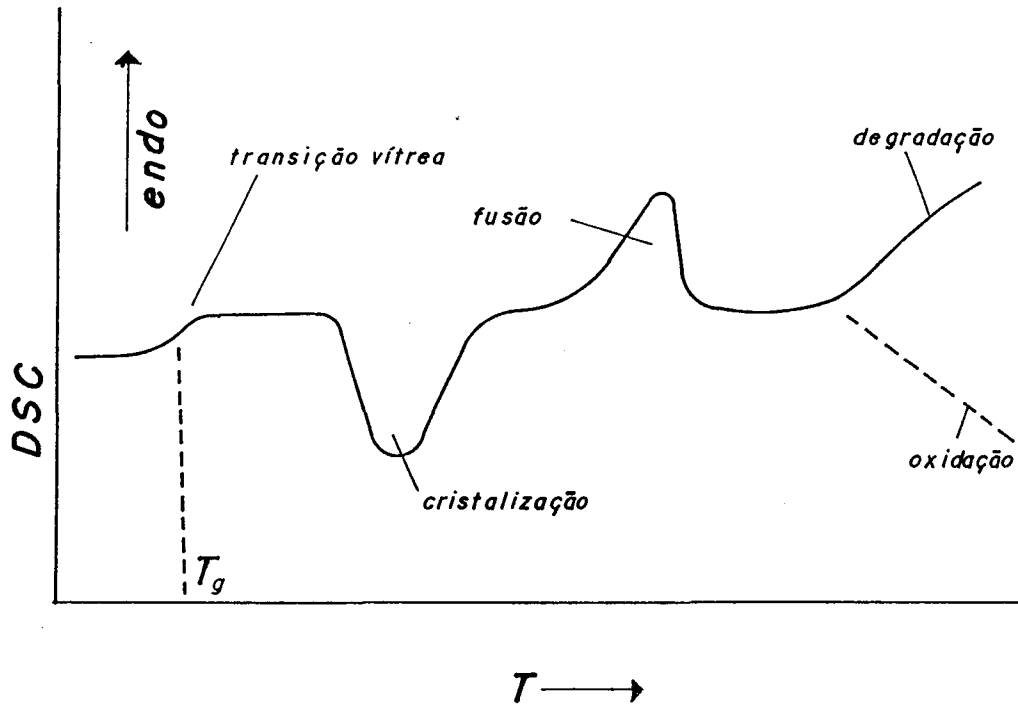


FIGURA 4.1 - CURVA TÍPICA DO DSC PARA UM POLÍMERO ORGÂNICO, ONDE APARECEM AS TRANSIÇÕES.

A quantidade de energia necessária para manter a amostra a uma mesma temperatura que a referência durante a transição é registrada como um pico num Registrador (Hitachi model-56 Recorder) ou num processador de dados (Data Station 3700). Os valores são lidos diretamente em milicalorias por segundo e este valor é a qualquer tempo equivalente a taxa de energia absorvida ou liberada pela amostra.

Também acompanha o equipamento uma Interface (Perkin-Elmer ref. 0419-0226) e um Plotter (Perkin-Elmer Graphics Plotter 2).

O Data Station possui um programa TADSOFT utilizado para armazenar dados, fazer a integração de picos, cálculos dos parâmetros cinéticos e das áreas parciais, bem como do grau de conversão, quando o método empregado é o de varreduras não-isotérmicas. Para varreduras isotérmicas, usa-se o registrador.

4.4.2 - OUTROS EQUIPAMENTOS:

Foi utilizado o Espectrofotômetro de Infravermelho (Perkin-Elmer 1430) para analisar amostras de cada componente (Araldit F, PA e TEA) cujos espectros (APÊNDICE A) foram comparados com a literatura.

Também foi utilizado o Espectrômetro de Ressonância Magnética - RMN de ^1H (Varian VXR - 200) com a finalidade de observar a reação TEA / PA e Araldit F / TEA (APÊNDICE B).

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES:

5.1 - VARREDURAS NÃO ISOTÉRMICAS:

5.1.1 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA AMINA:

Os resultados apresentados na tabela 5.1 mostram valores obtidos das análises não-isotérmicas da reação de cura do sistema Araldit F/PA/TEA, o qual foi submetido a uma mesma velocidade de aquecimento (20°C/min), variando-se a concentração da amina para verificar sua influência no meio reacional (fig 5.1) Os parâmetros T_{min} (temperatura do ponto de mínimo da curva do DSC), T_{onset} (temperatura do início da reação) e H_r são obtidos através de um programa (Standart) do TADSOFT do sistema de processamento de dados do DSC-4.

TABELA -5.1 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE TEA NA REAÇÃO DE CURA:

AMOSTRA N ^o	FRAÇÃO MOLAR TEA 10 ³	MASSA mg	T(min) K	T(onset) K	- H _t cal/g
1	0	4.8	517.94	487.10	47.06
2	0.29	5.3	502.44	471.00	28.84
3	0.59	5.3	491.50	464.68	36.80
4	1.19	5.3	476.40	450.28	49.64
5	4.76	4.8	465.85	440.46	57.01
6	9.56	4.8	459.71	432.21	66.20
7	14.3	4.8	456.49	429.79	51.92
8	23.9	5.3	446.58	419.23	59.45
9	28.6	5.3	440.44	413.02	53.81
10	37.9	5.3	437.10	411.11	50.29
11	47.6	5.3	435.31	406.27	57.08

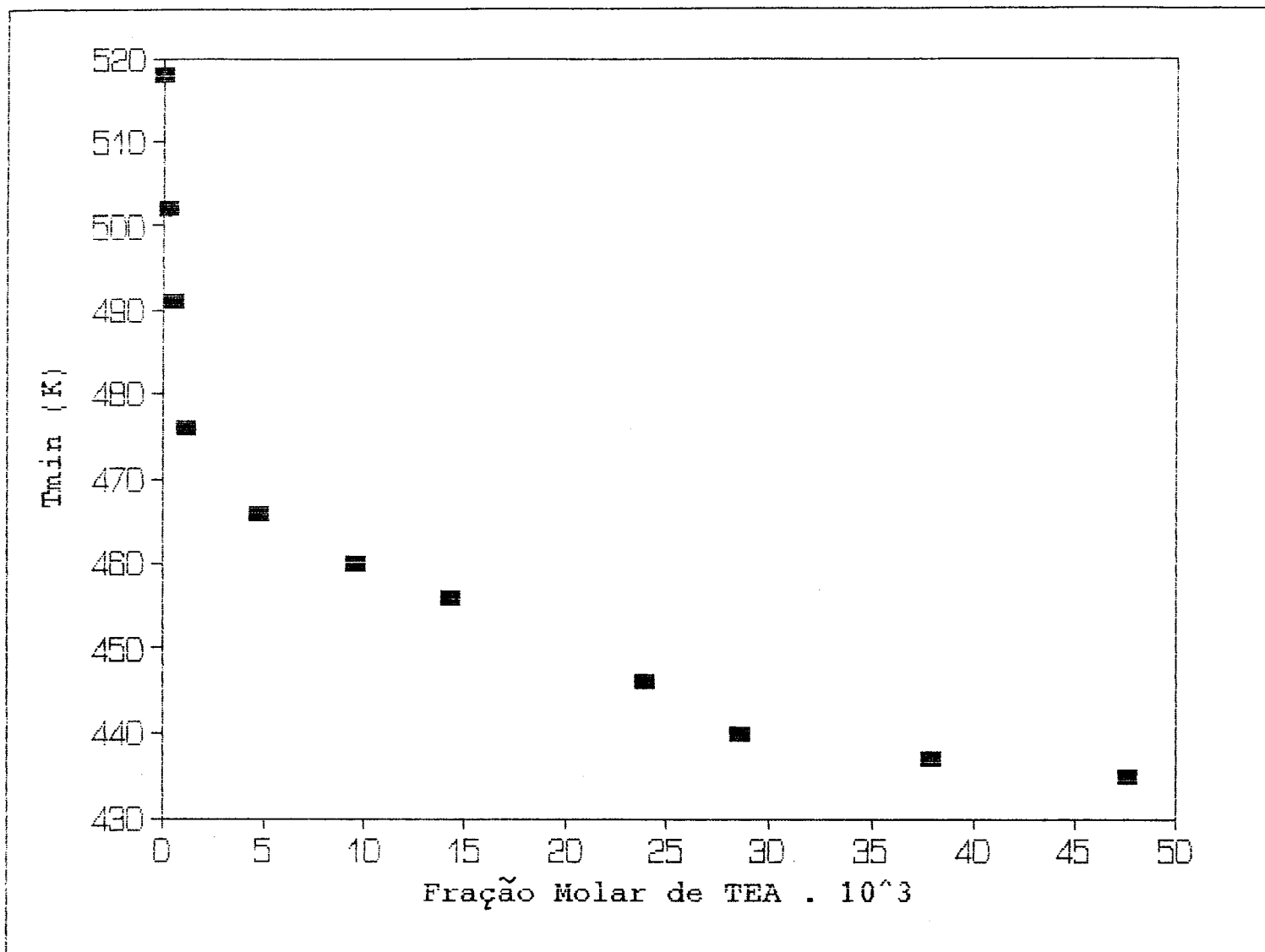


FIGURA 5.1 - DESLOCAMENTO DO PONTO DE MÍNIMO DE CURVAS DE DSC NÃO-ISOTÉRMICAS COM ADIÇÃO DE TEA ($\Phi = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Observando-se as curvas do DSC (fig 5.2) nota-se um pico endotérmico referente a fusão do anidrido ftálico e um outro exotérmico, referente a reação de cura dos três componentes.

A figura 5.3 mostra que a influência da concentração da amina (aumento) é no sentido das regiões de menores temperaturas, o que nos leva a pensar que quando se adiciona a amina ao sistema Araldit F/PA ocorreria tanto uma mudança no mecanismo como na cinética de reação.

5.1.2 INFLUENCIA DA VELOCIDADE DE AQUECIMENTO:

Os resultados apresentados na tabela 5.2 mostram valores obtidos das análises não-isotérmicas da reação de cura do sistema Araldit F/PA/TEA, o qual foi submetido a velocidades de aquecimento diferentes (5,10,15 e 20^oC/min) com a finalidade de observar sua influência no meio reacional (fig 5.4). A massa das amostras é de 5 mg.

