



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1101838-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1101838-0

(22) Data do Depósito: 15/04/2011

(43) Data da Publicação Nacional: 11/06/2013

(51) Classificação Internacional: C08F 20/32; C08G 59/48; C08L 63/00.

(54) Título: RESINAS EPÓXI COMPREENDENDO MODIFICADORES INORGÂNICOS E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE RESINAS EPÓXI

(73) Titular: FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - UCS. CGC/CPF: 88648761000103. Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas 1130, Cidade Universitária, Petrópolis, Caxias do Sul, RS, BRASIL(BR), 95070-560

(72) Inventor: ADEMIR JOSÉ ZATTERA; VINICIUS PISTOR; FELIPE GUSTAVO ORNAGHI; HEITOR LUÍZ ORNAGHI JUNIOR.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 15/04/2011, observadas as condições legais

Expedida em: 26/05/2020

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

Resinas Epóxi Compreendendo Modificadores Inorgânicos e Processo de Produção de Resinas Epóxi

5 Campo da Invenção

A presente invenção é relacionada à tecnologia de resinas epóxi. Mais especificamente, a presente invenção proporciona um processo de modificação química de resina epóxi utilizando material nanoestrutural inorgânico para melhorar as características deficitárias da resina como a densa rede de ligações cruzadas que tornam a resina frágil, além de melhorar a resistência térmica da mesma. As resinas obtidas pelo processo da invenção apresentam características melhoradas, sendo, portanto objetos adicionais da invenção.

Antecedentes da Invenção

O estudo da nanotecnologia é atualmente um dos campos mais promissores no desenvolvimento e modificação de materiais poliméricos. Com base nesta nova proposta, torna-se possível a modificação nas propriedades em quase todos os materiais poliméricos, termorrígidos e termoplásticos. Dentre os termorrígidos destaca-se a resina epóxi pelas suas excelentes propriedades, tais como, propriedades mecânicas, estabilidade térmica, resistência a solventes e facilidade de processamento [1,2].

Atualmente existe uma grande variedade de resinas epóxi, para todo o tipo de aplicação desejada, sendo que nestas inúmeras resinas as suas distinções se dão pela diferença em suas estruturas químicas, como por exemplo, cadeias mais lineares. Entretanto, a presença de estruturas contendo anel aromático na cadeia principal, grupos orgânicos entre outros, proporcionam algumas desvantagens às resinas epóxi e que podem limitar algumas de suas aplicações mais nobres. Isso decorre do fato de que a alta densidade de ligações cruzadas da resina epóxi torna-a uma resina considerada frágil em aplicações aeroespacial e automobilística [1]. Além disso, a sua fragilidade intrínseca é resultante da característica de possuir uma

estrutura altamente reticulada, sendo esse um fator que gera sua principal desvantagem, a durabilidade [3]. Além disso, o tipo de endurecedor também influencia nas propriedades finais da resina epóxi

Outro fator descrito na literatura é referente ao fato da resina epóxi possuir baixa resistência a flamabilidade, *i.e.*, ela não possui o desempenho de retardar a chama [4]. Para suprir estas necessidades, a utilização de oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS vem sendo testada [5-10]. O POSS, por possuir grupos orgânicos que possibilitam a interação com a rede tridimensional da resina, favorece no aumento entre o espaço das ligações cruzadas. Este aumento promove o aumento da mobilidade da resina. A resina sintetizada possui uma maior flexibilidade. Em contrapartida, pelo fato do POSS possuir a forma de uma gaiola estável estruturalmente, esta não afeta as características estruturais da resina.

Existem na bibliografia diversos artigos que informam diversos tipos de alterações nas propriedades intrínsecas das resinas epóxi, utilizando nanocompósitos como o POSS. Inclusive comentam sobre alterações sobre melhoria na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas, como a flexibilidade. No entanto, o processo utilizado pela presente invenção é diferente dos atualmente descritos e proporciona vantagens técnicas sobre os mesmos, conferindo-lhe assim novidade e inventividade.

A presente invenção proporciona um processo que leva em consideração a influência da incorporação de diferentes teores do oligômero poliédrico de silsesquioxano epoxiclohexil (POSS) na resina epóxi. Após a cura e pós-cura da resina, foi avaliada a composição química pela análise de espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); foram avaliadas as propriedades viscoelásticas através de análise dinâmico-mecânica (DMA) em diferentes frequências para cálculo de energia de ativação na temperatura de transição vítrea (T_g); e por fim, a estabilidade térmica na degradação por análise termogravimétrica (TGA) utilizando diferentes taxas de aquecimento para a aplicação de modelos cinéticos como o método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [11,12] e Criado *et al* [13]. A presente invenção proporciona

soluções técnicas que contornam alguns dos empecilhos de aplicação desta resina em diferentes campos da tecnologia dos polímeros.

As referências de literatura científica citadas a seguir e ao longo da presente descrição circunscrevem a presente invenção, sem contudo antecipá-la ou sugerir-la.

1. HODGKIN, J.H.; SIMON, G.P.; VARLEY, R.J. Thermoplastic Toughening of Epoxy Resins: a Critical Review. *Polymers for Advanced Technologies*, v.9, n.1, Dez. 1998.

2. SCHWAB, J.J. LICHTENHAN, J.D. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Polymers. *Applied Organometallic Chemistry*, v.12, n.10-11, Set. 1998.

3. FU, J-F.; SHI, L-Y.; YAN, SI.; ZHONG, Q-D.; ZHANG, D-S.; CHEN, Y.; WU, J. Morphology, toughness mechanism, and thermal properties of hyperbranched epoxy modified diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) interpenetrating polymer networks. *Polymers For Advanced Technologies*, v.19, n.11, Ago. 2008.

4. WANG, X.; HU, Y.; SONG, L.; XING, W.; LU, H. Thermal Degradation Behaviors of Epoxy Resin/POSS Hybrids and Phosphorus–Silicon Synergism of Flame Retardancy. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v.48, n.6, Mar. 2010.

5. KANNAN, R. Y.; SALACINSKI, H. J.; EDIRISINGHE, M. J.; HAMILTON, G.; SEIFALIAN, A. M. Polyhedral oligomeric silsesquioxane–polyurethane nanocomposite microvessels for an artificial capillary bed. *Biomaterials*, v. 27, n. 26, Set. 2006.

6. SOONG, S. Y.; COHEN, R. E.; BOYCE, M. C. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer for poly(vinyl chloride). *Polymer*, v. 48, n.5, Fev. 2007.

7. LIU, L.; TIAN, M.; ZHANG, W.; ZHANG, L.; MARK, J. E. Crystallization and morphology study of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polysiloxane elastomer composites

prepared by melt blending. *Polymer*, v. 48, n.11, Maio. 2007.

8. FU, B. X.; NAMANI, M.; LEE, A. Influence of phenyl-trisilanol polyhedral silsesquioxane on properties of epoxy network glasses. *Polymer*, v. 44, n. 25, Dez. 2003.

9. NI, Y.; ZHENG, S. NIE, K. Morphology and thermal properties of inorganic–organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Polymer*, v. 45, n. 21, Jul. 2004.

10. NI, Y.; ZHENG, S. Epoxy Resin Containing Octamaleimidophenyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Macromolecules Chemical and Physics*, v. 206, n. 20, Out. 2005.

11. OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v.38, n.11, Nov. 1965.

12. FLYNN, J.H.; WALL, L.A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v.70A, n.6, Nov-Dez. 1966.

13. CRIADO, J. M.; MALEK, J.; ORTEGA, A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica Acta*, v.147, n.2, Jul. 1989.

14. ORNAGHI JR., H.L.; BOLNER, A. S.; FIORIO, R.; ZATTERA, A.J.; AMICO, S.C. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 2, Out. 2010.

15. DOYLE C D. Kinetic analysis of Thermogravimetric Data. *Journal of Applied Polymer Science*, v.5, n.15, Mai/Jun. 1961.

16. DOYLE C D. Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data. *Journal of Applied Polymer Science*, v.6, n.24, Nov./Dez. 1962.

