

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANÁLISE TÉRMICA E ESPALHAMENTO DE LUZ COMO TÉCNICAS PARA O
ACOMPANHAMENTO DA CURA DO 1,4-BUTANODIOL DIGLICIDIL ÉTER
COM ANIDRIDO DO ÁCIDO CIS-1,2-CICLOHEXANODICARBOXÍLICO
EM PRESENÇA DE TRIETILAMINA

SILVIA REGINA VITALE CASTIGLIA

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

Porto Alegre, dezembro de 1993.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado inteiramente pela autora, entre julho de 1991 e dezembro de 1993 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios.

Silvia Regina Vitale Castiglia

Engenheira Química

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes

Instituto de Química - UNICAMP

Prof. Dr. José Schifino

Instituto de Química - UFRGS

Profa. Dra. Marly Maldaner Jacobi

Instituto de Química - UFRGS

Profa. Dra. Clara Isméria Damiani Bica

Instituto de Química - UFRGS

AOS MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios, pela orientação, interesse, incentivo e pelas "viagens" durante a realização deste trabalho.

Ao Wagner pelo companheirismo, apoio e pelas incansáveis discussões.

Aos amigos Michel e Gilmar pelo grande apoio científico e principalmente pela amizade compartilhada.

Às minhas queridas amigas Ana, Carmen, Inez e Martha pelos "doces" momentos.

À Nadya Pesce da Silveira e ao Hubert Stassen pela colaboração nas medidas de Espalhamento de Luz.

Aos funcionários Luis Fernando Magalhães Reis e Paulo Brener pela colaboração.

A todos os funcionários da Biblioteca do Instituto de Física pela grande ajuda nas pesquisas bibliográficas.

Aos colegas e professores do Curso de Pós-Graduação e funcionários do Instituto de Química da UFRGS pela colaboração.

Ao CNPQ (RHAE-NOVOS MATERIAS) pela concessão da bolsa.

A Tolkien...

OBSERVAÇÃO

Parte deste trabalho foi apresentada nos seguintes eventos científicos:

* V International Macromolecular Colloquium, Gramado-RS, setembro de 1992.

CASTIGLIA, S., SAMIOS, D., SILVEIRA, N. and STASSEN, H., *Light Scattering and Thermal Analysis as tools for the study of the dynamics of curing process.*

* X Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia-SP, dezembro de 1992.

CASTIGLIA, S. and SAMIOS, D., *Resinas Epóxi: Estudo da Dinâmica de Processos de Cura através das Técnicas de Espalhamento de Luz e Análise Térmica.*

* II Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo-SP, outubro de 1993.

CASTIGLIA, S. e SAMIOS, D., *O Estudo da Dinâmica do Processo de Cura de Resina Epóxi através das Técnicas de Espalhamento de Luz e Análise Térmica.*

* International Conference on Advanced Polymer Materials, Dresden, Alemanha, setembro de 1993.

CASTIGLIA, S., SAMIOS, D., STASSEN, H and SILVEIRA, N., *Light Scattering and Thermal Analysis as Tools for the Study of the Curing Process.*

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

ΔH - Entalpia de reação

ρ - Densidade

η - Índice de refração

β - Coeficiente de expansão térmico linear

I - Densidade espectral

U - Velocidade Hipersônica

Γ - Coeficiente de Atenuação

X - composição, razão entre as frações molares de epóxi e de anidrido

X_{CH} - fração molar de anidrido

X_{EP} - fração molar de epóxi

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

P_{gel} - Ponto gel

TGA - Análise Termogravimétrica

DMA - Análise Dinâmica Mecânica

TMA - Análise Termomecânica

E - Energia de Ativação

n - Ordem de reação

k - Constante de velocidade

ΔH_T - Calor total da reação

n - Polarização da luz

λ - comprimento de onda

k - Vetor de onda

E_0 - Intensidade do campo elétrico

ω - frequência angular
 t - Tempo
 t_0 - Tempo inicial da medida
 T - Tempo de medida
 τ_r - Tempo de relaxação
 ϵ - constante dielétrica
 B - Constante de proporcionalidade
 N - Integrador
 d - distância
FSR - $\Delta\nu$ - Faixa espectral livre
 c - Velocidade da luz
 F - *Finesse*
 χ_T - Compressibilidade Isotérmica
 γ - Razão da capacidade calorífica
 D_T - Difusividade térmica
 D_V - Viscosidade cinemática longitudinal
 θ - Ângulo de espalhamento
 α' - Coeficiente de Absorção do Som
 m - Massa
 V - Volume
FC - Fator de Correlação
 A - Fator pré-exponencial
 X_{cr} - Composição crítica
 M_{CH} - Massa molar do Anidrido
 M_{EP} - Massa Molar do Epóxi

ÍNDICE GERAL

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	RESINA EPÓXI.....	4
2.1	HISTÓRICO.....	5
2.2	SÍNTESE.....	7
2.3	CURA DE RESINA EPÓXI.....	8
2.2.3	Cura não Catalisada.....	9
2.3.2	Cura Catalisada.....	10
2.4	PROCESSO DE RETICULAÇÃO.....	13
2.5	MODIFICADORES.....	15
2.5.1	Diluentes.....	15
2.5.2	Cargas.....	17
2.5.3	Plastificantes e Flexibilizantes.....	17
3	ANÁLISE TÉRMICA.....	19
3.1	ANÁLISE CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	20
3.2	CINÉTICA DA REAÇÃO:.....	23
3.2.1	Métodos Matemáticos Baseados em uma Varredura.....	27
3.3	ANÁLISE TERMOMECAÂNICA (TMA).....	29
4	ESPALHAMENTO DE LUZ.....	31
4.1	FLUTUAÇÕES.....	33
4.2	DENSIDADE ESPECTRAL.....	41
4.3	TEORIA BÁSICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ.....	42
4.4	MÉTODOS DE ESPALHAMENTO DE LUZ.....	48
4.4.1	Interferômetro Fabry-Perot.....	52
4.4.2	Espalhamentos Elástico, Quase-elástico, não- Elástico.....	54

4.5	ESPALHAMENTO DE BRILLOUIN.....	55
5	PARTE EXPERIMENTAL.....	63
5.1	REAGENTES.....	63
5.1.1	1,4-Butanodiol Diglicidil Éter (DGEB).....	63
5.1.2	Anidrido do Ácido Cis-1,2-Ciclohexanodicar- boxílico (CH).....	64
5.1.3	Trietilamina (TEA).....	65
5.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	66
5.2.1	Amostras para o DSC	67
5.2.2	Amostras para o TMA e Densimetria.....	67
5.2.3	Amostras para o Espalhamento de Luz.....	68
5.3	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	68
5.4	DENSIMETRIA.....	70
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
6.1	ANÁLISE TÉRMICA.....	74
6.2	CÁLCULOS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	81
6.2.1	Método de Barrett.....	82
6.2.2	Método de Freeman-Carrol.....	90
6.3	ESPALHAMENTO DE LUZ.....	94
6.4	ANÁLISE CINÉTICA A PARTIR DA VELOCIDADE HIPERSÔNICA E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA VIA DSC.....	103
6.4.1.	Adaptação do Método de Barrett ao Espalha- mento de Luz.....	114
6.4	DENSIDADE.....	117
6.5	COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR.....	119
7	CONCLUSÕES.....	121
8	SUGESTÕES.....	125
9	BIBLIOGRAFIA.....	126
10	APÊNDICES.....	134

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1: Frações molares dos reagentes.....	66
Tabela 6.1 :Parâmetros obtidos pelas curvas de cura através da Análise Térmica via DSC.....	75
Tabela 6.2: Valores obtidos para o uso do método de Barrett para amostra 1.....	83
Tabela 6.3: Parâmetros cinéticos para todos os sistemas obtidos pela aplicação do método de Barrett.....	85
Tabela 6.4: Resultados de Energia de Ativação para as três regiões de todos os sistemas obtidos pela aplicação do método de Barrett.....	86
Tabela 6.5: Resultados do lnA para as três regiões de cada sistema obtidos pela aplicação do método de Barrett.....	87
Tabela 6.6: Parâmetros cinéticos médios para cada tipo de experimento.....	89
Tabela 6.7: Resultados necessários para o uso do método de Freeman-Carrol para o sistema 1.....	91

Tabela 6.8: Resultados de Freeman-Carrol para todos os sistemas.....	93
Tabela 6.10: Valores de Conversão máxima para o DSC e o Espalhamento de Luz obtidos pelas equações 6.1 e 6.4, respectivamente.....	104
Tabela 6.11: Valores de Conversão máxima para o DSC e Espalhamento de Luz obtidos pelas equações 6.1 e 6.6, respectivamente.....	109
Tabela 6.12: Parâmetros cinéticos para todos os sistemas obtidos pela aplicação do método de Barrett para as conversões do Espalhamento de Luz.....	115
Tabela 6.13: Valores de Densidade para todos os sistemas.....	117
Tabela 6.14: Valores de Coeficiente de Expansão Linear.....	119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Mecanismo de Matejka para a reação de 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter com Anidrido do Ácido Cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico.....	12
Figura 3.1 Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura.....	21
Figura 3.2 Curva típica de DSC para um polímero orgânico.....	22
Figura 3.3: Esquema de um analisador termomecânico.....	30
Figura 4.1: Distribuição esquemática de um experimento de espalhamento de luz	32
Figura 4.2: Flutuação da propriedade $\langle A \rangle$	37
Figura 4.3: Função de correlação no tempo, $\langle A(0)A(\tau) \rangle$	39
Figura 4.4: Esquema de detecção do vetor de onda k_f	45
Figura 4.5: Representação esquemática das técnicas de espalhamento de luz.....	49
Figura 4.6: Esquema de um interferômetro Fabry-Perot.....	52

Figura 4.7. Representação de um espectro de Espalhamento de Luz Rayleigh-Brillouin.....	57
Figura 5.1: Esquema da adaptação da balança analítica para as medidas de Densidade.....	70
Figura 6.1: A: Curva de Análise Térmica via DSC para a amostra 1, B: Curva Integral.....	74
Figura 6.2: Deslocamento do ponto de mínimo das curvas de DSC para amostras com variação de fração molar de TEA.....	76
Figura 6.3: Calor total da reação de cura e Ponto Gel teórico para os sistemas 1, 4, 5, 6 e 7.....	77
Figura 6.4: Influência da Trietilamina sobre as curvas de conversão do DSC para as amostras 0, 1, 2 e 3.....	79
Figura 6.5: Influência da razão entre as frações molares de anidrido e epóxido sobre as curvas de conversão relativa do DSC para as amostras 1, 4, 5, 6 e 7.....	80
Figura 6.6: Aplicação do método de Barrett ao sistema 1, em todos os pontos e nas 3 regiões.....	84

Figura 6.7: Aplicação do método de Freeman-Carrol para o sistema 1.....	92
Figura 6.8: Espectro de Espalhamento de Luz (Rayleigh-Brillouin) para amostra 1.....	95
Figura 6.9: Curvas da Velocidade Hipersônica em relação a Temperatura de cura para os sistemas com diferentes X_{TEA}	96
Figura 6.10: Curvas de Velocidade Hipersônica em relação a Temperatura de cura para os sistemas com diferentes composições	98
Figura 6.11: Coeficiente de Absorção em relação a Temperatura de cura para os sistemas com diferentes X_{TEA}	100
Figura 6.12: Coeficiente de Absorção em relação a Temperatura de cura para os sistemas com diferentes composições.....	102
Figura 6.13: Graus de Conversão relativos para o DSC e para o Espalhamento de Luz obtidos através da equações 6.1 e 6.4, respectivamente, <i>versus</i> $X = X_{CH} / X_{EP}$	105

Figura 6.14: Graus de conversão para os sistemas 1, 2 e 3 para o Espalhamento de Luz obtidos através de equação 6.5.....	107
Figura 6.15: Graus de conversão relativos para os sistemas 1, 4, 5, 6 e 7 para o Espalhamento de Luz obtidos pela equação 6.6.....	108
Figura 6.16: Graus de Conversão relativos para o DSC e para o Espalhamento de Luz obtidos através das equações 6.1 e 6.6, respectivamente versus $X = X_{CH} / X_{EP}$	110
Figura 6.17: Relação entre Densidade e X_{TEA}	118
Figura 6.18: Relação entre Densidade e X	118
Figura 6.19: Relação entre os Coeficientes de Expansão Térmica Linear e X_{TEA}	120
Figura 6.20: Relação entre os Coeficientes de Expansão Térmica Linear e X	120

ÍNDICE DE APÊNDICES

Apêndice 1: Caracterização do 1,4 Butanodiol Diglicidil Éter (DGEB).....	134
Apêndice 2: Caracterização do Anidrido do Ácido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico (CH).....	135
Apêndice 3: Caracterização da Trietilamina.....	136
Apêndice 4: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 0.....	137
Apêndice 5: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 1.....	138
Apêndice 6: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 2.....	139
Apêndice 7: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 3.....	140
Apêndice 8: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 4.....	141
Apêndice 9: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 5.....	142

Apêndice 10: Resultados do Espalhamento de Luz para o
sistema 6.....143

Apêndice 11: Resultados do Espalhamento de Luz para o
sistema 7.....144

RESUMO

Este trabalho avaliou a reação de cura de várias composições de 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter (DGBE ou EP) com o Anidrido do Ácido Cis-1,2-Ciclohexanodicaboxílico (CH) em presença de Trietilamina (TEA). Foram estudadas variações de frações molares de Trietilamina e variações de razões entre as frações molares de Anidrido e Epóxi, sendo que estas últimas contribuíram para a formação de produtos com diferentes proporções reticulado-solvente.

A cura foi acompanhada através da Análise Térmica via DSC, uma técnica clássica, e por Espalhamento de Luz através da Espectroscopia de Brillouin com Varredura de Temperatura.

Os resultados da Análise Térmica foram analisados por métodos não-isotérmicos como o método de Barrett e o método de Freeman-Carrol a fim de se obter os parâmetros cinéticos: Energia de ativação, fator de frequência e ordem de reação. Os resultados do Espalhamento de Luz foram analisados por uma adaptação do método de Barrett, onde se obteve a Energia de ativação e o fator de frequência.

A comparação das duas técnicas permite dizer que o comportamento termodinâmico dos sistemas com diferentes composições pode ser adequadamente representado por um modelo matemático, o qual se baseia no fato de que a entalpia da reação está diretamente ligada ao processo químico elementar. O Espalhamento de Luz, através do deslocamento do máximo do pico de

Brillouin, está relacionado com a mudança de estado físico do sistema (líquido - sólido) e esta mudança só é possível para composições caracterizadas pela razão das frações molares $X = X_{CH} / X_{EP}$ maior que um valor crítico (X_{cr}) característico do sistema químico.

A caracterização final dos sistemas foi obtida através da Análise Termomecânica e pela Densimetria.

ABSTRACT

The kinetics of the curing process of 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether (DGEBA or EP) with the Anhydride of Cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Acid (CH) and Triethylamine (TEA) as initiator, has been studied. The samples employed in the present study, were characterised by the variation of the molar fractions of TEA and by the ratio of molar fractions of Anhydride and Epoxy.

The dynamics of the cure reaction was studied by Thermal Analysis (DSC), a classical technique, and by Temperature Scanning Brillouin Spectroscopy, introduced here as a new non-destructive technique.

The Thermal Analysis data were analysed by non-isothermic methods like Barrett method and Freeman-Carroll method in order to obtain the kinetic parameters: Activation energy, frequency factor and reaction order. A similar analysis for the Light Scattering data, specially the Hypersonic Velocities is proposed.

The thermodynamic behaviour of the systems with different compositions can be described by a mathematical model which takes into account the definition of an elementary reaction step. Through the use of Light Scattering - Brillouin Spectroscopy was possible determine the dynamic behaviour of the state transition (liquid-solid) during the curing and the critical composition ($X = X_{CH} / X_{EP}$) which enables the curing process.

The final products of the systems studied have been characterised by Thermomechanical Analysis (TMA) and Densimetry.

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho pertence a uma linha de pesquisa no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular, a qual desenvolveu uma série de trabalhos¹⁻⁶ na área de estudos do comportamento dinâmico e cinético de processos de cura de sistemas epóxi.

A reação de cura de uma resina epóxi pode ser representada como:



onde:

A_i são os reagentes

B_j são os produtos

F_{obs} é uma função de um parâmetro físico-químico observado o qual pode ser:

* ΔH = Entalpia da Reação

* ρ = Densidade

* η = Índice de Refração

* β = Coeficiente de Expansão Linear Térmico

* I = Densidade Espectroscópica (absorção, emissão e espalhamento)

* U = Velocidade Hipersônica

* Γ = Coeficiente de Atenuação

Este trabalho avalia o processo de cura ou processo de reticulação da resina epóxi 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter com o Anidrido do Ácido Cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico em presença de Trietilamina através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e pela introdução da aplicação do Espalhamento de Luz através da Espectroscopia de Brillouin com Varredura.

A problemática do estudo se encontra no comportamento dinâmico cinético deste sistema com variações da razão entre as frações molares de Anidrido e Epóxi ($X = X_{CH} / X_{EP}$). As variações de X_{CH} / X_{EP} contribuem para a formação de produtos com diferentes proporções reticulado-solvente. A razão estequiométrica corresponde a um produto de maior grau de reticulação, a medida que a quantidade de epóxi aumenta, o produto formado será constituído de uma parte menor de reticulado e uma parte maior de epóxi sem reagir, o qual faz o papel do solvente.

A reação de cura da resina epóxi com anidrido é exotérmica. Através da técnica de DSC, o parâmetro observado é a Entalpia da Reação. Assume-se que o calor envolvido é proporcional a extensão da reação,^{7,8} desta forma através da conversão da reação são utilizados dois métodos para calcular os parâmetros cinéticos da reação: Método de Barrett⁹ e Método de Freeman-Carrol¹⁰.

Através do Espalhamento de Luz¹¹ observa-se a modificação do estado físico da amostra (líquido-gel-sólido vítreo) e o parâmetro observado é a frequência das linhas de Brillouin obtida pelo deslocamento que o pico de Brillouin sofre em relação ao pico de Rayleigh e que está relacionada com a Velocidade Hipersônica.

Este trabalho busca aprofundar o estudo de Espalhamento de Luz, o qual está sendo proposto pela primeira vez como técnica

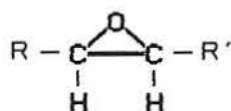
dinâmica, que seja capaz de fornecer parâmetros que determinem a reação de cura e que possam ser comparados com os parâmetros obtidos pela Análise Térmica via DSC nas diferentes composições químicas.

A conversão é acompanhada tanto através da técnica de DSC, pelo calor envolvido, como através do Espalhamento de Luz, pela Velocidade Hipersônica. Dessa forma é feita a comparação das conversões das duas técnicas em função dos dois parâmetros observados em relação a razão das frações molares X_{CH} / X_{EP} .

A utilização de técnicas adicionais como: Análise Termomecânica e Densimetria permitem uma caracterização dos produtos finais, onde obtém-se o Coeficiente de Expansão Térmico Linear e a Densidade de cada produto final obtido.

2 RESINA EPÓXI

As resinas epóxi¹² são caracterizadas por anéis de três membros conhecidos por epóxi ou oxirano, isto é, um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono unidos entre si. Os dois carbonos podem estar combinados com outros átomos ou grupos.



As resinas epóxi comerciais contêm estruturas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. Há três tipos principais de resinas epóxi,¹³ dependendo dos substituintes R e R' tem-se:

- * Resinas glicidil alifático - cicloalifático, quando R = H e R' = polihidroxifenol ou ácido polibásico
- * Resinas epóxi cicloalifáticas, quando R e R' fazem parte de um anel de seis membros;
- * Óleos epoxidados, onde R e R' são fragmentos de um ácido graxo insaturado (por exemplo ácido oléico do óleo de soja, utilizado como plastificante/ estabilizante para resinas vinílicas).

A versatilidade das resinas, se deve a capacidade do anel epóxi de reagir com uma variedade de substratos. Seu tratamento com agentes de reticulação promove a reação de cura formando uma rede tridimensional insolúvel e infusível a qual caracteriza um material termofixo.

Pode-se modificar as propriedades das resinas curadas pela

escolha do agente de cura, das condições de cura ou ainda pela inclusão de cargas, solventes, diluentes, plastificantes e aceleradores.

As características básicas das resinas epóxi são: baixa viscosidade, baixa contração durante a cura, cura rápida, alto poder adesivo, boas propriedades mecânicas e elétricas, resistência a agentes químicos e à corrosão.¹⁴ A facilidade da cura à temperatura ambiente é uma das características mais marcantes.

O campo de aplicação das resinas epóxi é muito amplo, isto é devido às propriedades citadas e ainda devido à capacidade do anel epóxi de reagir com uma grande variedade de substratos. Ela é largamente utilizada na indústria aeroespacial como matriz em compósitos, na indústria eletrônica para impregnação de componentes, como material de encapsulamento para semi-condutores,¹⁵ matriz para plásticos reforçados, laminados elétricos, ferramentas, pisos e argamassas, como adesivos de alta resistência e adesivos para materiais de construção, na construção civil, como revestimentos protetores e em aplicações dentária, cirúrgica e protética.

2.1 HISTÓRICO

As primeiras tentativas de síntese de resina epóxi a partir da epiclohidrina datam de 1927 nos Estados Unidos da América,¹⁴ mas o reconhecimento da síntese destas resinas foi dado aos pesquisadores Pierre Castan (Suíça) e Sylvan Greenlee (EUA), que produziram resinas derivadas da epiclohidrina e do Bisfenol-A.¹⁶

Em 1936, Castan produziu uma resina âmbar de baixo ponto de

fusão que reagindo com o anidrido ftálico produzia um polímero termofixo que foi utilizado para artigos moldados. Castan trabalhava para a companhia *De Trey Freres* da Suíça.

No início de 1939 nos Estados Unidos, Greenlee trabalhando para a *Devoe-Reynolds*, formulou uma rota de síntese a partir da epicloridrina e do Bisfenol-A para a produção de novas resinas para recobrimento que não possuíssem ligações do tipo éster, sensíveis ao ataque cáustico.

A partir de 1943, Greenlee desenvolveu novas formulações produzindo aproximadamente 40 patentes atribuídas a *Devoe-Reynolds* que formaram a base dos acordos com as empresas *American Marietta, Dow, Reichhold, Shell, Union Carbide* e *Ciba*.

Nesta época, pesquisas na *Shell* que era o único fornecedor de epicloridrina produziram um grande número de patentes relacionadas com a cura de resina epóxi e o uso dos epóxidos como estabilizadores de PVC.

No final da década de 50 e início da década de 60 começaram a aparecer no mercado outros tipos de resina, tais como epóxi-novolac e resinas de chama auto-extinguível.

As resinas epóxi cicloalifáticas foram primeiro introduzidas na Europa em 1959 pela *Ciba* e nos Estados Unidos no ano seguinte pela *Union Carbide*.

Os epóxi-acrilatos foram introduzidos pela *Shell* em 1965 e um ano depois pela *Dow*.

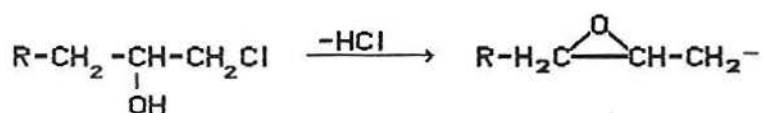
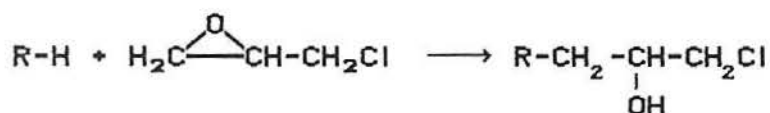
Em 1970, a *Apogee Chemicals* ofereceu versões metiladas da resina epóxi convencional sob acordo com a *Shell*, estas resinas possuem a característica de cura acentuadamente rápida.

Neste mesmo ano, resinas epóxi baseadas na metilepicloridrina

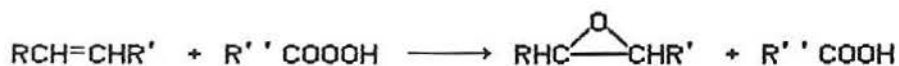
foram introduzidas comercialmente pela *Danippon Ink and Chemicals* no Japão e pesquisas feitas no Laboratório Naval dos Estados Unidos produziram resinas epóxi com alto teor de flúor com propriedades semelhantes ao Teflon PTFE.

2.2 SÍNTESE

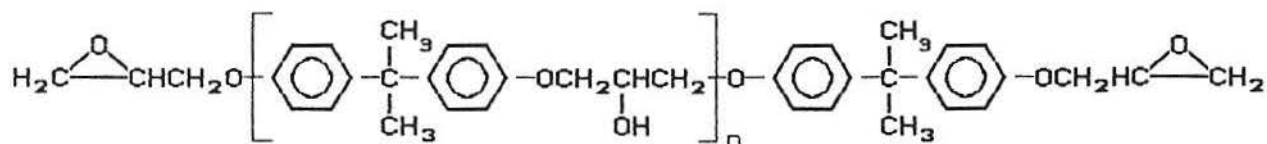
As resinas epóxi são produzidas pela reação de compostos contendo um grupo de hidrogênio ativo com epicloridrina, seguido por uma dehidroalogenação¹²:



ou pela epoxidação de olefinas com perácidos:



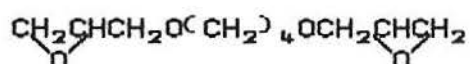
Um dos intermediários mais importantes na tecnologia de resina epóxi é o Diglicidil Éter do Bisfenol-A:



o qual é um produto líquido obtido da reação de excesso de epicloridrina com o bisfenol-A.

Existe uma variedade de resinas comerciais baseadas em epicloridrina/bisfenol-A, onde n, o grau de polimerização, pode variar de zero para uma resina de baixo peso molecular (estado líquido), até aproximadamente 25 para resinas de alto peso molecular (estado sólido).

Neste trabalho foi escolhido o 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter



que é uma resina epóxi modelo pois ela é linear, não possui grupos aromáticos, é flexível e junto com o anidrido do ácido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico forma um reticulado com uma menor Tg do que um reticulado com DGEBA.

2.3 CURA DE RESINA EPÓXI

Normalmente a utilização da resina se faz na forma de resina curada, isto é uma estrutura tridimensional. O agente de cura determina as características desejadas da resina curada. Os agentes de cura podem ser catalíticos ou co-reativos.

Os agentes de cura catalíticos agem como iniciadores da homopolimerização. Geralmente são ácidos de Lewis como trihaletos de Boro ou bases de Lewis como aminas terciárias, sendo que estas são os agentes de cura catalíticos mais importantes¹³.

Os agentes de cura co-reativos têm o papel de comonômeros num processo de polimerização. São agentes de cura co-reativos aminas

primárias e secundárias, mercaptanas, isocianatos, resinas melanina-formaldeído, uréia-formaldeído, fenol-formaldeído, ácidos carboxílicos e anidridos sendo que estes são os mais importantes agentes de cura co-reativos de resinas epóxi, ficando apenas atrás das aminas.

No estudo da cura de resinas epóxi por anidrido deve-se distinguir a cura epóxi-anidrido catalisada e a não catalisada, sendo que o mecanismo desta última não está completamente esclarecido ainda.

2.3.1 Cura não Catalisada

A cura de resinas epóxi por anidrido sem catálise foi estudada por Fisch et alli,¹⁷ em 1956 num trabalho onde foi proposto um mecanismo para a cura do bisfenol A com anidrido ftálico, no qual a etapa inicial é o ataque de grupos OH presentes na cadeia do epóxi ao anidrido, gerando um monoéster com terminação carboxila. Esta por sua vez, ataca o anel epóxi, resultando um diéster com terminação hidroxila, o qual reagirá com uma nova molécula de anidrido. Como o epóxi é consumido mais rapidamente que o anidrido, os autores postulam que competindo com a reação de esterificação, ocorra também a eterificação proveniente da homopolimerização da resina epóxi.

A cura da resina epóxi com anidrido não catalisada é lenta mesmo a 200°C. Mediante a catálise ácida ou básica a reação prossegue rapidamente.¹³ A catálise básica, com aminas terciárias, torna a reação bastante seletiva no que diz respeito à formação de diéster a partir de anidridos e epóxidos.

2.3.2 Cura Catalisada

As amins terciárias exercem três funções na cura de resinas epóxi. Atuam como agente de cura, agente co-reativo para amins primárias e como acelerador para cura de ácido e anidrido carboxílico. Todos estes casos resultam da reatividade do par de elétrons livres do nitrogênio.