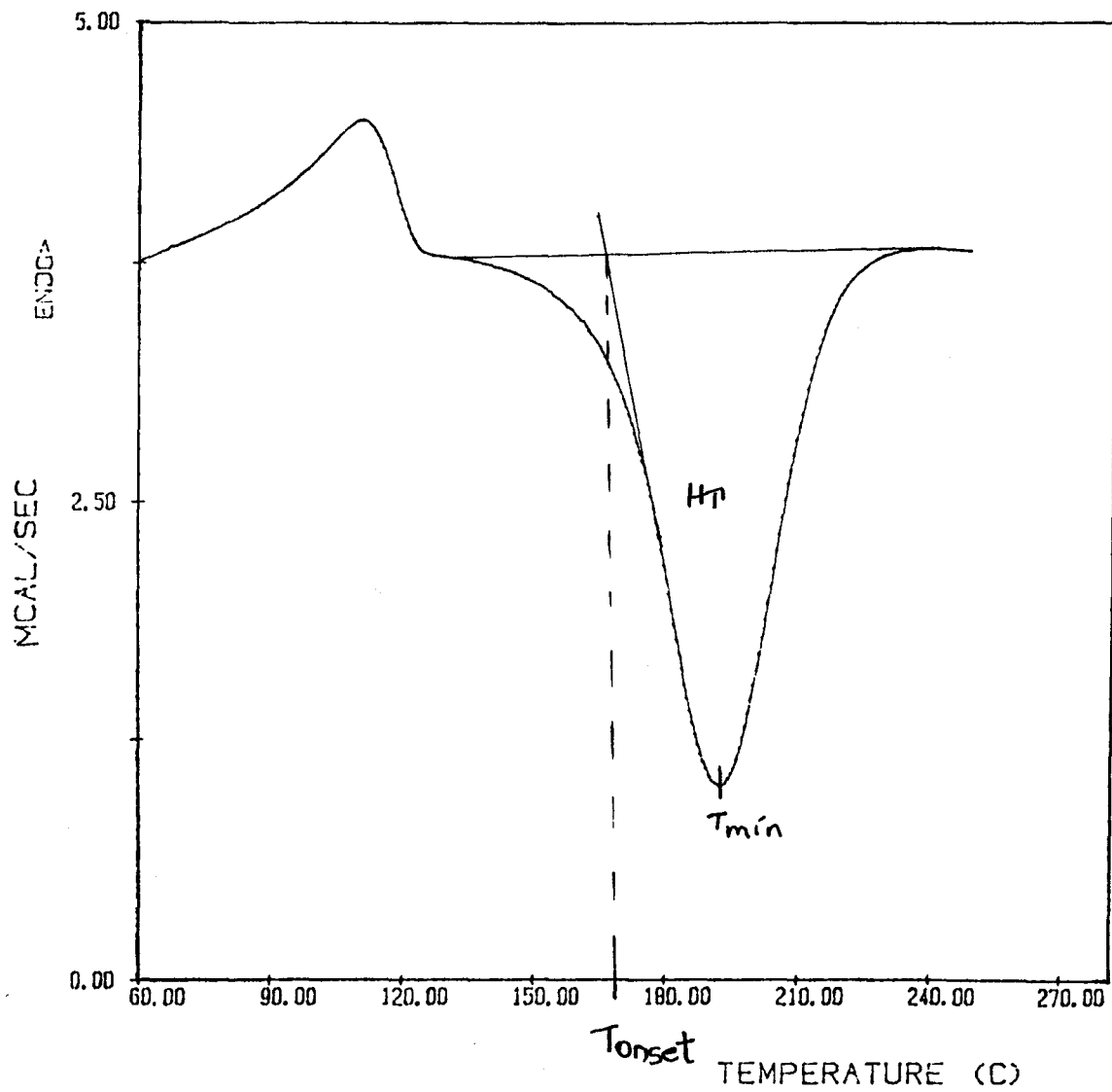


FIGURA 5.2 - CURVA TÍPICA DE DSC PARA A CURA NÃO-ISOTÉRMICA DO SISTEMA DGEBA/PA/TEA PARA A AMOSTRA 5 (0.48% TEA).
 T_{min} = temperatura do ponto de mínimo da curva do DSC
 T_{onset} = temperatura de início da reação

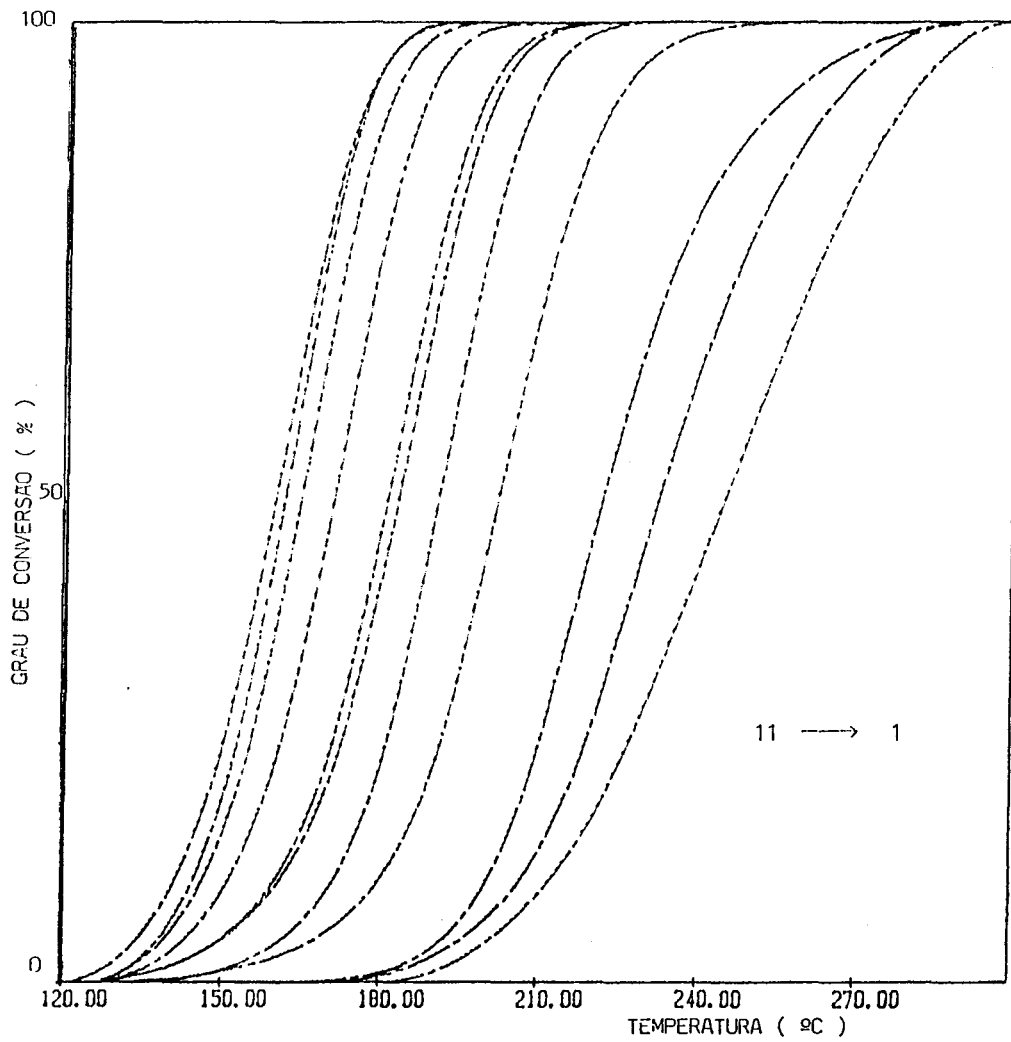


FIGURA 5.3 - INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TEA SOBRE AS CURVAS INTEGRAIS DO DSC DA REAÇÃO DE CURA NÃO-ISOTÉRMICA DO SISTEMA DGE BPA/PA PARA AS AMOSTRAS 1 A 11.

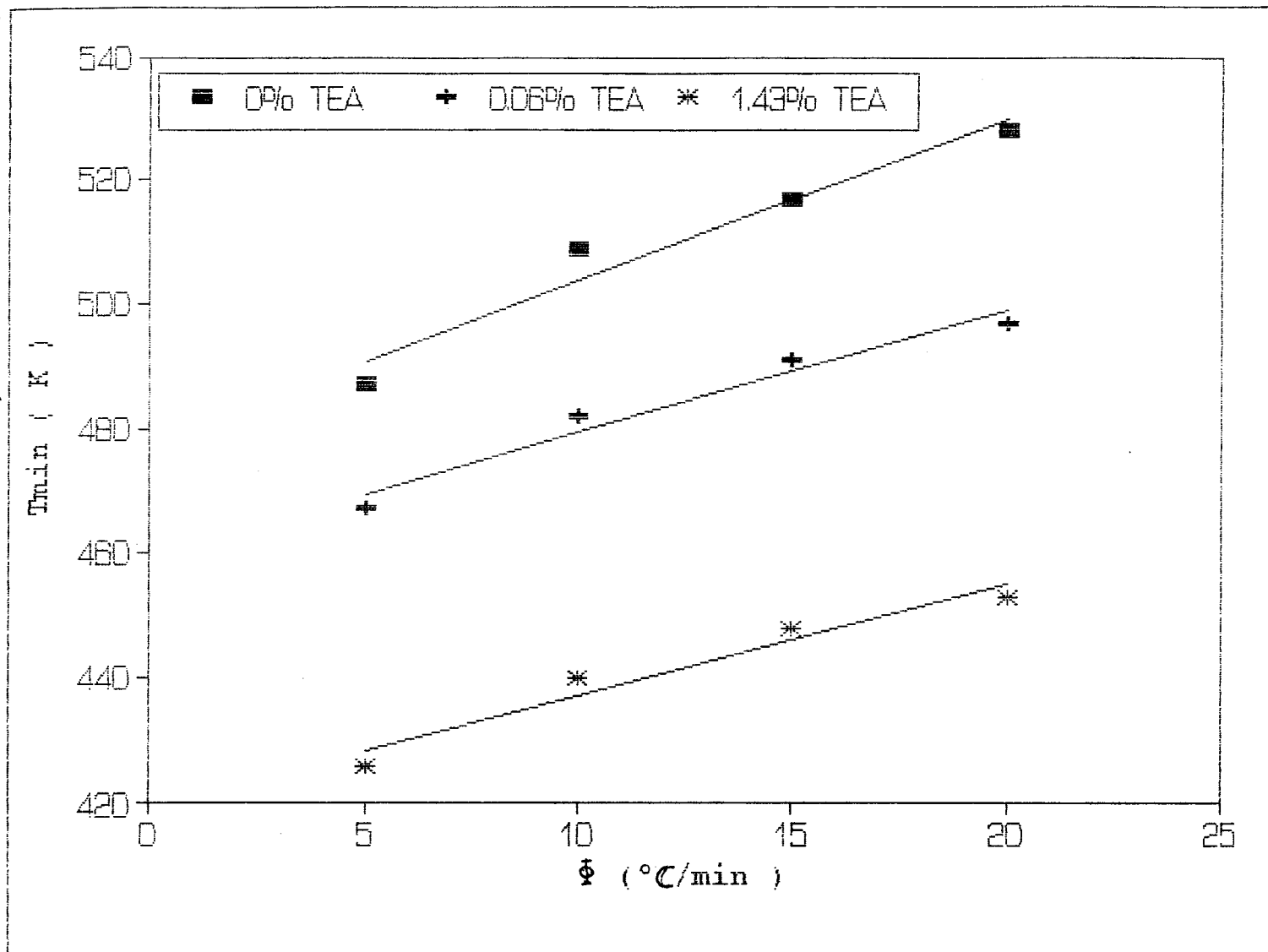


FIGURA 5.4 - DESLOCAMENTO DO PONTO DE MÍNIMO DAS CURVAS DO DSC NÃO-ISOTÉRMICAS COM O AUMENTO DA VELOCIDADE DE AQUECIMENTO.

ABELA 5.2 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AQUECIMENTO NA REAÇÃO DE CURA:

AMOSTRA N ^o	ϕ °C /min	FRAÇÃO MOLAR TEA 10 ³	T(min) K	T(onset) K	- H _T cal/g
12	05	0	427.60	446.25	42.31
13	10	0	508.85	456.92	58.37
14	15	0	517.55	477.80	23.03
15	20	0	527.91	474.16	27.25
16	5	0.596	467.79	434.73	49.67
17	10	0.596	482.62	450.11	39.07
18	15	0.596	491.44	463.50	24.84
19	20	0.596	496.97	466.53	32.12
20	05	14.3	426.58	401.05	56.82
21	10	14.3	440.33	412.92	50.92
22	15	14.3	448.19	422.03	63.21
23	20	14.3	453.39	426.68	65.91

A figura 5.5 mostra que a influência da velocidade de aquecimento (aumento) é no sentido das regiões de maiores temperaturas, sendo que tal fato poderia indicar que um lento aquecimento leva a uma aceleração do processo de cura provavelmente, devido a uma melhor difusão das moléculas.

Comparando-se os resultados das tabelas 5.1 e 5.2 com os resultados obtidos por John Carlos Soprana⁵⁴ verifica-se que quando o anidrido ftálico se faz presente no meio reacional em vez do anidrido succínico as T_{min} e T_{onset} são mais elevadas, talvez em função do ponto de fusão e massa molecular do anidrido ftálico serem mais elevadas do que do o anidrido succínico.