17. DOYLE C D. Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. *Nature*, v.207, Jul. 1965.

18. PISTOR, V.; ORNAGHI, F.G.; FIORIO, R.; ZATTERA, A.J. Thermal characterization of oil extracted from ethylene-propylene-diene terpolymer residues (EPDM-r). *Thermochimica Acta*, doi: 10.1016/j.tca.2010.06.028, 2010.

19. NÚÑEZ, L.; FRAGA, F.; NÚÑEZ, M.R.; VILLANUEVA, M. Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n = 0)/1,2 DCH. *Polymer*, v.41, n.12, Jun. 2000.
20. NÚÑEZ, L.; VILLANUEVA, M.; NÚÑEZ, M.R.; RIAL, B. Influence of
5 an Epoxy Reactive Diluent on the Thermal Degradation Process of the System DGEBA n=0/1,2 DCH. *Journal of Applied Polymer Science*, v.92, n.2, Out. 2004.
21. PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. The Accuracy of Senum and Yang's Approximations to the Arrhenius Integral. *Journal of Thermal
10 Analisis and Calorimetry*, v.60, n.3, Ago. 2000.
22. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7ed. John Wiley & Sons, New York. 2005.
23. COWIE, J. M. G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 1ed. Chapman & Wall, New Delhi, 1973.
- 15 24. FERRY, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3ed. New York, John Wiley & Sons, 1980.
25. PASCAULT, H.S.; VERDU, J.; WILLIAMS, R.J.J. *Thermosetting Polymers*, 1ed. Marcel Dekker, New York, 2002.
26. NGAI, K. L.; ROLAND, C. M. Chemical structure and intermolecular
20 cooperativity: dielectric relaxation results. *Macromolecules*, v.26, n.25, Dez. 1993.
27. ANGEL, C.A. The Glass Transition. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v.1, 1996.
28. ABAD, M. J.; BARRAL, L.; FASCE, D. P.; WILLIAMS, R. J. J. Epoxy
25 Networks Containing Large Mass Fractions of a Monofunctional Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS). *Macromolecules*, v.36, n.9, Abr. 2003.
29. XU, H.; KUO, S-W.; LEE, J-S.; CHANG, F-C. Preparations, Thermal Properties, and Tg Increase Mechanism of Inorganic/Organic Hybrid Polymers Based on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Macromolecules*, v.35, n.23,
30 Out. 2002.

30. WILLIAMS, G.; WATTS, D.C. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society*, v.66, 1970.

5 31. DEBENEDETTI, P.G.; STILLINGER, F.H. Supercooled Liquids and the Glass Transition. *Nature*, v.410, Mar. 2001.

32. PELLICE, S. A.; FASCE, D. P.; WILLIAMS, R. J. Properties of epoxy networks derived from the reaction of diglycidyl ether of bisphenol A with polyhedral oligomeric silsesquioxanes bearing OH-functionalized organic substituents. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v. 41, n. 13, 10 Jul. 2003.

33. TIPTIPAKORN,S.; DAMRONGSAKKUL, S.; ANDO, S.; HEMVICHIAN, K.; RIMDUSIT, S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. *Polymer Degradation and Stability*, v.92, n.7, Jul. 2007.

15 O documento de González Garcia (Influência da estrutura química do co-monômero nas propriedades mecânicas e adesivas das redes epoxídicas) descreve polímeros epoxídicos, bem como a arquitetura destes, que é capaz de sofrer modificações, como por exemplo, na densidade de entrecruzamento e também na flexibilidade da cadeia. Outro tipo de mudança descrito no presente 20 trabalho é a utilização de diferentes co-monômeros do tipo poliaminas alifáticas, visando o estudo da relação entre estrutura e propriedade dessas redes. A presente invenção difere do referido documento, pois utiliza oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS, enquanto o documento em questão utiliza oligômeros provenientes da reação de epicloridrina e bisfenol-A. 25 A etapa pós cura da invenção foi aquecida a 65-75°C, enquanto que na etapa pós-cura descrita, os materiais foram resfriados lentamente até chegar à temperatura ambiente.

O documento de Huang et al (*J. Mater. Chem.* , 2004, 14 , 2858–2863) descreve copolímeros contendo oligômeros inorgânicos poliédricos, tal como 30 POSS. Mostra que o uso das nanopartículas de POSS é uma forma eficiente para projetar nanoestruturas de materiais híbridos, bem como a comparação

entre as duas séries de nanocompósitos a partir de CO e OH. O documento também relata a preparação e caracterização de uma poliimida e epóxi.

5 O documento de Fu et al. (Polymer 44 (2003) 7739–7747) descreve a influência de fenil-trisilanol silsesquioxano poliédrico (POSS-triol) nas propriedades termo-mecânicas e de cura de amina-epoxi. As redes foram investigadas através da análise dinâmica-mecânica (DMA) e espectroscopia no infravermelho transformado de Fourier (FT-IR). A invenção difere do referido documento em que a temperatura de pós-cura utilizada está entre 65 e 75°C, e a mesma, de acordo com o documento em questão, deve possuir a menor temperatura possível.

10 O documento de Ni e Zheng (Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 2075–2083) descreve o OmipPOSS, sintetizado através da reação de imidização entre oligo-poliédrico octaaminofenil silsesquioxano alfanuméricos (OapPOSS) e anidrido maleico, e caracterizada por meio de infravermelho com transformado de Fourier (FTIR) e espectroscopia de RMN. A invenção difere do documento em questão, pois este não apresenta etapa de pós-cura, falando apenas da etapa da cura, que deve ser realizada a 80°C por 2 horas, 160°C por duas horas, 160°C por mais 2 horas e, finalmente, 200°C por 5 horas, enquanto que na presente invenção, a etapa da cura, os materiais estudados foram curados a temperatura ambiente e foi realizada pós-cura de 24 horas a 70°C.

15 O documento de Soong et al. (Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 2075–2083) descreve um estudo centrado na investigação do uso de silsesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS) para plastificar cloreto de vinilo (PVC). A invenção difere do referido documento por não apresentar etapas de cura e pós-cura.

20 O documento US 2010/087616 descreve uma nova resina epóxi contendo uma cadeia lateral junto ao oligomérico poliédrico de silsesquioxano para uso em adesivos de alto desempenho, revestimento resistente ao calor, materiais isolantes elétricos, produtos de informação eletrônica e optoeletrônica. A invenção difere-se do referido documento por não apresentar etapas de cura e pós-cura.

30

As referências de literatura patentária mais próximas encontradas e citadas a seguir circunscrevem a presente invenção, sem, contudo antecipá-la ou sugeri-la.

5 O documento US 2010/087616 descreve uma nova resina epóxi contendo uma cadeia lateral junto ao oligomérico poliédrico de silsesquioxano para uso em adesivos de alto desempenho, revestimento resistente ao calor, materiais isolantes elétricos, produtos de informação eletrônica e optoeletrônica. A invenção difere-se do referido documento por não apresentar etapas de cura e pós-cura

10 O documento US 6,713,586, intitulado "Addition-crosslinkable epoxy-functional organopolysiloxane polymer and coating composition", revela uma resina epóxi funcionalizada com um organopolisiloxano, bem como uma composição de revestimento contendo a referida resina. O processo de obtenção descrito no referido documento envolve a reação de uma resina de silicone com um silano tendo pelo menos um grupo epóxi por molécula. As regiões de polisiloxano na resina proporcionam ao material curado resistência à luz U.V. e ao calor.

20 A presente invenção difere dos referidos documentos patentários, que se referem a segmentos de cadeias lineares contendo silanos, por que a presente invenção usa gaiolas poliédricas híbridas. Além disso, o processo da presente invenção promove o aumento no volume entre cadeias, o que proporciona a tenacificação da resina, tornando-a mais flexível. Além disso, a invenção proporciona: a manutenção de propriedades estruturais elevadas; o aumento na estabilidade térmica; e o aumento a conversão da resina no momento da cura. Estas e outras diferenças técnicas serão melhor compreendidas em conjunto com a descrição a seguir.

Sumário da Invenção

30 A presente invenção proporciona um processo de produção de resinas epóxi com propriedades melhoradas. Os produtos obtidos pelo referido

processo, ou seja, resinas epóxi com propriedades melhoradas, também constituem objetos da presente invenção.