A literatura sobre a cura epóxi-anidrido catalisada por amina registra diversas proposições mecanísticas. Em 1960, Fischer¹⁸ estudou a reação do alil-glicidil éter com anidrido ftálico catalisada por amina terciária. Tanaka e Kakiuchi,¹⁹ em 1964, estudaram resinas epóxi comerciais curadas com anidrido hexahidroftálico e amins terciárias. Feltzin et al,²⁰ em 1969, trabalharam com a polimerização do diglicidil éter do bisfenol-A com anidrido metil-nádico com benzildimetilamina. Em todos estes casos foi proposto um mecanismo onde o passo de iniciação é a abertura do anidrido pela amina terciária.

Em 1983, Matejka et al²¹ efetuaram um estudo da reação dos compostos-modelo fenil-glicidil éter, anidrido do ácido benzóico, anidrido do ácido acético e benzil dimetilamina através das técnicas de RMN de ¹H, cromatografia líquida e absorção de ozônio. Os autores após revisarem os mecanismos propostos na literatura, estabeleceram um novo caminho, onde a iniciação ocorre pelo ataque da amina terciária ao anel de oxirano do epóxi, diferente do que vinha sendo postulado até então, ligando-se irreversivelmente e formando um zwitterion onde o sítio ativo é o alcóxido, que por sua vez ataca o anidrido, prosseguindo a polimerização de modo alternado.

De acordo com esta proposta mecanística, a reação do alcóxido

com o anidrido é mais rápida do que a da carboxila com o epóxi. Uma particularidade desta proposição mecanística é a explicação da ocorrência de polimerização na ausência de doadores de prótons, isto é, para o caso das espécies monoméricas puras. O mecanismo de Matejka para o 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter, o Anidrido Cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico e a Trietilamina está representado na Fig.2.1.

Em 1989, Bettina Steinmann²² apresentou uma revisão mecanística sobre a reação de cura de resinas epóxi com anidrido hexahidroftálico fundamentando seu trabalho em técnicas espectroscópicas. De acordo com este estudo ela concluiu que pode haver vários mecanismos de iniciação, sendo possível a ocorrência do mecanismo proposto por Matejka e também uma iniciação devida a isomerização do anidrido.

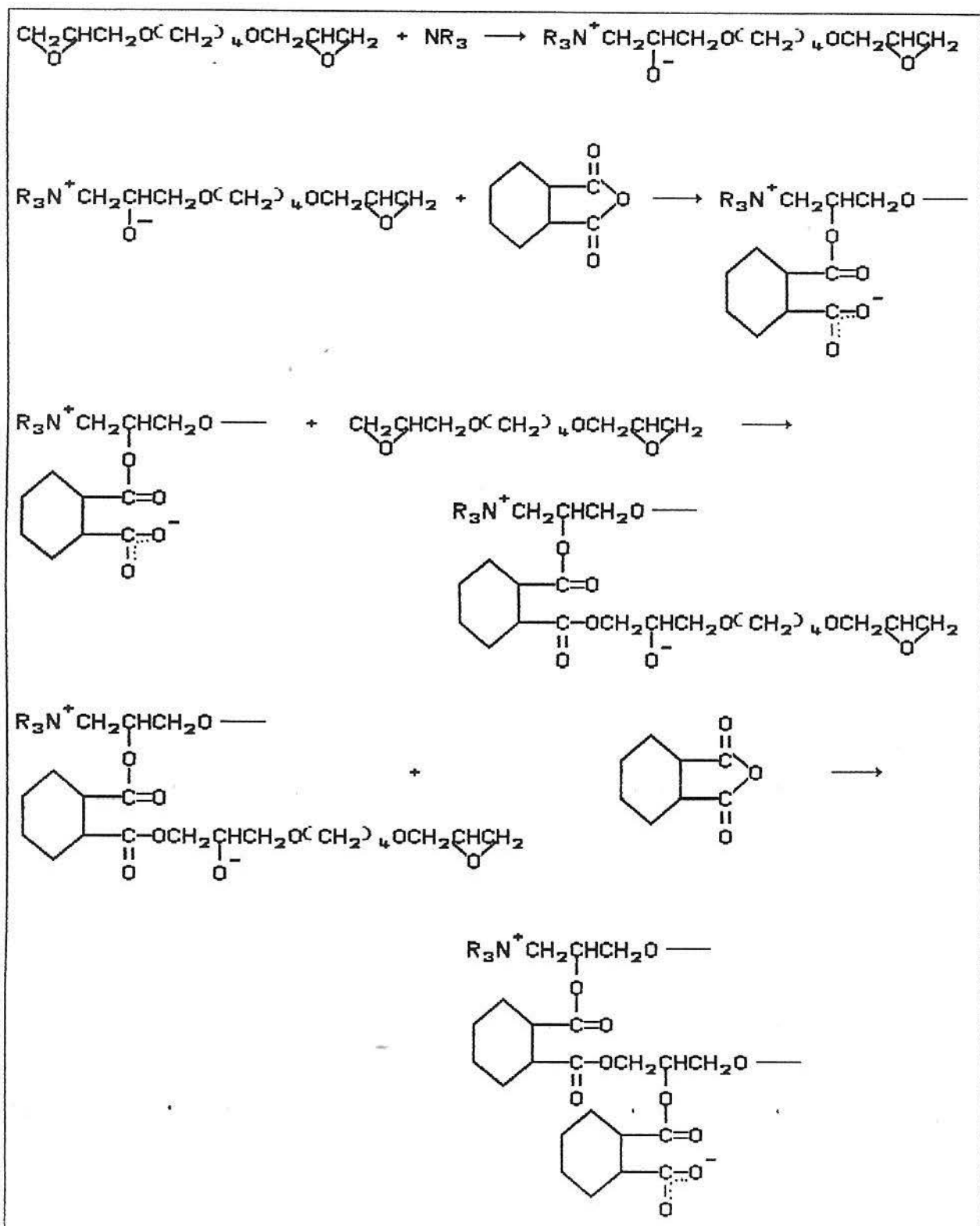


Figura 2.1 Mecanismo de Matejka para a reação de 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter com o Anidrido Cis-1,2-Ciclohexanodí-carboxílico.

2.4 PROCESSO DE RETICULAÇÃO

A cura de um polímero termofixo envolve a transformação de monômeros de baixos pesos moleculares ou oligômeros, a partir de um líquido chegando ao estado sólido como resultado da formação de uma rede polimérica pela reação química dos grupos reativos do sistema.^{2,3}

A reação entre as moléculas inicialmente forma polímeros de baixo peso molecular que crescem linearmente e seguem com o processo de ramificação, mas não são reticulados ainda. A viscosidade do meio reacional aumenta à medida que a reação prossegue, chegando a um ponto que se torna infinita. Nesta extensão da reação, forma-se um reticulado de peso molecular infinito e insolúvel, quando isto acontece é dito que o sistema atingiu o ponto gel.¹²

O ponto gel e a vitrificação são dois fenômenos macroscópicos encontrados durante o processo de cura, os quais alteram fortemente o comportamento viscoelástico do material. O ponto gel, associado com um excessivo aumento da viscosidade, ocorre num grau de reação que pode ser calculado para cada sistema a partir da teoria proposta por Flory.^{2,4} A nível molecular, o aumento da viscosidade corresponde a um aumento no peso molecular e a formação de infinitas moléculas ramificadas.

A vitrificação é a formação de um sólido vítreo, o qual normalmente segue a formação do ponto gel, ocorrendo como consequência de uma rede que se torna mais densa através da reticulação.

O crescimento e a ramificação das cadeias de polímeros

ocorrem no estado líquido, onde o sistema ainda é solúvel. Depois do ponto gel podem ocorrer ainda reações intramoleculares das moléculas ramificadas, neste ponto a reação pode passar do controle cinético para o controle por mecanismos de difusão. Isto é devido à restrição da mobilidade das cadeias principais e supressão de difusão dos grupos funcionais^{25,26}.

Para determinar as condições de formação de uma estrutura infinitamente ramificada, Flory²⁴ derivou expressões para prever a extensão da reação no ponto gel:

$$P_{gel} = \frac{1}{f-1} \quad (2.1)$$

A extensão da reação no ponto gel para sistemas contendo dois tipos de grupos funcionais reativos é dada por:

$$P_{gel}^2 = \frac{1}{r(f_A - 1)(f_E - 1)} \quad (2.2)$$

onde f_A é a funcionalidade média efetiva das moléculas de grupos reativos de A (anidrido), f_E é a funcionalidade das moléculas dos grupos reativos de E (epóxi) e r é razão entre o número de grupos de anidrido (m_A) e de epóxi (m_E) presente na reação, isto é:

$$r = \frac{m_A}{m_E} = \frac{f_A M'_A}{f_E M_E} \quad (2.3)$$

onde M'_A e M_E correspondem ao número de moles de epóxi e anidrido, respectivamente.

A funcionalidade das moléculas de epóxi depende do mecanismo de reação assumido, neste caso em que um diepóxi é curado

com anidrido tem-se $f_A=2$, $f_E=4$, $M_A=2$ e $M_E=1$. Substituindo estes valores nas equações 2.3 e 2.2 tem-se que o ponto gel para o sistema em estudo é 0,58.

Um conhecimento dos parâmetros estruturais de sistemas curados como função da reatividade de grupos funcionais e suas razões estequiométricas é importante para o esclarecimento da reação de cura e do controle do processo e aplicações das propriedades.

A razão entre a resina e o agente de reticulação promove um forte efeito sobre a estrutura da resina curada e suas propriedades.¹⁶ Uma variedade de produtos são obtidos a partir de diferentes razões estequiométricas utilizadas. Teoricamente, um polímero termofixo reticulado é obtido quando são combinadas quantidades equimolares de resina e endurecedor.⁵

2.5 MODIFICADORES

O comportamento e propriedades do sistema podem ser controlados por diluentes, cargas, flexibilizantes, etc. A maior parte das resinas epóxi comerciais contém agentes de modificação.

2.5.1 Diluentes

Os diluentes¹⁴ são empregados na tecnologia da resina epóxi para reduzir a viscosidade do sistema, além disso podem ser selecionados para promover modificações das propriedades da resina curada. O diluente pode ser empregado para melhorar a resistência química, mudanças em propriedades elétricas, resistência a chama, resistência ao impacto e propriedades físicas. Pode também ser

selecionado para reduzir ou aumentar o tempo de manuseio e o calor da reação.

Geralmente em sistemas sem carga, os diluentes são de uso primário em formulações envolvendo agentes de cura a temperatura ambiente. Quando a cura requer temperaturas elevadas, é melhor fazer o controle da viscosidade pelo ajuste da temperatura de cura do que utilizar diluentes.

Os diluentes de resina epóxi podem ser divididos em três categorias básicas: não-reativos, reativos contendo grupos epóxi e reativos contendo outros grupos funcionais que não os epóxidos.¹⁴

Diluentes não reativos, do tipo solvente, são empregados para diminuir a viscosidade das resinas epóxi, seu efeito sobre as propriedades físicas em baixas concentrações é fraco, a resistência química, e particularmente a resistência a solventes é mais fortemente afetada. Durante a cura uma porção de diluente pode ser retirada, conseqüentemente a contração aumentará e haverá um redução de adesão.

Os diluentes contendo grupos epóxi reativos podem ser tanto moléculas monoepóxi ou resinas epóxi. Em ambos os casos os diluentes diminuem a viscosidade, pois eliminam sítios ativos das moléculas que estão se propagando, incorporando-se as mesmas. Os primeiros como contém outros sítios reativos, podem reduzir a funcionalidade do sistema e diminuir a densidade de reticulação, e podem ser selecionados para modificar o tempo de manuseio. As resinas epóxi são utilizados a fim de preservar as propriedades físicas em temperaturas elevadas. Eles não reduzem a funcionalidade do sistema e em alguns casos promovem um aumento na densidade de reticulação. Uma das mais importantes resinas epóxi

utilizada é o próprio 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter, utilizado neste trabalho como o reagente principal para a reticulação.

Os diluentes contendo grupos epóxi não reativos são co-agentes de cura, moléculas insaturadas, moléculas que contém um hidrogênio ativo. Estes podem ser empregados para reduzir a funcionalidade e a viscosidade das resinas epóxi.

2.5.2 Cargas

As cargas são empregadas na resina epóxi por diversas razões, principalmente elas são utilizadas para controlar a viscosidade, para reduzir a contração e o coeficiente de expansão térmica.

As cargas são normalmente inertes podendo ser orgânicas ou inorgânicas: esferoidais, granulares, fibrosas ou laminares.

A adição das cargas reduz o calor da reação, a contração, aumenta o tempo de manuseio, reduz a força de tensão e de flexão e melhora a força de compressão, a condutividade térmica aumenta mais com as fibras metálicas, o coeficiente de expansão térmico diminui na proporção do volume da fibra. A resistência ao choque térmico e a resistência ao impacto aumentam e dependendo da fibra utilizada pode-se obter melhores forças adesivas^{6,14}.

2.5.3 Plastificantes e Flexibilizantes

O termo plastificante tem significado de inerte, é uma cadeia longa que adicionada à resina promove uma ação plastificante. O termo flexibilizante tem como significado uma cadeia longa que reage no mínimo em algum ponto com a resina durante a cura produzindo a flexibilidade em virtude de seu aumento na distância entre os pontos de reticulação.

As resinas epóxi geralmente não são materiais flexíveis e mesmo com a adição de altas concentrações de flexibilizantes ou plastificantes não desenvolvem propriedades próximas dos elastômeros. A principal razão para empregar aditivos flexibilizantes é reduzir a fragilidade inerente do sistema epóxi curado, aumentar a resistência ao impacto e ao choque térmico, aumentar a força adesiva e a flexibilidade em filmes. Através de redução de forças internas durante a cura, os flexibilizantes não permitem um aumento do calor de reação. Os sistemas curados sem flexibilizantes são mecanicamente mais fracos que os sistemas com flexibilizantes. A resistência química, particularmente a resistência ao solvente e as propriedades elétricas diminuem em sistema com flexibilizantes, em geral a resistência a temperatura também diminui^{5,14}.

3 ANÁLISE TÉRMICA

Através da análise térmica é possível medir variações nas propriedades físicas de uma substância através de uma contínua velocidade de aquecimento e/ou resfriamento, mas não necessariamente linear com o tempo. O resultado de tais medidas é uma curva de análise térmica onde são relatados os eventos térmicos (picos, descontinuidades, mudanças de inclinação, etc.) da amostra²⁷.

Dentro da análise térmica tem-se uma grande variedade de técnicas^{28, 29}:

a) Análise Termogravimétrica (TGA): é utilizada para determinar mudanças no peso da amostra, as quais podem ser resultado de transformações químicas ou físicas, como função do tempo e da temperatura. Como exemplos de aplicações pode-se citar determinação de pureza, de estabilidade térmica, de voláteis e resíduos, decomposição de blendas e copolímeros.

b) Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC): é utilizada para determinar as mudanças químicas e físicas, as quais são acompanhadas por absorção ou liberação de calor no material com aumento ou diminuição de temperatura ou ainda isotermicamente. O DSC fornece informações quantitativas sobre estes eventos térmicos como transições vítreas, fusão, cristalização, decomposição, processos de cura (incluindo a descrição cinética), possibilitando a caracterização de polímeros, materiais biológicos, orgânicos, inorgânicos e amorfos.

c) Análise Dinâmica Mecânica (DMA): fornece informações de mudanças nas propriedades viscoelásticas dos materiais como função da temperatura, tempo ou frequência a uma deformação oscilatória constante. A técnica é utilizada para reações de cura de termofixos, estudos de homogeneidade de fase em blends poliméricas e copolímeros, rigidez em compósitos e seleção de materiais para aplicações especializadas como acústica, automotivos e aeroespaciais.

d) Análise Termomecânica (TMA): é utilizada para estudar a mudança dimensional em materiais como função da temperatura e do tempo. Algumas aplicações são: cálculo da estabilidade dimensional de polímeros, metais, cerâmicas, cristais, compósitos, orientação e morfologia, detecção de transições.

As técnicas de análise térmica são muito utilizadas tanto individualmente como em conjunto e ainda acopladas a técnicas espectroscópicas. Neste trabalho foram utilizadas a Análise Térmica Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termomecânica (TMA) as quais serão mais detalhadas a seguir.

3.1 ANÁLISE CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A análise térmica via DSC é uma técnica valiosa para a pesquisa de parâmetros cinéticos da reação de cura de polímeros termofixos e caracterização de sistemas poliméricos. O princípio desta técnica consiste em manter a amostra e a referência a mesma temperatura ($\Delta T = T_a - T_r = 0$) através de um programa de aquecimento e/ou resfriamento. Um esquema do princípio do equipamento é

mostrado na fig.3.1.

Os eventos térmicos que ocorrem na amostra aparecem como desvios em relação a linha de base do DSC, tanto na direção endotérmica como na direção exotérmica, dependendo de quanto mais ou menos energia tem que ser dada à amostra relativo à referência. No DSC, as respostas endotérmicas são normalmente representadas como sendo positivas, isto é, acima da linha de base, correspondendo a um aumento na transferência de calor da amostra comparado a referência, enquanto que as respostas exotérmicas são registradas abaixo da linha de base.

A técnica permite que se observem mudanças no comportamento térmico dos sistemas como transição vítrea, fusão, reação de reticulação, cristalização, reações de oxidação e decomposição as quais podem ser vistas na Fig.3.2. Estas transições são mensuráveis já que o equipamento registra na ordenada a quantidade de energia liberada ou absorvida (dQ/dt) da amostra em relação a uma referência inerte.

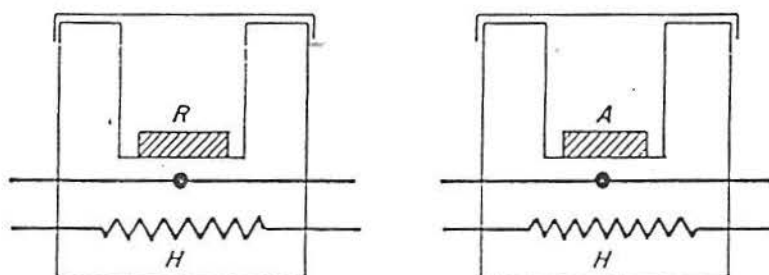


Figura 3.1 Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura. (DSC)
a) Calorímetro (A = amostra, R = referência).

A técnica de DSC é muito utilizada em estudos de reações de reticulação de resinas epóxi^{7,8,30,31}. Nestes casos assume-se que a evolução de calor monitorada e registrada pelo DSC é proporcional à extensão de consumo dos grupos funcionais. Um único experimento é suficiente para monitorar uma reação química e obter-se os parâmetros cinéticos, constante de velocidade (K), energia de ativação (E), ordem da reação (n) e calor da reação (ΔH).

Através desta técnica é possível também determinar a estabilidade térmica do material curado e assim, avaliar seu uso na faixa de temperatura em que ele poderá ser utilizado.

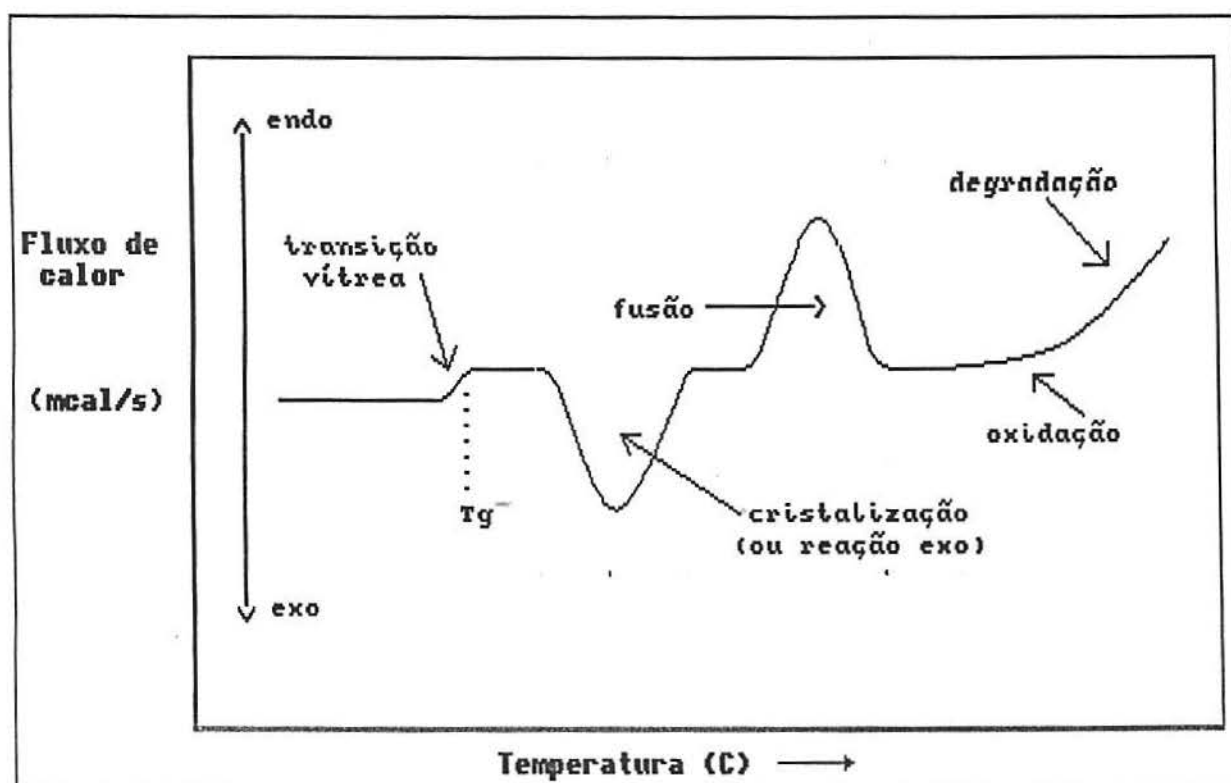


Figura 3.2 Curva típica de DSC para um polímero orgânico.

3.2 CINÉTICA DA REAÇÃO:

A reação de reticulação de uma resina epóxi ocorre com liberação de calor, a qual é observada pelo pico exotérmico em uma análise do DSC. Quando a amostra é submetida a programa de aquecimento, diz-se que ocorreu uma conversão que pode ser representada como:



onde A é o reagente, antes da conversão; B é o produto, após a conversão; ΔH é o calor liberado a pressão constante durante a reação e k é a constante de velocidade.

A velocidade é medida pela diminuição da concentração de reagentes ou pelo aumento da concentração dos produtos²⁷ e o coeficiente de velocidade, k, é função da temperatura, dado pela equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (3.2)$$

ou na forma logarítmica:

$$\ln k = \ln A - E/RT \quad (3.3)$$

onde, E é a Energia de Ativação, R é a constante universal do gases, T é a temperatura absoluta, A é o Fator Pré-Exponencial ou Fator de Frequência, o qual descreve a frequência total das colisões entre as moléculas reagentes ou de outra maneira, a

frequência de tentativas para superar uma barreira de energia do processo e o termo $(-E/RT)$ expressa a probabilidade destas tentativas⁹².

É possível através de experimentos isotérmicos, isto é, a temperaturas constantes mas diferentes, determinar os parâmetros de Arrhenius: Energia de Ativação (E) e o Fator de Frequência (A).

Nos métodos dinâmicos ou não-isotérmicos os experimentos a várias temperaturas constantes são substituídos por um único experimento, onde o aumento da temperatura é feito de acordo com um programa previamente estabelecido no qual o aumento de temperatura é linear. Para um programa de aquecimento linear, o tempo (t) e a temperatura (T) estão relacionados por $\phi = dT/dt$.

O estudo cinético da reação pode ser acompanhado pelo Grau de Conversão (α), o qual é definido por:

$$\alpha = \frac{Z_t - Z_o}{Z_f - Z_o} \quad (3.4)$$

onde Z é a propriedade física medida, selecionada para representar um processo nos instantes (t), e os estados inicial (0) e final (f). Como exemplos tem-se as mudanças de propriedade do sistema como volume, pressão, massa e evolução de calor.

Para estudos cinéticos de uma reação, levando-se em conta apenas a evolução de calor, é necessário supor que, a evolução de calor monitorada e registrada pelo DSC, é proporcional à extensão de consumo dos grupos funcionais epóxi na resina ou grupos anidridos no agente reticulante^{13,25}.

Desta maneira tem-se que:

$$\alpha = \frac{H - H_0}{H_T - H_0} = \frac{\text{calor parcial liberado na reação}}{\text{calor total liberado na reação}} \quad (3.5)$$

onde H_T é o calor total, H_0 é o calor inicial e H é o calor a uma temperatura t . Esta relação mostra que o calor parcial liberado na reação é diretamente proporcional à extensão da reação.

O estudo cinético envolve medidas de α como função do tempo t , a temperatura constante, ou como função da temperatura T , a qual aumenta por um programa de aquecimento normalmente linear ($\phi = dT/dt$).

As expressões derivadas podem ser escritas em sua forma integral, a temperatura constante:

$$g(\alpha) = k (t - t_0) \quad (3.6)$$

ou na forma diferencial:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (3.7)$$

O efeito da temperatura é introduzido através do uso da equação de Arrhenius (eq.3.2)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (3.8)$$

Para medidas dinâmicas é comum utilizar

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\phi} \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.9)$$

onde ϕ é a velocidade de aquecimento.

Substituindo eq.(3.9) na eq.(3.8)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (3.10)$$

Entre os métodos^{8,27} aplicáveis na cinética de reações não-isotérmicas, o utilizado neste trabalho é o método diferencial. Este método baseia-se no uso da dependência de velocidades de reações instantâneas ($d\alpha/dt$), na temperatura T e segue as seguintes premissas:

i) $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, sendo n a ordem da reação.

ii) A dependência da temperatura é dada pela equação de Arrhenius.

iii) O grau de conversão α é proporcional ao calor envolvido.

Os métodos diferenciais são baseados na eq.3.8 e de acordo com as premissas acima esta equação fica:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-\alpha)^n \quad (3.11)$$

em forma logarítmica tem-se:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = -\frac{E}{RT} + \ln A + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad (3.12)$$

No DSC utiliza-se a relação $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T}$, onde dH/dt corresponde ao eixo das ordenadas, isto é, o fluxo de calor da curva e H_T é o calor total da reação, obtido da integração do pico da reação de cura.

Substituindo-se esta relação na eq.3.12 e rearranjando-a obtem-se:

$$\ln \left[\frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{H_T} \right] - n \cdot \ln(1-\alpha) = -\frac{E}{RT} + \ln A = \ln k \quad (3.13)$$

Nesta equação, se n for conhecido ou suposto, pode-se determinar os parâmetros cinéticos já que um gráfico $\ln k$ vs. $1/T$ fornece uma reta com uma inclinação igual a $-E/R$ e coeficiente linear igual a $\ln A$.

Neste trabalho utilizaremos métodos matemáticos diferenciais baseados em uma varredura^{5,6} para o cálculo dos parâmetros cinéticos E , $\ln k$ e n .

3.2.1 Métodos Matemáticos Baseados em uma Varredura

Estudaremos dois métodos baseados em uma varredura^{5,6} o método de Barrett⁹ e método de Freeman-Carrol¹⁰.

O método de Barrett pressupõe que a ordem da reação seja igual a um, $n=1$, o que é aceitável para reações de resinas epóxi com anidridos. Na literatura encontram-se valores de n entre zero e dois, mas a grande maioria dos casos se concentra em $n=1$ ⁸.

A constante de velocidade é definida no método de Barrett como:

$$k = \frac{dH/dt}{H_T - H} \quad (3.14)$$

onde dH/dt corresponde a variação de calor envolvido na reação e pode ser medido diretamente ao eixo das ordenadas da curva de

DSC, H_T é a área total sob a curva do DSC que corresponde ao calor total e H é o calor envolvido em qualquer tempo t , isto é, o calor parcial.

Dividindo e multiplicando o denominador da expressão acima por H_T tem-se:

$$k = \frac{dH/dt}{H_T \cdot (1-\alpha)} \quad (3.15)$$

ou na forma logarítmica:

$$\ln k = \ln \left[\frac{dH}{dt} \frac{1}{H_T} \right] - \ln(1-\alpha) \quad (3.16)$$

a qual corresponde a eq.3.13 com $n=1$.