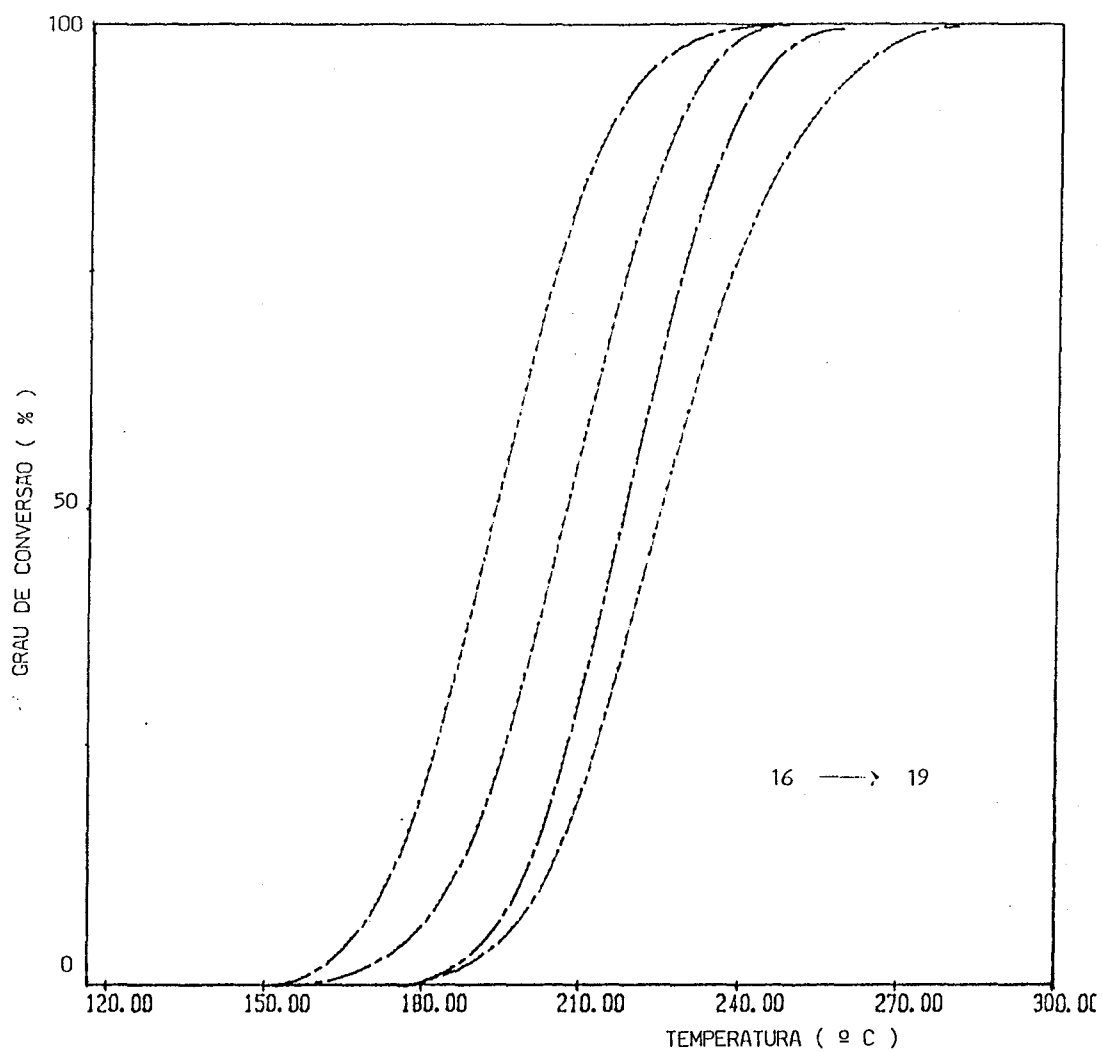


FIGURA 5.5 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AQUECIMENTO SOBRE AS CURVAS INTEGRAIS DO DSC DA REAÇÃO DE CURA NÃO-ISOTÉRMICA DO SISTEMA DGE BPA/PA/TEA PARA AS AMOSTRAS 16 A 19.

5.2 - CÁLCULOS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE UMA ÚNICA VARREDURA NÃO-ISOTÉRMICA:

Para determinar os parâmetros cinéticos (energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem de reação) foi utilizado um programa (Kinetics) do sistema de processamento de dados do DSC-4, através da técnica de regressão multilinear, cujos valores obtidos estão nas tabelas 5.3 e 5.4, para os dois experimentos (influência da concentração de TEA e da velocidade de aquecimento).

TABELA 5.3- PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PELA TÉCNICA DE REGRESSÃO MULTILINEAR (EQ. 2.7) PARA AS AMOSTRAS 1 A 11:

AMOSTRA	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	n
1	12.07 ± 0.26	17.23 ± 1.55	0.95 ± 0.02
2	29.97 ± 0.64	34.07 ± 3.07	1.75 ± 0.03
3	44.66 ± 0.96	47.16 ± 4.25	2.45 ± 0.05
4	38.40 ± 0.82	39.82 ± 3.59	1.57 ± 0.03
5	40.37 ± 0.87	40.64 ± 3.66	1.38 ± 0.02
6	33.31 ± 0.71	33.76 ± 3.04	1.19 ± 0.02
7	35.87 ± 0.77	35.82 ± 3.23	1.27 ± 0.02
8	35.18 ± 0.76	34.41 ± 3.10	1.23 ± 0.02
9	36.19 ± 0.78	34.77 ± 3.14	1.25 ± 0.02
10	38.13 ± 0.82	36.16 ± 3.26	1.23 ± 0.02
11	33.95 ± 0.73	32.48 ± 2.93	1.21 ± 0.02

TABELA 5.4 - PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS PELA TÉCNICA DE REGRESSÃO MULTILINEAR. (Eq. 2.7) PARA AS AMOSTRAS 12 A 23:

AMOSTRA	ϕ (K/min)	E Kcal(mol) ⁻¹	ln A (s ⁻¹)	n
12	5	19.07 ± 0.41	23.79 ± 2.14	1.60 ± 0.03
13	10	14.32 ± 0.30	19.66 ± 1.77	1.08 ± 0.02
14	15	17.28 ± 0.37	22.54 ± 2.03	1.08 ± 0.02
15	20	15.13 ± 0.32	20.61 ± 1.86	0.87 ± 0.01
16	5	27.84 ± 0.60	30.67 ± 2.76	1.48 ± 0.03
17	10	31.04 ± 0.67	34.07 ± 3.07	1.33 ± 0.02
18	15	35.68 ± 0.77	38.84 ± 3.50	1.43 ± 0.03
19	20	37.18 ± 0.80	40.44 ± 3.65	1.93 ± 0.04
20	5	37.28 ± 0.80	35.69 ± 3.22	1.29 ± 0.02
21	10	32.70 ± 0.70	32.36 ± 2.92	1.16 ± 0.02
22	15	33.64 ± 0.72	33.43 ± 3.01	1.19 ± 0.02
23	20	35.06 ± 0.75	34.81 ± 3.14	1.24 ± 0.02

Os parâmetros também foram determinados com base nos métodos matemáticos descritos no item 3. Os valores de T_{min} e H_T já são conhecidos. O valor de α é obtido manualmente utilizando-se um programa (partial areas) do sistema de processamento de dados do DSC-4, observando-se a subtração dos 5 % de conversão inicial e final. O intervalo de temperatura para cada valor de α é de 2 graus.

O valor dH/dt é obtido manualmente a partir da medida em mm da linha de base até a curva, paralelamente ao eixo das ordenadas; assim, comparando-se estes valores, aplicando uma regra de três simples converte-se os valores obtidos em mm para m.cal/s.

Depois dividindo-se esses valores pela massa da amostra, têm-se os valores em cal/g.s.

Com base nesses valores (T_{min} , H_T , α , dH/dt) foram elaboradas tabelas para obter-se os valores de $\ln(d\alpha/dt)$, $\ln(1-\alpha)$ e $1/T$ para serem aplicados na equação 3.1 . Sabe-se que :

$$d\alpha/dt = (dH/dt)(1/H_t)$$

$$\ln ((dH/dt)(1/H_t)) - n \ln (1-\alpha) = - E/RT + \ln A = \ln K \quad 3.1$$

Assumindo-se valores fixos para a ordem de reação n (0, 0.5 , 1 , 1.5, 2 e 3) e substituindo-se nessa equação obtém-se gráficos de $\ln K$ vs $1/T$ como o da figura 5.6, sendo que a inclinação da reta é $- E/R$ e a intersecção com o eixo das ordenadas é $\ln A$.

Os resultados das regressões lineares desses gráficos estão nas tabelas 5.5 a 5.12. De acordo com estas tabelas pode-se verificar que para as ordens de reação 1, 1.5 e 2 encontram-se os melhores valores do fator de correlação linear. Esses valores são compatíveis com a literatura consultada que cita valores entre 0 e 2, dependendo do método matemático aplicado.

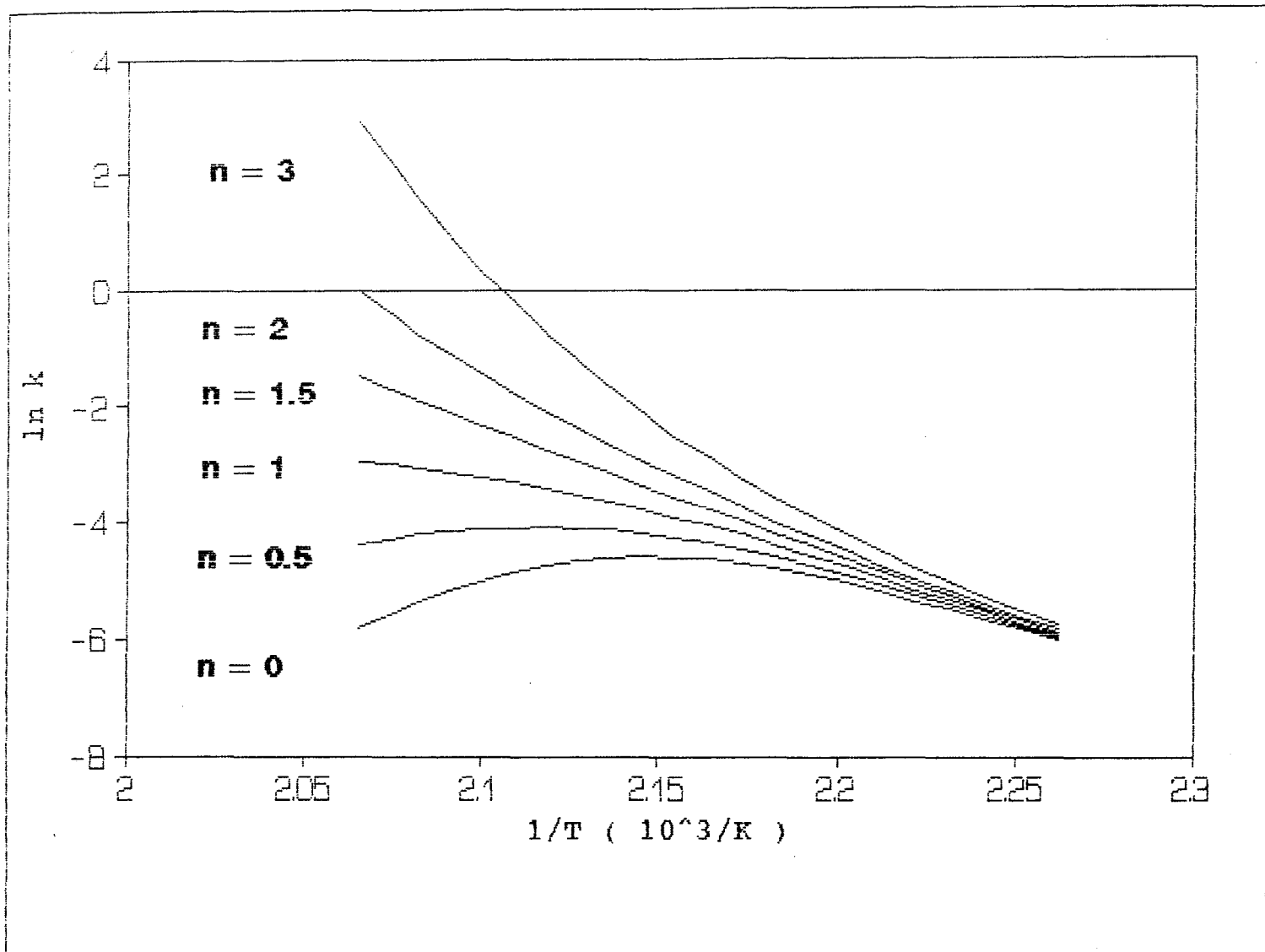


FIGURA 5.6 - APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO 3.1, SUPONDO ORDENS DE REAÇÃO IGUAIS A 0, 0.5, 1, 1.5,, 2 E 3 PARA AMOSTRA 5.