O processo da invenção compreende as etapas de:

- a) preparo de resina epóxi;
- 5 b) adição de nanocompósitos de modificadores inorgânicos;
- c) cura da mistura; e
- d) pós-cura da mistura.

Em uma concretização preferencial, os referidos nanocompósitos de modificadores inorgânicos são oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS, em concentração de 0,01 a 10% m/m.

Em uma concretização preferencial, a etapa de pós-cura da mistura é conduzida em uma estufa à vácuo por 20-30 horas a uma temperatura de 65-75°C.

Os produtos da invenção são resinas epóxi dotadas de material nanoestrutural inorgânico, as referidas resinas apresentando melhorada resistência térmica, maior resistência estrutural, e melhoradas propriedades viscoelásticas.

Em uma concretização preferencial, as resinas epóxi da invenção compreendem nanocompósitos de modificadores inorgânicos, como, por exemplo, oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS, em concentração de 0,01 a 10% m/m.

Estes e outros objetos da invenção serão melhor compreendidos e valorizados pelos versado na arte, a partir da descrição detalhada a seguir.

25 **Breve Descrição das Figuras**

Figura 1 - Espectros de IR obtidos para os reagentes bisfenol A e o endurecedor a base de poliamina alifática e o produto da reação de cura (resina epóxi curada).

Figura 2 - Espectros de IR obtidos apresentando um comparativo, entre 30 a resina epóxi curada pura e os nanocompósitos estudados.

Figura 3 - Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') como função da temperatura para a epóxi pura e os nanocompósitos estudados.

Figura 4 - Curvas de $\tan \delta$ obtidas para os nanocompósitos estudados

Figura 5 - Curvas de $\tan \delta$ obtidas em diferentes frequências (1, 3, 10 e 30 Hz).

Figura 6 - Valores de energia de ativação (E_a) na T_g em diferentes frequências (1, 3, 10 e 30 Hz) para materiais estudados obtidas.

Figura 7 - Curvas termogravimétricas representando o percentual de perda de massa em função da temperatura para as amostras estudadas.

Figura 8 - Ajustes traçados pelo método de FWO.

Figura 9 - Valores de energia de ativação (E_a) na degradação obtidos pelo método de FWO.

Figura 10 - Curvas mestras termogravimétricas e sobreposição dos dados experimentais obtidos pelo método de Criado et al. no intervalo de ($\alpha=0,05 - 0,12$).

Figura 11 - Curvas mestras termogravimétricas e sobreposição dos dados experimentais obtidos pelo método de Criado et al. no intervalo de ($\alpha=0,2 - 0,8$).

20 **Descrição Detalhada da Invenção**

A presente invenção tem como conceito inventivo comum aos seus vários objetos o uso de quantidades específicas de nanocompósitos de modificadores inorgânicos na preparação de resinas epóxi.

Os exemplos aqui descritos têm o intuito apenas de ilustrar as inúmeras formas de se realizar a invenção, não limitando assim seu escopo.

Processo de Produção da Resina

A presente invenção proporciona um processo de produção de resinas epóxi com propriedades melhoradas. O processo da invenção compreende as etapas de:

- 30 a) preparo de resina epóxi;
- b) adição de nanocompósitos de modificadores inorgânicos;

- c) cura da mistura; e
- d) pós-cura da mistura.

Em uma concretização preferencial do processo da invenção, a etapa de pós-cura da mistura é conduzida em uma estufa à vácuo por 20-30 horas a uma temperatura de 65-75°C.

A resina epóxi útil na presente invenção é escolhida dentre quaisquer resina epóxi conhecida no estado da técnica. Existem duas principais categorias de resinas epóxi chamadas de resinas glicidil epóxi, classificadas ainda como glicidil-éter, glicidil éster e glicidil-amina, e resinas não-glicidil epóxi, alifáticas ou cicloalifáticas. Exemplos de resina epóxi preferenciais incluem a DGEBA e a resina novolac.

Os agentes de cura utilizados na presente invenção incluem, sem limitações, os agentes e cura comumente conhecidos do campo técnico. Um exemplo preferencial é a poliamina alifática trietilenotetramina (Ren Hy 956). A razão resina epóxi:agente de cura é tal que está dentro da faixa que vai de 4:1 a 6:1, sendo 5:1 preferencialmente.

Exemplos de nanocompósitos de modificadores inorgânicos incluem, sem limitações, o oligômero poliédrico de silsesquioxano epóxiciclohexil – POSS. A quantidade preferencial de nanocompósitos adicionados varia de 0,01 a 10% m/m.

Além disso, em uma concretização preferencial do processo da invenção o índice de hidrogênio é mantido em excesso, em valores de aproximadamente 105 ± 2 % (m/m). Os reagentes são preferencialmente mantidos em temperatura adequada de dissolução para posterior mistura. As amostras são depositadas em um molde de silicone contendo cavidades de 50 × 10 × 3 mm e após a cura é realizada após-cura em estufa a vácuo (-300 mm Hg) por 20-30 horas em temperatura de 65-75°C.

Resinas Epóxi Melhoradas

Os produtos da invenção são resinas epóxi dotadas de material nanoestrutural inorgânico, as referidas resinas apresentando melhorada resistência térmica, maior resistência estrutural, e melhoradas propriedades

viscoelásticas. Em uma concretização preferencial da invenção as resinas epóxi compreendem nanocompósitos de modificadores inorgânicos, como, por exemplo, oligômeros poliédricos de silsesquioxano – POSS, em concentração de 0,01 a 10% m/m.

5

Exemplo 1- Preparo das Amostras

Foram obtidos termorrígidos a base de resina epóxi incorporando 0,5, 1, 2 e 5 % (m/m) do oligômero poliédrico de silsesquioxano (epóxiciclohexil) (POSS). Os materiais estudados foram curados a temperatura ambiente e foi realizada pós-cura de 24 horas a 70°C.

Foram realizadas análises de espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise dinâmico-mecânica (DMA) e análise termogravimétrica (TGA).

As análises de DMTA foram realizadas em quatro diferentes frequências (1, 3, 10 e 30 Hz) para cálculo de energia de ativação (E) e as análises de TGA foram realizadas em quatro taxas de aquecimento (5, 10, 20 e 40°C/min) para obtenção de parâmetros cinéticos de degradação utilizando os métodos de Flynn-Wall- Ozawa (FWO) e Criado.

Exemplo 2 - Espectrometria na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

A análise de espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada a partir de 32 varreduras na faixa de 4000 – 600 cm^{-1} com intervalo de resolução de 4cm^{-1} , usando reflexão total atenuada (ATR).

A Figura 1 apresenta os espectros de IR obtidos para os reagentes e produtos que fazem parte do sistema de cura da resina epóxi. Para o agente de cura, as bandas apresentadas em 3400, 3100, 1590, 1390 – 1250, 900 – 650 cm^{-1} correspondem a aminas alifáticas primárias e secundárias (NH_2/NH), enquanto 1190–1020 cm^{-1} corresponde a deformação de segmentos de carbono em alcanos.

Considerando o espectro referente à resina epóxi não curada, podem ser observadas bandas características em 1610, 1580 e 1510 cm^{-1} , referentes aos picos de deformação do anel aromático [3,4,8] e 820 – 800 cm^{-1} associado à ligação para-substituída do benzeno [22]. Também podem ser observadas

5 bandas em 1070 e 915 cm^{-1} , característicos do grupo epóxi [3,8,9]. As bandas na região 1300–1250 cm^{-1} são referentes a vibrações axiais de ésteres aromáticos [22]. E na região de 1745–1715 cm^{-1} a banda característica de C=O confirma a presença de grupos ésteres na estrutura do epóxi que são

10 característicos de diluentes utilizados para reduzir a viscosidade da resina [3,22]. Porém, após a reação de cura, pode ser observado o desaparecimento da banda na faixa de 1745–1715 cm^{-1} e também as bandas correspondentes a amina primária e secundária, assim como as bandas relacionadas ao grupo epóxi, o que confirma o consumo dos reagentes e formação do produto da reação de cura e a formação da rede tridimensional. A Figura 2 apresenta os

15 espectros de IR da resina epóxi e dos respectivos nanocompósitos contendo diferentes teores de POSS.