O método de Freeman-Carrol permite a determinação simultânea da energia de ativação e ordem da reação considerando diferenças no incremento de $(d\alpha/dT)$, $(1-\alpha)$ e $(1/T)$.

Considerando as diferenças de incrementos na eq.3.12 tem-se:

$$\Delta \ln(d\alpha/dT) = -(E/R)\Delta(1/T) + n \cdot \Delta \ln(1-\alpha) \quad (3.17)$$

Dividindo-se a eq.3.17 por $\Delta(1/T)$ obtém-se:

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta(1/T)} = -\frac{E}{R} + n \frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta(1/T)} \quad (3.18)$$

Da mesma forma é possível dividir a eq.3.17 por $\Delta \ln(1-\alpha)$:

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{E}{R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \quad (3.19)$$

Observa-se que tanto a expressão 3.18 como a 3.19 fornecem simultaneamente os valores de n e E .

3.3 ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

A técnica de análise termomecânica possibilita a medida de variações dimensionais sofridas por uma amostra, quando esta é submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento. Através da escolha de sondas apropriadas é possível obter medidas de penetração, por exemplo expansão ou contração da amostra sobre compressão em função da temperatura e alternativamente, medidas de extensão, por exemplo expansão ou contração da amostra sob tensão em função da temperatura²⁸. A estas técnicas podem ser somadas medidas de flexão e torsão. Neste trabalho as medidas de TMA são basicamente medidas de expansão.

A técnica de TMA utiliza um peso na sonda que fica em contato com a amostra, a qual mede sua expansão durante o programa de aquecimento ou resfriamento. A amostra e a sonda estão envoltos por um forno que pode alcançar até 725°C^3 . A temperatura é monitorada por um termopar colocado próximo à amostra e o movimento da sonda sobre a amostra é transformado em sinal elétrico através de um dispositivo interno (LVDT - Linear Variable Differential Transformer) e registrado como função da temperatura, ou em função do tempo. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 3.3.

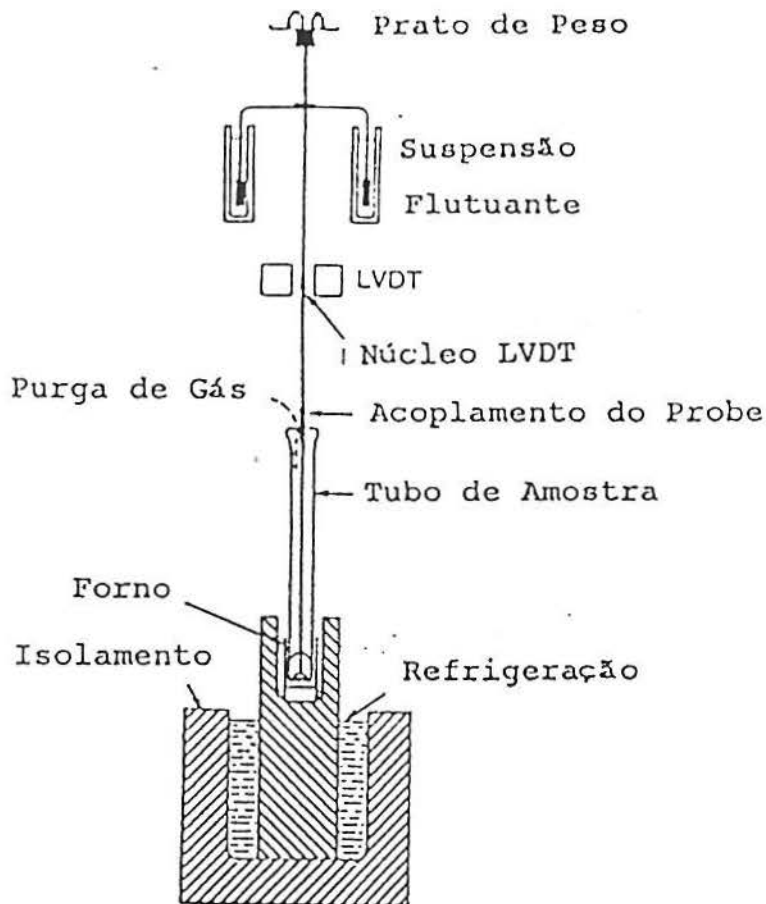


Figura 3.3: Esquema de um analisador termomecânico.

O coeficiente de expansão térmica linear é obtido pela tangente da curva fornecida pelo TMA:

$$\Delta L = \beta \cdot L_i \cdot \Delta T \quad (3.20)$$

onde:

ΔL = variação da dimensão linear da amostra (mm)

β = coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

L_i = dimensão linear inicial da amostra (mm)

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

então,

$$\beta = \frac{\Delta L}{L_i \cdot \Delta T} \quad (3.21)$$

4 ESPALHAMENTO DE LUZ

Espalhamento de luz em polímeros e em soluções é uma das técnicas mais importantes de estudo da estrutura e de processos dinâmicos da matéria. Quando uma onda eletromagnética interage com um sistema molecular ela pode fornecer ou ganhar energia para translação, rotação e vibração permitindo assim uma ocupação dos graus de liberdade das moléculas. Esta interação é refletida como deslocamentos de frequências, modificações na simetria e alargamentos, os quais ficam registradas no espectro de frequência da luz espalhada apresentando ressonâncias em frequências correspondentes a estas transições^{34,35}.

Existem diferentes métodos de espalhamento de luz, a espectroscopia de Rayleigh, a qual é baseada em um único pico central que não sofre deslocamento, a espectroscopia de Brillouin, que corresponde a dois picos equidistantes do pico de Rayleigh e estão localizados na região de GHz e a espectroscopia de Raman que está relacionada com as vibrações das moléculas e se localiza em regiões de frequência maiores (10^{11} - 10^{14}). O espalhamento em polímeros não diluídos é principalmente utilizado para estudos de morfologia e estado cristalino, é possível também observar a reação de cura de um polímero (formação do reticulado³⁶⁻⁴⁰), obtendo-se parâmetros como a velocidade do som e coeficiente de absorção do som^{11,39,41,42}.

Em um experimento de espalhamento de luz, a luz vinda de uma fonte de laser passa através de um polarizador, o qual define a

polarização da luz incidente, normalmente perpendicular ao plano de detecção e interage com o material (amostra). A luz espalhada passa então através de um analisador, o qual seleciona uma dada polarização e finalmente entra no detector. A região contida entre a direção do feixe incidente e do feixe espalhado é chamada de volume de espalhamento (V) e é definida pelo ângulo de espalhamento θ . Isto é apresentado na Fig. 4.1^{34,49,44}.

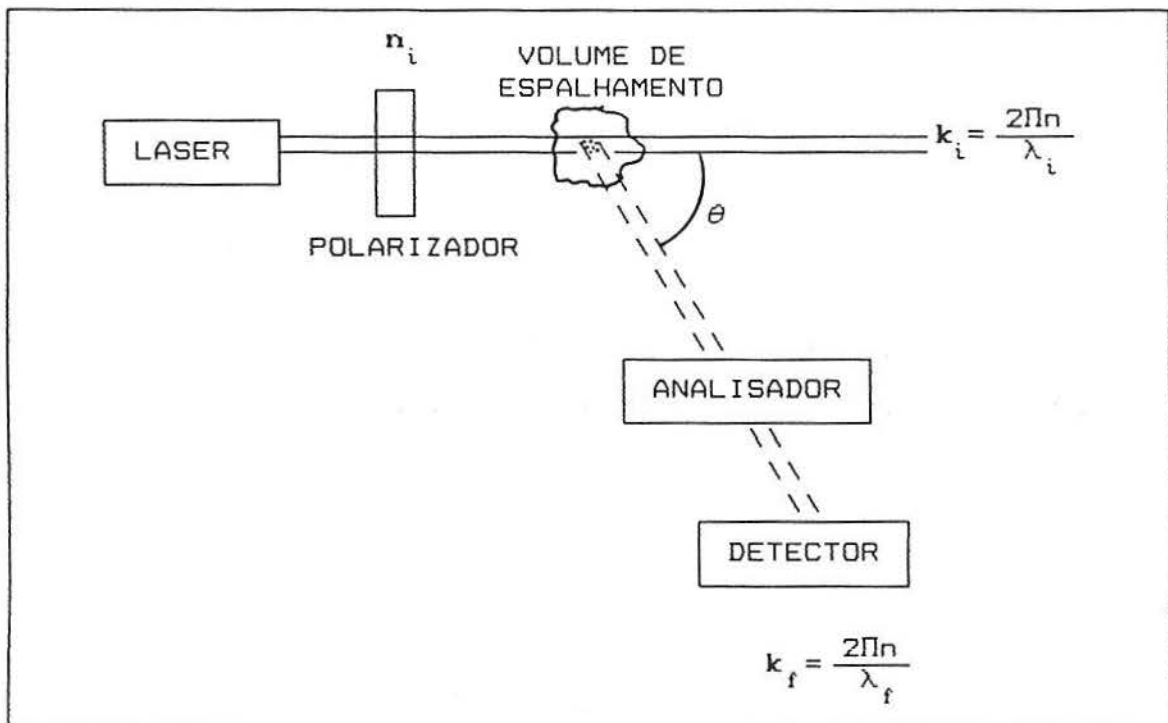


Figura 4.1: Distribuição esquemática de um experimento de espalhamento de luz (n_i é a polarização da luz, λ_i e λ_f são os comprimentos de onda da luz incidente e da luz espalhada e k_i e k_f são os vetores de onda da luz incidente e espalhada).

4.1 FLUTUAÇÕES

Em um experimento de espalhamento de luz idealizado, a luz incidente é uma onda eletromagnética plana:

$$E_i(r, t) = n_i E_0 \exp i [k_i \cdot r - \omega_i t] \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda, ω_i é a frequência angular, n_i é o vetor unitário na direção do campo elétrico incidente, E_0 é a intensidade do campo elétrico e k_i é o vetor de propagação da onda, onde k_i é:

$$k_i = \frac{\omega_i}{c} \hat{k}_i \quad (4.2)$$

e \hat{k}_i é um vetor unitário especificando a direção da propagação da onda incidente. $E_i(r, t)$ é a intensidade campo elétrico definido pela distância r no tempo t . Quando as moléculas no volume de espalhamento estão sujeitas a este campo elétrico incidente suas cargas constituintes são aceleradas e conseqüentemente irradiam luz. Este campo de luz irradiado ou espalhado no detector num dado tempo é a soma ou superposição dos campos elétricos emitidos de todas as cargas no volume espalhado e que depende das posições exatas delas.

As moléculas na região iluminada estão constantemente fazendo movimentos de translação, rotação e vibração em virtude das interações térmicas. Através destes movimentos as posições das cargas estão constantemente mudando e desta forma o campo elétrico total espalhado no detector flutuará no tempo. Nestas flutuações

estão implícitas importantes informações estruturais e dinâmicas sobre as posições e orientações das moléculas.

O movimento molecular térmico é variável, pois o campo espalhado varia aleatoriamente no detector. O registro deste campo é muito semelhante ao registro de ruído.

Em experimentos de espalhamento de luz, o campo de luz incidente é suficientemente fraco de forma que o sistema responda linearmente a ele. O problema está em descrever a resposta do sistema em equilíbrio para este campo elétrico fraco incidente, ou mais precisamente, as mudanças do campo de luz (deslocamentos de frequência, mudanças de polarização, alargamento de linhas) devido a suas interações com o sistema. Quando dois sistemas estão fracamente acoplados um ao outro, é necessário apenas conhecer como ambos sistemas se comportam na ausência de acoplamento para descrever o caminho pelo qual um sistema responde a outro. A resposta de um sistema a outro é totalmente descrita em termos de funções de correlação do tempo de variáveis dinâmicas.

As funções de correlação no tempo fornecem um método para expressar o grau no qual duas propriedades dinâmicas estão correlacionadas sobre um período de tempo.

Considere-se uma propriedade A que dependa da posição e momento de todas as partículas do sistema. Em virtude de seus movimentos térmicos, as partículas estão constantemente colidindo e assim suas posições e momentos mudam com o tempo e também a propriedade A . As partículas movem-se de forma aleatória e a dependência do tempo da propriedade $A(t)$ é semelhante a um ruído.

Considerando, por exemplo a pressão na parede de um cilindro contendo um gás em equilíbrio, num dado tempo ela é proporcional à

força total na parede, a qual é função das distâncias de todas as partículas a partir da parede. Como as partículas se movem continuamente, a força total flutua no tempo. A pressão é portanto, uma propriedade flutuante. Supondo agora o acoplamento de um detector, o qual responderia rapidamente às mudanças de pressão, as medidas detectadas teriam um comportamento variável isto é, flutuariam. Como o movimento molecular é muito rápido, o indicador do detector variaria muito rapidamente, a medida seria lida num grande número de intervalos de tempo e os resultados estariam em torno de uma média. Uma média sobre um período suficientemente longo (um tempo longo comparado com o período da flutuação) permitiria uma medida de pressão confiável. Desta maneira se a mesma média ocorresse em diferentes tempos, essencialmente o mesmo valor médio seria obtido.

A partir desta discussão a propriedade total medida do sistema em equilíbrio é simplesmente uma média de tempo

$$\bar{A}(t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt \quad (4.3)$$

onde t_0 é o tempo no qual a medida é iniciada e T é o tempo sob o qual ela é medida. A média vem a ser significativa apenas se T é grande comparado com o período da flutuação. O experimento ideal seria aquele no qual A é a média sobre um tempo infinito,

$$\bar{A}(t_0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) dt \quad (4.4)$$

sob certas condições gerais esta média de tempo infinito é independente de t_0 , na mecânica estatística isto normalmente

é considerado válido. Em geral a propriedade cuja média é independente de t_0 é chamada *propriedade estacionária*. Na Fig.4.2 pode-se observar que a propriedade A flutua sobre esta média de tempo, o qual por sua independência de t_0 pode ser expresso como:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (4.5)$$

O sinal do ruído $A(t)$ na Fig.4.2 apresenta as seguintes características: a propriedade A em dois tempos t , e $t+\tau$ pode ter valores diferentes assim $A(t+\tau) \neq A(t)$. Contudo quando τ é muito pequeno comparado aos tempos das flutuações em A , $A(t+\tau)$ será muito próximo de $A(t)$. Como τ aumenta, o desvio de $A(t+\tau)$ a partir de $A(t)$ torna-se maior. Pode-se dizer que o valor de $A(t+\tau)$ está correlacionado com $A(t)$ quando τ é menor, mas que esta correlação está perdida quando τ vem a ser grande comparado com o período das flutuações. A medida desta correlação é a função de autocorrelação da propriedade A , a qual é definida por:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t)A(t+\tau) dt \quad (4.6)$$

Supondo que o eixo do tempo é dividido em intervalos discretos Δt , tal que $t=j\Delta t$; $\tau=n\Delta t$; $T=N\Delta t$ e $t+\tau=(j+n)\Delta t$; e supondo que a propriedade A varie muito pouco sobre o intervalo de tempo Δt . A partir da definição de integral as equações 4.5 e 4.6 ficam:

$$\langle A \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j \quad (4.7)$$

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j A_{j+n} \quad (4.8)$$

onde A_j é o valor da propriedade no começo do j -ésimo intervalo.

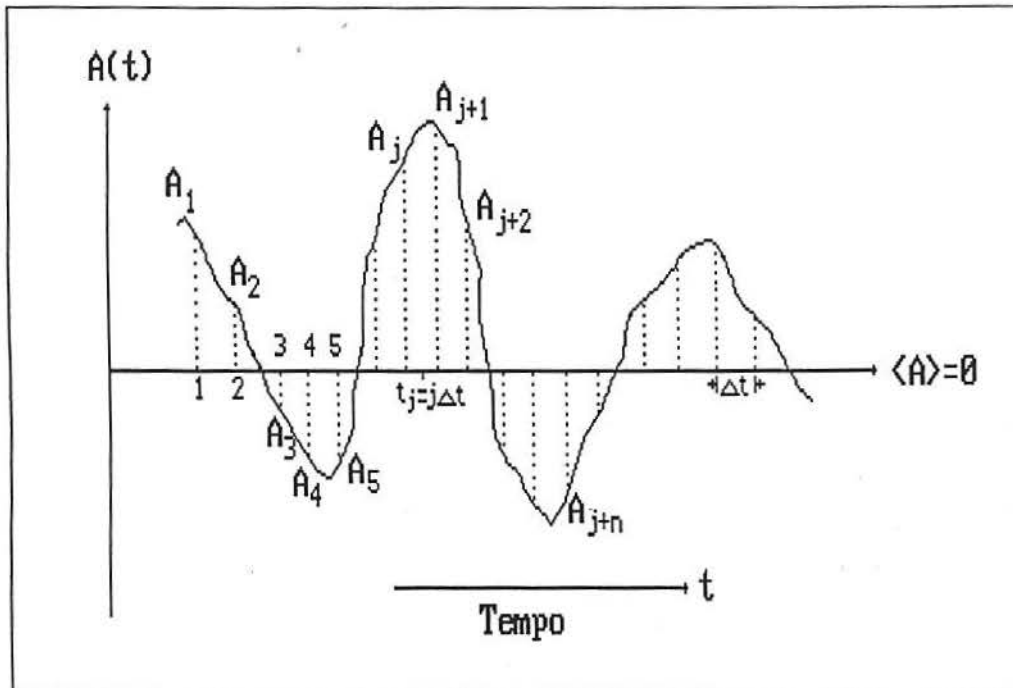


Figura 4.2: A propriedade $A(t)$ flutua no tempo à medida que as moléculas movem-se em um fluido. O eixo do tempo é dividido em intervalos discretos, Δt , e a média de tempo $\langle A \rangle$ é considerada zero por conveniência.

É interessante demonstrar como a função de correlação no tempo varia com o tempo. A Fig.4.2 apresenta o sinal de ruído $A(t)$, pode-se notar que muitos termos de soma da equação 4.8 são

negativos. Por exemplo, na Fig.4.2 existem termos negativos, conseqüentemente a soma envolverá o cancelamento entre os termos negativos e positivos. Considerando o caso $\langle A(0)A(0) \rangle$, a soma contribuinte para isto é $\sum_j A_j A_j = \sum_j A_j^2$, e já que $A_j^2 \geq 0$ todos os termos na soma são positivos e é esperado um total grande, isto implica em:

$$\sum_{j=1}^N A_j^2 \geq \sum_{j=1}^N A_j A_{j+n} \quad (4.9)$$

ou

$$\langle A(0)^2 \rangle \geq \langle A(0)A(\tau) \rangle \quad (4.10)$$

Isto implicaria que a função de autocorrelação pode tanto permanecer igual ao seu valor inicial para todos os tempos τ , no qual o caso A é uma constante de movimento, ou pode diminuir a partir de seu valor inicial, o qual é o máximo.

Seria esperado que a função de autocorrelação de um momento não conservado, de uma propriedade não periódica diminua a partir de seu valor inicial $\langle A^2 \rangle$. Para tempos τ grandes comparados com a característica de tempo para flutuação de A , espera-se que $A(t)$, e $A(t+\tau)$ sejam totalmente não correlacionados, então:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A(0) \rangle \langle A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 \quad (4.11)$$

assim a função de correlação do tempo de uma propriedade não periódica diminui a partir de $\langle A^2 \rangle$ para $\langle A \rangle^2$ no curso do tempo (Fig.4.3).

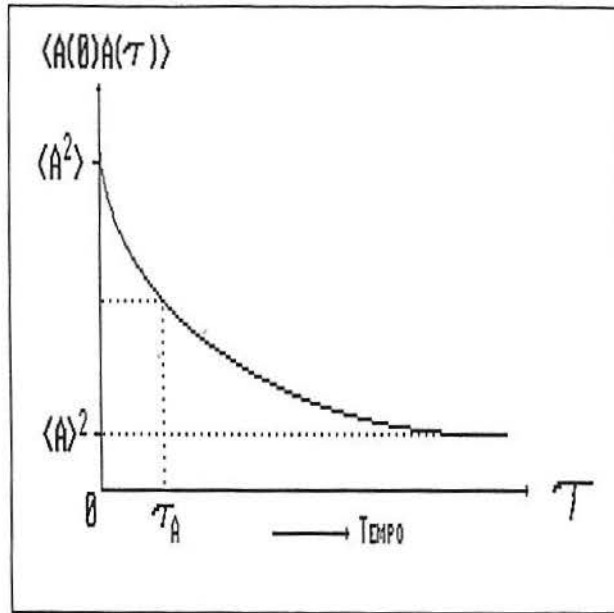


Figura 4.3: Função de correlação do tempo, $\langle A(0)A(\tau) \rangle$. Inicialmente esta função é $\langle A^2 \rangle$. Para tempos muito longos comparados ao tempo de correlação, τ_A , a função de correlação diminui para $\langle A \rangle^2$.

Em muitas aplicações a função de autocorrelação diminui como uma exponencial:

$$\langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 + \{ \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \} \exp \frac{-\tau}{\tau_r} \quad (4.12)$$

onde τ_r é chamado de "tempo de relaxação" ou tempo de correlação.

Definindo:

$$\delta A(t) \equiv A(t) - \langle A \rangle \quad (4.13)$$

que é o desvio instantâneo do valor da propriedade $A(t)$ com relação ao seu valor médio $\langle A \rangle$.

Pode-se mostrar que:

$$\langle \delta A(0) \delta A(\tau) \rangle = \langle A(0) A(\tau) \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (4.14)$$

e

$$\langle \delta A^2 \rangle = \langle \delta A(0) \delta A(0) \rangle = [\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2] \quad (4.15)$$

Combinando as equações 4.12, 4.14 e 4.15 tem-se:

$$\langle \delta A(0) \delta A(\tau) \rangle = \langle \delta A^2 \rangle \exp \frac{-\tau}{\tau_r} \quad (4.16)$$

onde $\delta A(t)$ é muitas vezes referido como flutuação, a qual representa o desvio da propriedade de seu valor médio. A função de autocorrelação das flutuações tem uma estrutura mais simples do que a função de autocorrelação das propriedades, pois parte do tempo invariante $\langle A \rangle^2$ é removido.

Nem todas as funções diminuem exponencialmente. Pela definição, o tempo de correlação é $\tau_c = \int_0^{\infty} d\tau \frac{\langle \delta A(0) \delta A(\tau) \rangle}{\langle \delta A^2 \rangle}$, se a diminuição for exponencial, então $\tau_c = \tau_r$.

Resumindo, a função de autocorrelação é a medida da similaridade dos valores de um sinal no tempo t e no tempo $(t+\tau)$, isto é $A(t)$ e $A(t+\tau)$. Quando $\tau=0$ os dois sinais estão completamente em fase e $\langle A(0) A(\tau) \rangle$ é grande. À medida que τ aumenta, $A(t)$ e $A(t+\tau)$ ficam fora de fase e o valor da função de autocorrelação é pequena.

4.2 DENSIDADE ESPECTRAL

A densidade espectral $I_A(\omega)$ da função da correlação no tempo $\langle A^*(0)A(t) \rangle$ é definida como

$$I_A(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \langle A^*(0)A(t) \rangle dt \quad (4.17)$$

onde A^* é o complexo conjugado de A .

A densidade espectral tem um papel importante, pois algumas vezes a medida no espalhamento de luz é a própria densidade espectral da luz espalhada. A eq.4.18 expressa a função de correlação do tempo em termos de densidade espectral obtida através da inversão de Fourier da eq.4.17.

$$\langle A^*(0)A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+i\omega t} I_A(\omega) d\omega \quad (4.18)$$

$\langle A(0)A(t) \rangle$ e $I_A(\omega)$ são transformadas de Fourier um do outro e a determinação experimental de um é suficiente para a determinação do outro. $I_A(\omega)$ é preferencialmente medido num experimento do que a função de correlação do tempo. Além disso nota-se que no equilíbrio o valor da propriedade A ao quadrado é encontrado através de $t=0$ na eq.4.18.

$$\langle |A|^2 \rangle = \langle |A(0)|^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} I_A(\omega) d\omega \quad (4.19)$$

$I_A(\omega)d\omega$ pode ser interpretado como a quantidade de $|A|^2$ no intervalo de frequência $(\omega, \omega+d\omega)$.

A densidade espectral da função de autocorrelação do campo elétrico é definida pela equação 4.20:

$$I_E(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle \exp i\omega\tau \, d\tau \quad (4.20)$$

Pode-se concluir que se pelo filtro passam todas as frequências, a densidade espectral pode ser determinada como função da frequência, e a função de correlação no tempo pode ser determinada pela inversão de Fourier. Isto significa que a propriedade $I_E(\omega)$, medida num experimento com filtro, e a função de correlação $\langle E^*(0)E(t) \rangle$ medida no sistema através de um correlador são pares de Fourier.

O termo $I_E(\omega)$ pode ser medido diretamente pelo experimento utilizando um analisador de espectro no lugar do correlador. A escolha da técnica, analisador espectral ou correlador, dependerá da escala de tempo das flutuações.

4.3 TEORIA BÁSICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ

Na teoria clássica de espalhamento de luz, um campo eletromagnético incidente exerce uma força nas cargas do volume de espalhamento, é dito que este campo incidente polariza o meio e as cargas aceleradas irradiam luz. Quando a luz visível incide num meio de átomos na subregião do volume iluminado, pequeno se comparado ao cubo do comprimento de onda da luz incidente,

vê-se essencialmente o mesmo campo elétrico incidente. Se muitas subregiões de tamanho igual são consideradas, o campo elétrico espalhado é a superposição de campos espalhados uns dos outros. Se as subregiões são óticamente idênticas, isto é, todas têm a mesma constante dielétrica, só existirá luz espalhada em uma direção. Da mesma forma, ignorando os efeitos de superfície, para meios grandes, cada subregião pode sempre estar emparelhada com outra subregião cujo campo espalhado é idêntico na amplitude mas oposto na fase e cancelará, não permitindo luz espalhada em outras direções. Se entretanto as regiões são óticamente diferentes, isto é, têm diferentes constantes dielétricas, as amplitudes da luz espalhada das diferentes subregiões não serão tão idênticas. O cancelamento completo não ocorrerá, e existirá luz espalhada em outras direções. Neste ponto de vista semimacroscópico originalmente introduzido por Einstein, o espalhamento de luz é um resultado de flutuações locais na constante dielétrica do meio. É fácil entender como as flutuações ocorrem, a partir da teoria cinética, as moléculas estão constantemente exercendo movimentos de translação e rotação, dessa forma a constante dielétrica instantânea de uma dada subregião (a qual depende das posições e orientações das moléculas) flutuará e produzirá a luz espalhada³⁴.

Considerando um meio não magnético, não condutor e não absorvente com uma constante dielétrica média ϵ_0 (e índice de refração $n = \sqrt{\epsilon_0}$), o campo elétrico incidente é uma onda dado pela equação 4.1.

O meio material caracteriza-se por uma constante dielétrica local dada pela equação:

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 I + \delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) \quad (4.22)$$

onde $\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ o tensor da flutuação da constante dielétrica na posição \mathbf{r} e tempo t e I é um tensor unitário de segundo grau.