TABELA 5.5 - REGRESSÕES LINEARES DO GRÁFICO $\ln K$ vs $1/T$ PARA AMOSTRA 1:

ORDEM DE REAÇÃO	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	FATOR DE CORREL.
0	-2.50 ± 0.40	1.86 ± 0.30	0.470
0.5	5.80 ± 0.10	11.73 ± 0.18	0.952
1.0	12.61 ± 0.06	17.53 ± 0.07	0.997
1.5	19.39 ± 0.24	24.10 ± 0.28	0.974
2.0	26.17 ± 0.43	30.46 ± 0.50	0.949
3.0	39.72 ± 0.80	43.19 ± 0.95	0.912

TABELA 5.6 - REGRESSÕES LINEARES DO GRÁFICO $\ln K$ vs $1/T$ PARA AMOSTRA 2:

ORDEM DE REAÇÃO	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	FATOR DE CORREL.
0	-4.98 ± 0.40	0.62 ± 0.80	0.004
0.5	5.19 ± 0.30	10.35 ± 0.60	0.660
1.0	15.37 ± 0.30	20.08 ± 0.40	0.952
1.5	25.54 ± 0.10	29.81 ± 0.20	0.993
2.0	35.71 ± 0.10	39.53 ± 0.30	0.992
3.0	56.06 ± 0.40	59.01 ± 0.80	0.973

TABELA 5.7 -REGRESSÕES LINEARES DO GRÁFICO $\ln K$ vs $1/T$ PARA AMOSTRA 3:

ORDEM DE REAÇÃO	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	FATOR DE CORREL.
0	-12.19 ± 0.50	-6.82 ± 1.06	0.221
0.5	-0.71 ± 0.40	4.08 ± 0.80	0.162
1.0	10.77 ± 0.30	14.98 ± 0.60	0.808
1.5	22.26 ± 0.20	25.88 ± 0.40	0.963
2.0	33.74 ± 0.10	36.78 ± 0.20	0.993
3.0	56.71 ± 0.10	58.57 ± 0.30	0.996

TABELA 5.8 -REGRESSÕES LINEARES DO GRÁFICO $\ln K$ vs $1/T$ PARA A AMOSTRA 4:

ORDEM DE REAÇÃO	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	FATOR DE CORREL.
0	-0.95 ± 0.60	5.55 ± 1.30	0.078
0.5	12.61 ± 0.40	16.41 ± 0.90	0.710
1.0	24.18 ± 0.20	27.28 ± 0.50	0.961
1.5	36.75 ± 0.04	38.14 ± 0.10	0.999
2.0	49.32 ± 0.10	49.01 ± 0.40	0.994
3.0	74.46 ± 0.50	70.74 ± 1.20	0.969

TABELA 5.9 - REGRESSÕES LINEARES DO GRÁFICO $\ln K$ vs $1/T$ PARA AMOSTRA 5:

ORDEM DE REAÇÃO	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	FATOR DE CORREL.
0	4.88 ± 0.50	9.26 ± 1.40	0.309
0.5	17.75 ± 0.30	20.63 ± 0.90	0.846
1.0	30.62 ± 0.10	31.99 ± 0.40	0.986
1.5	43.49 ± 0.05	43.36 ± 0.16	0.999
2.0	56.35 ± 0.20	54.73 ± 0.70	0.986
3.0	82.09 ± 0.60	77.46 ± 1.70	0.957

TABELA 5.10- REGRESSÕES LINEARES DO GRÁFICO $\ln K$ vs $1/T$ PARA AMOSTRA 6:

ORDEM DE REAÇÃO	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	FATOR DE CORREL.
0	6.32 ± 0.40	10.44 ± 1.10	0.448
0.5	17.76 ± 0.30	20.33 ± 0.70	0.899
1.0	29.21 ± 0.09	30.21 ± 0.20	0.994
1.5	40.66 ± 0.10	40.01 ± 0.30	0.993
2.0	52.11 ± 0.30	49.98 ± 0.80	0.975
3.0	75.00 ± 0.70	69.75 ± 1.80	0.940

TABELA 5.11 -REGRESSÕES LINEARES DO GRÁFICO $\ln K$ vs $1/T$ PARA AMOSTRA 7:

ORDEM DE REAÇÃO	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	FATOR DE CORREL.
0	6.26 ± 0.40	10.30 ± 1.20	0.428
0.5	17.87 ± 0.30	20.29 ± 0.70	0.888
1.0	29.48 ± 0.10	30.28 ± 0.30	0.992
1.5	41.09 ± 0.10	40.27 ± 0.20	0.996
2.0	52.69 ± 0.30	50.26 ± 0.70	0.980
3.0	75.91 ± 0.60	70.24 ± 1.70	0.947

TABELA 5.12 -REGRESSÕES LINEARES DO GRÁFICO $\ln K$ vs $1/T$ PARA AMOSTRA 8:

ORDEM DE REAÇÃO	$\ln A$ (s^{-1})	E ($Kcal.mol^{-1}$)	FATOR DE CORREL.
0	2.53 ± 0.40	6.73 ± 1.30	0.233
0.5	15.79 ± 0.30	17.96 ± 0.70	0.860
1.0	29.06 ± 0.08	29.19 ± 0.20	0.993
1.5	42.32 ± 0.10	40.42 ± 0.30	0.995
2.0	55.59 ± 0.30	51.65 ± 0.80	0.978
3.0	82.12 ± 0.60	74.11 ± 1.30	0.946

Um outro tratamento pode ser feito usando o ponto mínimo da curva do DSC para obtenção da razão E/n . A tabela 5.13 mostra estes resultados onde foi aplicada a equação 3.2 para as amostras 1 a 8.

$$\frac{E}{n} = \left[\left(\frac{R \cdot T^2}{(H_T - H) \phi} \right) \frac{dH}{dt} \right]_{\min} \quad 3.2$$

TABELA 5.13 - DETERMINAÇÃO DA RAZÃO E/n PARA AS AMOSTRAS 1 a 8 UTILIZANDO A EQUAÇÃO 3.2:

AMOSTRA n °	T min K	(dH/dt)min cal.g ⁻¹ .s ⁻¹	α min	- H _T cal.g ⁻¹	E/n Kcal/mol
1	517.94	0.2090	0.5543	47.06	15.92
2	502.44	0.1863	0.4343	28.84	17.17
3	491.50	0.2737	0.4194	36.80	18.44
4	476.40	0.4425	0.5114	49.64	24.67
5	465.85	0.5787	0.5525	57.01	29.32
6	459.71	0.6397	0.5849	66.20	29.31
7	456.49	0.5208	0.5626	51.92	28.48
8	446.58	0.6289	0.5657	59.45	28.95

As tabelas 5.14 e 5.15 são resultados da aplicação do método Freeman-Carrol de acordo com as equações 3.4 e 3.5 .

$$\frac{\Delta \ln (d\alpha / dt)}{\Delta \ln (1 - \alpha)} = n - \frac{E}{R} \left[\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln (1 - \alpha)} \right] \quad 3.4$$

$$\frac{\Delta \ln (d\alpha/dt)}{\Delta (1/T)} = n \left[\frac{\Delta \ln (1 - \alpha)}{\Delta (1/T)} \right] - \frac{E}{R} \quad 3.5$$

Das tabelas construídas para o cálculo de $\ln d\alpha/dt$, $\ln (1-\alpha)$ e $1/T$ para aplicar na eq. 3.1 (item 5.2) foi considerado o intervalo de 4K para a temperatura e de 10 a 90 % de conversão. As regressões lineares obtidas dos graficos das eqs. 3.4 e 3.5 fornecem valores da energia de ativação e ordem de reação.

TABELA 5.14 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO FREEMAN-CARROL PARA AS AMOSTRAS 1 a 8 UTILIZANDO A EQ. 3.4:
($R = 1.987 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal mol}^{-1}$)

AMOSTRA n^o	E (Kcal .mol ⁻¹)	n	FATOR DE CORREL.
1	16.20 ± 0.90	0.86 ± 0.30	0.845
2	43.61 ± 1.30	2.26 ± 0.50	0.955
3	51.32 ± 0.50	2.68 ± 0.12	0.996
4	40.70 ± 0.30	1.50 ± 0.15	0.998
5	42.03 ± 0.20	1.40 ± 0.08	0.999
6	33.25 ± 0.40	1.06 ± 0.22	0.995
7	35.10 ± 0.30	1.20 ± 0.18	0.996
8	32.28 ± 0.40	1.08 ± 0.18	0.994

TAB.5.15 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO FREEMAN-CARROL PARA AS AMOSTRAS 1 a 8 UTILIZANDO A EQ. 3.5:
 ($R = 1.987 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal mol}^{-1}$)

AMOSTRA n°	E (Kcal.mol^{-1})	n	FATOR DE CORREL.
1	16.43 \pm 1.90	0.90 \pm 0.08	0.877
2	27.86 \pm 3.20	1.47 \pm 0.16	0.873
3	51.11 \pm 1.40	2.68 \pm 0.09	0.987
4	41.99 \pm 0.70	1.60 \pm 0.02	0.997
5	42.43 \pm 0.40	1.43 \pm 0.01	0.999
6	36.68 \pm 0.20	1.30 \pm 0.04	0.991
7	37.02 \pm 1.30	1.30 \pm 0.04	0.991
8	35.38 \pm 1.20	1.30 \pm 0.03	0.995

5.3 - CÁLCULO DE PARÂMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE DUAS VARREDURAS NÃO-ISOTÉRMICAS:

Os parâmetros cinéticos determinados a partir de duas varreduras não isotérmicas foram baseados nos métodos descritos no ítem 3. Com base na equação 3.10. a partir de pontos de duas varreduras a diferentes velocidades de aquecimento, comparadas uma mesma temperatura pode-se obter a ordem de reação n e a variação do valor do ln A de uma varredura para outra.

$$n_{\alpha} = \left[\frac{\Delta \ln (d\alpha/dt)}{\Delta \ln (1 - \alpha)} \right]_T = n + \left[\frac{\Delta \ln A}{\Delta \ln (1 - \alpha)} \right]_T \quad 3.10$$

Os valores obtidos para $\ln (d\alpha/dt)$ e $\ln (1-\alpha)$ das amostras 12 a 23 estão nas tabelas 5.16 a 5.18 sendo calculada conforme descrito no item 5.2 para as amostras 1 a 8.

TABELA 5.16 - VALORES DE $-\ln (1 - \alpha)$ e $-\ln (d\alpha/dt)$ PARA AS AMOSTRAS 12 A 15 SEM TEA:

(A = $-\ln (1-\alpha)$ e B = $-\ln (d\alpha/dt)$)

T °C	AMOSTRA 12		AMOSTRA 13		AMOSTRA 14		AMOSTRA 15	
	A	B	A	B	A	B	A	B
205	0.4530	6.6353	0.1957	6.5889	0.0732	6.6154	0.0515	6.6009
210	0.5808	6.5813	0.2528	6.4458	0.1064	6.4330	0.0749	6.3132
215	0.7352	6.5300	0.3225	6.2635	0.1487	6.1453	0.1053	6.1954
220	0.9157	6.5813	0.4079	6.1581	0.2023	6.0276	0.1445	5.9947
225	1.1239	6.6353	0.5123	6.1093	0.2705	5.8269	0.1923	5.7899
230	1.3586	6.8177	0.6394	6.0184	0.3552	5.7400	0.2525	5.6518
235	1.6164	7.0408	0.7907	5.9968	0.4614	5.5857	0.3274	5.5304
240	1.8931	7.2231	0.9707	6.0184	0.5913	5.5506	0.4200	5.3969
245	2.1848	7.4463	1.1828	6.0628	0.7482	5.5167	0.5330	5.3016
250	2.4889	7.7340	1.4350	6.1581	0.9339	5.5506	0.6713	5.2356

TABELA 5.17 - VALORES DE $-\ln(1-\alpha)$ e $-\ln(d\alpha/dt)$ PARA AS AMOSTRAS 16 A 19 (fração molar TEA = $0.596 \cdot 10^{-3}$):
(A = $-\ln(1-\alpha)$ e B = $-\ln(d\alpha/dt)$)