As bandas referentes às gaiolas poliédricas estão situadas em 1110 cm^{-1} referente a estiramentos vibracionais de Si–O–Si e em 760 cm^{-1} relacionado a estiramentos vibracionais de C–Si [4]. As bandas características em 3365 e

20 1138 cm^{-1} estão relacionadas a estiramento das ligações N–H e Si–O–Si, respectivamente [10] Sendo assim foi possível constatar que além dos espectros contendo diferentes percentuais de POSS possuem as mesmas características da resina curada apresentada na figura 1, as bandas características do POSS também se apresentam sobrepostas às regiões de

25 absorção características tanto de NH quanto de ligações ésteres (R'-COO-R").

Exemplo 3 - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades viscoelásticas foram medidas usando um reômetro Anton Paar Physica MCR 101 com dispositivo para DMTA. Os corpos de prova de (formato retangular 50 × 10 × 3 mm) foram ensaiados utilizando frequências

30 de 1, 3, 10 e 30 Hz para obtenção dos valores de energia de ativação (E_a) na temperatura de transição vítrea (T_g) [14]. As amostras foram aquecidas de

23°C até 160°C em taxa de aquecimento de 3°C/min. Os experimentos foram realizados pelo modo de torção com tensão de deformação de 0,08%.

A Figura 3 apresenta o módulo de armazenamento em função da temperatura para o epóxi puro e para os nanocompósitos contendo 0,5, 1, 2 e 5% (m/m) de POSS. Na região do platô vítreo, não foi observada nenhuma tendência em relação às diferentes amostras, sendo que o menor valor constatado foi para o epóxi puro. Isso é esperado, pois, não existe interface para transferir a aplicação do esforço da resina para a nanocarga. Além disso, não há uma tendência em relação ao conteúdo de POSS nesta região. Quanto mais efetivo for o reforço, haverá mais restrição molecular no sistema devido à inclusão de um componente mais rígido em uma resina frágil [14]. Este componente rígido promove a redução do número de reticulações que em princípio deveria estar na matriz pura. Sabe-se que o POSS promove um aumento no volume livre e é assim, capaz de se conectar entre as cadeias da resina reduzindo a densidade de ligações cruzadas.

Com o aumento da temperatura, as amostras passam por uma região de transição vítrea para atingir a região elastomérica, onde existem mais segmentos da cadeia que estão se movimentando de forma cooperativa [25]. Acima da T_g , as cadeias da rede tridimensional têm energia térmica suficiente para superar os obstáculos potenciais ligados a interações de Van der Waals [26]. Desta forma, a estrutura molecular sofre mudanças rápidas de conformação através de movimentações segmentares por cooperatividade, mas as ligações cruzadas impedem qualquer fluxo líquido [25,26].

Além disso, nessa região há uma diminuição no módulo de armazenamento em relação ao percentual de POSS incorporado. Esse resultado é surpreendente, pois em princípio a incorporação de POSS deveria promover valores mais elevados no módulo, contudo isso não é observado.

A Figura 4 mostra os valores de $\tan \delta$ em função da temperatura. Para a resina epóxi, percebe-se um pico em 71°C, referindo-se à temperatura de transição vítrea (T_g). Para os nanocompósitos contendo 0,5, 1, 2 e 5% de teor de POSS, observa-se uma temperatura de transição vítrea em torno de 66°C.

Isto significa que a energia necessária para mover determinado número de segmentos de cadeias se manteve o mesmo, independentemente do teor de POSS incorporado. Somente através da medição do valor de pico não pode ser obtida informação suficiente para relatar os fenômenos moleculares a respeito dos polímeros. Devido a isto, a temperatura de transição vítrea é a teoria mais complexa e com menos esclarecimentos em relação às teorias desenvolvidas no estado sólido [27]. Em um sistema polimérico mais complexo, diferentes variantes estão envolvidas, tais como, tensão residual, efeitos de cargas, efeitos de nanoconfinamento de movimentação segmentar em materiais poliméricos, etc. Alguns autores relatam um decréscimo da temperatura de transição vítrea para os nanocompósitos incorporados com POSS. A diminuição de T_g para os nanocompósitos é devida à inclusão do POSS estar aumentando o volume livre entre as ligações. Tendência similar foi observada em um estudo realizado por Ni et al. [9] e Abad et al. [28]. Além disso, esta redução pode estar associada a uma redução da interação dipolo-dipolo das moléculas de epóxi, diminuindo a auto-associação de moléculas de epóxi por agir como um diluente inerte [29].

Outro fato da T_g diminuir com a incorporação de POSS é devido a diminuição da densidade de ligações cruzadas por um aumento da taxa de transferência das cadeias da resina epóxi e da flexibilidade das ramificações orgânicas das gaiolas de POSS.

A Tabela 1 mostra a altura do pico, largura do pico à meia altura e T_g da resina epóxi e dos nanocompósitos estudados.

Tabela 1 - Resultados obtidos a partir das curvas de $\text{Tan } \delta$

| Amostras | Altura do pico | Largura a meia altura | T_g (°C) |
|------------------|----------------|-----------------------|------------|
| Epóxi | 0,62 | 0,65 | 70,6 |
| 0,5 % (m/m) POSS | 0,62 | 0,65 | 66,5 |
| 1,0 % (m/m) POSS | 0,64 | 0,68 | 65,2 |
| 2,0 % (m/m) POSS | 0,63 | 0,67 | 65,4 |
| 5,0 % (m/m) POSS | 0,63 | 0,64 | 65,0 |

A altura do pico é um indicativo da energia dissipada no sistema. Normalmente, valores mais elevados significam uma interface fraca em compósitos e nanocompósitos. Se o reforço é eficaz, uma parte do esforço será compartilhada pelo material reforçado e a energia restante será dissipada na
5 forma de calor pela interface criada pela nanocarga [14].

A largura do pico a meia altura é atribuída à homogeneidade do sistema. Uma curva mais ampla significa uma maior diferença na distribuição dos tempos de relaxação e uma distribuição mais estreita significa uma menor diferença no tempo de relaxação dos segmentos da cadeia. O tempo de
10 relaxação é obtido pelo estiramento exponencial da equação de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [30]. Como esta análise somente pode ser realizada com medidas de relaxação dielétrica, uma alternativa para se ter uma idéia dos tempos de relaxação pode ser dada pela largura do pico a meia altura realizada por um método não-isotérmico. Pelos resultados, nenhuma diferença
15 significada foi observada.

Na Figura 5 são obtidas as curvas de $\text{Tan } \delta$ com variação de frequência. Percebe-se uma mudança para maiores temperaturas com o aumento da frequência. Quanto menor a frequência a qual o material é sujeito, maior o tempo disponível para alterações de configuração molecular a esta temperatura
20 e, portanto, o material pode aproximar mais as cadeias e alcançar um maior estado de equilíbrio. Por consequência, a T_g aumenta com taxa de aquecimento [23,31]. Quando diferentes frequências são aplicadas em um material, pode-se utilizar a relação de Arrhenius para obtenção da energia de ativação. As mudanças na temperatura de transição vítrea com o aumento da
25 frequência permitem estimar a energia aparente de ativação (E_a) para cada nanocompósito assumindo uma relação linear. Onde f é a frequência medida, f_0 é a frequência quando a temperatura se aproxima do infinito, T é a temperatura de pico máxima e R é a constante dos gases. A inclinação da curva de $\log f$ vs. $1/T$ fornecerá a energia de ativação no processo de
30 relaxação. Os valores de E_a obtidos estão ilustrados na Figura 6. Percebe-se um aumento da E_a com a incorporação de POSS (com exceção de 0,5%*m/m*).

Isto é devido às restrições promovidas pela nanocarga que reduz a concentração de cadeias elásticas e conseqüentemente, maior energia térmica é necessária para dar início à movimentação de segmentos cooperativos. Outro fator é o aumento da densidade de energia coesiva [32]. Menor valor foi obtido para a amostra contendo 0,5% de POSS e isto provavelmente se deve ao fato de que neste teor, a nanocarga atua como uma impureza e, conseqüentemente, não contribui para reforçar o sistema.