O componente do campo elétrico espalhado em uma distância R a partir do volume de espalhamento com polarização \mathbf{n}_f , vetor de propagação \mathbf{k}_f , e frequência ω_f é:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R\varepsilon} \exp ik_f R \int_V \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\omega_i t) [\mathbf{n}_f \cdot [\mathbf{k}_f (\mathbf{k}_f (\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i))]] d^3 r \quad (4.23)$$

onde o índice V indica que a integral é sobre o volume do espalhamento. O vetor \mathbf{q} é definido em termos de geometria de espalhamento como:

$$\mathbf{k} = \mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (4.24)$$

onde \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f apontam, respectivamente, as direções de propagação da onda incidente e da onda que atinge o detector. O ângulo entre \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f é o ângulo de espalhamento θ (Fig.4.4). Tem-se que:

$$k_i = \frac{2\pi n}{\lambda_i} \quad (4.25)$$

$$k_f = \frac{2\pi n}{\lambda_f}$$

onde λ_i e λ_f são os comprimentos de onda da radiação incidente e espalhada e n é o índice de refração do sistema no referido comprimento de onda. Normalmente o comprimento de onda da luz incidente muda muito pouco no processo de espalhamento, então:

$$|k_i| \cong |k_f|$$

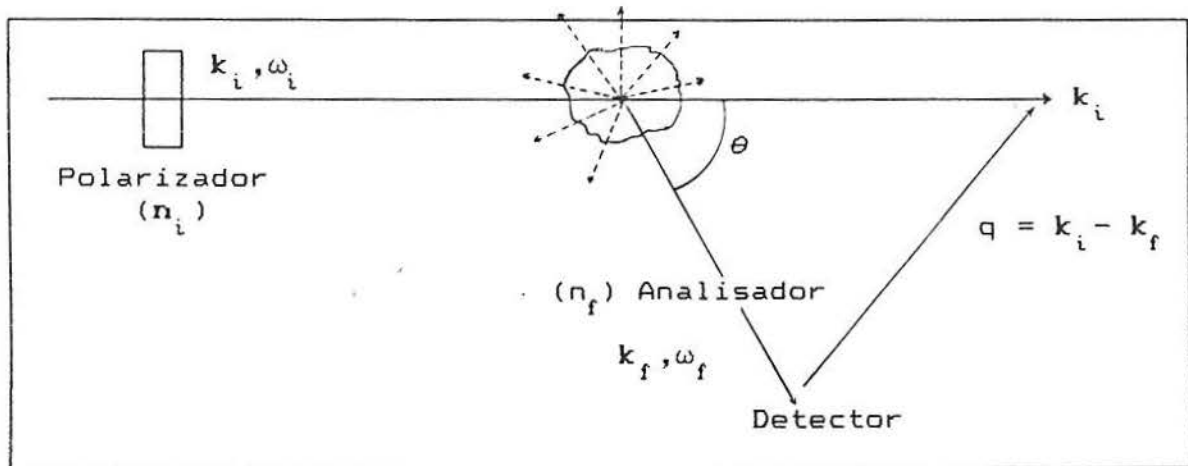


Figura 4.4: Esquema de detecção do vetor de onda k_f .

Através da Fig.4.4 observa-se a formação de um triângulo isósceles e a magnitude de q pode ser expressa pela lei do cossenos:

$$q^2 = |k_i - k_f|^2 = k_f^2 + k_i^2 - 2k_i \cdot k_f = 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos\theta = 4k_i^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

$$k = q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (4.26)$$

Esta é a condição de Bragg, ela especifica o componente do vetor de onda da flutuação da constante dielétrica que ocorre no ângulo de espalhamento θ .

Pode-se dizer que a função de correlação de E_s é calculada pela seguinte equação:

$$\langle E_{\square}^*(R,0) E_{\square}(R,t) \rangle = \frac{k_f^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \langle \delta\epsilon_{if}(q,0) \delta\epsilon_{if}(q,t) \rangle \exp(-i\omega_i t) \quad (4.27)$$

A densidade espectral do espalhamento de luz no detector pode ser determinada pela substituição da eq.4.27 na 4.20:

$$I_{if}(q, \omega_f, R) = \left[\frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \right] \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta\epsilon_{if}(q,0) \delta\epsilon_{if}(q,t) \rangle \exp(i(\omega_f - \omega_i) t) dt \quad (4.28)$$

onde $I_0 \equiv |E_0|^2$.

Na equação acima pode-se ver que: (a) $I_{if} \propto \lambda^{-4}$, (b) $I_{if} \propto R^{-2}$ e c) I_{if} depende de ω_i e ω_f através de sua diferença:

$$\omega \equiv \omega_i - \omega_f \quad (4.29)$$

onde, ω é a frequência do deslocamento da luz espalhada, ω_i é a frequência da luz incidente e ω_f é a frequência da luz espalhada. Esta equação representa a mudança de frequência no processo de espalhamento. O inverso da dependência de λ^4 em (a) indica que a luz azul é mais espalhada do que a luz vermelha, isto resulta na cor azul do céu e dos oceanos. Também indica que ondas de rádio não seriam espalhadas como a luz visível. Como consequência de maiores intensidades espalhadas, é mais fácil fazer espalhamentos com luz visível do que com grandes ondas de infravermelho ou ondas de rádio. A dependência de R^{-2} é apenas na atenuação esperada para onda esférica. A mudança de frequência ocorre apenas se $\delta\epsilon(q,t)$

varia com o tempo, isto é, o espalhamento poderia ocorrer a partir de um congelamento das flutuações, mas a frequência da onda espalhada seria idêntica a da onda incidente.

Na eq.4.28 $I_{if}(\mathbf{q}, \omega_f, R)$ é proporcional a densidade espectral das flutuações da constante dielétrica, $\delta\epsilon_{if}$. A densidade espectral é dada pela equação:

$$I_{if}^e(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp -i\omega t \langle \delta\epsilon_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle dt \quad (4.31)$$

onde a constante de proporcionalidade é:

$$A = \frac{I_0 k_f^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \quad (4.32)$$

A função de autocorrelação das flutuações da constante dielétrica é:

$$I_{if}^e(\mathbf{q}, t) = \langle \delta\epsilon_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle \quad (4.33)$$

O evento de espalhamento de luz pode ser visto em termos conservação de momento e de energia. Um fóton sofre mudança de energia de $\hbar\omega_i$ para $\hbar\omega_f$ e a mudança de momento de $\hbar\mathbf{k}_i$ para $\hbar\mathbf{k}_f$, criando uma excitação no meio de espalhamento de energia $\hbar\omega$ e de momento $\hbar\mathbf{q}$, onde a partir da conservação de energia e de momento:

$$\begin{aligned} \hbar\omega &= \hbar\omega_i - \hbar\omega_f \\ \hbar\mathbf{q} &= \hbar\mathbf{k}_i - \hbar\mathbf{k}_f \end{aligned} \quad (4.34)$$

Para o cálculo do espectro de espalhamento de luz deve-se ter um modelo para o mecanismo pelo qual as flutuações dielétricas decaem.

Na espectroscopia de espalhamento de luz o que é medido é $I_{if}^e(\mathbf{q}, \omega)$ num dado ângulo de espalhamento como função de ω . A medida mais comum é a intensidade total $I_{if}^e(\mathbf{q})$ que é equivalente a integração do espectro $I_{if}^e(\mathbf{q}, \omega)$ sobre todas as frequências, isto é, encontrar a área sobre o espectro. A integral da eq.4.30 sobre todas as frequências é:

$$I_{if}^e(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega I_{if}^e(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) \langle \delta\epsilon_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle dt \quad (4.35)$$

assim,

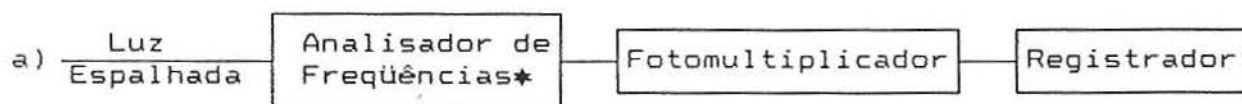
$$I_{if}^e(\mathbf{q}) = \langle |\delta\epsilon_{if}(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (4.36)$$

As intensidades integradas fornecem informações sobre as flutuações quadráticas médias de ϵ para os vetores de onda.

4.4 MÉTODOS DE ESPALHAMENTO DE LUZ

Em experimentos de espalhamento de luz, essencialmente duas quantidades podem ser medidas: a intensidade do feixe espalhado e a distribuição espectral da luz espalhada. Existem dois diferentes métodos que são utilizados para medir a distribuição espectral da luz espalhada, a análise no espaço de frequências (Fig.4.5a) e a análise no espaço do tempo, a qual divide-se em homódino

(Fig.4.5b) e heteródino (Fig.4.5c). Nota-se que os métodos homódino e heteródino não utilizam monocromador ou filtro entre a célula de espalhamento e o fotomultiplicador.



* Prisma ou Grade de Difração ou Interferômetro

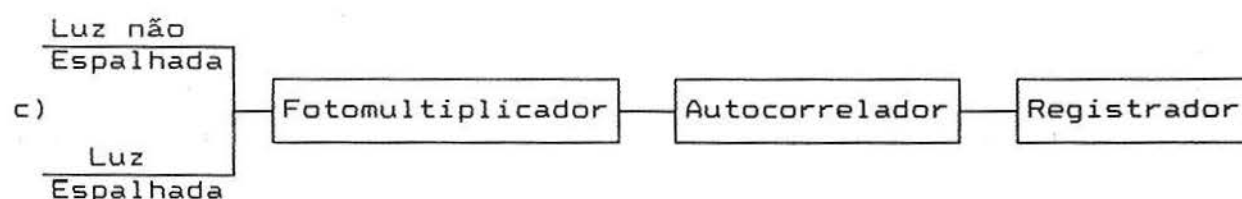
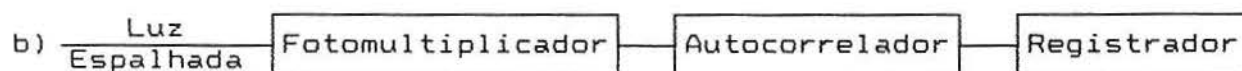


Figura 4.5: Representação esquemática das técnicas de espalhamento de luz: (a) filtro, (b) homódino e (c) heteródino.

Num experimento de espalhamento de luz um feixe de luz é orientado na região do fluido e o feixe espalhado incidirá no detector. Polarizadores e analisadores são utilizados para definir a polarização dos feixes de luz incidente e espalhado, respectivamente. Fisicamente, o campo espalhado instantâneo pode ser considerado como uma superposição de ondas espalhadas a partir de um centro individual de espalhamento. Este campo espalhado

flutua em resposta ao movimento molecular dos espalhadores. Vários esquemas de detecção são usados para analisar a dependência do tempo destas flutuações. O método de detecção usado neste experimento depende da escala de tempo das flutuações. Os métodos de filtro são utilizados para estudos de processos dinâmicos moleculares relativamente rápidos, isto é, aqueles que ocorrem numa escala de tempo mais rápida que 10^{-6} s. As combinações óticas são normalmente utilizadas para processos que ocorrem numa escala de tempo mais lenta que 10^{-6} s.

O método de filtro envolve a análise espectral da luz espalhada através de grades de difração ou interferômetro Fabry-Perot ou prisma ou sistemas que podem realizar análises das freqüência dos espectros. Estes equipamentos são colocados entre a amostra e o tubo fotomultiplicador e atuam como filtros, os quais permitem a passagem de apenas um único componente de freqüência da luz espalhada. Este componente de freqüência incide no cátodo do fotomultiplicador e o filtro é então varrido numa região de freqüências eq. 4.29. A quantidade diretamente medida nos experimentos com filtro é proporcional a transformada de Fourier da função de correlação no tempo das flutuações da constante dielétrica.

Para processos mais rápidos que 10^{-10} s, são usadas grades de difração como filtros. Para processos mais lentos com tempos de relaxação na região em torno de 10^{-6} - 10^{-10} s são utilizados os interferômetros Fabry-Perot. Experimentos com filtros não tem resolução suficiente para o estudo de processos mais lentos que 10^{-6} . Para análises espectrais de alta resolução, recentemente⁴⁵ tem sido utilizadas técnicas de combinação como por exemplo, a

combinação de um monocromador com um interferômetro Fabry-Perot.

As técnicas de combinações óticas são utilizadas no estudo dinâmico do espalhamento de luz de processos relativamente lentos tais como, difusão macromolecular, a dinâmica de flutuações em regiões críticas e a mobilidade de microorganismos.

Relativo à análise no espaço do tempo, no método homódino apenas a luz espalhada colide no fotocátodo, enquanto no método heteródino um oscilador local, usualmente uma pequena porção da luz original do laser é combinada com a luz espalhada na superfície do cátodo. O fototubo possui detecção quadrática e seu rendimento instantâneo é proporcional ao quadrado do campo elétrico incidente $i(t) \cong |E(t)|^2$. O quadrado do campo elétrico é proporcional a intensidade da luz ou na linguagem quântica, ao número de fótons.

A resposta do fotomultiplicador passa através do computador chamado de correlador, o qual calcula sua função de correlação no tempo.

$$\langle i(t) i(0) \rangle = B \langle |E(0)|^2 |E(t)|^2 \rangle \quad (4.37)$$

onde B é a constante de proporcionalidade. O correlador pode ser usado tanto na forma digital ou na analógica. No método digital o correlador conta e então correlaciona os pulsos ou fótons e no método analógico ele correlaciona diretamente as flutuações nas respostas do fotomultiplicador. Para baixos níveis de luz o método digital é o normalmente preferido.

4.4.1 Interferômetro Fabry-Perot

Um interferômetro Fabry-Perot^{34,46} consiste de dois espelhos planos dielétricos paralelos um ao outro Fig.4.6. As superfícies internas dos espelhos são altamente refletoras ($\cong 98\%$). A luz entra na cavidade do interferômetro normal aos espelhos e é refletida para trás e para frente na cavidade do interferômetro.

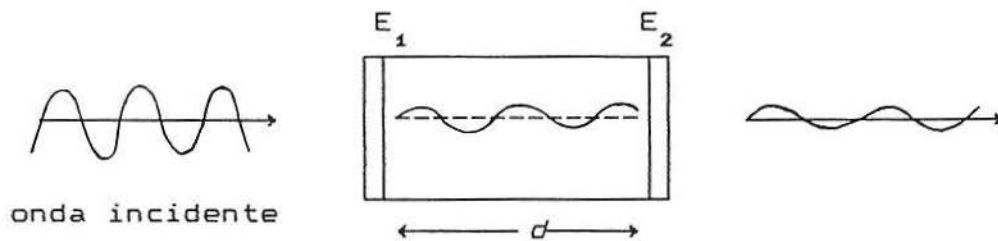


Figura 4.6: Esquema de um interferômetro Fabry-Perot.

A existência de comprimentos de onda construtivos é obtida quando um número inteiro da metade do comprimento de onda se ajustar na cavidade, isto é,

$$N \left(\frac{\lambda}{2} \right) = d \quad (4.38)$$

onde N é o integrador e d é a distância entre os espelhos. Neste comprimento de onda existe um máximo na intensidade da luz transmitida, se $d=0,1\text{cm}$ e $\lambda=5000\text{\AA}$, então $N=4.10^9$. Um valor exato de d no interferômetro selecionará apenas um componente de frequência (comprimento de onda) do espectro de luz espalhada. Pela variação de d pode-se detectar a densidade espectral da luz

espalhada como função da frequência.

Existem dois métodos para varrer o espectro: movendo os espelhos fisicamente, mudando d , mas com a desvantagem de desordenar o alinhamento dos espelhos ou mudando λ (na cavidade) através da mudança do índice de refração n do meio entre os espelhos por um bombeamento de gás dentro da cavidade.

Para análises que necessitam de altíssima resolução podem ser usados espelhos esféricos no lugar de espelhos planos, uma vez que estes aumentam a força de coleta da luz e permitem uma varredura mais fácil do espectro.

Existem dois importantes parâmetros para caracterizar os interferômetros Fabry-Perot, *faixa espectral livre* (FSR) e a *finesse*. A FSR é essencialmente o espaço de frequência definido pela distância d dos espelhos do interferômetro. Para o interferômetro de espelhos planos tem-se:

$$\text{FSR} = \Delta\nu = \frac{c}{2nd} \quad (4.39)$$

onde c é a velocidade da luz e n é o índice de refração do meio e d é a distância entre os espelhos. A *finesse* F é dada por:

$$F = \left[\frac{\Delta\nu}{\delta\nu} \right] \quad (4.40)$$

onde $\delta\nu$ é a largura completa na metade do máximo da altura de linha do interferômetro. Quanto maior F , mais claramente o interferômetro distingue entre as diferentes frequências. O mais desejado é um interferômetro com grande F e um grande $\Delta\nu$.

4.4.2 Espalhamentos Elástico, Quase-elástico e não-Elástico

Quando não existe absorção, a radiação eletromagnética interage com os átomos ou moléculas em seu caminho, produzindo uma oscilação na densidade eletrônica. As moléculas atuam como dipolos elétricos oscilantes que irradiam em todas as direções.

Se a frequência da radiação espalhada é exatamente a mesma da radiação incidente, isto é, tem a mesma energia, o espalhamento é "elástico". Por outro lado, o processo de espalhamento pode envolver uma troca de energia entre a radiação e as partículas espalhadas, promovendo o espalhamento "não-elástico", por exemplo: os espalhamentos de Raman e Brillouin⁴⁷.

No caso de soluções, a flutuação na concentração contribui apenas na parte central elástica do espectro de espalhamento. O movimento Browniano das moléculas do soluto cria uma distribuição de frequência fraca a qual alarga o pico central. Este fenômeno é chamado de espalhamento "quase-elástico" ou "alargamento da linha de Rayleigh".

Para métodos não-elásticos o deslocamento da frequência, especificamente para o espalhamento Brillouin, é da ordem de 10^8 Hz a 10^{11} Hz e para o espalhamento Raman, de 10^{11} Hz a 10^{14} Hz. No espalhamento quase-elástico, o deslocamento da frequência é bem menor, sua ordem é de 10 Hz a 10^7 Hz. No espalhamento de luz elástico não ocorre deslocamento de frequência.

Deve ser enfatizado que o espalhamento de luz elástico e o espalhamento de luz dinâmico usam os mesmos fótons. Se a intensidade dos fótons não deslocados for medida, é obtido o espalhamento de luz estático ou elástico. Se os deslocamentos das

freqüências destes mesmos fótons são obtidos, é feito o espalhamento de luz dinâmico ou quase-elástico. É possível medir o espalhamento de luz dinâmico e o estático simultaneamente⁴⁸.

4.5 ESPALHAMENTO DE BRILLOUIN

Quando um feixe de luz incide num meio transparente ele sofre espalhamento pelas flutuações da constante dielétrica do meio causadas pela flutuação térmica do sistema. Pela técnica de espalhamento de Brillouin, é possível detectar pequenas mudanças de freqüência da luz espalhada consequentes das flutuações térmicas com características de propagação. Estas flutuações são consideradas como compostas de ondas elásticas ou fonons térmicos da ordem de 10^{-5} eV⁴⁹.

Em 1922, Brillouin⁵⁰ previu que os fonons acústicos na região de 1 a 20 GHz eram causados pelas flutuações térmicas do sistema e conseqüentemente determinavam o espectro da luz espalhada, neste caso chamado de espectro Brillouin. A luz espalhada caracteriza-se por deslocamentos de freqüência como conseqüência do movimento dos fonons⁵¹.

Um espectro de luz espalhada (Fig.4.7), normalmente contém um pico elástico central na freqüência incidente ω_0 (pico de Rayleigh) e picos inelásticos (picos de Brillouin) resultantes da transferência de energia entre o feixe e a amostra com deslocamentos de freqüências positivos e negativos em relação a ω_0 .

A espectroscopia Raman, por outro lado, determina a interação

de modos vibracionais das moléculas e prevê deslocamentos de frequências, os quais são tradicionalmente denominados de componentes Stokes quando $\omega_R < \omega_0$, correspondendo ao ganho de energia de magnitude $\hbar\omega$ pela amostra e de componentes anti-Stokes quando $\omega_R > \omega_0$, que correspondem a perda de energia quantizada pela amostra. A espectroscopia de espalhamento de luz inelástico permite a determinação de várias energias de excitação através da medida dos deslocamentos de frequência a partir da frequência central ω_0 no feixe de luz espalhado^{44,52}.

As larguras das frequências dos picos inelásticos permitem informação dos tempos de vida dos estados excitados.

No caso do espalhamento Brillouin em sistemas puramente líquidos, vêem-se três modos longitudinais e dois modos transversais. Os modos transversais são modos de cisalhamento e por terem grande coeficiente de absorção não são mensuráveis no estado puramente líquido. Dos modos longitudinais, um é definido pela difusão de calor ou condutividade térmica e os outros dois são modos de propagação das ondas de som. Apenas os modos longitudinais contribuem para o espalhamento de luz Rayleigh-Brillouin e produzem um espectro formado pelo triplete Rayleigh-Brillouin³⁴. Estas linhas existem devido as colisões inelásticas entre um fóton e a amostra no qual o fóton ganha ou perde energia sofrendo deslocamentos de frequência $\pm\omega_B(q)$. A largura destas bandas corresponde ao tempo de vida $(q^2\Gamma)^{-1}$ do fonon clássico do vetor de onda q . A banda de Rayleigh, por outro lado, representa o espalhamento de luz através da entropia, ou em geral, modos dissipativos ou difusivos do fluido.

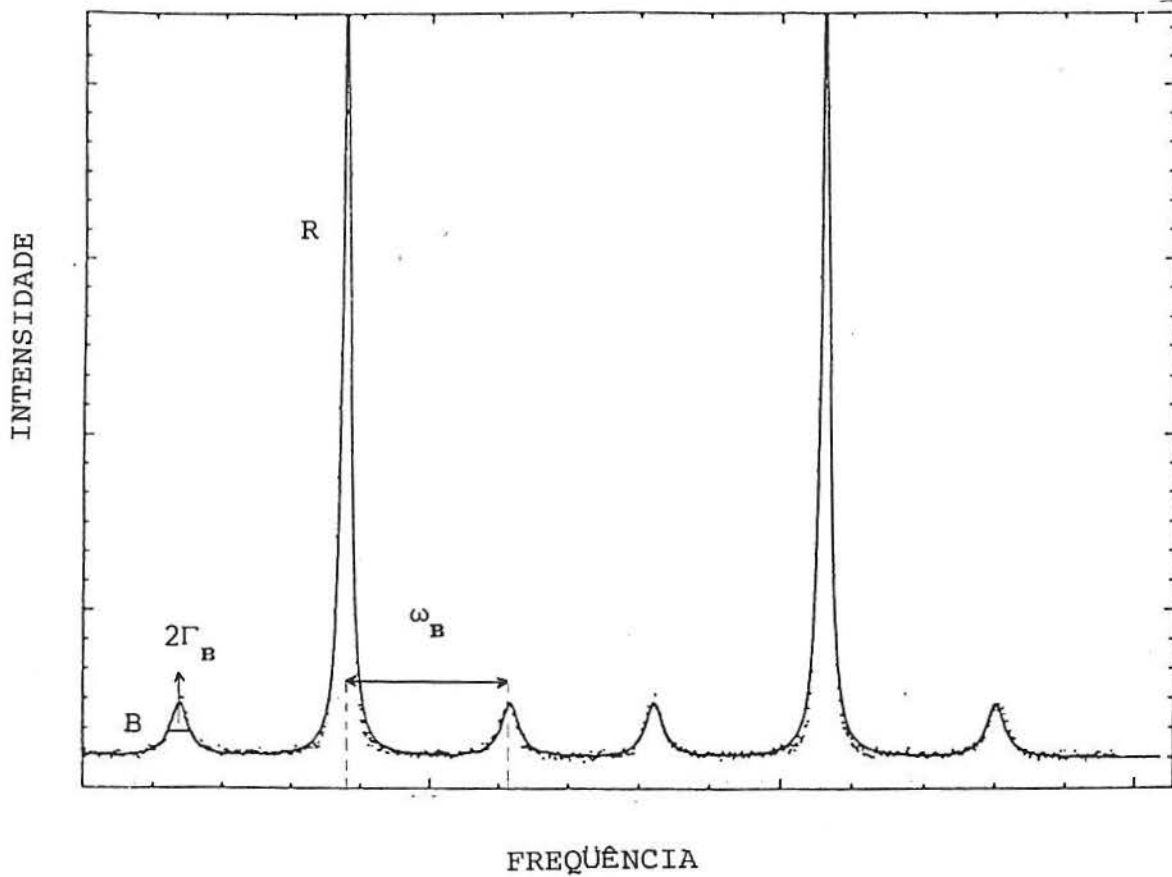


Figura 4.7. Representação de um espectro de Espalhamento de Luz Rayleigh-Brillouin.

O espectro Rayleigh-Brillouin pode ser descrito através da equação:

$$I(q, \omega) = I_R(q, \omega) + I_M(q, \omega) + I_B^+(q, \omega) + I_B^-(q, \omega) + I_C(q, \omega) \quad (4.41)$$

onde $I_R(q, \omega)$ é uma linha Lorentziana com máximo na frequência ω_0 chamada linha central ou linha Rayleigh. Nos casos de efeitos de

relaxação vibracional-translacional, $I_M(q, \omega)$ é uma segunda Lorenziana também não deslocada, descrita pelo R. Mountain⁵³. As duas Lorenzianas $I_B^+(q, \omega)$ e $I_B^-(q, \omega)$ são linhas de Brillouin, as quais são deslocadas em relação a linha central. O termo $I_C(q, \omega)$ é um termo adicional de correção o qual considera a linha de base e as partes não Lorentzianas das linhas de Brillouin.

Através desta descrição do espectro de Rayleigh-Brillouin é possível determinar as posições do máximo (ω_B) e as larguras de linhas Brillouin.

Uma análise mais rigorosa³⁹, leva a uma descrição bem mais complexa deste espectro a qual envolve as seguintes propriedades:

χ_T , a compressibilidade isotérmica

γ , a razão da capacidade calorífica c_p/c_v

D_T , a difusividade térmica $\lambda/m\rho_0 c_p$

Γ , coeficiente de atenuação acústica

U , a velocidade do som

D_v , a viscosidade cinemática longitudinal $\frac{(\eta_v + \frac{4}{3}\eta_s)}{m\rho_0}$, onde η_v é

a viscosidade volumétrica e η_s é a viscosidade de cisalhamento

A cinética química^{54,55} depende muito sensivelmente da velocidade com a qual a energia vibracional migra com o sistema reagente. A razão para isto é que a coordenada de reação é geralmente uma coordenada de vibração a qual é energizada tanto pelo processo de flutuação estatística de energia térmica com o sistema ou por absorção direta de algum quantum de energia. No caso de um sistema termicamente dirigido, uma coordenada vibracional interagirá com uma reserva de energia do sistema, principalmente via energia de flutuação com uma molécula

(processo V-V), troca de energia entre as moléculas (processo V-V') ou por interação com modos externos (processo V-T)^{56,57}.

O método de Brillouin⁵⁴ possibilita o estudo da troca de baixos níveis em sistemas não perturbados no estado eletrônico fundamental em uma região de frequências conveniente para tempos de relaxação característicos. Pode ser observada a troca de energia entre os modos moleculares vibracionais e os modos externos. A frequência da luz laser monocromática incidente é modulada pelas densidades de flutuações da amostra. Isto é refletido em um espectro de luz espalhada, dessa forma o tempo requerido pelos fonons para propagar como o inverso do vetor de onda, é da ordem do tempo de relaxação de um processo de relaxação de energia entre os fonons e alguma reserva de calor molecular interno observando-se o espectro de relaxação da luz espalhada.

A geometria experimental seleciona uma frequência particular de fonon e a análise das correspondentes linhas espectrais fornece valores do tempo de relaxação e a magnitude da reserva de calor relaxante nesta frequência⁵⁴.

Os processos de relaxação em líquidos podem ser atribuídos a uma variedade de mecanismos, envolvendo processos de troca de energia que acoplam graus de liberdade externos das moléculas aos graus de liberdade internos. O processo mais comum de relaxação térmica envolve relaxação vibracional, na qual a energia é acoplada em algum ou em todos modos vibracionais da molécula e relaxações isoméricas nas quais a energia é acoplada nos estados isoméricos tendo diferentes energias. Um cálculo da dispersão acompanhando uma relaxação permite a determinação do calor específico relaxante e a comparação desta quantidade com os

calores específicos esperados para o acoplamento de energia de vários modos vibracionais ou estados isoméricos podem permitir uma identificação dos modos ou processos responsáveis pela relaxação⁵⁸.

Isakovich e Chaban⁵⁹ desenvolveram uma teoria fenomenológica para líquidos viscosos com resultados experimentais de absorção e velocidade para um número de líquidos na frequência ultrassônica. Eles propuseram que um líquido viscoso é um meio micro-não-homogêneo de dois componentes que consiste em regiões ordenadas tratadas como inclusões encaixadas nas regiões desordenadas. Em uma dada temperatura e pressão as regiões ordenadas são consideradas terem um equilíbrio definido do grau de ordem e um equilíbrio da concentração dos espaços vazios. O equilíbrio perturbado permite que a passagem da onda de som seja restabelecida pelo processo de difusão entre os dois componentes. A difusão e os mecanismos de troca de energia entre as diferentes regiões do meio é responsável pela atenuação da onda hipersônica⁶⁰.