T °C	AMOSTRA 16		AMOSTRA 17		AMOSTRA 18		AMOSTRA 19	
	A	B	A	B	A	B	A	B
180	0.2876	6.5951	0.0682	6.8811	-	-	-	-
185	0.4155	6.4280	0.1087	6.5557	-	-	-	-
190	0.5852	6.3188	0.1707	6.1139	-	-	-	-
195	0.8052	6.2849	0.2652	5.8625	0.0667	6.2250	0.0496	6.3598
200	1.0788	6.3539	0.4004	5.6619	0.1233	5.8195	0.0812	5.9921
205	1.4142	6.5081	0.5834	5.5542	0.2139	5.4141	0.1319	5.5866
210	1.8140	6.7957	0.8210	5.5142	0.3501	5.2134	0.2102	5.2612
215	2.2730	7.1212	1.1239	5.6174	0.5361	5.0856	0.3243	5.0455
220	2.7646	7.4889	1.5050	5.7572	0.7809	5.0856	0.4783	4.9327
225	3.2968	7.8943	1.9805	6.0449	1.0936	5.1689	0.6733	4.9195

TABELA 5.18 - VALORES DE $-\ln(1-\alpha)$ e $-\ln(d\alpha/dt)$ PARA AS AMOSTRAS 20 a 23 (fração molar TEA = $14.3 \cdot 10^{-3}$):
(A = $-\ln(1-\alpha)$ e B = $-\ln(d\alpha/dt)$)

T °C	AMOSTRA 20		AMOSTRA 21		AMOSTRA 22		AMOSTRA 23	
	A	B	A	B	A	B	A	B
140	0.2058	6.4194	0.0758	6.7317	-	-	-	-
145	0.3552	6.1317	0.1233	6.3887	0.0683	6.5600	-	-
150	0.5942	5.9086	0.1948	6.0160	0.1042	6.2383	0.0661	6.3054
155	0.9649	5.8694	0.3038	5.7118	0.1578	5.9018	0.1013	5.9617
160	1.5050	6.0594	0.4714	5.4407	0.2382	5.5451	0.1524	5.6252
165	2.2164	6.5625	0.7360	5.2584	0.3653	5.1998	0.2311	5.2685
170	3.1011	7.2556	1.1332	5.2794	0.5656	4.9574	0.3555	4.9256

As tabelas 5.19 a 5.21 apresentam os valores de $n\alpha$ vs $1/\Delta \ln (1 - \alpha)$, assim como os valores da ordem de reação n e $\Delta \ln A$, obtidos da regressão linear.

TABELA 5.19 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DA EQ.3.10 A PARES DE AMOSTRAS 12-13, 12-14, 12-15 (SEM TEA), ONDE $C = 1 / \Delta \ln (1 - \alpha)$:

T ° C	AMOSTRA 12-13		AMOSTRA 12-14		AMOSTRA 12-15	
	$n\alpha$	C	$n\alpha$	C	$n\alpha$	C
205	0.1803	3.8865	0.0524	2.6330	0.0856	2.4906
210	0.4131	3.0488	0.3126	2.1080	0.5299	1.9767
215	0.6457	2.4230	0.6530	1.7050	0.5312	1.5875
220	0.8334	1.9693	0.7761	1.4017	0.7606	1.2967
225	0.8600	1.6350	0.9472	1.1718	0.9075	1.0734
230	1.1114	1.3904	1.0740	0.9966	1.0540	0.9041
235	1.2644	1.2111	1.2598	0.8658	1.1717	0.7758
240	1.3065	1.0841	1.2847	0.7681	1.2397	0.6788
245	1.3807	0.9980	1.3432	0.6961	1.2984	0.6054
250	1.4953	0.9488	1.4041	0.6431	1.3745	0.5501
n	1.75 ± 0.10		1.80 ± 0.05		1.65 ± 0.07	
$\Delta \ln A$	-0.43 ± 0.03		-0.68 ± 0.02		-0.63 ± 0.04	
Fator	0.951		0.989		0.970	

TABELA 5.20 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DA EQ. 3.10 A PARES DE AMOSTRAS 16-17, 16-18, 16-19 (FRAÇÃO MOLAR TEA = $0.596 \cdot 10^{-3}$) ONDE $C = 1 / \Delta \ln (1 - \alpha)$:

T $^{\circ}C$	AMOSTRAS 16-17		AMOSTRAS 16-18		AMOSTRAS 16-19	
	$n\alpha$	C	$n\alpha$	C	$n\alpha$	C
180	-1.3035	4.5579	-	-	-	-
185	-0.4162	3.2594	-	-	-	-
190	0.4943	2.4125	-	-	-	-
195	0.7822	1.8518	0.0811	1.3541	-0.0991	1.3234
200	1.0200	1.4740	0.5593	1.0466	0.3626	1.0024
205	1.1482	1.2036	0.9114	0.8331	0.7186	0.7798
210	1.2905	1.0070	1.0808	0.6831	0.9568	0.6235
215	1.3086	0.8702	1.1719	0.5757	1.0651	0.5131
220	1.3748	0.7939	1.2115	0.5041	1.1180	0.4374
225	1.4050	0.7597	1.2370	0.4539	1.1339	0.3811
n	2.01 \pm 0.10		1.91 \pm 0.07		1.73 \pm 0.06	
$\Delta \ln A$	-0.71 \pm 0.03		-1.30 \pm 0.08		-1.36 \pm 0.07	
Fator	0.988		0.978		0.987	

TABELA 5.21 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DA EQ. 3.10 A PARES DE AMOSTRA 20-21, 20-22, 20-23 (FRAÇÃO MOLAR TEA = $14.3 \cdot 10^{-3}$), ONDE $C = 1 / \Delta \ln (1 - \alpha)$

T °C	AMOSTRA 20-21		AMOSTRA 20-22		AMOSTRA 20-23	
	$n\alpha$	C	$n\alpha$	C	$n\alpha$	C
140	-2.4023	7.6923	-	-	-	-
145	-1.1082	4.3122	-1.4927	3.4853	-	-
150	-0.2689	2.5037	-0.6728	2.0408	-0.7513	1.8936
155	0.2384	1.5126	-0.0401	1.2390	-0.1069	1.1579
160	0.5986	0.9675	0.4060	0.7894	0.3210	0.7393
165	0.8809	0.6755	0.7361	0.5402	0.6518	0.5037
170	1.0042	0.5081	0.9064	0.3944	0.8486	0.3642
n	1.06 ± 0.16		1.06 ± 0.15		1.15 ± 0.07	
$\Delta \ln A$	0.47 ± 0.02		0.77 ± 0.60		1.03 ± 0.06	
Fator	0.985		0.976		0.989	

A energia de ativação pode ser obtida pela comparação a iguais frações reagidas de outras varreduras a diferentes velocidades de aquecimento, como por exemplo no ponto mínimo da curva do DSC como apresenta a eq 3.9:

$$\left[\frac{\Delta \ln (\phi / T^2)}{\Delta (1/T)} \right]_{\min} = - \frac{E}{R} + \frac{\Delta \ln A}{\Delta (1/T)} \quad 3.9$$

A tabela 5.22 apresenta os valores T_{\min} , $\alpha(\min)$, $1/T(\min)$ e $\ln \phi/T^2$ para as amostras 12 a 23 e na tabela 5.23 os resultados da aplicação da eq. 3.9 considerando os valores de $\Delta \ln A$ das tabelas 5.19 a 5.21.

TABELA 5.22 - PARÂMETROS DO PONTO DE MÍNIMO DO PICO EXOTÉRMICO DAS AMOSTRAS 12 a 23 ($R = 1.987 \text{ Kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

AMOSTRA n°	ϕ K s^{-1}	α_{min}	T(min) K	$1 / T_{\text{min}}$ 10^3 K^{-1}	$-\frac{\ln \phi}{T^2_{\text{min}}}$
12	0.0833	0.5119	487.60	2.0508	14.8643
13	0.1667	0.5566	508.85	1.9652	14.2558
14	0.2500	0.5168	517.55	1.9322	13.8845
15	0.3334	0.5652	527.91	1.8942	13.6362
16	0.0833	0.5382	467.49	2.1391	14.7800
17	0.1667	0.5472	482.62	2.0720	14.1500
18	0.2500	0.4982	491.44	2.0348	13.7809
19	0.3334	0.4633	496.97	2.0122	13.5154
20	0.0833	0.5647	426.58	2.3442	14.5969
21	0.1667	0.5897	440.33	2.2710	13.9666
22	0.2500	0.5852	448.19	2.2312	13.5967
23	0.3334	0.5819	453.39	2.2056	13.3319

TABELA 5.23 - RESULTADOS DA APLICAÇÃO DA EQ.3.9 AOS PARES DE AMOSTRAS 12 a 23 ($R = 1.987 \text{ Kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

PARES AMOSTRAS	$\Delta \ln \phi / T^2_{\text{min}}$	$\Delta(1/T_{\text{min}})$ 10^3 K^{-1}	$\Delta \ln A$	E/R	E Kcal/mol
12-13	0.6085	-0.0856	-0.43 ± 0.03	12.132	24.11
12-14	0.9798	-0.1186	-0.68 ± 0.02	13.995	27.81
12-15	1.2281	-0.1566	-0.63 ± 0.04	11.865	23.57
16-17	0.6300	-0.0671	-0.71 ± 0.03	19.970	39.68
16-18	0.9991	-0.1043	-1.30 ± 0.08	22.043	43.80
16-19	1.2646	-0.1269	-1.36 ± 0.07	20.682	41.09
20-21	0.6303	-0.0732	-0.47 ± 0.02	15.031	29.86
20-22	1.0002	-0.1130	-0.77 ± 0.06	15.665	31.12
20-23	1.2650	-0.1386	-1.03 ± 0.06	16.558	32.90

5.4 - CÁLCULO DE PARÂMETROS CINÉTICOS A PARTIR DE MÚLTIPLAS VARREDURAS NÃO-ISOTÉRMICAS:

A tabela 5.24 mostra os parâmetros necessários para aplicar os métodos de Kissinger e Osawa descritos no item 3 e destinam-se à obtenção da energia de ativação para as amostras com 0, 0.06 e 1.4 % de TEA submetidas a diferentes velocidades de aquecimento.

ELA 5.24 - PARÂMETROS DAS AMOSTRAS 12 A 23 PARA A APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DE KISSINGER E OSAWA:

AMOSTRA n ^o	ϕ K . s ⁻¹	- log ϕ	T(min) K	1/T min 10 ³ K ⁻¹	-ln ϕ/T_{min}^2
12	0.0833	1.0792	487.60	2.0508	14.8643
13	0.1667	0.7782	508.85	1.9652	14.2558
14	0.2500	0.6021	517.55	1.9322	13.8845
15	0.3334	0.4771	527.91	1.8942	13.6362
16	0.0833	1.0792	467.49	2.1391	14.7800
17	0.1667	0.7782	482.62	2.0720	14.1500
18	0.2500	0.6021	491.44	2.0348	13.7809
19	0.3334	0.4771	496.97	2.0122	13.5154
20	0.0833	1.0792	426.58	2.3442	14.5969
21	0.1667	0.7782	440.33	2.2710	13.9666
22	0.2500	0.6021	448.19	2.2312	13.5967
23	0.3334	0.4771	453.39	2.2056	13.3319

As tabelas 5.25 e 5.26 mostram os resultados obtidos das regressões lineares dos gráficos das figuras 5.7 e 5.8 da aplicação dos referidos métodos. Os resultados obtidos mostraram que os métodos, Kissinger e Osawa são equivalentes.