Exemplo 4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) (TGA50 – Shimadzu) foram realizadas em atmosfera de N₂ de $\approx 23^{\circ}\text{C}$ até 830°C . Foi utilizado aproximadamente 10 mg de cada amostra por análise. As análises foram realizadas em quatro diferentes taxas (5, 10, 20 e $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e os resultados obtidos foram utilizados para determinação dos cálculos de energia de ativação na degradação por Flynn-Wall-Ozawa (FWO), [11,12,15-17] e determinação do mecanismo cinético de degradação pelo método de Criado *et al* [13,19-21].

A Figura 7 ilustra as curvas termogravimétricas obtidas em taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para a resina epóxi e para os nanocompósitos de epóxi/POSS. Como pode ser observado, as curvas apresentam dois eventos de degradação; o primeiro em aproximadamente $100\text{--}325^{\circ}\text{C}$ possivelmente referente a frações de baixa massa molar que não fazem parte da rede tridimensional, i.e., não estão totalmente interligada com a rede tridimensional formada pela cura da resina, e o segundo na faixa entre $325\text{--}500^{\circ}\text{C}$ referente a degradação completa das amostras. Considerando a adição do POSS, foi constatado que houve um deslocamento da primeira faixa de degradação para temperaturas maiores.

Exemplo 5 - Energia de ativação (E_a) na degradação

Fazendo uso das diferentes taxas de aquecimento obtidas para as análises termogravimétricas foi possível calcular também os valores de energia de ativação pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO). Através da linearização dos termos $\log \beta$ vs. $1/T$ a Figura 8 apresenta os ajustes traçados pelo método de FWO. Os coeficientes de correlação (r) ficaram todos entre $0,9976 \pm 0,0135$ num intervalo de confiança de 95%. A determinação dos valores de α

possibilitou avaliar duas regiões de degradação específicas, sendo elas: entre $\alpha = (0,05-0,2)$ que compreende a primeira faixa de perda de massa e para $\alpha = (0,2-0,8)$ em relação ao segundo fenômeno de degradação ambos observados na figura 7.

5 Os valores de E_a obtidos por FWO estão ilustrados na Figura 9. Como pode ser constatado na faixa para $\alpha = (0,05 - 0,2)$ houve um aumento claro nos valores de E_a somente para a amostra contendo 5% (m/m) de POSS. Como esta faixa de degradação foi associada à degradação de segmentos de cadeia de baixa massa molar que não estão interligados diretamente a rede tridimensional, o aumento da energia de ativação sugere que a utilização do POSS pode estar favorecendo a formação de uma rede de reticulações mais percolada ao longo das cadeias do epóxi. Neste caso, a redução nos valores de G' (figura 3) associada à redução na densidade de ligações cruzadas é um fator que corrobora este fenômeno, devido ao maior espaço fornecido pelas dimensões das gaiolas poliédricas. Sendo assim, é possível que haja mais espaço para que segmentos de epóxi que estejam imobilizados pela propagação da rede tridimensional se conectem tanto nos grupos epóxi presentes no POSS quanto nos segmentos obtidos através do sistema epóxi/amina. Para a segunda faixa de perda de massa compreendida em $\alpha =$ 10 $(0,2 - 0,8)$, os valores de E_a obtidos estão apresentados na faixa entre 150 – 250 kJ/mol, corroborando com os resultados encontrados na literatura [19,20]. O aumento na E_a da degradação demonstra que a necessidade de maior energia para destruir a rede tridimensional ocorre pelo fato da presença do POSS tornar o epóxi termicamente mais estável devido provavelmente a 15 formação de ligações entre as gaiolas poliédricas e o sistema epóxi/amina.

Exemplo 6 - Mecanismo cinético de degradação

A obtenção dos parâmetros geométricos de degradação pode demonstrar, por exemplo, se o POSS estivesse atuando de forma a grafitar a estrutura do epóxi na formação da rede tridimensional, que o mecanismo de 20 degradação mais provável seria por nucleação (A_n ou F_n correspondentes a nucleação e nucleação aleatória respectivamente) [19,20]. Para confirmar estas

suposições, a Figura 10 apresenta as curvas mestras e os dados experimentais obtidos pelo método de Criado et al. para $\alpha = (0,05 - 0,2)$.

5 Como podem ser observados na figura 10, os mecanismos de degradação que mais se aproximam tanto do epóxi puro quanto dos nanocompósitos contendo POSS foram D1 e D3 (difusão em uma e três dimensões, respectivamente) [19,20,33], demonstrando que não existem distinções em relação ao processo de degradação dos sistemas em estudo. O que pode ser evidenciado é que este tipo de característica indica que o POSS pode estar ligado entre as cadeias do epóxi, confirmando a relação entre aumento do volume livre, onde para todas as amostras a característica de degradação foi de placas empilhadas em uma dimensão. Já para a segunda faixa de degradação (figura 7) as curvas mestras estão representadas na Figura 11 no intervalo de $\alpha = (0,2-0,8)$. Através da figura 11 pode ser observado que a tendência do mecanismo D1 se manteve até $\alpha = 0,5$ para todas as amostras, e acima de 0,5 tendeu a se aproximar do mecanismo F3 (nucleação aleatória com três núcleos de partícula individual) [19,20,33]. Como acima de $\alpha = 0,5$ a degradação já ocorre de forma mais heterogênea e a quebra da rede tridimensional tende a formar segmentos de baixa massa molar, é sustentável que a tendência do mecanismo se estenda pelo que seriam núcleos individuais ao longo da degradação

20 Os versados na técnica imediatamente valorizarão os ensinamentos da presente descrição e saberão que pequenas variações na forma de concretizar a invenção, quando comparadas aos exemplos acima ilustrados, são possíveis e devem ser consideradas como dentro do conceito inventivo e das respectivas reivindicações anexas.

25

Reivindicações

1. Processo de produção de resinas epóxi **caracterizado por** compreender as etapas de:

- a) preparo de resina epóxi;
- b) adição de oligômeros poliédricos de silsesquioxano com grupos substituintes epoxídicos na concentração de 0,01% a 10% em massa;
- c) cura da mistura; e
- d) pós-cura da mistura.

2. Processo, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a referida resina epóxi é selecionada do grupo que compreende: resinas glicidil epóxi, como glicidil-éter, glicidil éster e/ou glicidil-amina; resinas não-glicidil epóxi, como as alifáticas ou cicloalifáticas; DGEBA; novolac, ou combinações das mesmas

3. Processo, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o referido agente de cura é a poliamina alifática trietilenotetramina (Ren Hy 956).

4. Processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo** fato de que a razão resina epóxi:agente de cura está dentro da faixa que vai de 4:1 a 6:1.

5. Processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado pelos** grupos substituintes epoxídicos compreenderem o grupo epoxiciclohexil.

6. Processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pela** etapa de pós-cura da mistura ser conduzida em uma estufa a vácuo por 20 horas a 30 horas a uma temperatura de 65 °C a 75 °C.

7. Processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado por** ser conduzido com índice de hidrogênio com valores de 105 ± 2 % em massa.

8. Resina epóxi **caracterizada por** compreender oligômeros poliédricos

de silsesquioxano com grupos substituintes epoxídicos na concentração de 0,01% a 10% em massa.

9. Resina epóxi conforme definida na reivindicação 8, **caracterizada pelos** grupos substituintes epoxídicos compreenderem o grupo epoxiciclohexil.

10. Resina epóxi **caracterizada por** ser obtida por um processo compreendendo as etapas de:

- a) preparo de resina epóxi;
- b) adição de oligômeros poliédricos de silsesquioxano grupos substituintes epoxídicos na concentração de 0,01% a 10% em massa;
- c) cura da mistura; e
- d) pós-cura da mistura.