Segundo Mangion,⁴¹ o estudo de resinas termofixas através do espalhamento de Brillouin é particularmente útil para entender o comportamento do reticulado no gel. Ele fez um estudo de uma rede com solvente (moléculas fluidas) que possuem a mesma estrutura química e a diminuição espontânea da concentração das moléculas fluidas é o resultado da reação química que converte um sol em um reticulado vítreo. Durante o estado inicial da cura, a reticulação é cineticamente controlada entre a resina e o agente de cura permitindo a formação de um reticulado infinitamente ligado, isto é, um gel que contém o fluido constituído de moléculas sem reagir tanto da resina como do agente de cura. O espalhamento de luz

durante este estágio mostra uma mudança gradual correspondente as flutuações de densidades apenas do líquido e as que correspondem aos movimentos amortecidos das moléculas do polímero reticulado. Como o líquido molecular é consumido e se torna parte do reticulado, este amortecimento é removido e o deslocamento de Brillouin é antecipado. Os dois estágios do processo que convertem um sol em gel são observáveis no espalhamento de Rayleigh-Brillouin.

As mudanças observadas durante a formação do reticulado podem ser examinadas em termos de propriedades cinéticas e propriedades estáticas no espalhamento de Brillouin. Tais propriedades estão associadas com a difusão rotacional-translacional das moléculas ou segmentos de cadeias.

A velocidade do som U é dada por:

$$U = \frac{\omega_B}{k} \quad (4.42)$$

onde:

$$k = \frac{4\pi n \text{sen}(\theta/2)}{\lambda} \quad (4.43)$$

$$\omega_B = 2\pi\nu_B \quad (4.44)$$

Substituindo estes valores na eq.4.41 tem-se que:

$$U = \frac{\lambda \nu_B}{2n \text{sen}(\theta/2)} \quad (4.45)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz no vácuo, ν_B é o deslocamento da frequência de Brillouin, n é o índice de refração da amostra, θ é o ângulo através do qual a luz incidente é espalhada.

Os fonons acústicos num meio denso sofrem atenuação⁵¹, isto é, se a onda do som é espacialmente amortecida de acordo com $\exp(-\alpha'x)$ onde α' é o coeficiente de absorção do som ou coeficiente de atenuação, então a meia largura de Brillouin na metade do máximo é dada por:

$$\Gamma_B = \frac{\alpha' U}{\pi} \quad (4.46)$$

Entretanto, a largura aparente pode ser maior pelos efeitos da resolução instrumental. Quando uma solução se transforma num gel, pode-se antecipar que as flutuações de densidade que são propagadas através do meio como ondas de som sofrem espalhamento adicional a partir do polímero elástico reticulado. Este espalhamento permitirá um menor tempo de vida das densidades de flutuações e surgirá um alargamento do pico de Brillouin no espectro^{61, 62}.

Um dos objetivos deste trabalho é exatamente o acompanhamento do processo de cura dinâmica do sistema DGEB + CH + TEA através da determinação das propriedades U e Γ_B durante o processo. Espera-se que estes dois parâmetros, especialmente a Velocidade Hipersônica, U , forneça informações diretas, não de caráter energético como no caso do DSC, mas sobre o sistema e o processo de cura.

5 PARTE EXPERIMENTAL

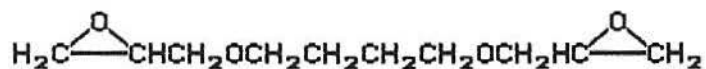
5.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram o 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter, o Anidrido do Ácido Cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico e a Trietilamina como iniciador. Todos os reagentes possuem um alto grau de pureza e foram adquiridos da Aldrich-USA Co.

5.1.1 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter (DGEB)

O DGEB é um líquido pouco viscoso de aspecto claro e transparente. É corrosivo e higroscópico necessitando de cuidados em seu uso.

Sua fórmula estrutural é:



e seu equivalente epóxi (Ep), isto é, o peso da resina em gramas o qual contém 1 Eq grama de epóxido é:

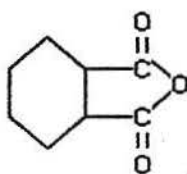
$$\text{Ep} = \frac{\text{PM}}{2} = \frac{202}{2} = 101$$

Algumas características do DGEB são:

*Pureza:	95%
*Massa Molar:	202.25 g/mol
*Ponto de Ebulição:	155-160 ^o C/ 11mm
*Densidade:	1,049 g/cm ³
*Índice de Refração:	1,4530 (20 ^o C)
*Ponto de Fulgor:	> 110 ^o C
Espectro de Infravermelho: Apêndice 1	
*Fonte: Aldrich	

5.1.2 Anidrido do Ácido Cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico (CHD)

O CH, utilizado como agente de reticulação, é um sólido esbranquiçado irritante e altamente higroscópico. Sua fórmula estrutural é:



Algumas características do CH são:

*Pureza:	95%
*Massa Molar:	154,17 g/mol
*Ponto de Ebulição:	158 ^o C / 17mm
*Ponto de Fusão:	32-34 ^o C
*Ponto de Fulgor:	>110 ^o C
Espectro de Infravermelho: Apêndice 2	
*Fonte: Aldrich	

5.1.3 Trietilamina (TEA)

A TEA, utilizada como iniciador, é um líquido claro, inflamável, tóxico, corrosivo, higroscópico e sensível à luz. Suas características são:

*Pureza:	99%
*Massa Molar:	101,19 g/mol
*Ponto de Ebulição:	88,8 ^o C
*Ponto de Fusão:	-115 ^o C
*Densidade:	0.726,
*Índice de Refração:	1,4000 (20 ^o C)
*Ponto de Fulgor:	-6 ^o C
Espectro de Infravermelho: Apêndice 3	
*Fonte: Aldrich	

5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter foi primeiramente misturado com o Anidrido do Ácido 1,2-Cis-Ciclohexanodicarboxílico na proporção molar 1:2, respectivamente, em temperatura ambiente. Foi feita uma homogeneização do sistema e foram adicionadas pequenas quantidades de Trietilamina ao meio reacional. As frações molares dos reagentes encontram-se na Tabela 5.1 (amostras 0, 1, 2 e 3).

Em uma segunda etapa foram misturados o DGEB e o CH em quantidades diferentes da quantidade estequiométrica, mas a fração molar da TEA foi mantida constante. A mistura dos reagentes foi feita em temperatura ambiente e a adição de TEA foi executada após a homogeneização do sistema. Na Tabela 5.1 encontram-se as frações molares dos reagentes (amostras 1, 4, 5, 6 e 7).

Tabela 5.1: Frações molares dos reagentes.

AMOSTRA	X_{EP}	X_{CH}	X_{TEA}	X_{CH}/X_{EP}
0	0,3130	0,6870	0	2,19
1	0,3121	0,6862	0,0017	2,20
2	0,3152	0,6802	0,0046	2,16
3	0,3040	0,6876	0,0084	2,26
4	0,3932	0,6051	0,0017	1,54
5	0,4742	0,5240	0,0018	1,11
6	0,4937	0,5046	0,0017	1,02
7	0,5985	0,3997	0,0018	0,67

5.2.1 Amostras para o DSC (não curadas)

A partir das amostras preparadas foram retiradas pequenas quantidades, em torno de 8mg de cada amostra, as quais foram colocadas em cápsulas de aço inoxidável para amostras voláteis (Perkin-Elmer 0319-0218) nas quais foi feito um pequeno orifício na tampa. Estas amostras encapsuladas foram aquecidas no DSC através de um programa de aquecimento de 40°C a 180°C e a amostra sem TEA de 40°C a 230°C em uma velocidade de 1°C/min.

5.2.2 Amostras para o TMA e Densimetria (amostras curadas)

Após a retirada das pequenas quantidades de amostras para o DSC, as amostras foram colocadas em tubos de ensaio e foram levadas a estufa pré-aquecida (40°C) sofrendo um aquecimento até 180°C em uma velocidade de aproximadamente 1°C/min, sendo que a amostra sem TEA foi aquecida até 250°C.

As amostras curadas foram retiradas dos tubos e então prepararam-se os corpos de prova para as análises de Densidade e TMA.

As amostras curadas para Análise Termomecânica foram cortadas e tinham uma espessura em torno de 1,5mm e um diâmetro de no máximo 0,5cm. Foram executadas três varreduras de 40°C a 160°C em uma velocidade de 15°C/min. Ao final de cada varredura a amostra permaneceu sob a temperatura de 160°C durante 2 min. O peso utilizado na sonda de expansão foi de 6g, o qual é o mínimo que permite a localização da sonda acima da amostra. Em outras palavras as medidas do TMA foram feitas sem carga de peso

excessiva nas amostras.

As amostras utilizadas para a técnica de Densimetria pesavam aproximadamente 0,07g e foram preparadas a temperatura de 25°C.

5.2.3 Amostras para o Espalhamento de Luz

As amostras e o experimento de Espalhamento de Luz foram feitos na Universidade de Bielefeld (Alemanha) pelo Prof. Dr. Dimitrios Samios.

O 1,4-Butanodiol Diglicidil Éter com o Anidrido do Ácido Cis-1,2-Ciclohexanodicarboxílico e a Trietilamina foram misturados nas mesmas proporções das amostras anteriores (Tabela 1).

As amostras para o Espalhamento de Luz foram preparadas a 20°C. As soluções foram colocadas em cubetas de vidro cilíndricas e foram filtradas em um filtro Millipore de 0,22µm.

Após a filtração as amostras foram submetidas a uma centrifugação (10.000 rpm). As amostras foram então aquecidas a 1°C/min de 40°C a 180°C e a cada 6min foi registrado um espectro. O tempo do registro foi de 30 a 60s.

5.3 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

a) Sistema de Análise Calorimétrica de Varredura (DSC-4) da Perkin-Elmer, formado por um calorímetro diferencial de varredura (DSC-4), um microprocessador para programação dos modos de aquecimento ou resfriamento (System 4), um módulo de processamento

de dados (Data Station 3700), uma interface, um plotter e ainda um kit de softwares com programas para cálculos e aquisição de dados.

b) Sistema de Análise Termomecânica (TMS-2) da Perkin-Elmer, composto por uma unidade de análise (Analyser Unit), uma unidade de aquecimento (Heater Control), uma unidade de controle do TMS-2 (TMS Control), um microprocessador para programação dos modos de aquecimento ou resfriamento (System 4), uma interface, um módulo de processamento de dados (Data Station 3700), um plotter, um kit de sondas para análise e um kit de softwares para cálculos e aquisição de dados.

c) Espectrômetro de Espalhamento de Luz,⁶³ composto por uma fonte de Laser (Physics Model 171 LASER), $\lambda = 4.880 \text{ \AA}$, um interferômetro Fabry-Perot (RC 110-Burleigh Instruments), um sistema de estabilização (DAS-10, R43 Burleigh Instruments), um computador Hewlett Packard 9000/30, célula cilíndrica de vidro para as amostras com diâmetro de 8mm e ângulo de espalhamento $\theta = 90^\circ$.

d) Espectrômetro de Infra Vermelho, Galaxy FTIR 3000, (Mattson) para a caracterização dos reagentes DGEB, CH e TEA.

e) Refratômetro de ABBE (JENA) para determinar os índices de refração das diferentes razões das frações molares de CH e EP (X_{CH}/X_{EP}).

5.4 DENSIMETRIA

As medidas de densidade foram baseadas na norma ASTM:B180-50,⁶⁴ a qual se baseia na técnica de empuxo.

Foram utilizadas uma balança analítica capaz de ler 0.0001g ou 0.1mg, um copo tipo Becker de vidro com capacidade de 40ml ou de 150ml, um termômetro, um fio de aço inoxidável com uma ponta em forma de gancho para ser pendurado na balança e outra em forma de clips para segurar a amostra, um suporte para o Becker a fim de mantê-lo afastado do prato da balança como é mostrado na Fig.5.1 e água como meio líquido inerte para a amostra.

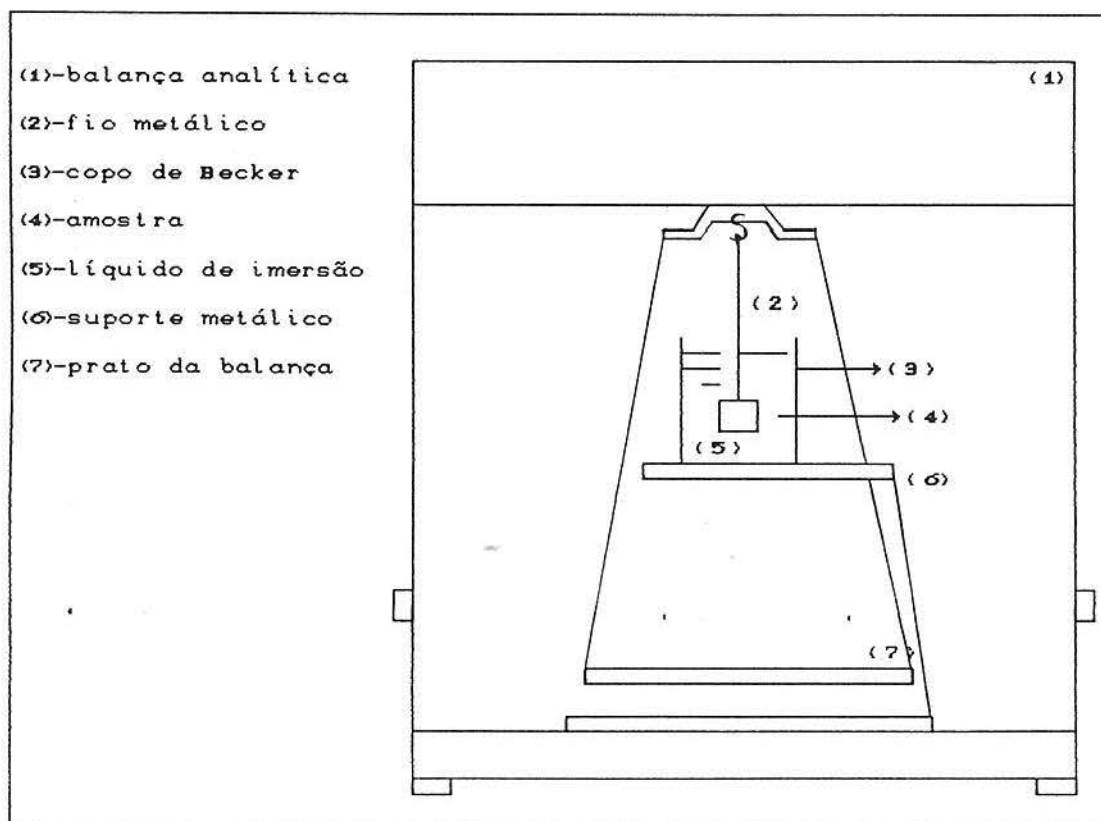


Figura 5.1: Esquema da adaptação da balança analítica para as medidas de Densidade.

O método foi executado através de uma série de pesagens as quais são:

- 1^o: pesagem do Becker com água,
- 2^o: pesagem do fio no ar,
- 3^o: pesagem do fio dentro do Becker com água,
- 4^o: pesagem da amostra no prato da balança,
- 5^o: pesagem da amostra no fio e no ar e
- 6^o: pesagem da amostra no fio e na água.

Em todas as pesagens foi necessário esperar aproximadamente 1 minuto para se obter as medidas, a fim de que a amostra ficasse totalmente imersa na água, sem bolhas ao seu redor e ainda para que o fio parasse de se mover e permanecesse centrado no Becker. A temperatura foi controlada durante todas as medidas e o fio a cada pesagem estava sempre seco.

Foram testados dois tamanhos de Becker (40 e 150ml). As medidas com o Becker de 40ml sofreram desvios, provavelmente devido ao "efeito de parede" que ocorre em função do pequeno tamanho do Becker. As medidas com o Becker de 150ml não sofreram desvios. Para cada sistema foram medidos dois valores de densidade, com isto foi calculado um valor de densidade com desvio da média.

Relacionando as seguintes equações tem-se:

$$\rho_{am} = \frac{m_{am}}{V_{am}} \quad (5.1)$$

$$\rho_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{V_{H_2O}} \quad (5.2)$$

$$P_1 - P_2 = m_{H_2O \text{ desl.}} \quad (5.3)$$

onde:

ρ_{am} = densidade da amostra (g/cm^3)

m_{am} = massa da amostra (g)

V_{am} = volume da amostra (cm^3)

ρ_{H_2O} = densidade da água (g/cm^3)

m_{H_2O} = massa da água (g)

V_{H_2O} = volume da água (cm^3)

P_1 = massa do fio com amostra no ar

P_2 = massa do fio com amostra na água

$m_{H_2O \text{ desl.}}$ = massa de água deslocada (g)

Como:

$$E = m_{H_2O \text{ desl.}} \cdot g = \rho_{H_2O} \cdot V_{am} \cdot g \quad (5.4)$$

onde:

E = empuxo, $E = g \cdot (P_1 - P_2)$

g = aceleração da gravidade

$$m_{H_2O \text{ desl.}} = \rho_{H_2O} \cdot \frac{m_{am}}{\rho_{am}} \quad (5.5)$$

$$\rho_{am} = \frac{\rho_{H_2O} \cdot m_{am}}{m_{H_2O \text{ desl}}} \quad (5.6)$$

Portanto,

$$\rho_{am} = \frac{m_{am} \cdot \rho_{H_2O}}{P_1 - P_2} \quad (5.7)$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 ANÁLISE TÉRMICA

A partir da Análise Térmica via Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram obtidas as curvas de cura como a apresentada na Fig.6.1, onde o pico exotérmico corresponde ao calor de reação liberado.

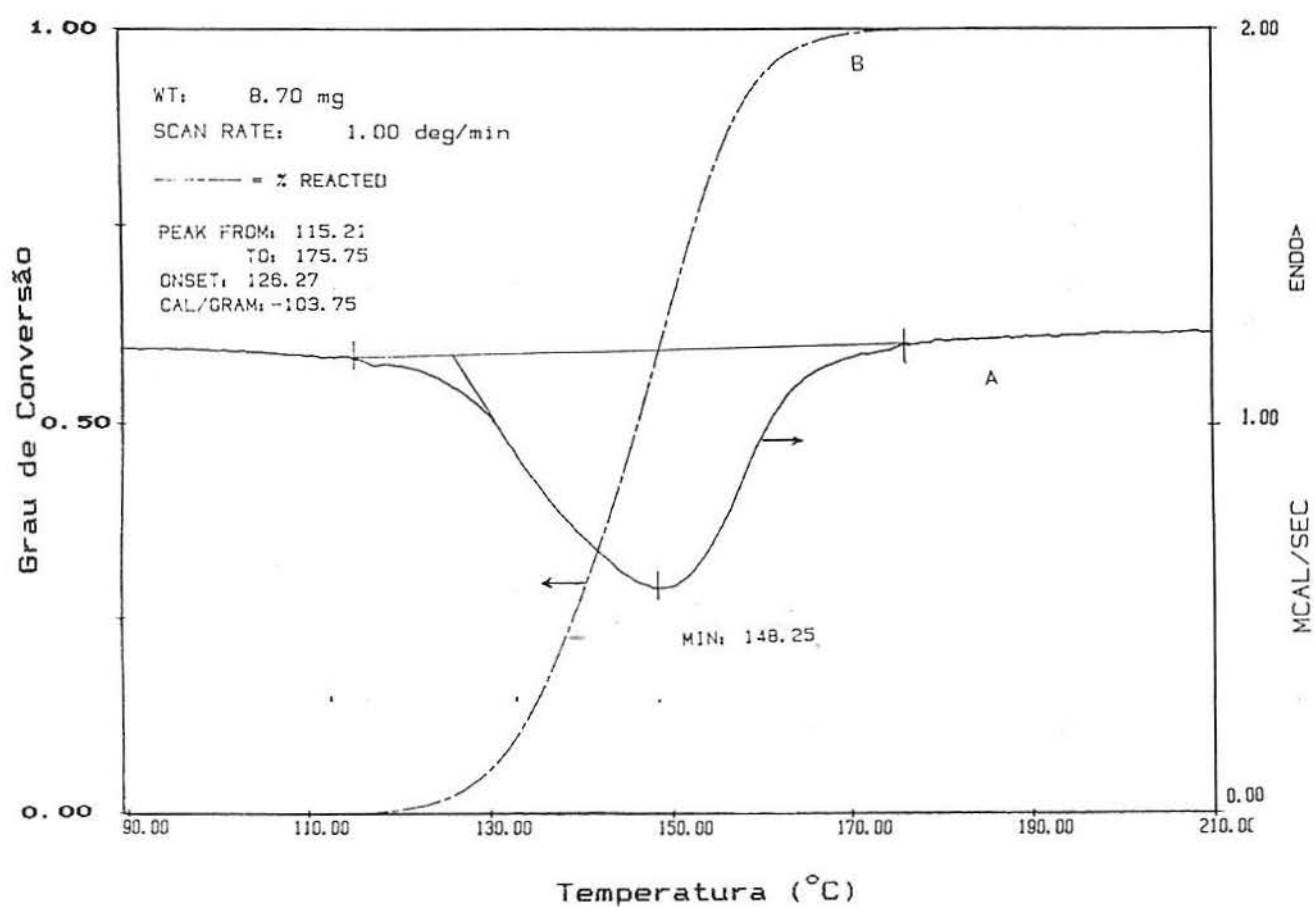


Figura 6.1: A: Curva de Análise Térmica via DSC para a amostra 1,
B: Curva Integral.

As curvas de cura fornecem, através de uma integração numérica entre dois limites de temperatura escolhidos a área sob o pico que representa o calor total da reação (ΔH_r), a *Tonset* que é definida como a temperatura de início da reação, a qual é obtida pelo encontro da linha de base com uma linha reta traçada no ponto mais inclinado da metade inicial da curva e a *Tmín* que representa o ponto onde a velocidade da reação atinge seu valor máximo. Estes valores estão representados na Tabela 6.1, os quais foram obtidos através de curvas semelhantes a Figura 6.1.

Tabela 6.1 :Parâmetros obtidos pelas curvas de cura através da Análise Térmica via DSC.

Amostra	X_{TEA}	X_{CH}/X_{EP}	Massa (mg)	<i>Tonset</i> (°C)	<i>Tmín</i> (°C)	$-\Delta H_r$ (cal/g)
0	0	2,19	9,5	168,69	195,75	49,71
1	0,0017	2,20	8,7	126,15	148,25	103,70
2	0,0046	2,16	7,5	122,63	137,12	95,63
3	0,0084	2,26	8,4	121,52	134,25	101,82
4	0,0017	1,54	9,6	129,97	152,75	88,73
5	0,0018	1,11	8,2	126,86	148,15	81,28
6	0,0017	1,02	8,8	127,89	143,85	73,52
7	0,0018	0,67	8,9	121,68	142,71	49,87

Para verificar a influência da Trietilamina no meio reacional usualmente plota-se um gráfico (Fig.6.2) que apresenta o comportamento da $T_{mín}$. Observa-se que a Temperatura do ponto de mínimo sofre um deslocamento para temperaturas menores à medida que a quantidade de Trietilamina aumenta, tendendo a um valor constante para altas frações molares de Trietilamina. Para os sistemas com variação de fração molar de epóxido (1, 4, 5, 6 e 7) este deslocamento da $T_{mín}$ não ocorre, isto é, o ponto de mínimo fica em torno de uma pequena variação de temperatura que pode ser observado na Tabela 6.1.

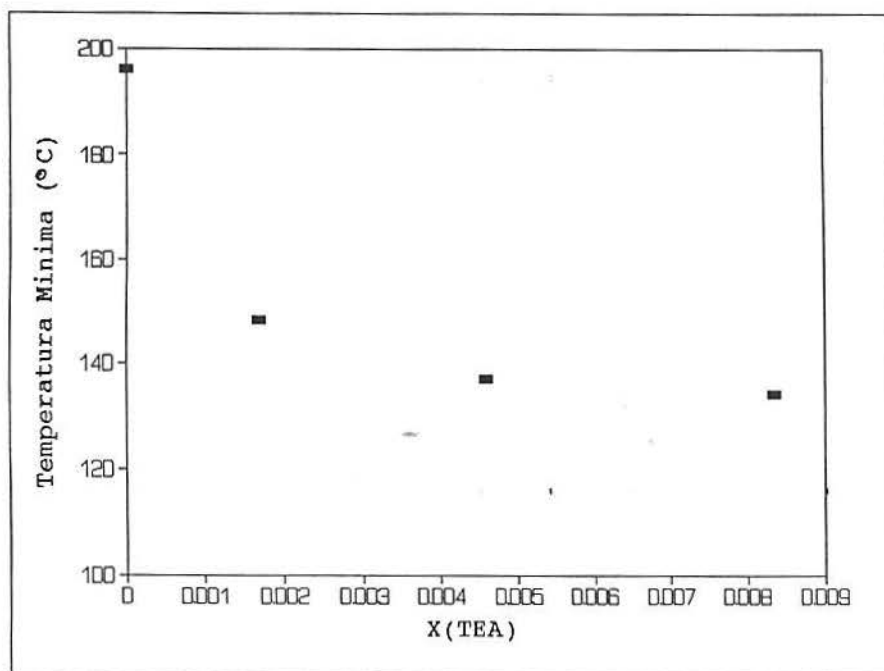


Figura 6.2: Deslocamento do ponto de mínimo das curvas de DSC para amostras com variação de fração molar de TEA.

Quanto ao calor total da reação verifica-se que para os sistemas 1, 2 e 3 o valor está em torno de uma média (Tab.6.1). Para os sistemas com variação da fração molar de epóxi, (1, 4, 5, 6 e 7) ocorre uma diminuição do ΔH_T da reação que pode ser verificado na Figura 6.3. A diminuição pode ser explicada pelo fato da quantidade de epóxido aumentar em relação ao anidrido levando em consideração que o ΔH_T se refere ao sistema que reagiu. Se o sistema que reage diminui com o excesso de epóxi, é esperada a diminuição do ΔH_T com o aumento do X_{EP} .

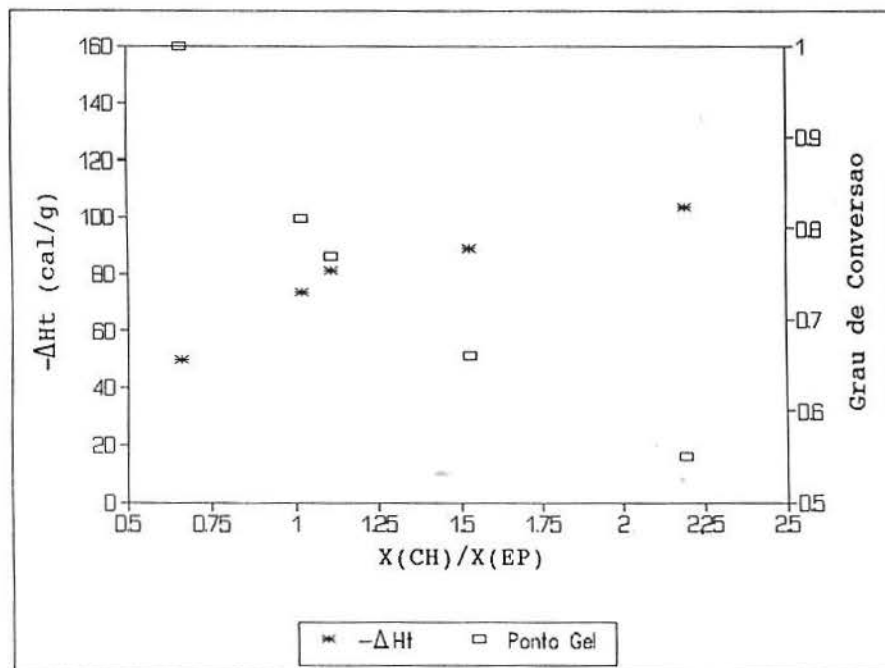


Figura 6.3: Calor total da reação de cura e indicação do Ponto Gel teórico para os sistemas 1, 4, 5, 6 e 7.

Através da equação de Flory, eq.2.2, foi possível estabelecer valores do Ponto Gel teórico para cada sistema a partir do número de moles utilizado (Fig.6.3). Para os sistemas 0, 1, 2 e 3 tem-se que $\alpha_{gel} = 0,55$ e para os sistemas de 4, 5, 6 e 7 tem-se $\alpha_{gel} = 0,66, 0,77, 0,81$ e $1,00$, respectivamente. Estes valores representam a região mais provável da localização do Ponto Gel real.

Observa-se que para os sistemas 1, 4, 5, 6 e 7 o Ponto Gel teórico sofre um aumento a medida que aumenta o excesso de epóxido e diminui o Calor total da reação de cura, isto é o Ponto Gel teórico encontra-se a temperaturas cada vez maiores.

As curvas do DSC podem ser transformadas em curvas integrais através de um programa que faz parte do equipamento, o qual calcula os percentuais reagidos em cada ponto da região do pico exotérmico isto é, na região da cura (Fig.6.1).