TABELA 5.25 - RESULTADOS DO MÉTODO DE KISSINGER PARA AS AMOSTRAS 12 a 23 ($R = 1.987 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$):

FRAÇÃO MOLAR TEA 10^3	-E/R	E Kcal mol ⁻¹	FATOR DE CORRELAÇÃO
0	7.969	15.835	0.993
0.596	9.867	19.605	0.998
14.3	9.064	18.105	0.998

TABELA 5.26 - RESULTADOS DO MÉTODO DE OSAWA PARA AS AMOSTRAS 12 a 23 ($R = 1.987 \cdot 10^{-3} \text{ Kcal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$):

FRAÇÃO MOLAR TEA 10^3	E/R	E Kcal mol ⁻¹	FATOR DE CORRELAÇÃO
0	8.537	16.965	0.994
0.596	10.294	20.455	0.998
14.3	9.451	18.780	0.998

MÉTOD O DE KISSINGER

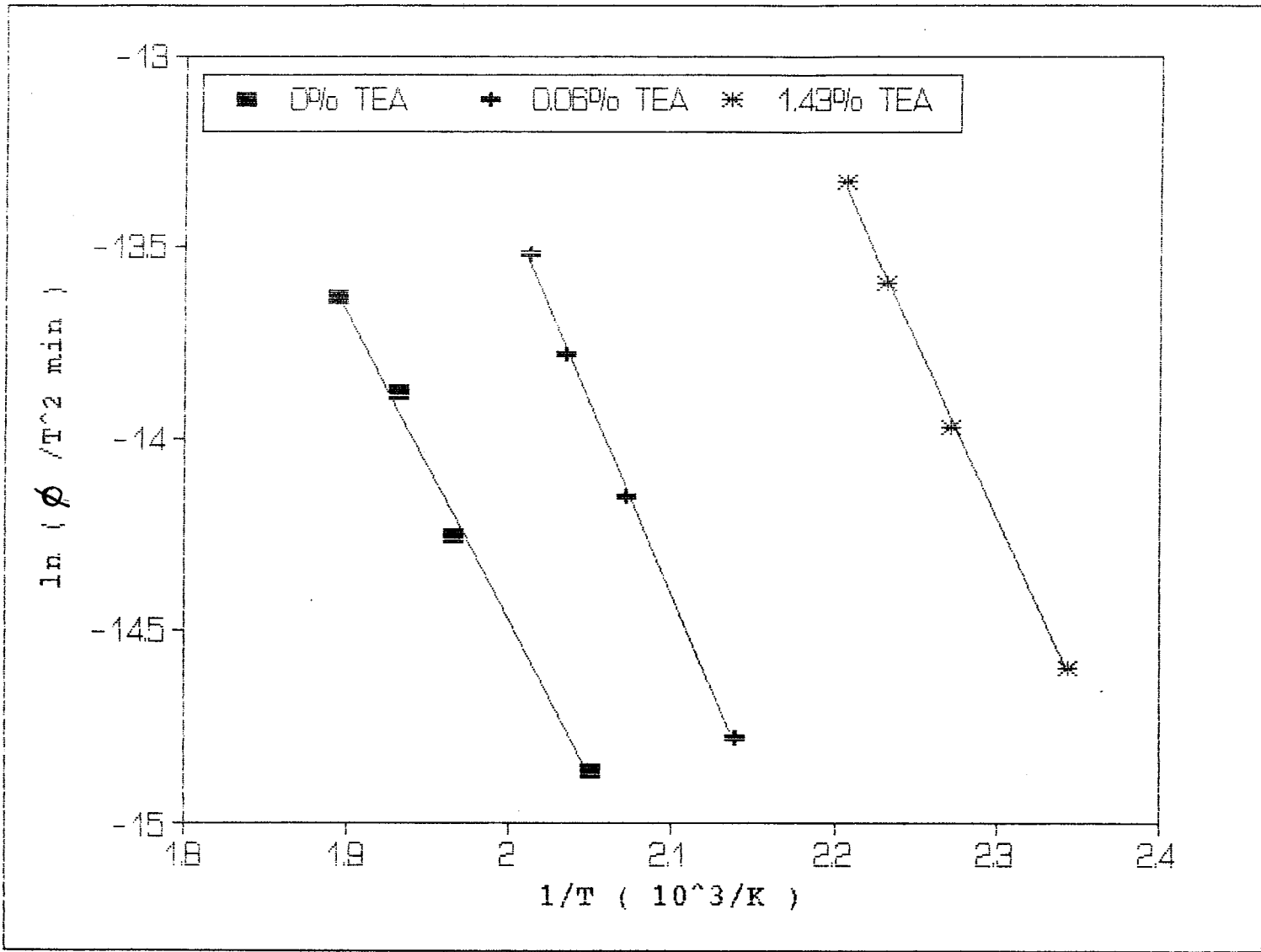


FIGURA 5.7 - RESULTADOS OBTIDOS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE KISSINGER PARA AS AMOSTRAS COM 0, 0.06 E 1.43% TEA.

MÉTOD O DE OSAWA

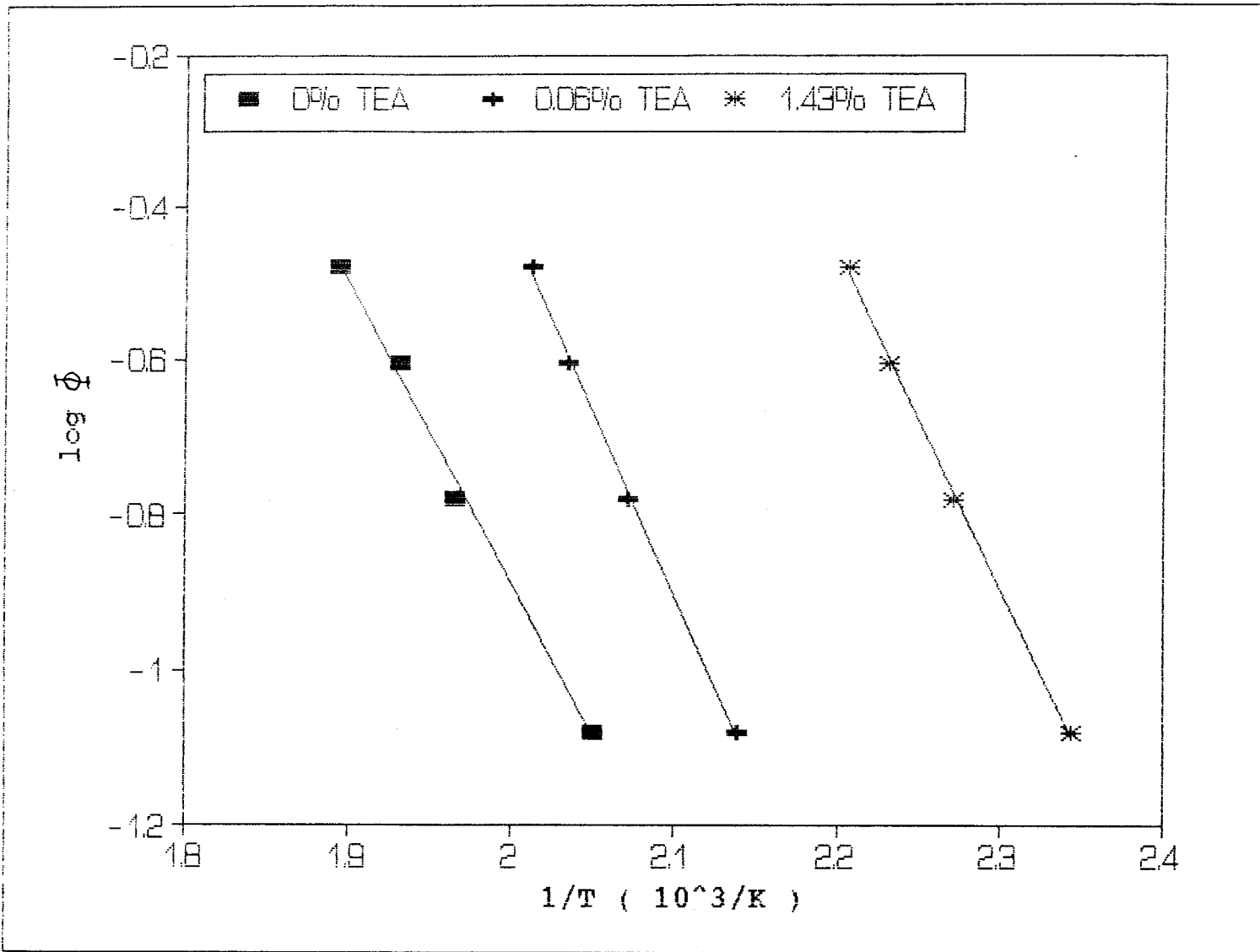


FIGURA 5.8 - RESULTADOS OBTIDOS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO DE OSAWA PARA AS AMOSTRAS COM 0, 0.06 E 1.43% DE TEA.

6 - CONCLUSÃO:

Este trabalho teve a finalidade de determinar a dinâmica do processo da polimerização-reticulação do sistema DGEBPA/PA com e sem TEA, utilizando o DSC como técnica de acompanhamento da reação. Ele faz parte de uma série de trabalhos que estão sendo realizados no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular do Instituto de Química da UFRGS.

Um dos trabalhos realizados anteriormente neste laboratório (sistema DGEBPA/SA) serve como base para a comparação dos resultados obtidos neste trabalho.

1) A análise dos resultados demonstrou claramente que a reação de polimerização do sistema DGEBPA/PA/TEA segue a eq. de Arrhenius (para concentrações de TEA igual ou superior a $1.43.10^{-2}$) sob a cinética não-isotérmica onde os métodos aplicados indicaram um processo aproximadamente de ordem 1.5.

2) Os valores da Energia de Ativação não variam com o método aplicado. Mas observa-se um aumento da energia de ativação quando se adiciona a TEA ao meio reacional, até concentrações igual ou superior $1.43.10^{-2}$, fato claramente demonstrado na tabela 6.1.

3) O fator Pré-Exponencial de Arrhenius aumenta com a adição de TEA ao sistema.

TABELA 6.1 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO SISTEMA DGEBPA/PA SEM OU COM TEA:

MÉTODO	E, 0% TEA Kcal.mol ⁻¹	E, 0.5% TEA Kcal.mol ⁻¹
REGRESSÃO MULTILINEAR EQ. 2.7	17.23	40.64
REGRESSÃO MULTILINEAR EQ. 3.1	17.53	43.36
EQUAÇÃO 3.2	15.92	43.98

4) O calor de reação sofre um aumento com o aumento da concentração de TEA ao sistema.

5) A comparação dos resultados dos sistemas DGEBPA/PA/ TEA e DGEBPA/ SA/ TEA apresentados na tabela 6.2 não permite ainda uma conclusão concreta sobre a diferenciação termodinâmica e cinética do processo, ocorrendo sem TEA em relação ao processo com TEA. Dados sobre os outros sistemas em estudo no laboratório permitirão uma conclusão bem mais segura sobre esses processos de reticulação.

TABELA 6.2 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A ENERGIA DE ATIVAÇÃO E FATOR PRÉ-EXPONENCIAL PARA OS SISTEMAS DGEBPA/PA E DGEBPA/SA COM BASE NO MÉTODO DA REGRESSÃO MULTILINEAR (eq. 2.7):

SISTEMA	E, 0% TEA Kcal.mol ⁻¹	E, 0.5% TEA Kcal.mol ⁻¹	ln A, 0% TEA s ⁻¹	ln A, 0.5% s ⁻¹
DGEBPA/PA	17.23	40.64	12.07	40.37
DGEBPA/SA	23.60	31.00	18.9	30.10

6) Como sabe-se que a presença de um catalisador deve abaixar a energia de ativação, não podemos considerar a TEA como catalisador como é comumente tratada no processo de polimerização relacionada estequiometricamente com os reagentes, onde um mecanismo de difusão explicaria melhor o comportamento da amina, pois haveria um maior número de moléculas menores efetivas iniciadoras, acelerando o processo de cura.

7) Conclui-se que a Análise Térmica, no caso via DSC fornece resultados satisfatórios para o estudo de reações de polimerização bem como da caracterização de materiais. Deve-se ter cuidado na escolha da velocidade de aquecimento correta e adequada ao sistema, conforme os dados obtidos quando utilizado a técnica de múltiplas varreduras bem como o método matemático para se ter resultados significativos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 - D. Samios,
Anais do I Seminário de Caracterização de Sistemas
Poliméricos - CENPES - volume 2 (1987), 463.