FIGURA 1

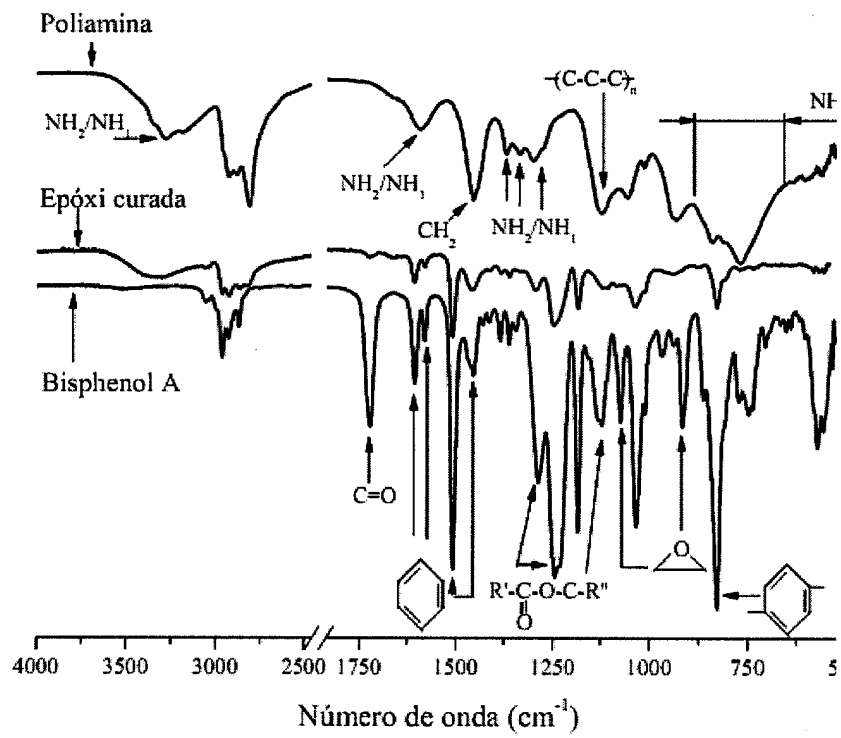


FIGURA 2

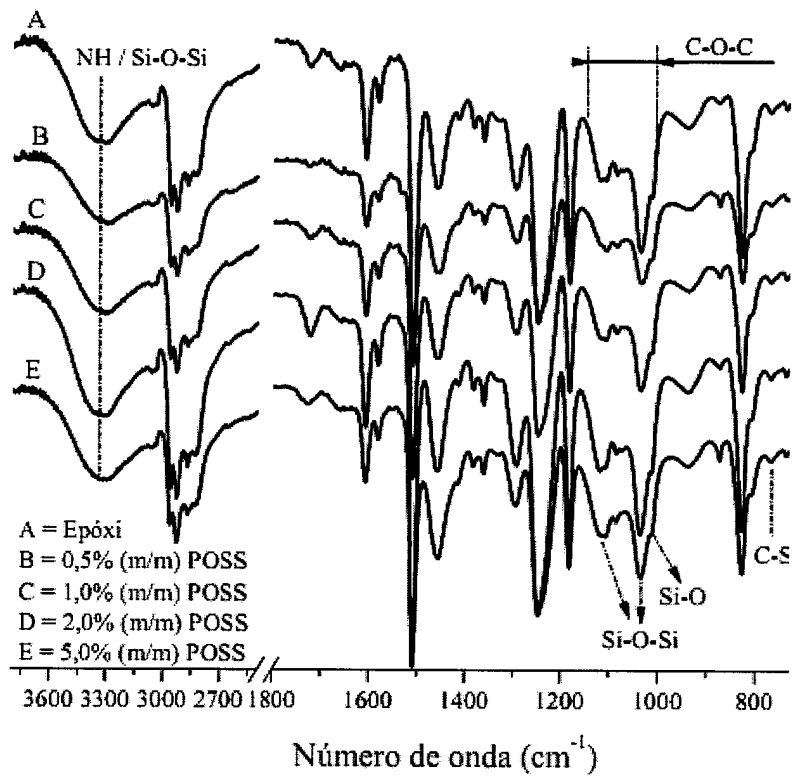


FIGURA 3

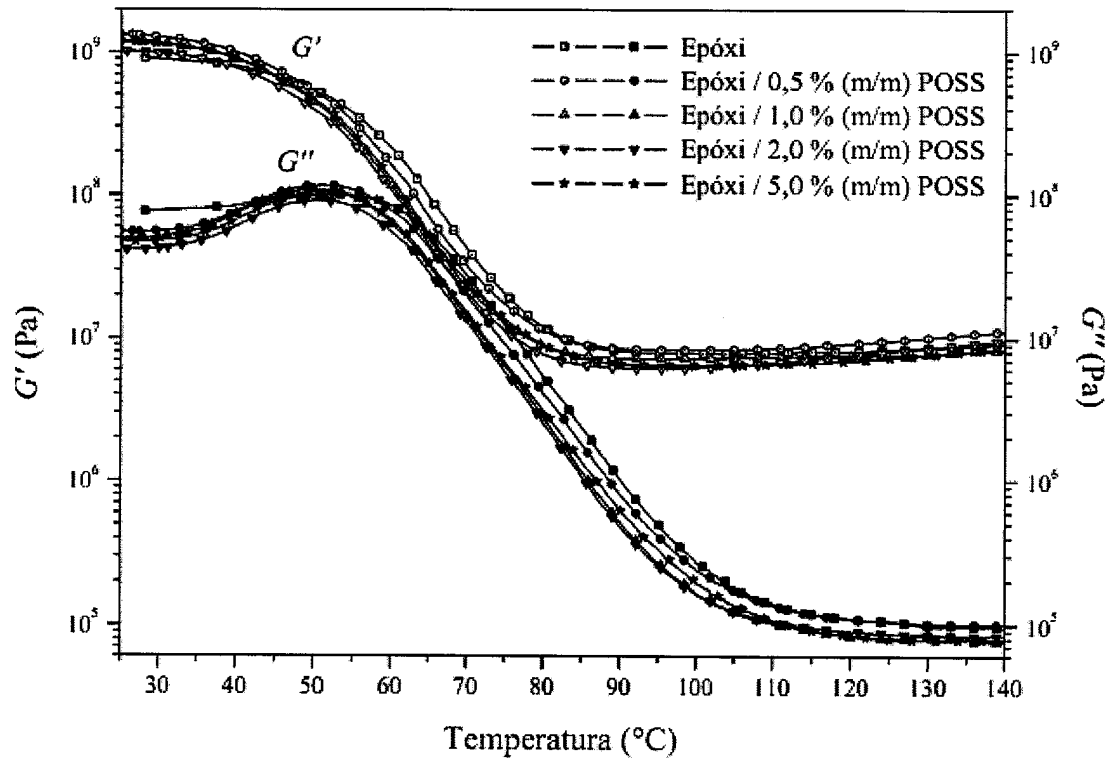


FIGURA 4