As figuras 6.4 e 6.5 apresentam as curvas de conversão as quais relacionam o grau de conversão (α) com a Temperatura. Para os sistemas de 0, 1, 2 e 3 os valores de conversão são diretamente obtidos pelo DSC. Para os sistemas 4, 5, 6 e 7 foi considerado que o sistema 1, o qual possui a composição mais próxima da estequiométrica, tenha reagido por completo (100%). Os outros sistemas, com composições menores que o sistema 1, serão sempre expressos em relação a este, dessa forma tem-se "curvas de conversão relativa". Os graus de conversão relativos foram calculados em relação ao sistema 1 através da seguinte equação:

$$\alpha_{rel}^{DSC} = \frac{\alpha \cdot \Delta H_T}{\Delta H_T(1)} \quad (6.1)$$

Todas as curvas de grau de conversão apresentam uma forma sigmoïdal a qual pode ser dividida em três estágios: o primeiro, um estágio de iniciação para baixos graus de conversão, o segundo é a aceleração para graus de conversão intermediários e o terceiro consta da desaceleração para altos valores de graus de conversão.

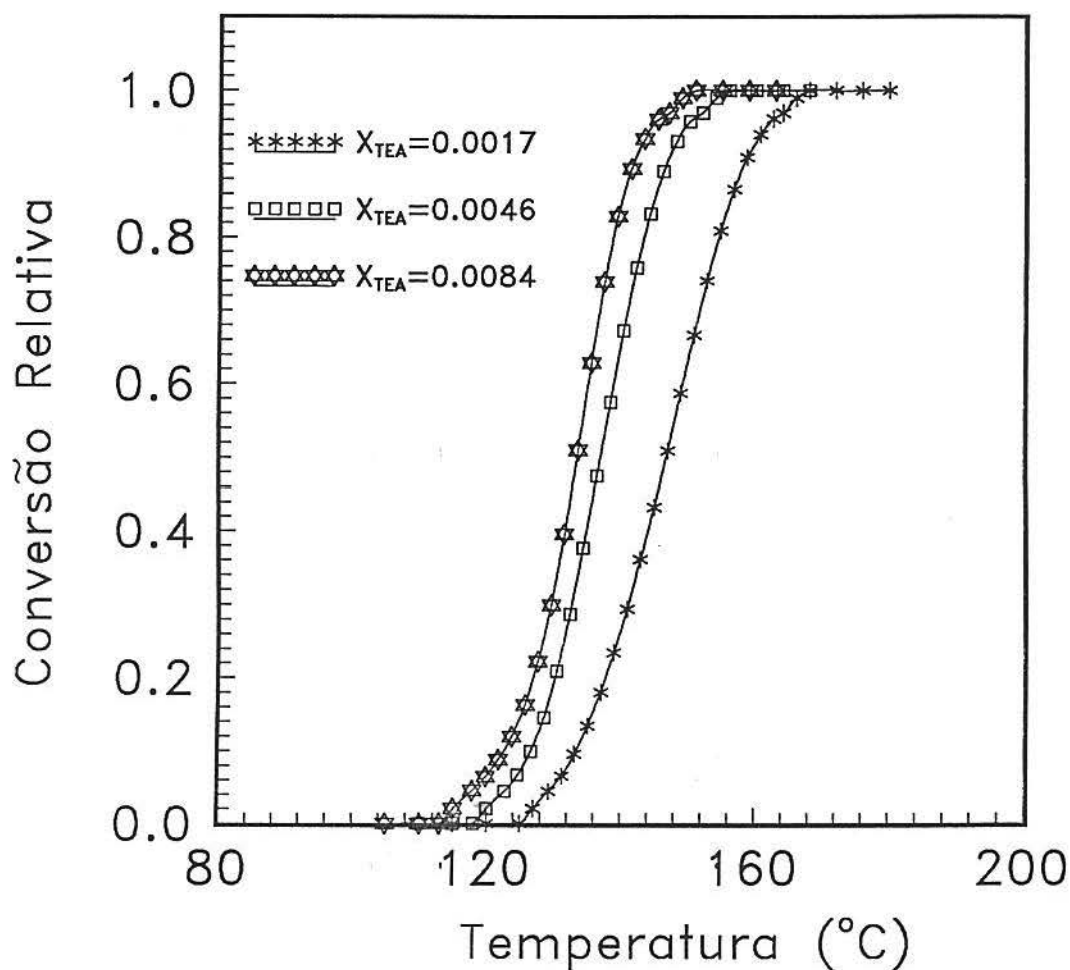


Figura 6.4: Influência da Trietilamina sobre as curvas de conversão do DSC para as amostras 0, 1, 2 e 3.

A Figura 6.4 mostra o efeito da adição da Trietilamina ao sistema sobre as curvas de conversão. Observa-se um deslocamento das curvas para regiões de temperaturas menores à medida que a quantidade de trietilamina aumenta, sendo que esta diminuição é proporcional a concentração empregada.

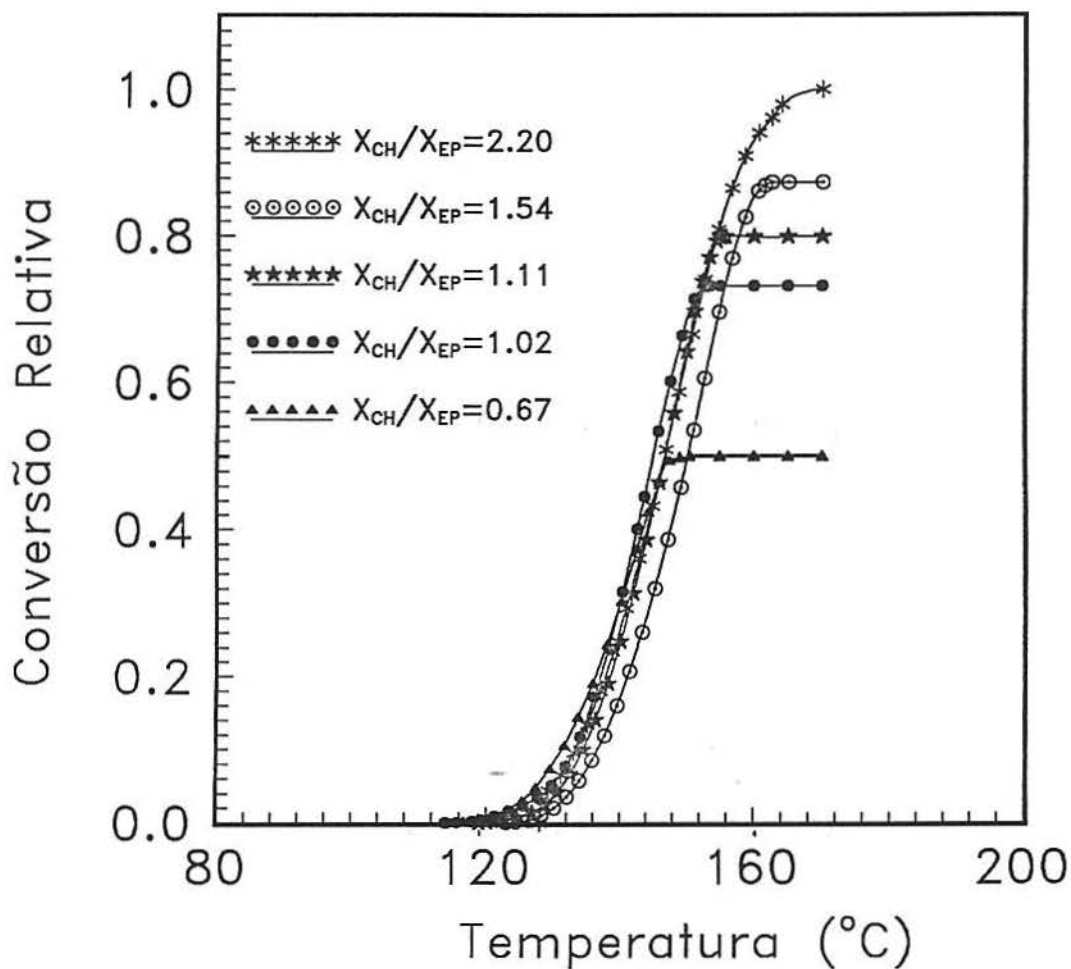


Figura 6.5: Influência da razão entre as frações molares de anidrido e epóxido sobre as curvas de conversão relativa do DSC para as amostras 1, 4, 5, 6 e 7.

As curvas de conversão relativa para diferentes valores de X, (razões entre as frações molares de anidrido e epóxido), (Fig.6.5) não apresentam deslocamento em relação a temperatura no início da reação, mas mostram claramente que o segundo estágio, para os graus de conversão intermediários, tende a diminuir e por consequência, o terceiro estágio, para os graus de conversão maiores, será antecipado. Esta diferença é devida a quantidade em excesso de epóxi que permanece presente no sistema após a reação, uma vez que o anidrido reagirá apenas com a quantidade estequiométrica de epóxi. Verifica-se dessa forma que o grau de conversão relativo é menor para cada sistema a medida que o excesso de epóxido aumenta ou X diminui.

6.2 CÁLCULOS DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Para determinar parâmetros cinéticos como energia de ativação, fator pré-exponencial e ordem da reação foram utilizados dois métodos baseados em uma varredura, o método de Barrett⁹ e o método de Freeman-Carrol¹⁰. Sabe-se que o primeiro pressupõe que a ordem da reação seja igual a um e que o método de Freeman-Carrol fornece os valores da ordem de reação.

Para ambos os métodos não foram considerados os 5% iniciais e finais pois existe uma incerteza na localização do início e fim da reação.

6.2.1 Método de Barrett

Utilizando-se a equação 3.15 foi possível obter os valores de k para todos os sistemas estudados.

Os valores de dH/dt foram obtidos manualmente a partir da medida em mm da linha de base até a curva paralelamente ao eixo das ordenadas e foi aplicado uma regra de três simples a fim de converter os valores obtidos em mm para mcal/s .

A relação entre a constante de velocidade da reação e a temperatura foi obtida através da equação de Arrhenius:

$$\ln k = - \frac{E}{RT} + \ln A \quad (6.2)$$

foram então plotados gráficos $\ln k$ vs $1/T$, onde foram obtidas aproximadamente três retas que correspondem aos três estágios da conversão. Estas retas fornecem a razão E/R (coeficiente angular) e $\ln A$ (coeficiente linear).

Os valores de α , T , dH/dt e $\ln k$ para a amostra 1 são apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores obtidos para o uso do método de Barrett para amostra 1. ($\Delta H_T = -902,19 \text{ mcal}$)

α	T (K)	$1/T \cdot 10^3$ (1/K)	dH/dt (mcal/s)	$k \cdot 10^4$ (1/s)	$-\ln k$ (1/s)
0,04	402,42	2,48	0,14	1,57	8,76
0,06	404,39	2,47	0,19	2,20	8,42
0,09	406,35	2,46	0,26	3,18	8,05
0,13	408,31	2,45	0,32	4,11	7,79
0,18	410,28	2,44	0,38	5,18	7,57
0,23	412,24	2,43	0,43	6,25	7,38
0,29	414,21	2,41	0,48	7,56	7,19
0,36	416,17	2,40	0,52	9,10	7,00
0,43	418,13	2,39	0,56	11,10	6,80
0,51	420,10	2,38	0,59	13,40	6,62
0,59	422,06	2,37	0,60	16,30	6,42
0,67	424,03	2,36	0,59	19,60	6,23
0,74	425,99	2,35	0,56	23,70	6,04
0,81	427,96	2,34	0,49	28,60	5,86
0,87	429,92	2,33	0,41	33,60	5,69
0,91	431,88	2,33	0,29	36,40	5,62
0,94	433,85	2,30	0,19	37,00	5,59
0,96	435,81	2,29	0,14	39,90	5,52

A Figura 6.6 representa duas formas de aplicação do método de Barrett para o sistema 1, onde a curva pontilhada representa o método de Barrett para todos os pontos e as retas cheias representam o método de Barrett para as 3 regiões. Foi constatado que todas as curvas obtidas por este método possuíam a mesma forma da Figura 6.6. Assim, a partir destes gráficos foram obtidos os valores de $\ln A$ e E . A Tabela 6.3 apresenta os resultados de energia de ativação e fator pré-exponencial de cada sistema. Observa-se que ambos parâmetros aumentam tanto com a presença de maiores frações molares de TEA como com maiores frações molares de DGEB.

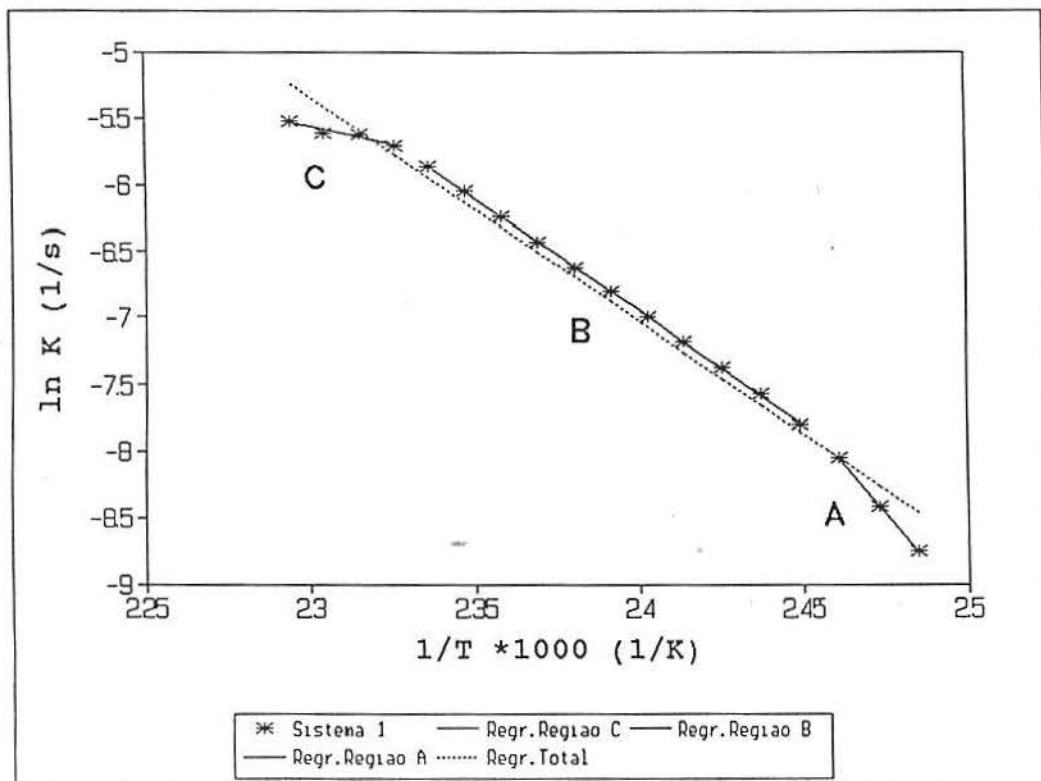


Figura 6.6: Aplicação do método de Barrett ao sistema 1, em todos os pontos e nas 3 regiões.

Tabela 6.3: Parâmetros cinéticos para todos os sistemas obtidos pela aplicação do método de Barrett. (FC = Fator de Correlação)

AMOSTRA	E (kcal/mol)	ln A	FC
0	37,4 ± 0,3	33,6 ± 0,1	0,99
1	33,7 ± 0,6	33,7 ± 0,1	0,98
2	40,0 ± 1,0	42,9 ± 0,2	0,96
3	44,0 ± 5,0	48,0 ± 1,0	0,96
4	48,2 ± 0,9	51,2 ± 0,2	0,98
5	57,0 ± 2,0	62,3 ± 0,2	0,96
6	59,5 ± 0,9	65,9 ± 0,1	0,99
7	59,0 ± 1,0	66,4 ± 0,2	0,98

Para o método de Barrett aplicado às três regiões também foi possível calcular os valores dos parâmetros cinéticos que estão apresentados nas Tabelas 6.4 e 6.5.

Tabela 6.4: Resultados de Energia de Ativação para as três regiões de todos os sistemas obtidos pela aplicação do método de Barrett. (FC = Fator de Correlação)

AMOSTRA	E_A (kcal/mol)	FC	E_B (kcal/mol)	FC	E_C (kcal/mol)	FC
0	47,2 ± 0,8	0,99	35,0 ± 0,4	0,99	64,0 ± 2,0	0,99
1	57,9 ± 1,0	0,99	33,9 ± 0,1	0,99	10,0 ± 0,8	0,95
2	63,7 ± 0,4	0,99	38,3 ± 0,5	0,99	17,0 ± 1,0	0,97
3	44,0 ± 2,0	0,99	51,6 ± 0,7	0,99	7,8 ± 0,2	0,99
4	56,0 ± 2,0	0,99	40,9 ± 0,5	0,99	83,0 ± 3,0	0,99
5	63,0 ± 2,0	0,99	46,7 ± 0,6	0,99	130,0 ± 10,0	0,97
6	74,0 ± 1,0	0,99	49,6 ± 0,3	0,99	98,0 ± 2,0	0,99
7	63,0 ± 2,0	0,99	51,0 ± 0,9	0,99	94,0 ± 12,0	0,94

Tabela 6.5: Resultados do lnA para as três regiões de cada sistema obtidos pela aplicação do método de Barrett. (FC = Fator de Correlação)

AMOSTRA	$\ln A_A$	FC	$\ln A_B$	FC	$\ln A_C$	FC
0	44,5 ± 0,0	0,99	30,9 ± 0,0	0,99	61,0 ± 0,0	0,99
1	63,7 ± 0,0	0,99	34,1 ± 0,0	0,99	6,2 ± 0,0	0,95
2	72,3 ± 0,0	0,99	40,5 ± 0,0	0,99	15,4 ± 0,0	0,97
3	47,3 ± 0,0	0,99	57,6 ± 0,1	0,99	3,9 ± 0,0	0,99
4	61,4 ± 0,0	0,99	42,3 ± 0,0	0,99	91,1 ± 0,1	0,99
5	70,8 ± 0,1	0,99	49,9 ± 0,0	0,99	149,1 ± 0,2	0,97
6	84,1 ± 0,1	0,99	53,9 ± 0,0	0,99	112,3 ± 0,0	0,99
7	70,7 ± 0,1	0,99	56,1 ± 0,1	0,99	108,7 ± 0,2	0,94

Através da Tabela 6.4 observa-se de uma forma geral que a energia de ativação tende a diminuir do estágio A para o C para os sistemas 1, 2 e 3. Em A ocorre a iniciação da reação pois a Trietilamina promove a abertura dos anéis epóxi. Em B, tem-se o processo de reticulação, sendo que a E_B tende a aumentar do sistema 1 para o sistema 3, o que pode ser explicado pelo número de núcleos de reticulação existentes, isto é, o sistema 3 possuía mais Trietilamina na fase inicial, portanto a reticulação é mais rápida promovendo a presença de um número maior de núcleos de reticulação. Em C o processo pode estar sendo controlado pelo mecanismo de difusão devido a restrição da mobilidade das cadeias principais e supressão da difusão dos grupos funcionais.

Observando os sistemas 1, 4, 5, 6 e 7, verifica-se a existência de uma mudança nos valores das Energias de Ativação. Nestes sistemas ocorre o aumento da fração molar de epóxido em relação aos outros reagentes e os valores de E_A são maiores que E_B , o que corresponde a análise feita anteriormente. Na fase B também ocorre um aumento da E_B que pode ser explicado pelo excesso de Epóxi presente no meio. A diferença está no estágio C, onde ocorre um sensível aumento na Energia de Ativação.

Para amostra 0, as Energias de Ativação têm um comportamento muito semelhante aos sistemas 4 a 7, com a diferença de que neste caso não existe Trietilamina no meio reacional.

Os valores de $\ln A$ apresentados nas Tabelas 6.3, 6.5 e 6.6, sofrem modificações proporcionais a Energia de Ativação.

O Método de Barrett foi aplicado para as três regiões distintas, (Fig.6.6) e os parâmetros cinéticos foram obtidos pelas médias destes parâmetros para cada uma das regiões inicial,

intermediária e final. Primeiramente foram considerados os sistemas 1, 2 e 3. Fez-se uma média das três energias de ativação e do fator pré-exponencial para cada estágio. Após foram feitas as médias para os mesmos parâmetros cinéticos nos sistemas 1, 4, 5, 6 e 7 para cada estágio, estes resultados estão apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Parâmetros cinéticos médios para cada tipo de experimento. (\bar{x}_{TEA} = médias para os sistemas 1, 2 e 3; \bar{x}_{EP} = médias para os sistemas 1, 4, 5, 6 e 7).

	E_A (kcal/mol)	$\ln A_A$	E_B (kcal/mol)	$\ln A_B$	E_C (kcal/mol)	$\ln A_C$
\bar{x}_{TEA}	55,0±1,0	61,1±0,0	41,3±0,4	44,1±0,1	11,8±0,7	8,5±0,1
\bar{x}_{EP}	63,0±2,0	70,0±0,1	44,4±0,5	47,3±0,1	83,0±6,0	93,5±0,1

Verificou-se que para os sistemas com diferentes frações molares de TEA a $E_A > E_B > E_C$ e $\ln A_A > \ln A_B > \ln A_C$, portanto a maior dificuldade da reação encontra-se no 1^o estágio, isto é na iniciação. Para os sistemas com diferentes frações molares de DGEB tem-se que a $E_C > E_A > E_B$ e $\ln A_C > \ln A_A > \ln A_B$ mostrando que neste caso a maior dificuldade encontra-se no 3^o estágio.

6.2.2 Método de Freeman-Carrol

Para o método Freeman-Carrol foi escolhida a equação 3.18, pois ela fornece com melhor exatidão os valores de ordem de reação e estes serão importantes para fazer a comparação com o valor pressuposto pelo método de Barrett. Através desta equação foram calculados, para todos os sistemas, os valores de n e E .

Como todas as varreduras foram executadas à mesma velocidade de aquecimento ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$), pode-se usar a relação $d\alpha/dT = d\alpha/dt$ para o cálculo dos parâmetros cinéticos.

A Tabela 6.7 apresenta o cálculo dos passos para a obtenção das curvas via método de Freeman-Carrol.

Através de figuras semelhantes à Figura 6.7 foram obtidos os valores de energia de ativação e da ordem de reação para todos os sistemas que estão na Tabela 6.8. Pode-se observar que a ordem de reação está em torno de um para os dois experimentos e que a energia de ativação tem um comportamento muito semelhante aos resultados obtidos pelo método de Barrett, mas apresenta valores um pouco maiores.

Tabela 6.7: Resultados necessários para o uso do método de Freeman-Carrol para o sistema 1.

α	T (K)	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta(1/T)}$. 10^{-4}	$\frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta(1/T)}$. 10^{-9}	$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dt)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$. 10^{-5}
0,04	402,42	-	-	-	-
0,07	404,39	-2,56	1,84	-13,89	54,20
0,09	406,35	-2,82	2,73	-10,35	36,70
0,13	408,31	-1,81	3,68	-4,91	27,20
0,18	410,28	-1,49	4,71	-3,17	21,20
0,23	412,24	-1,05	5,83	-1,79	17,20
0,29	414,21	-0,94	7,08	-1,32	14,10
0,36	416,17	-0,76	8,74	-0,86	11,40
0,43	418,13	-0,70	10,56	-0,66	9,47
0,51	420,10	-0,38	12,76	-0,29	7,83
0,59	422,06	-0,19	15,91	-0,11	6,29
0,67	424,03	0,19	19,04	0,09	5,25
0,74	425,99	0,59	23,36	0,25	4,28
0,81	427,96	1,09	28,35	0,38	3,53
0,86	429,92	1,81	33,04	0,55	3,03
0,91	431,73	3,02	37,67	0,80	2,65
0,94	433,85	3,86	40,16	0,96	2,49
0,96	435,81	3,61	43,53	0,83	2,30

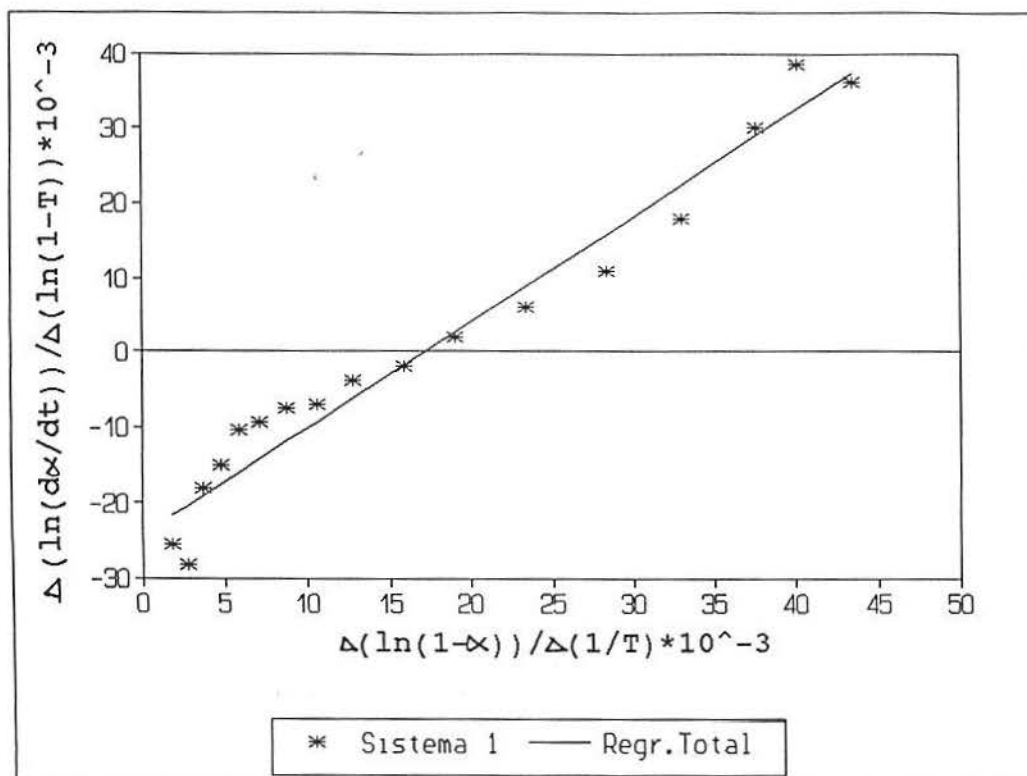


Figura 6.7: Aplicação do método de Freeman-Carrol para o sistema 1.

Tabela 6.8: Resultados de Freeman-Carrol para todos os sistemas.

(n^* = ordem de reação obtida pelo coef. angular e FC = Fator de Correlação).

AMOSTRA	E (kcal/mol)	n^*	FC
0	32,0 ± 7,0	0,7 ± 0,1	0,82
1	47,0 ± 4,0	1,4 ± 0,1	0,96
2	61,0 ± 3,0	1,6 ± 0,0	0,98
3	59,0 ± 6,0	1,5 ± 0,1	0,95
4	38,0 ± 18,0	0,7 ± 0,3	0,96
5	40,0 ± 6,0	0,5 ± 0,1	0,89
6	54,0 ± 7,0	0,8 ± 0,1	0,94
7	61,0 ± 14,0	0,9 ± 0,1	0,96

6.3 ESPALHAMENTO DE LUZ

O espalhamento de luz forneceu valores do deslocamento do máximo do pico de Brillouin em relação ao centro do pico de Rayleigh e valores da meia-largura a meia-altura do pico de Brillouin, Fig. 6.8.

A partir dos deslocamentos foram calculados os valores da Velocidade Hipersônica pela equação 4.45. Para a utilização desta equação foram necessárias as medidas de Índice de Refração, as quais para os sistemas 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 foram 1,473, 1,473, 1,473, 1,469, 1,466, 1,466 e 1,464, respectivamente. Além disso, a partir das meias-larguras foram calculados os Coeficientes de Absorção pela equação 4.46. Os Apêndices 4 a 11 apresentam estes valores para cada sistema.

Com os valores de Velocidade Hipersônica e Coeficiente de Absorção foram plotados gráficos que relacionam estes parâmetros com a Temperatura, Fig. 6.9 a 6.12.