- 2 - B. Chu, C. Wu, D. Wu and J.C. Phillips,
Macromolecules 20, (1987) 2642

- 3 - B. Chu and C. Wu,
Macromolecules 21, (1988) 1729

- 4 - C. Wu, J. Zuo and B. Chu,
Macromolecules 22, (1989) 633

- 5 - C. Wu, J. Zuo and B. Chu,
Macromolecules 22, (1989) 838

- 6 - T. Malavasic, A. Moze, I. Visovisek and S. Lapanje,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie 44, (1975) 89

- 7 - M. Fedtke and F. Domaratus,
Polymer Bulletin 15, (1986) 13

- 8 - R. H. Patel and R. G. Patel,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie 161, (1988) 89.
- 9 - Y. Tanaka and H. Kakiuchi,
Journal of Applied Polymer 7, (1963) 1063
- 10 - K. E. J. Barret,
Journal of Applied Science 11, (1967) 1617
- 11 - L. V. McAdams and J. Gannon,
Epoxy Resins.
In: F. Mark et al., ed. Encyclopedia of Polymer
Science and Engineering.
New York: John Wiley & Sons (1986) vol.6, 322.
- 12 - H. Lee and K. Neville,
An Introduction to Epoxy Resins.
In: Handbook of Epoxy Resins.
New York: McGraw-Hill (1967) cap. 1, 1.
- 13 - G. C. Stevens,
Journal of Applied Polymer Science 26, (1981) 4279.
- 14 - W. Fish, W Hoffmann and J. Koskikallio,
Journal of Applied Chemistry 6, (1956) 429.

- 15 - R. F. Fischer,
Journal of Applied Science 44, (1960) 155.
- 16 - R. F. Fischer,
Industrial and Engineering Chemistry, 52(4), (1960) 321.
- 17 - Y. Tanaka and H. Kakiuchi,
Journal of Polymer Science:part A 2, (1964) 3405.
- 18 - Y. Tanaka and H. Kakiuchi,
Journal of Macromolecular Chemistry 1 (2), (1966) 307.
- 19 - J. Luston and Z Manasek,
Journal of Macromolecular Science-Chemistry A12 (7),
(1978) 983.
- 20 - M. K. Antoon and J. L. Koenig,
Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 19,
(1981) 549.
- 21 - L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorni, K. Bouchal and K. Dusek,
Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 21,
(1983) 2873.
- 22 - B. Steimann,
Journal of Applied Polymer Science 37, (1989) 1753.

- 23 - P. Peyser and W. D. Bascom,
Journal of Applied Science 21, (1977) 2359.
- 24 - M. E. Brown,
Introduction
In: Introduction to Thermal Analysis,
London: Chapman and Hall (1988), cap. 1, 1.
- 25 - R. B. Prime,
Polymer Engineering and Science 13, (1973) 365.
- 26 - A. Schiraldi and P. Baldini,
Journal of Thermal Analysis 28, (1983) 295.
- 27 - L. Elegant, P. Toni. G Augier, J. P. Nicolas and
G. Pecqueux,
Journal of Thermal Analysis 31, (1986) 1351.
- 28 - R. A. Fava,
Polymer 9, (1968) 137.
- 29 - M. E. Brown,
Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential
Scanning Calorimetry (DSC).
In: Introduction to Thermal Analysis,
London: Chapman and Hall (1988), cap. 4, 23.

- 30 - E. A. Collins, J. Bares and F. W. Billmeyer Jr.
Thermal Behavior
In: Experiments in Polymer Science,
New York: John Wiley & Sons (1973), cap. 9, 216
- 31 - Manual Perkin-Elmer
Thermal Analysis
Kinetics - Theory of operation
Connecticut, Norwalk -(1986) cap. 4, 16
- 32 - S. W. Benson,
Experimental Characterization of Simple Kinetic System.
In: The Foundations of Chemical Kinetics,
New York: McGraw-Hill (1960), cap. IV, 68.
- 33 - M. E. Brown,
Reaction Kinetics From Thermal Analysis,
In: Introduction to Thermal Analysis,
London: Chapman and Hall (1988), cap.13, 127.
- 34 - G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov and O. S. Novikova,
Nature 5067, (1966) 1229.
- 35 - M. E. Ryan and A. Dutta,
Polymer 20, (1979) 203.

- 36 - M. A. Acitelli, R. B. Prime and E. Sacher,
Polymer 12, (1971) 335.
- 37 - R. B. Prime and E. Sacher,
Polymer 13, (1972) 455.
- 38 - E. Sacher,
Polymer 14, (1973) 91.
- 39 - J. M. Barton and P. M. Shephard,
Die Makromolekulare Chemie 176, (1975) 919.
- 40 - M. Arnold, G. Veress, J. Paulik and F. Paulik,
Analytica Chimica Acta 124 (1981) 341.
- 41 - R. D. Patel, R. G. Patel and V. S. Patel,
Die Angewandte Makromolekulare Chemie 155 (1987) 57.
- 42 - B. Carrol and E. Manche,
Thermochimica Acta 3, (1972) 449.
- 43 - E. S. Freeman and B. Carrol,
Journal of Physical Chemistry 62, (1958) 394.
- 44 - J. R. Thakkar, R. G. Patel and V. S. Patel,
European Polymer Journal 23(10), (1987) 799.

- 45 - J. Sestak and J. Kratochvil,
Journal of Thermal Analysis 5, (1973) 193.
- 46 - J. M. Criado, D. Dollimore and G. R. Heal,
Thermochemica Acta 54, (1982) 159.
- 47 - A. Jerez,
Journal of Thermal Analysis 26, (1983) 315.
- 48 - J. Sestak and G. Berggren,
Thermochemica Acta 3, (1971) 1.
- 49 - H. E. Kissinger,
Journal of the Research of the National Bureau of
Standards 57, (1956) 217.
- 50 - H. E. Kissinger,
Analytical Chemistry 29(11), (1957) 1702.
- 51 - T. Osawa,
Bulletin of Chemical Society of Japan 38, (1965) 1881.
- 52 - Gebrauchsanweisung für Araldit F (CY 205), Harter HT972,
oder Harter HY974 - CIBA - Publ.Nr. 33268/d

53 - Manual Perkin-Elmer

Description

Connecticut, Norwalk - (1986) cap. 2, 21

54 - John Carlos Soprana

Estudo da reação de cura de resina epoxi com anidrido
dicarboxílico e amina terciária como iniciador

Dissertação de Mestrado - UFRGS - 1990

8 - APÊNDICES:

APÊNDICE A:

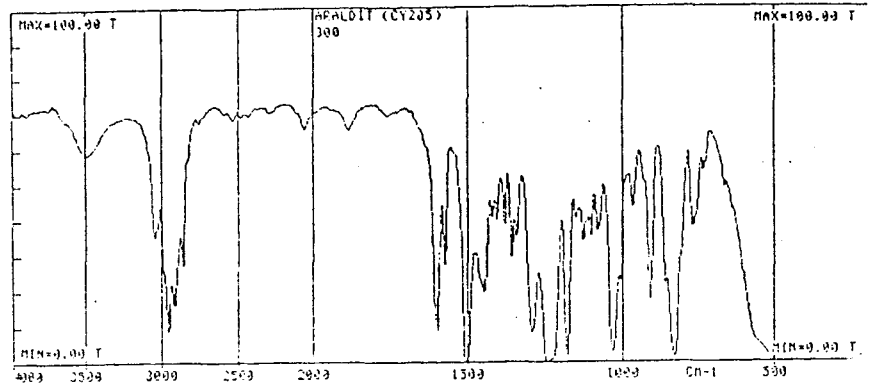
8.1 - Espectros do Infravermelho:

1 - Araldit F

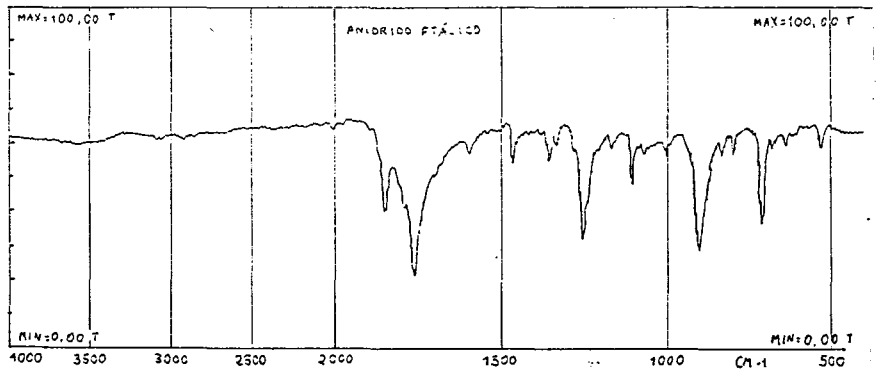
2 - Anidrido Ftálico

3 - Trietilamina

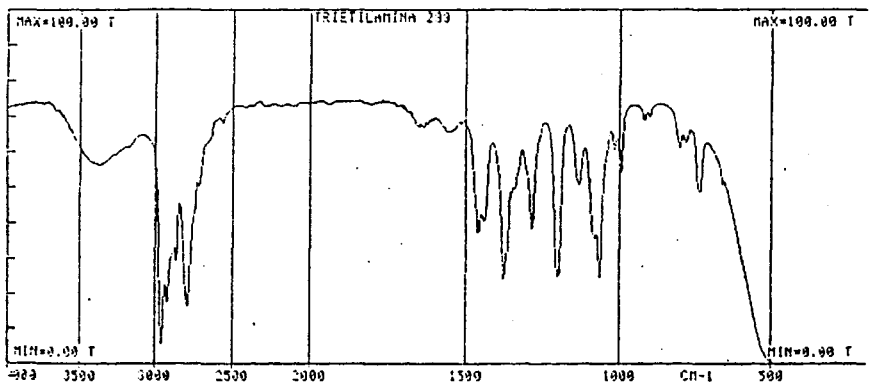
1 - ARLDIT F



2 - ANIDRIDO
FTÁLICO



3 - TRIETILAMINA

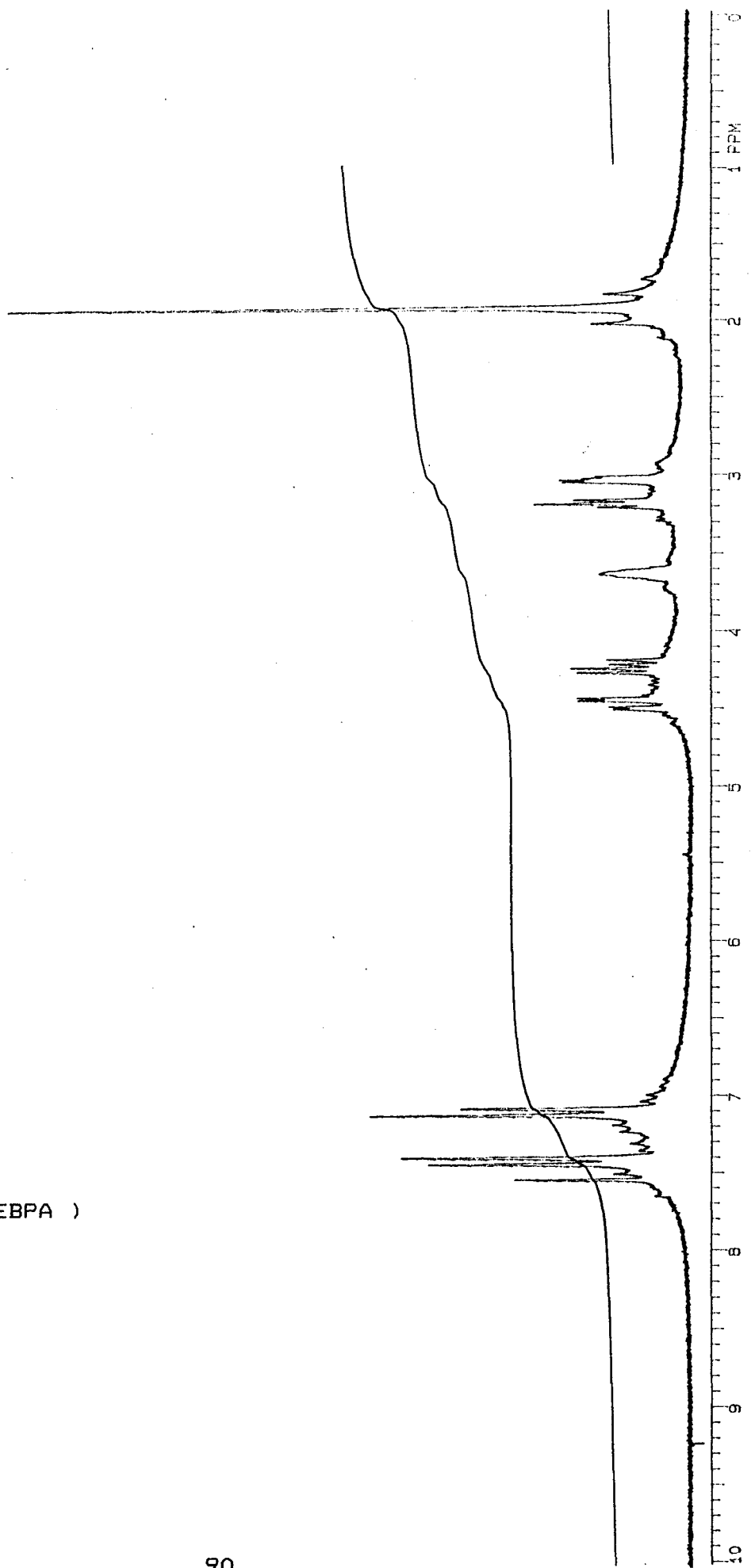


APÊNDICE B:

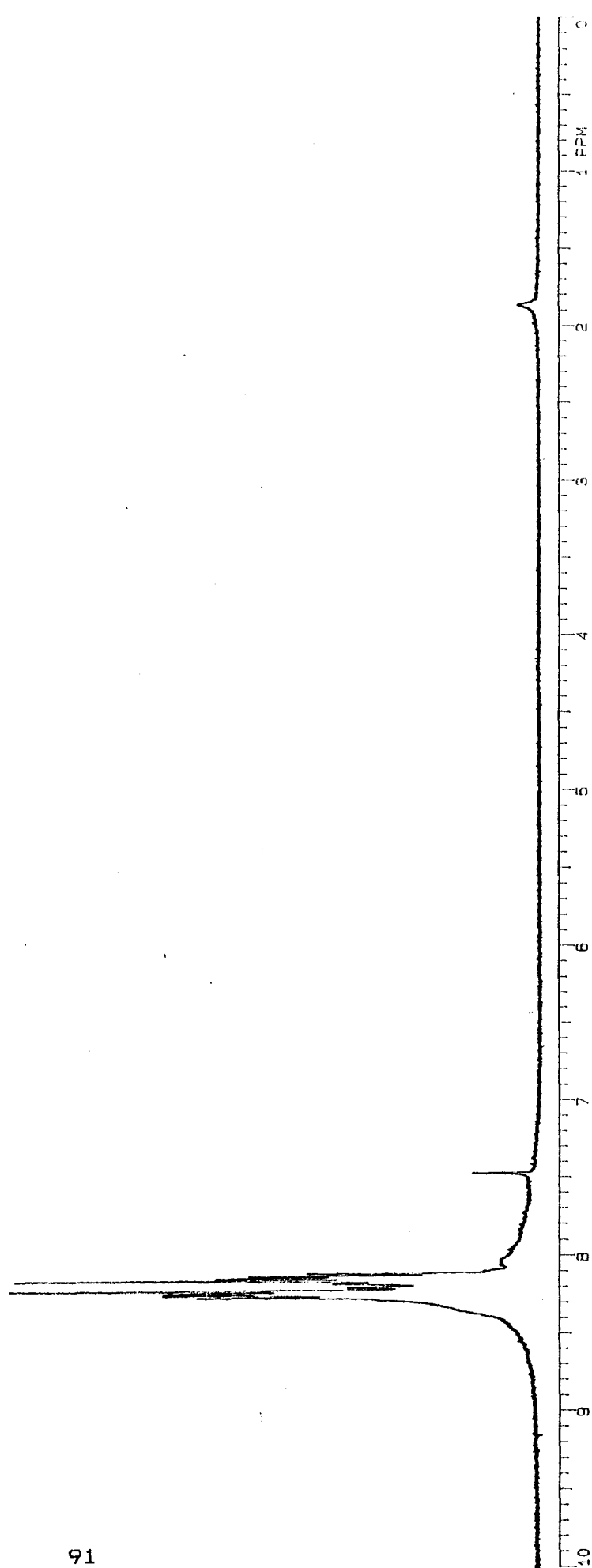
8.2 - Espectros no RMN de ^1H :

- 1 - Araldit F (DGEBPA)
- 2 - Anidrido Ftálico
- 3 - Trietilamina
- 4 - Trietilamina/Anidrido Ftálico
- 5 - Trietilamina/Araldit F

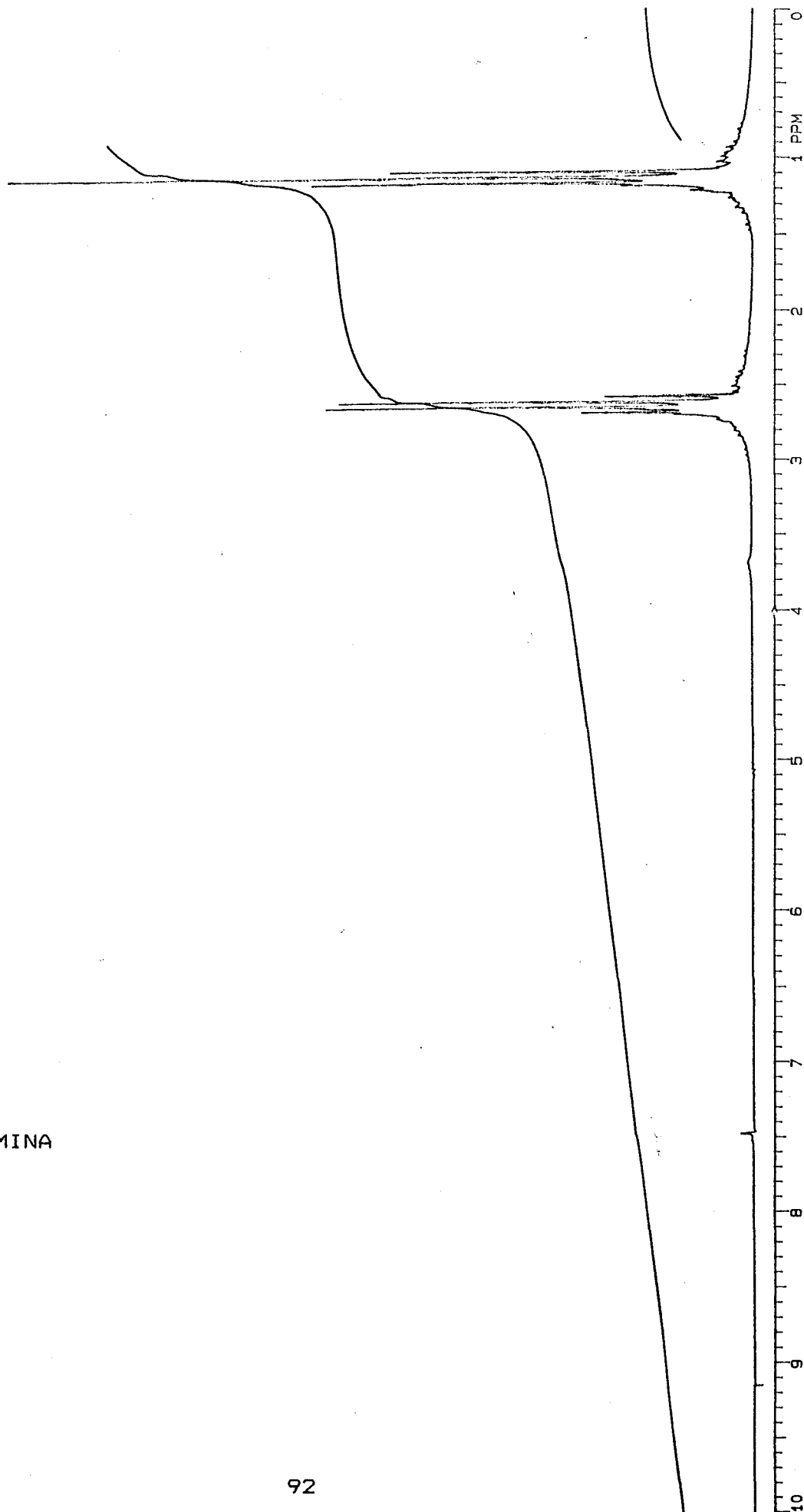
1 - ARALDIT F (DGE BPA)



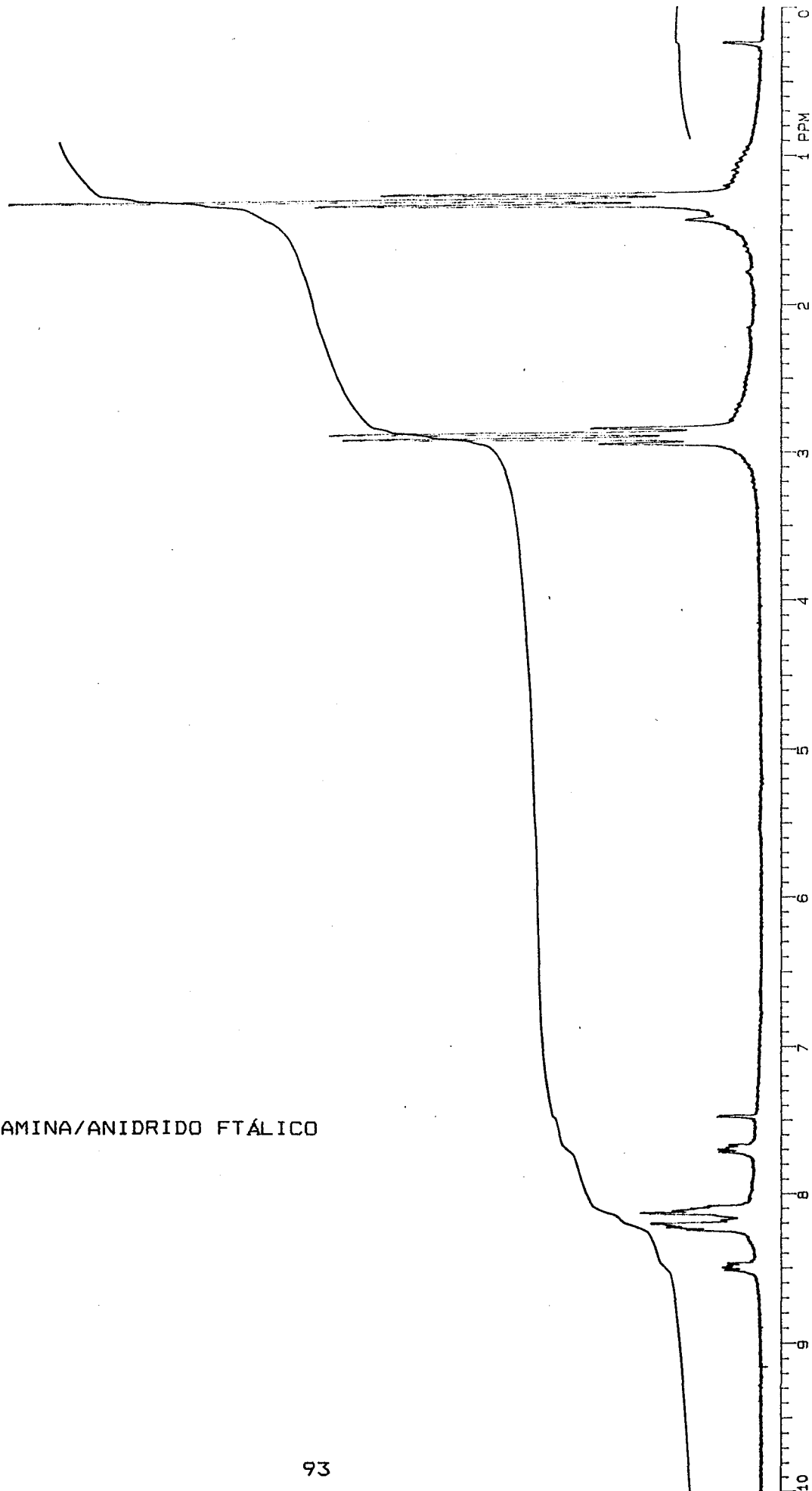
2 - ANIDRIDO FTÁLICO



3 - TRIETILAMINA



4 - TRIETILAMINA/ANIDRIDO FTÁLICO



5 - TRIETILAMINA/ARALDIT F