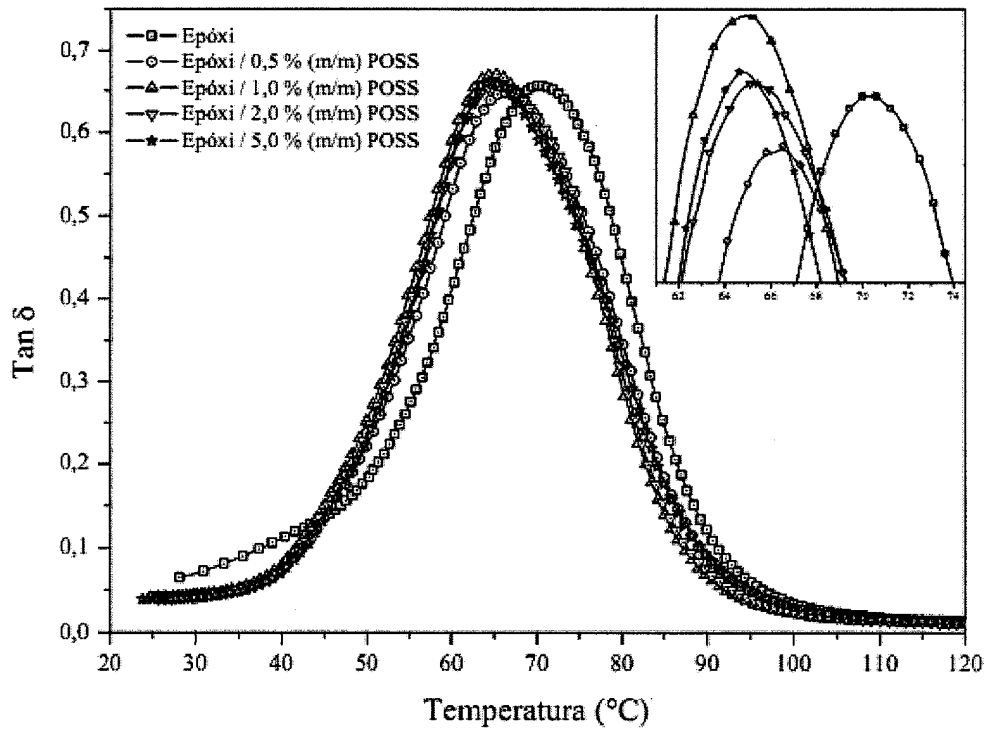


FIGURA 5

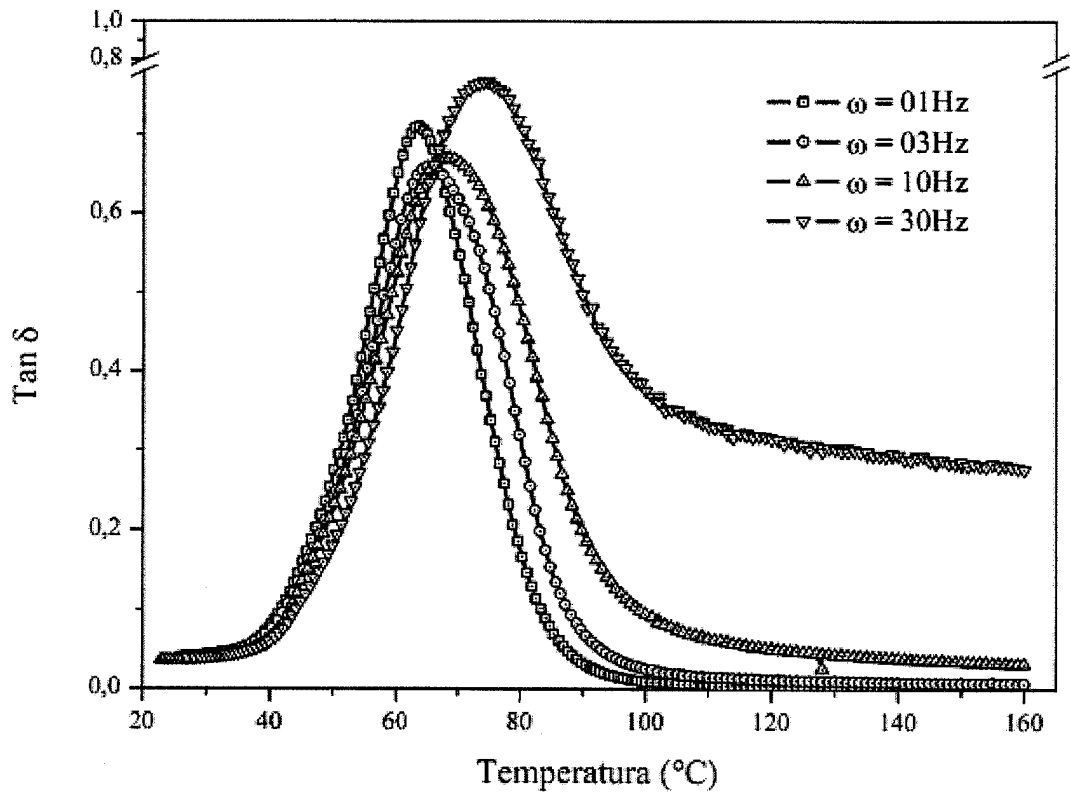


FIGURA 6

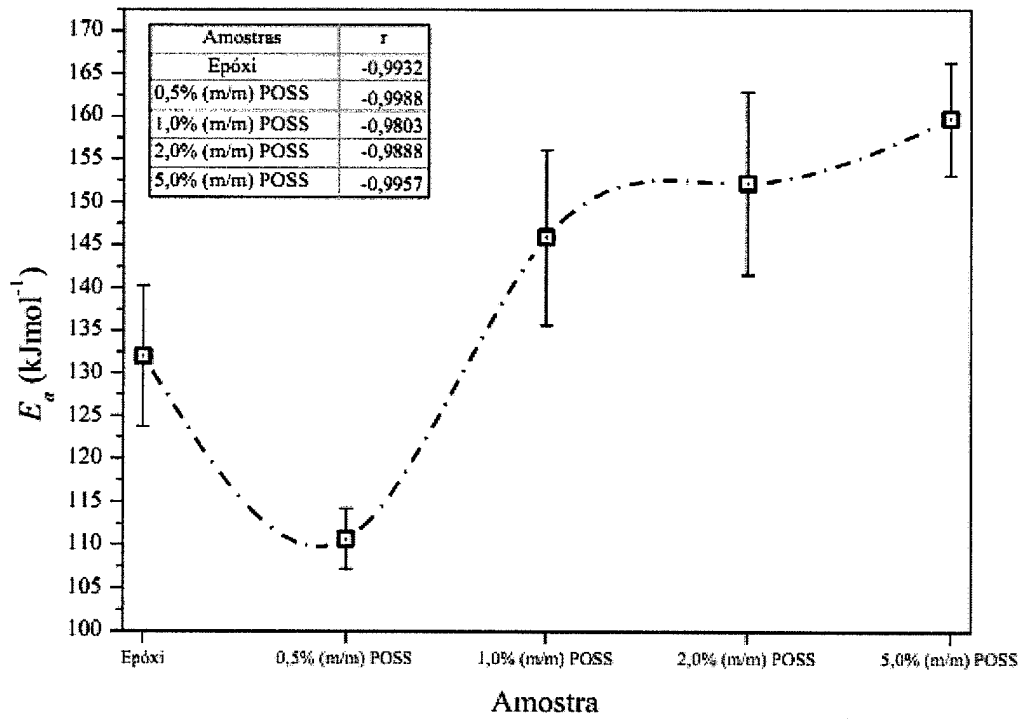


FIGURA 7

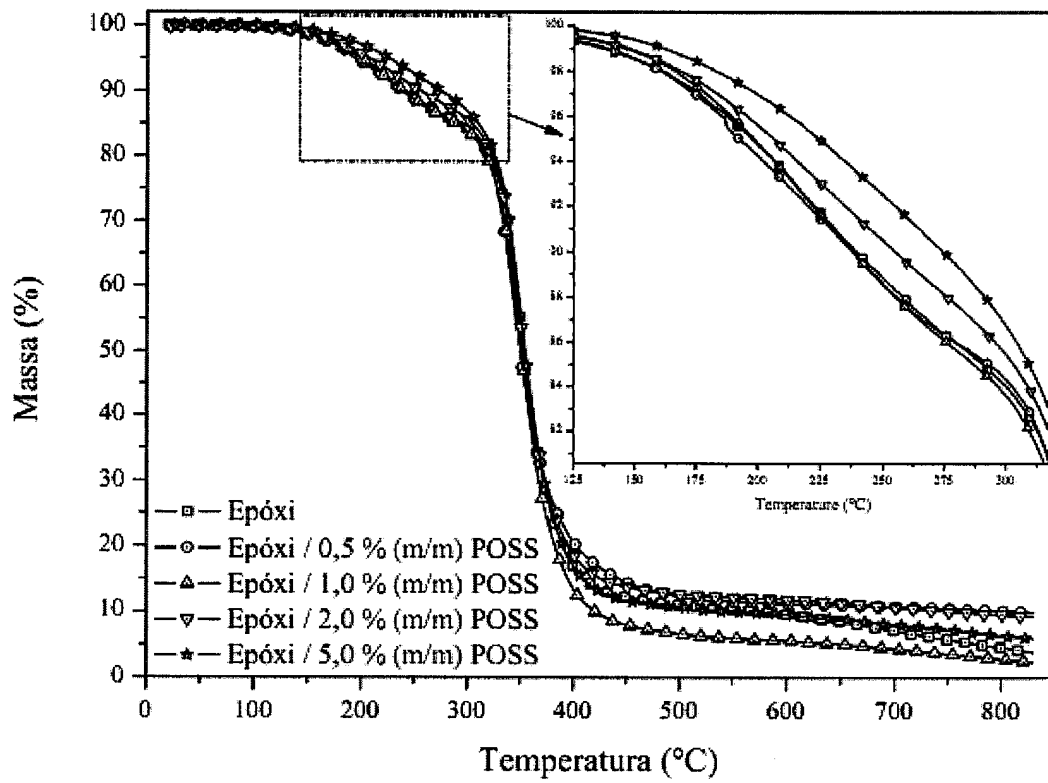