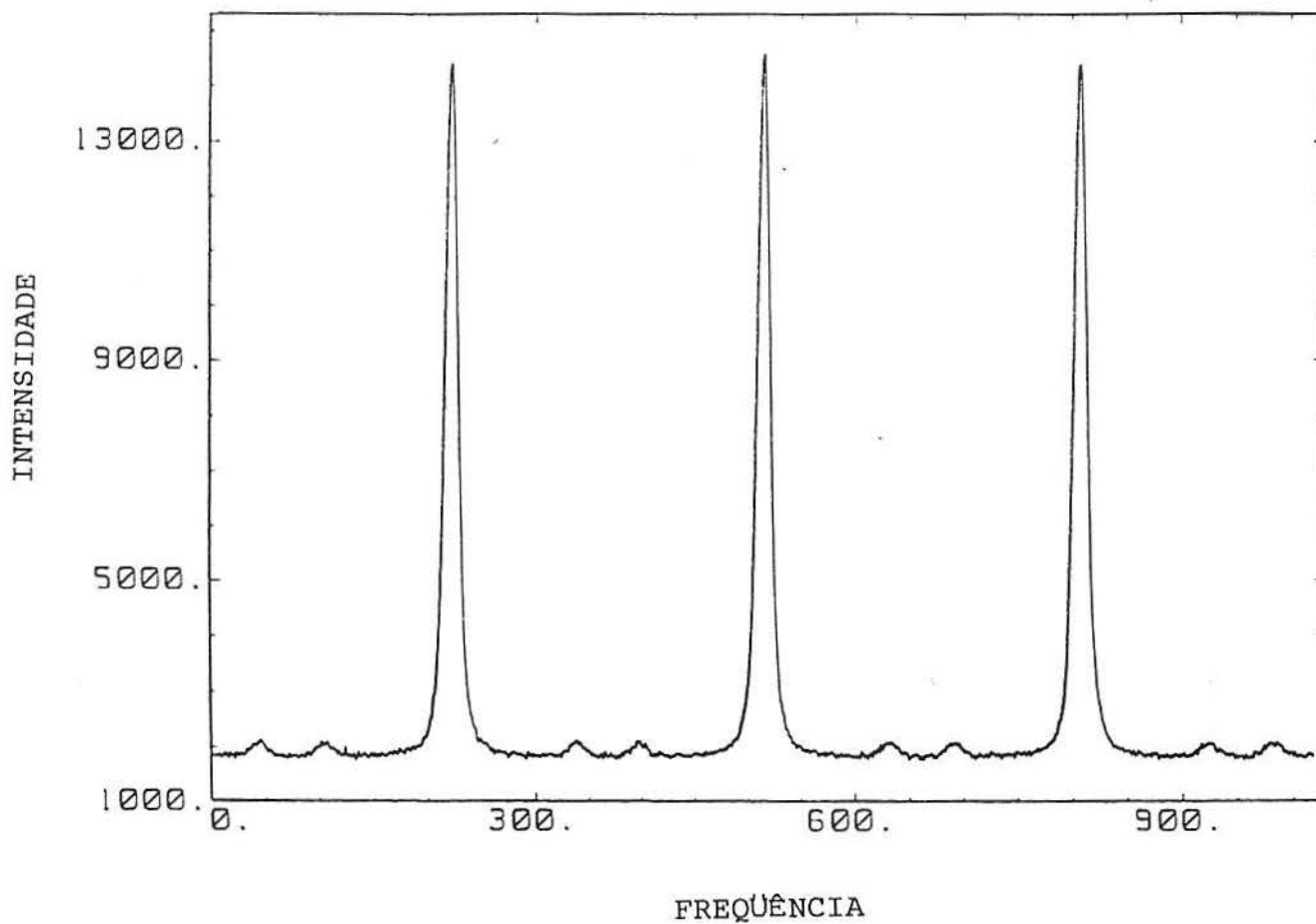


Figura 6.8: Espectro de Espalhamento de Luz (Rayleigh-Brillouin) para amostra 1.

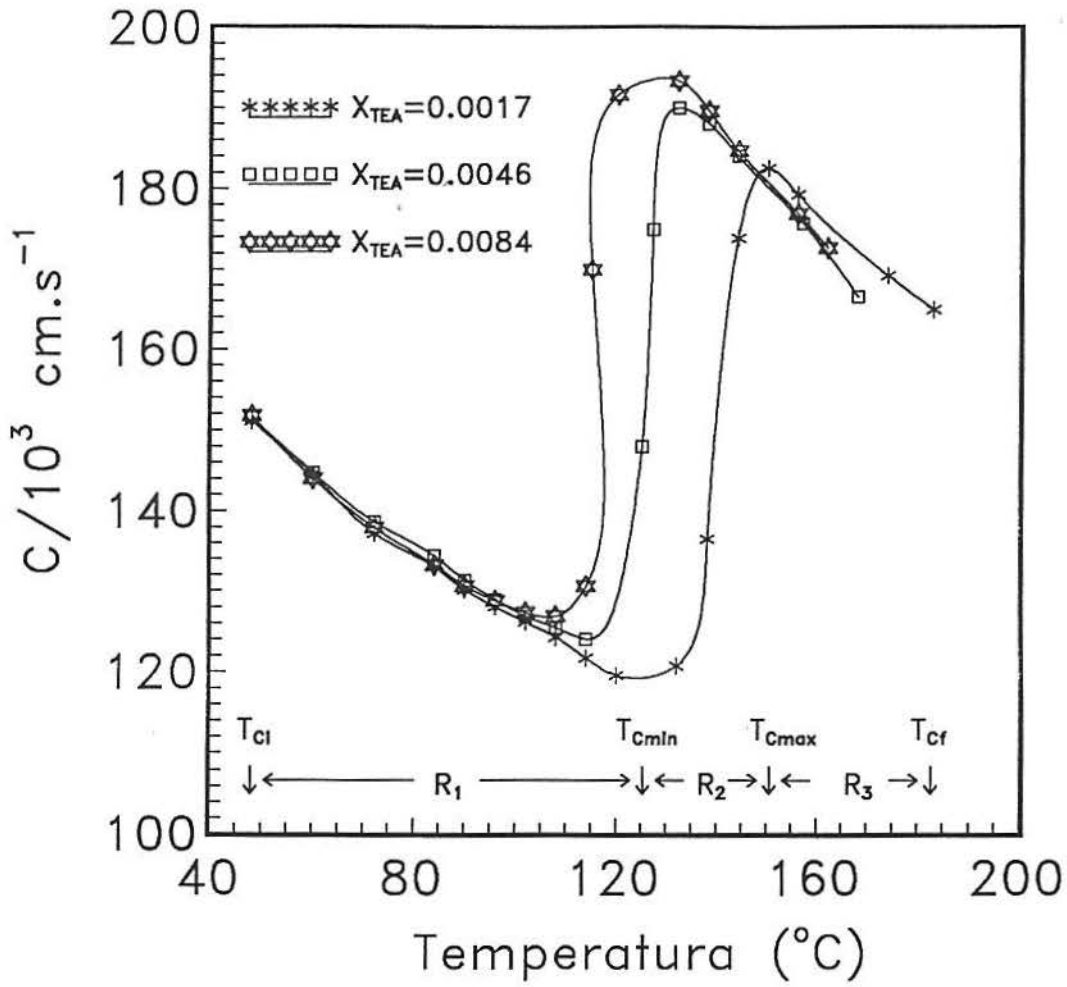


Figura 6.9: Curvas da Velocidade Hipersônica em relação a Temperatura de cura para os sistemas com diferentes X_{TEA} .

A Figura 6.9 apresenta os resultados de Velocidade Hipersônica vs Temperatura. Os quatro sistemas iniciam com a mesma Velocidade Hipersônica que decresce a um valor mínimo, em seguida as Velocidades Hipersônicas dos sistemas 1, 2 e 3 sofrem um aumento onde ocorre o processo de reticulação. Verifica-se que a fração molar de Trietilamina acelera o processo de reticulação, pois o sistema com mais X_{TEA} reage a temperaturas menores que os outros.

A amostra 0 não apresenta este comportamento na faixa de temperatura analisada, sabe-se pelos resultados de DSC que a reação sem Trietilamina pode ocorrer, mas a temperaturas maiores que 200°C.

A diferença da Velocidade Hipersônica do início para o final da reação de reticulação representa a transformação de um estado líquido, presente a aproximadamente cerca de 100°C, para um estado viscoso, passando por um gel elástico e chegando a um estado vítreo que é alcançado aproximadamente após o máximo de cada curva.

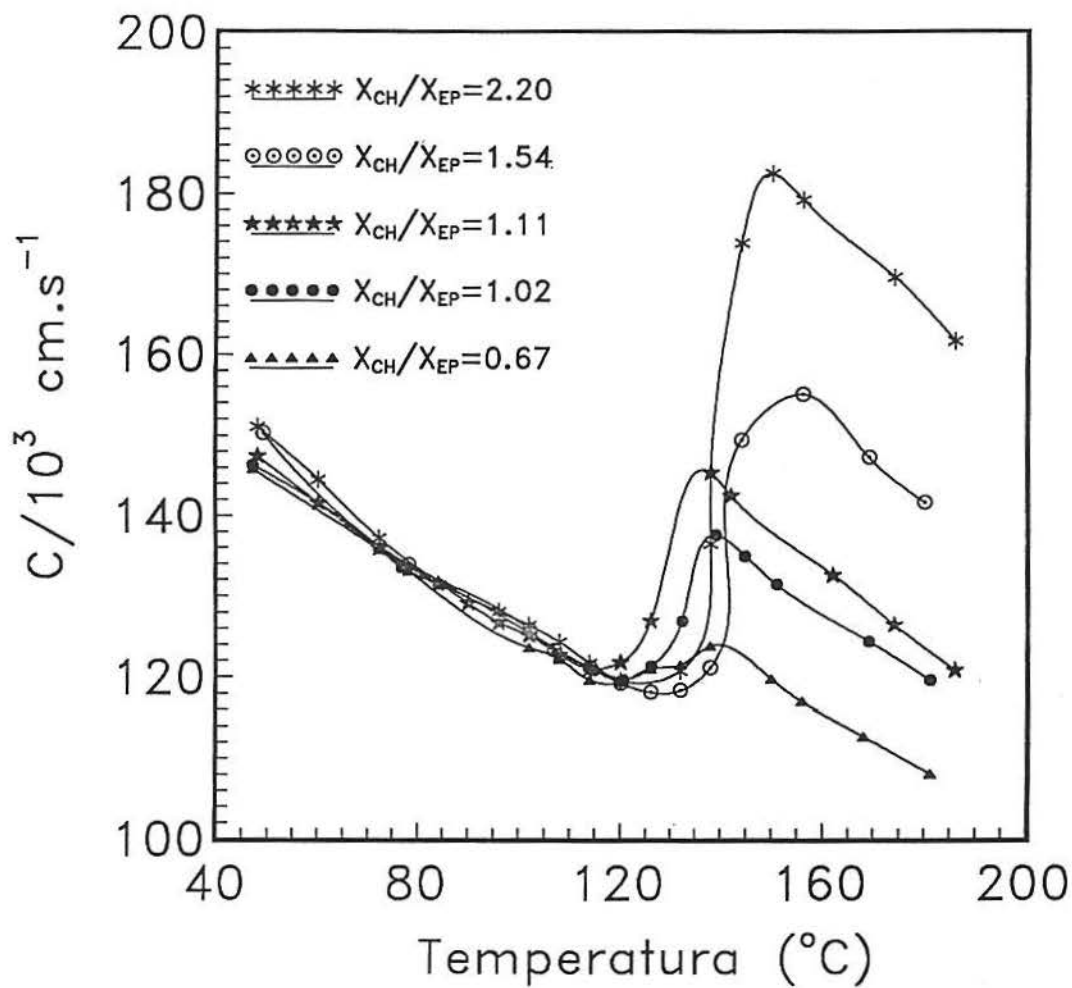


Figura 6.10: Curvas da Velocidade Hipersônica em relação a Temperatura de cura para os sistemas com diferentes composições (razões entre as frações molares de Anidrido e Epóxi, $X = X_{CH}/X_{EP}$).

A Figura 6.10 mostra a relação da Velocidade Hipersônica vs. Temperatura para os sistemas em que ocorre a alteração de X. Vê-se novamente 3 estágios e início com uma mesma Velocidade Hipersônica com tendência a diminuir até chegar ao início da reticulação de cada sistema. Neste caso tem-se o começo da cura nas mesmas Temperaturas, mas os valores de máximos atingidos em cada sistema mudam devido a composição X utilizada. No sistema 1 tem-se o máximo de reticulação obtido. A partir do sistema 4 ocorre uma diminuição da diferença entre a Velocidade Hipersônica final e a inicial até o sistema 7, que pode ser explicado pela presença do epóxi em excesso junto com o reticulado. Este diluente continua em parte na forma líquida-viscosa, o que permite que o produto final mesmo tendo um reticulado presente possua uma Velocidade Hipersônica baixa.

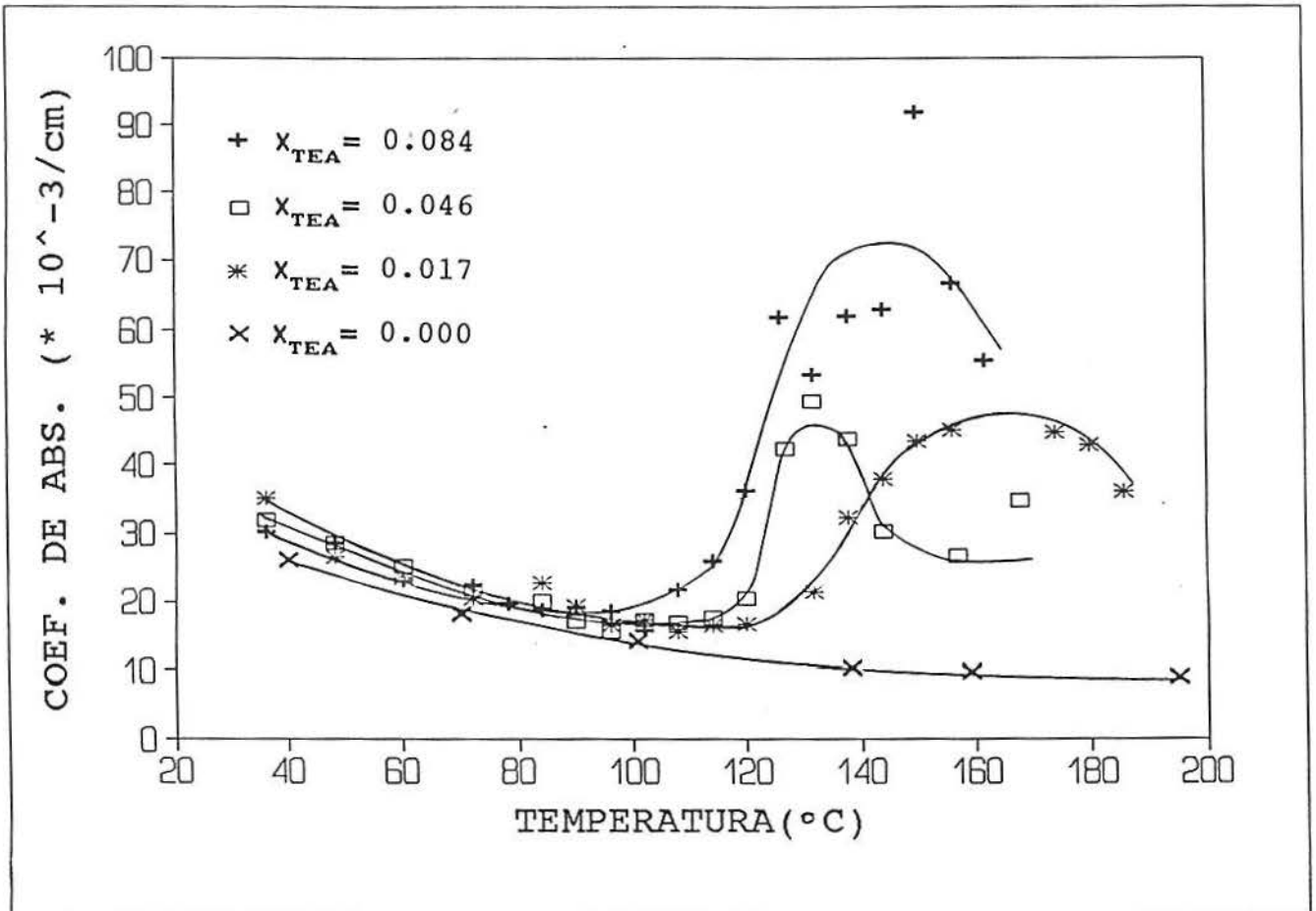


Figura 6.11: Coeficiente de Absorção em relação a Temperatura de cura para os sistemas com diferentes X_{TEA} .

Na Figura 6.11 observa-se o comportamento do Coeficiente de Absorção vs. Temperatura. As formas das curvas são muito semelhantes as formas das curvas de Velocidade Hipersônica, mas pode-se notar que desde o início os sistemas apresentam diferentes valores dos Coeficientes de absorção. Verifica-se uma diminuição destes valores do sistema 3 para o sistema 0, isto é, da maior X_{TEA} para a menor. Foi dito anteriormente que o sistema 3, com maior X_{TEA} reage em temperaturas menores, isto é, mais rapidamente, este sistema possui valores de Coeficientes de Absorção maiores, já que ele chega antes ao estado de sólido vítreo.

Na Figura 6.12 tem-se a relação do Coeficiente de Absorção vs. Temperatura para os sistemas com diferentes composições. Observa-se que até 100°C tem-se o estado líquido e após 150°C tem-se o sólido vítreo para o sistema 1 e o sólido vítreo com diluente para os sistemas de 4 a 7.

Até a Temperatura de 100°C existe uma diferença nos Coeficientes de Absorção mas não é tão significativa como nos casos dos produtos finais formados. Após 150°C , os Coeficientes de Absorção diminuem muito de 1 para 7. Esta diferença deve-se ao excesso de epóxido.

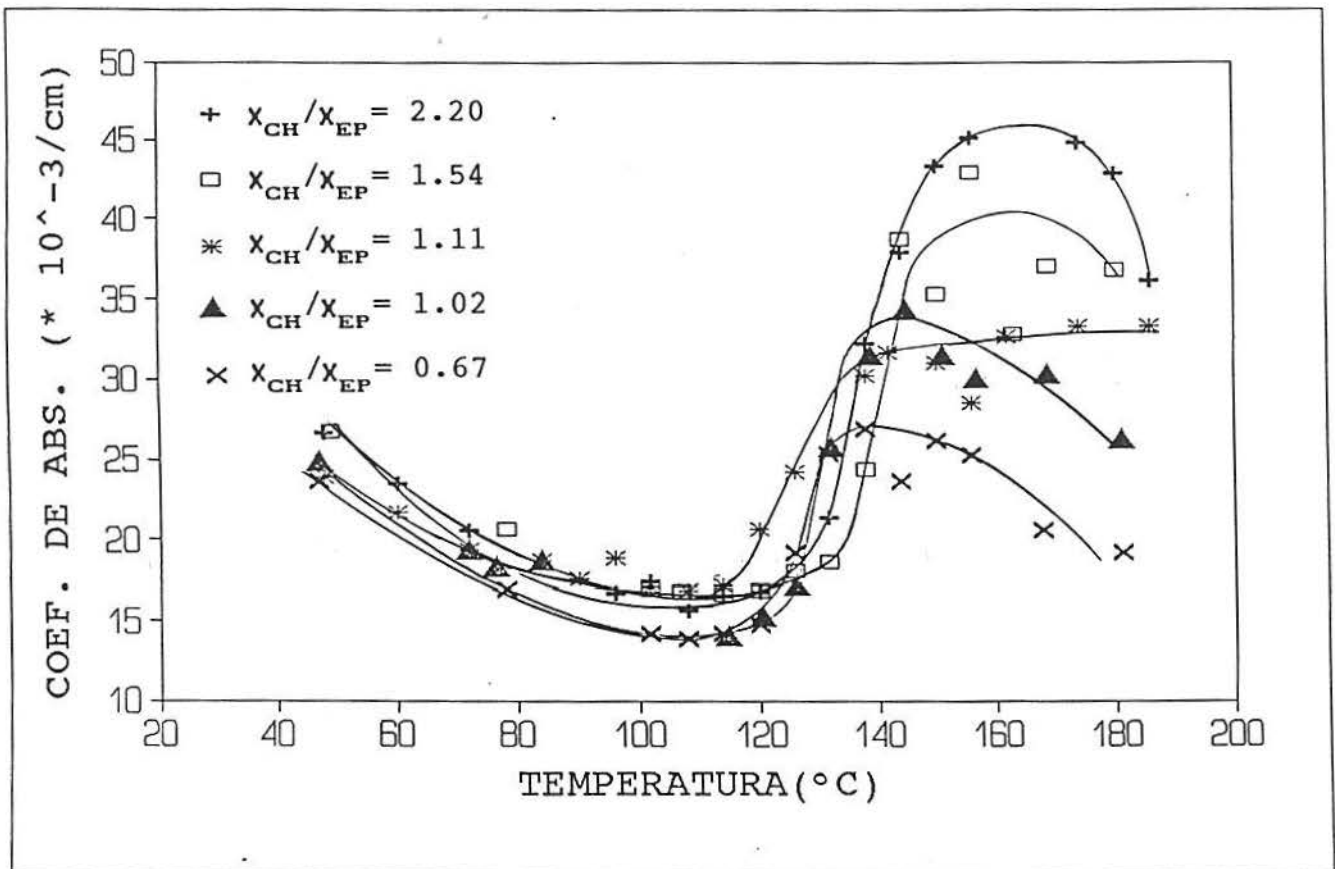


Figura 6.12: Coeficiente de Absorção em relação a Temperatura de cura para os sistemas com diferentes composições.

6.4 ANÁLISE CINÉTICA A PARTIR DA VELOCIDADE HIPERSÔNICA E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS DA ANÁLISE TÉRMICA VIA DSC

Os resultados de Espalhamento de Luz apresentados nos últimos itens demonstram que a Velocidade Hipersônica pode ser utilizada para uma avaliação cinética quantitativa do processo de cura estudado. Por outro lado, os dados experimentais da absorção por envolver processos de relaxação não permite uma utilização direta destes resultados na avaliação da cinética do processo de cura. Uma utilização das larguras das linhas envolveria uma análise teórica de processos de relaxação em sistemas reativos a qual não está ainda disponível e longe dos objetivos do presente trabalho.

A partir dos valores de Velocidade Hipersônica foi possível obter as curvas de conversão para o experimento de Espalhamento de Luz.

Para tal cálculo, o primeiro método considera a curva U vs T obtida para o sistema 0 como a linha de base em relação aos outros sistemas. O grau de conversão foi calculado segundo a equação abaixo:

$$\alpha = \frac{U - U_0}{U_{\text{máx}} - U_{0\text{ máx}}} \quad (6.3)$$

onde,

U é a Velocidade Hipersônica do sistema

U_0 é a Velocidade Hipersônica do sistema 0

$U_{\text{máx}}$ é a Velocidade Hipersônica máxima do sistema

$U_{0\text{ máx}}$ é a Velocidade Hipersônica do sistema 0 na Temperatura do máximo correspondente ao sistema

A conversão até o ponto máximo para os sistemas 1-3 é o próprio grau de conversão dado pela equação (6.3), já para os sistemas 4-7 o grau de conversão relativo é dado por:

$$\alpha_{rel}^{EL} = \alpha \cdot \frac{U_{m\acute{a}x}}{U_{m\acute{a}x(1)}} \quad (6.4)$$

onde,

$U_{m\acute{a}x}$ é a Velocidade Hipersônica máxima do sistema

$U_{m\acute{a}x(1)}$ é a Velocidade Hipersônica máxima do sistema 1

Uma melhor comparação da relação entre os resultados do DSC e do Espalhamento de Luz é apresentada pelo gráfico (Fig.6.12), o qual demonstra os graus de conversão relativos das duas técnicas *versus* a razão das frações molares de anidrido e epóxido. Estes valores estão apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10: Valores de Conversão máxima para o DSC e o Espalhamento de Luz obtidos pelas equações 6.1 e 6.4, respectivamente.

Sistema	X(CH)/X(EP)	α_{rel}^{DSC}	$\alpha_{rel}^{Espalhamento\ de\ Luz}$
1	2,20	1,00	1,00
4	1,54	0,86	0,85
5	1,11	0,78	0,80
6	1,02	0,71	0,75
7	0,67	0,48	0,68

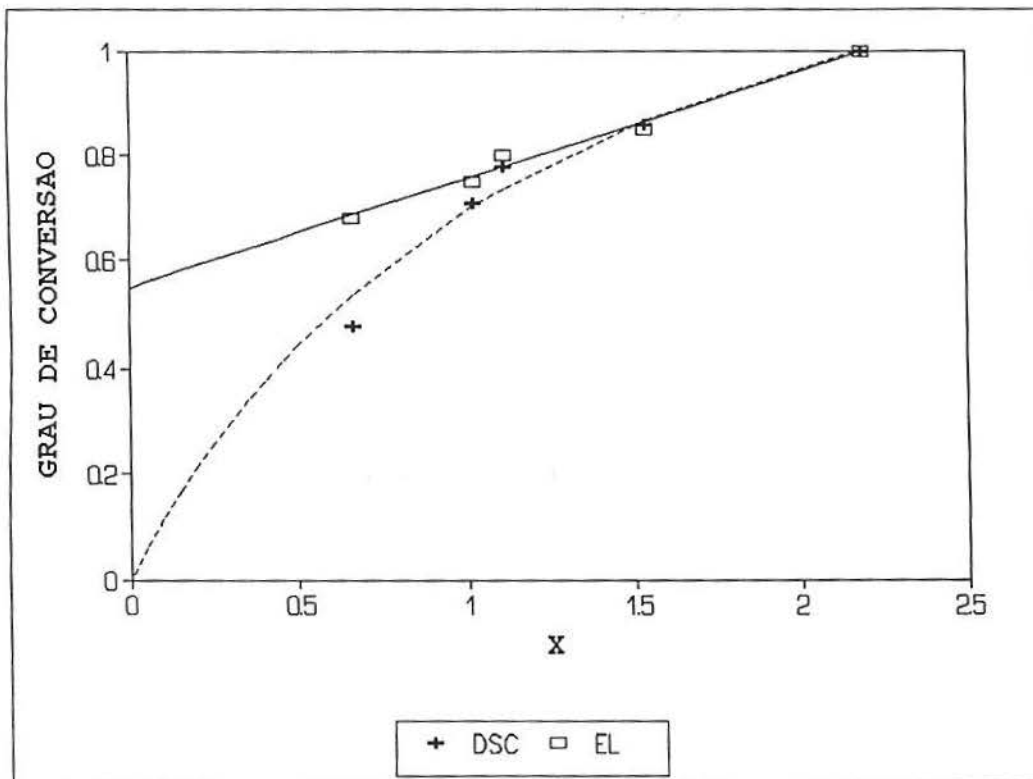


Figura 6.13: Graus de Conversão relativos para o DSC e para o Espalhamento de Luz obtidos através das equações 6.1 e 6.4, respectivamente, versus $X = X_{CH} / X_{EP}$.

Através da Figura 6.13 é possível observar que os valores do grau de conversão relativos para o Espalhamento de Luz sofrem um decaimento praticamente linear à medida que a quantidade de Epóxido no sistema se torna maior, enquanto que os valores obtidos pelo DSC também sofrem um decaimento, mas não linear. Os valores passam a ser bem distintos no sistema 6 e principalmente no sistema 7, o qual é o sistema com maior quantidade de Epóxido presente em excesso no meio.

O segundo método expressa o grau de conversão relativo do Espalhamento de Luz e considera apenas a região entre o ponto mínimo e o ponto máximo das curvas U vs T, dessa forma o grau de conversão é dado por:

$$\alpha = \frac{U - U_i}{U_f - U_i} = \frac{\Delta U_p}{\Delta U_T} \quad (6.5)$$

onde,

U é a Velocidade Hipersônica do sistema a uma temperatura T

U_i é a Velocidade Hipersônica mínima do sistema no início da reação

U_f é a Velocidade Hipersônica máxima do sistema no fim da reação

ΔU_p é a diferença de Velocidade Hipersônica parcial

ΔU_T é a diferença de Velocidade Hipersônica total

O grau de conversão relativo para os sistemas 1-3 é dada pelo próprio α e para os sistemas 4-7 é dada por:

$$\alpha_{rel}^{EL'} = \alpha \cdot \frac{\Delta U_T}{\Delta U_{T(1)}} \quad (6.6)$$

onde,

$\Delta U_{T(1)}$ é a diferença de Velocidade Hipersônica total do sistema 1.