FIGURA 8

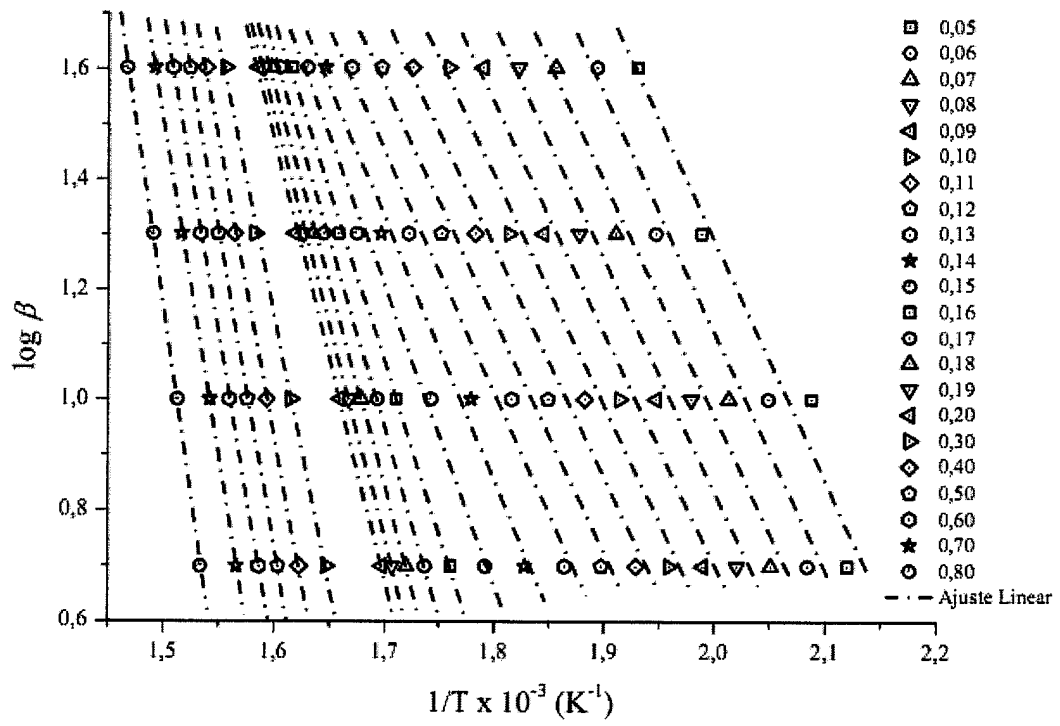


FIGURA 9

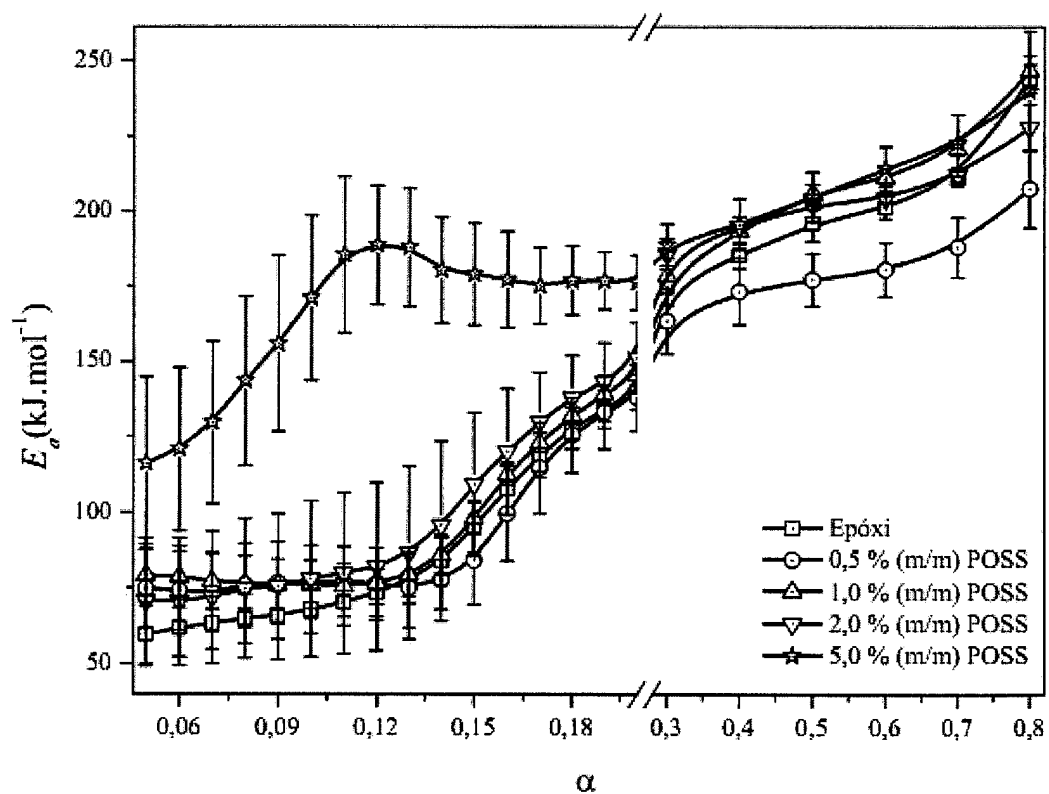


FIGURA 10

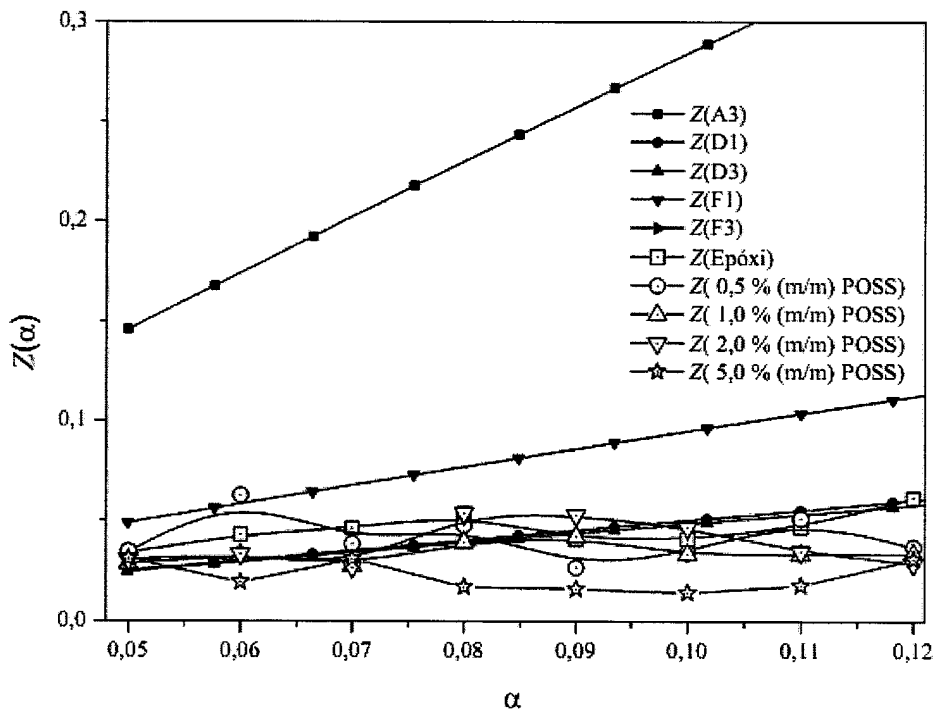


FIGURA 11