As Figuras 6.14 e 6.15 apresentam as curvas de grau de conversão (α) para os três sistemas com diferentes frações molares de TEA e para os cinco sistemas com diferentes composições, respectivamente. A comparação destas curvas com as curvas de conversão obtidas pelo DSC mostra claramente uma grande semelhança.

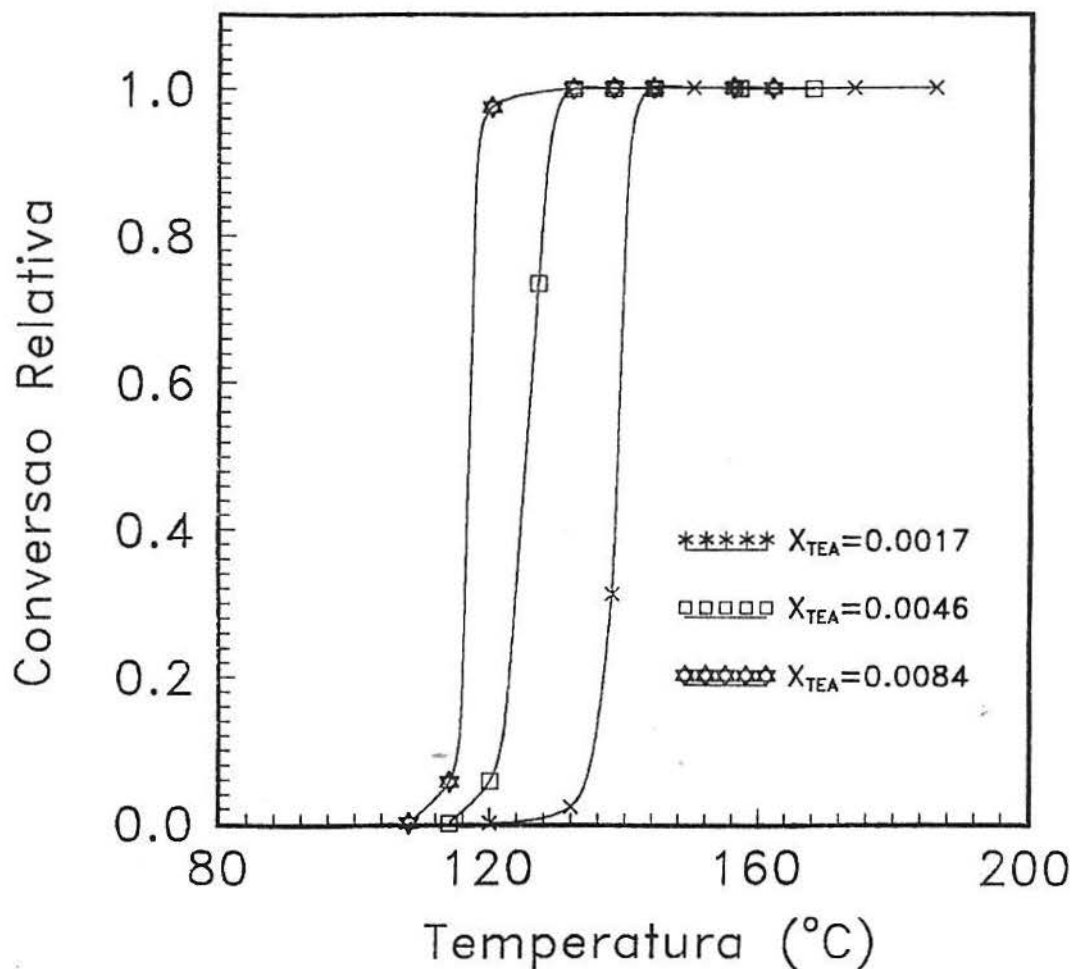


Figura 6.14: Graus de conversão para os sistemas 1, 2 e 3 para o Espalhamento de Luz obtidos através de equação 6.5.

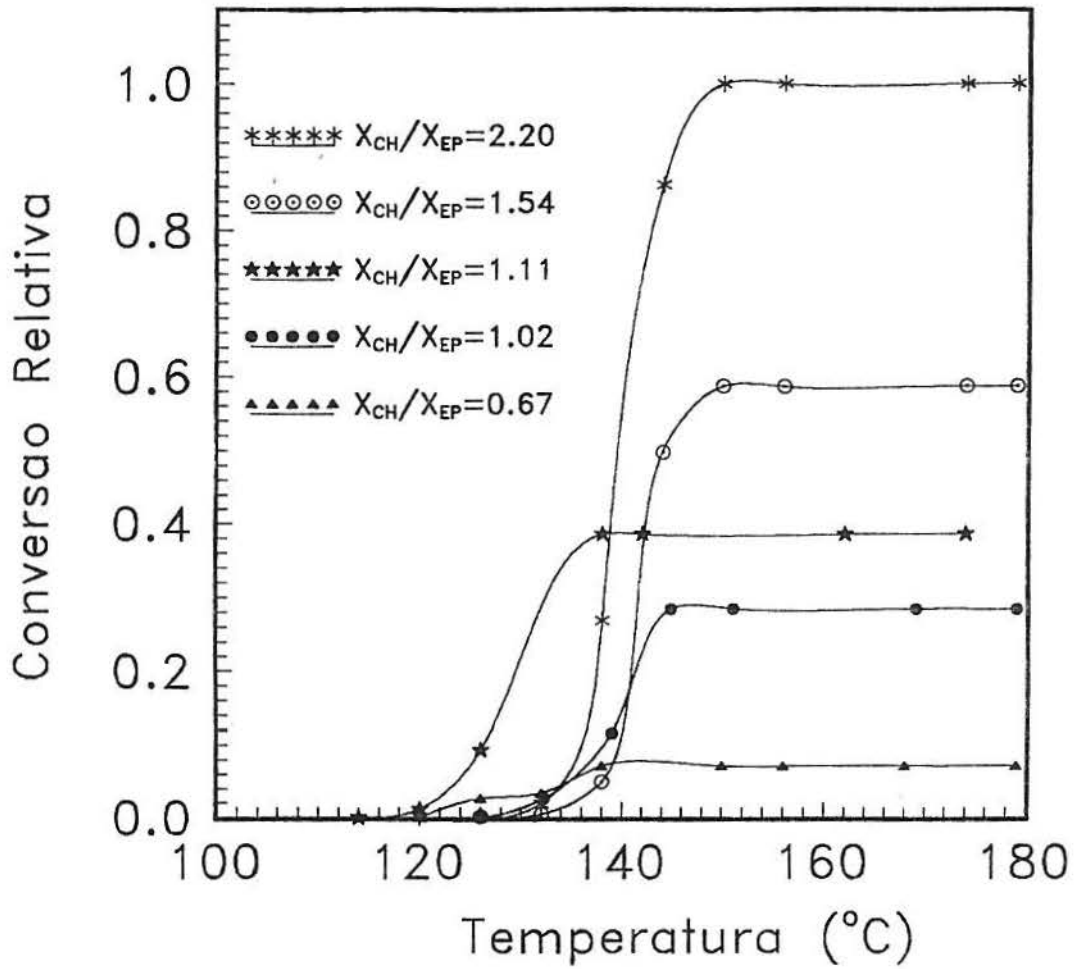


Figura 6.15: Graus de conversão relativos para os sistemas 1, 4, 5, 6 e 7 para o Espalhamento de Luz obtidos pela equação 6.6.

Da mesma forma que o primeiro método, é feita uma comparação entre o grau de conversão do DSC e do Espalhamento de Luz, os valores podem ser observados na Tabela 6.11 e na Figura 6.16.

Tabela 6.11: Valores de Conversão máxima para o DSC e Espalhamento de Luz obtidos pelas equações 6.1 e 6.6, respectivamente.

Sistema	$X(CH)/X(EP)$	α_{rel}^{DSC}	$\alpha_{rel}^{Espalhamento\ de\ Luz}$
1	2,20	1,00	1,00
4	1,54	0,86	0,59
5	1,11	0,78	0,39
6	1,02	0,71	0,28
7	0,67	0,48	0,07

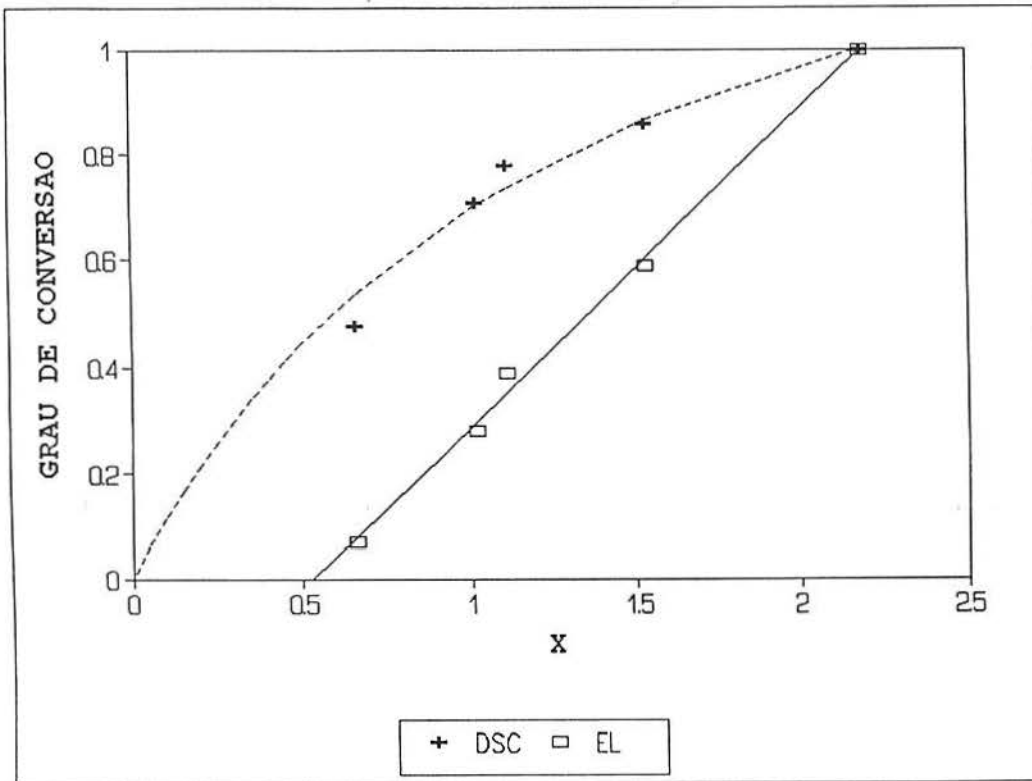


Figura 6.16: Graus de Conversão relativos para o DSC e para o Espalhamento de Luz obtidos através das equações 6.1 e 6.6, respectivamente versus $X = X_{CH} / X_{EP}$.

Neste caso verifica-se que tanto a conversão do DSC como a do Espalhamento de Luz sofrem um decaimento, mas as conversões do Espalhamento de Luz estão deslocadas em relação as conversões do DSC.

Uma análise das curvas nas Fig. 6.13 e 6.16 permite as seguintes conclusões:

A extrapolação dos valores α_{rel}^{EL} da figura 6.13 para valores de X próximos ao zero levaria a afirmação que uma presença mínima de epóxido na mistura com o anidrido causaria uma mudança brusca do estado líquido para o sólido durante a reação ($\alpha_{rel}^{EL} \cong 0,55$ para $X = 0$), afirmação a qual não está de acordo com a observação experimental. Sabe-se que a amostra com X próximo a zero não apresenta solidificação e conseqüentemente não se observa a mudança drástica da Velocidade Hipersônica.

Por outro lado, com os resultados apresentados na curva 6.15 é possível afirmar que uma solidificação só é possível para composições com valores de X maiores que 0,53, quando $\alpha_{rel}^{EL'} \rightarrow 0$, como pode ser visto pela equação da reta dos pontos de conversão relativa do Espalhamento de Luz:

$$\alpha_{rel}^{EL'} = 60,18 X - 31,74 \quad (6.7)$$

Isto é físico-quimicamente sustentável e pode ser considerado como um valor de X crítico (X_{cr}), característico do sistema, o qual define plenamente os valores de composições curáveis $X > X_{cr}$ e não curáveis $X < X_{cr}$. Este resultado é de máxima importância pois esta informação (X_{cr}) não é fornecida pelas técnicas que se baseiam em propriedades puramente energéticas como por exemplo, o DSC.

Quanto a linearidade da curva 6.16, dos dados de Espalhamento de Luz em relação a razão X e não sendo a Velocidade Hipersônica uma propriedade ligada aos passos elementares da reação química não dispomos de teoria para a explicação deste resultado.

Contrariando o comportamento da Velocidade Hipersônica e levando em consideração a natureza da entalpia da reação, medida através do DSC, é viável explicar a forma da curva obtida através do DSC. A entalpia da reação não leva em consideração o estado físico do sistema reacional. Cada passo elementar da reação libera calor. Sendo assim pode-se formular a seguinte equação relativa ao calor liberado:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{el} \cdot X}{M_{CH} \cdot X + M_{EP}} \quad (6.8)$$

onde,

$$\begin{aligned} \Delta H_{el} &= \text{Calor da reação elementar (unidade de reação)} \\ &= 25621 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

$$M_{CH} = \text{Massa Molar de anidrido} = 154 \text{ g/mol}$$

$$M_{EP} = \text{Massa molar de epóxi} = 202 \text{ g/mol}$$

$$X = X_{CH} / X_{EP}$$

O calor liberado na reação para razão estequiométrica (1 mol EP : 2 mols CH) é 103,70cal/g, portanto para 510g de reagentes (202 + 2 x 154) tem-se $\Delta H=52887\text{cal}$ que corresponde a aproximadamente duas vezes ao Calor da reação elementar que por sua vez, está relacionado com a abertura de apenas um anel epóxi.

Sabe-se que $\alpha = \Delta H / \Delta H_T$ e considera-se que ΔH_T é constante correspondente a razão estequiométrica (X=2) sendo

assim:

$$\alpha_{rel}^{DSC} = \frac{\Delta H}{\Delta H_T} = \frac{\Delta H_{el}}{\Delta H_T} \cdot \frac{X}{M_{CH} X + M_{EP}} \quad (6.9)$$

ou

$$\alpha_{rel}^{DSC} = \frac{A \cdot X}{M_{CH} X + M_{EP}} \quad (6.10)$$

assim,

$$A = \frac{\Delta H_{el}}{\Delta H_T} \quad (6.11)$$

Desta forma, os dados dos graus de conversão relativos podem ser ajustados através da equação 6.10. Este ajuste dos resultados é demonstrado nas figuras 6.13 e 6.16. A função proposta descreve perfeitamente os dados experimentais e fornece o valor de $A=247,07$ g/mol. Por outro lado, considerando o valor do ΔH_T pode-se escrever as equações abaixo:

$$\Delta H_T = \frac{\Delta H_{el}}{M_{CH} + 0,5M_{EP}} \quad (6.12)$$

$$\alpha_{rel} = \frac{\Delta H}{\Delta H_T} = \frac{M_{CH} + 0,5M_{EP}}{M_{CH} + M_{EP}/X} \quad (6.13)$$

e é possível encontrar os limites do grau de conversão relativo para $X \rightarrow \infty$ e $X \rightarrow 0$,

$$\lim_{X \rightarrow \infty} \alpha_{rel}^{DSC} = \frac{M_{CH} + 0,5M_{EP}}{M_{CH}} = 1,65 \quad (6.14)$$

$$\lim_{X \rightarrow 0} \alpha_{rel}^{DSC} = \frac{M_{CH} + 0,5M_{EP}}{M_{EP}/X} = 0 \quad (6.15)$$

Desta forma, pode-se dizer que o máximo do grau de conversão relativo que é possível alcançar é de 1,65, quando $X \rightarrow \infty$, e o mínimo será 0, quando $X \rightarrow 0$.

A técnica de DSC detecta a reação mesmo que seja mínima, já que ela apresenta o calor liberado durante a reação de reticulação. É devido a isto que para esta técnica quando $X=0,53$, α_{rel} não será zero, mas para $X=0$, tem-se $\alpha_{rel}=0$

6.4.1. Adaptação do Método de Barrett ao Espalhamento de Luz

A partir dos novos valores de graus de conversão relativos para Espalhamento de Luz adaptou-se o Método de Barrett para a obtenção dos parâmetros cinéticos, Energia de Ativação e $\ln A$.

A equação de Barrett aplicada ao Espalhamento de Luz é dada por:

$$k = \frac{dU/dt}{\Delta U_T(1-\alpha)} = \frac{dU/dT \cdot \phi}{\Delta U_T(1-\alpha)} \quad (6.16)$$

obtendo-se o valor de k e aplicando a equação 6.2, plota-se um

gráfico $\ln k$ vs $1/T$ e tem-se os parâmetros E e $\ln A$ listados na Tabela 6.12.

Tabela 6.12: Parâmetros cinéticos para todos os sistemas obtidos pela aplicação do método de Barrett para as conversões do Espalhamento de Luz. (FC = Fator de Correlação)

AMOSTRA	E (kcal/mol)	$\ln A$	FC
1	67,0 ± 6,0	75,8 ± 0,6	0,95
2	78,0 ± 24,0	94,0 ± 2,0	0,72
3	55,0 ± 25,0	65,0 ± 1,0	0,55
4	86,0 ± 14,0	98,0 ± 1,0	0,83
5	97,0 ± 6,0	116,1 ± 0,6	0,63
6	100,0 ± 11,0	119,5 ± 0,9	0,91
7	114,0 ± 28,0	138,0 ± 2,0	0,68

Os valores de Energia de Ativação e o $\ln A$ apresentados na Tabela 6.12 são praticamente duas vezes maiores do que os valores obtidos pela técnica de DSC. Observa-se através dos coeficientes de erro e pelos fatores de correlação que estas retas não descrevem perfeitamente o comportamento, mas apresentam a

tendência deste. A diferença destes valores em relação a Energia de Ativação e $\ln A'$ obtidos através do DSC pode ser entendida através da diferença física básica das duas propriedades observáveis (ΔH e U), as quais se referem a diferentes processos. O parâmetro observável ΔH é diretamente ligado ao processo puramente químico, enquanto a Velocidade Hipersônica, U , está ligada as mudanças do estado físico e como já foi esclarecido não é diretamente relacionada ao processo químico. Desta maneira, o Espalhamento de Luz e especialmente, a espectroscopia Brillouin permite uma visão físico-química do processo de cura além da visão puramente química fornecida pelos estudos cinéticos através das técnicas de análise térmica via DSC.

6.4 DENSIDADE

As medidas de Densidade foram realizadas com base na equação 5.7 para todos os sistemas. Os valores apresentados na Tabela 6.13 correspondem as médias dos resultados obtidos e as Figuras 6.17 e 6.18 relacionam os resultados de densidades e suas médias com as variações das frações molares de Trietilamina e Epóxi, respectivamente.

Tabela 6.13 : Valores de Densidade para todos os sistemas.

Sistema	Densidade (g/cm ³)
0	1,17
1	1,19
2	1,21
3	1,21

Sistema	Densidade (g/cm ³)
1	1,19
4	1,19
5	1,18
6	1,18
7	1,11

Através da Figura 6.17 pode-se observar que as Densidades dos sistemas que possuem variação da X_{TEA} apresentam um valor de Densidade em torno de 1,15 e 1,20 que correspondem aos valores encontrados na literatura para resina epóxi.

A Figura 6.18 mostra que as Densidades em relação ao aumento de X, permanecem praticamente constantes, sendo que o sistema 7, que possui maior excesso de Epóxi, tem uma densidade menor a qual se aproxima da densidade do Epóxi puro ($\rho = 1,049 \text{ g/cm}^3$)

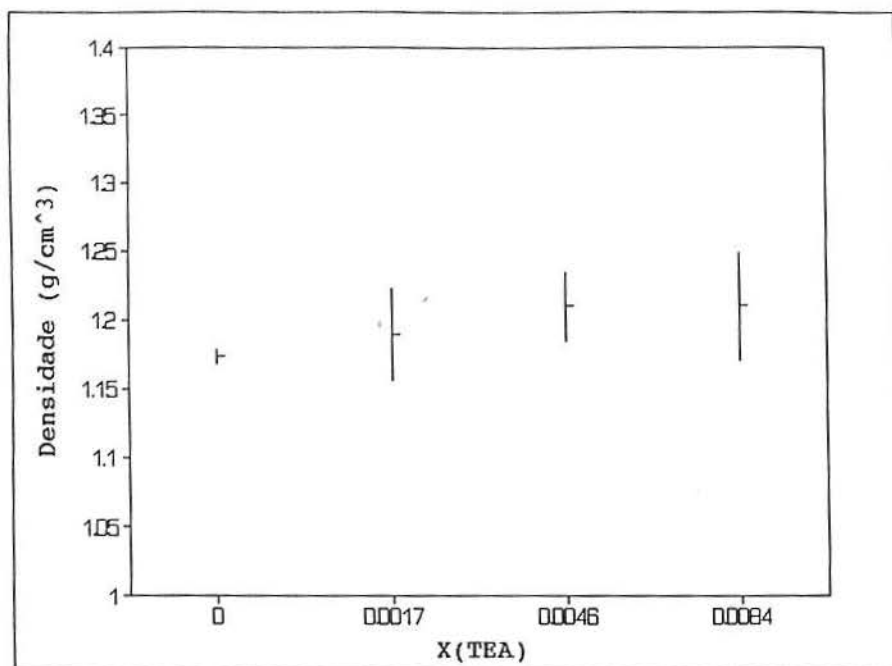


Figura 6.17: Relação entre Densidade e X_{TEA} .

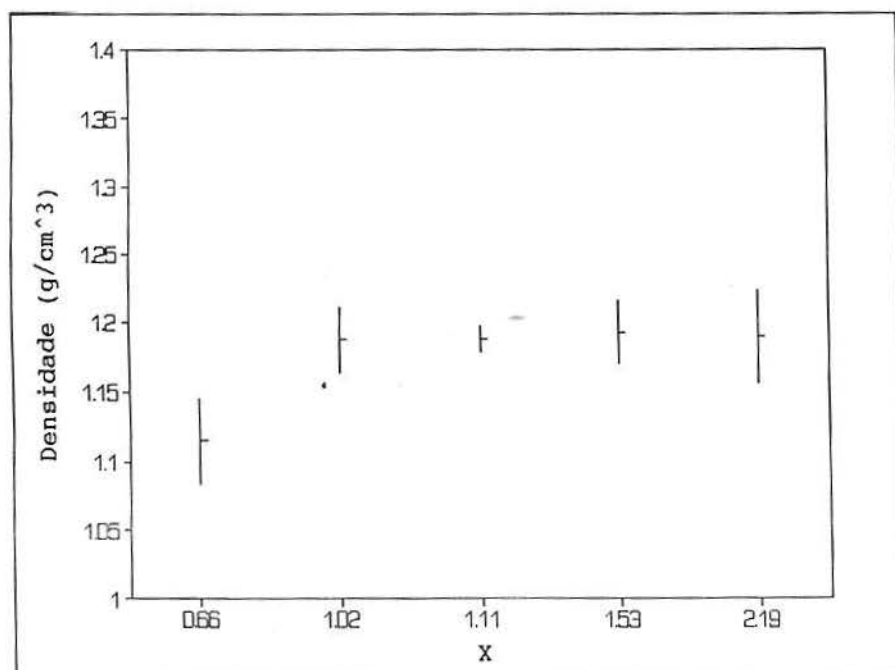


Figura 6.18: Relação entre Densidade e X.

6.5 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR

O coeficiente de expansão foi calculado através de um software do equipamento pela equação 3.21 na faixa de temperatura de 120°C a 140°C. Os valores estão listados na Tabela 6.14.

Tabela 6.14: Valores de Coeficiente de Expansão Linear.

Sistema	$\beta * 10^4$ (1/°C)
0	3,44
1	2,64
2	2,70
3	2,68

Sistema	$\beta * 10^4$ (1/°C)
1	2,64
4	2,32
5	2,56
6	2,63
7	3,66

A Figura 6.19 relaciona os Coef. de Expansão com a fração molar de Trietilamina. Observa-se que estes valores não se alteram com o aumento de TEA, já o sistema sem TEA possui um Coef. de Expansão maior.

Na Figura 6.20 pode-se observar a relação do Coeficiente de Expansão Linear com as diferentes composições. Neste caso os Coef. de Expansão apresentam valores aproximadamente constantes. O valor do sistema 7 se destaca pois o excesso de Epóxi possui um Coef. de Expansão maior que o reticulado.

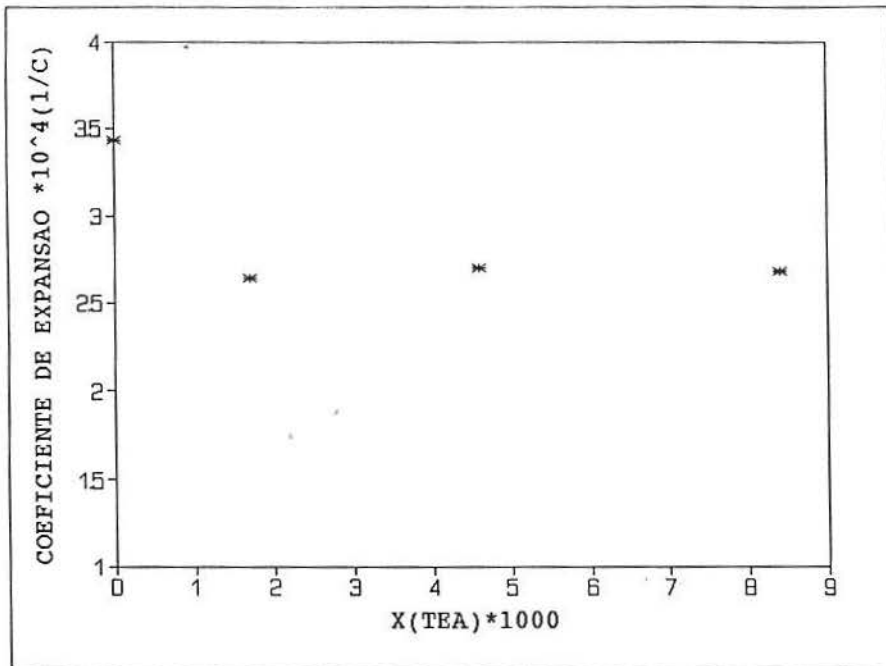


Figura 6.19: Relação entre os Coeficientes de Expansão Linear e X_{TEA} .

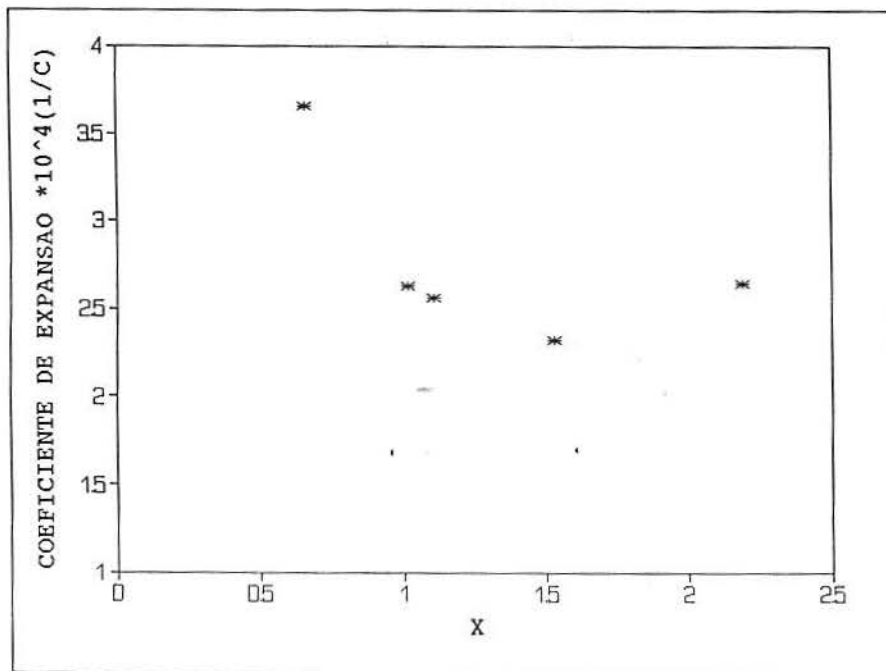


Figura 6.20: Relação entre os Coeficientes de Expansão Linear e X.

7 CONCLUSÕES

1- A análise do deslocamento do ponto mínimo e das curvas de conversão dos sistemas com diferentes frações molares de Trietilamina (sistemas 0-3) demonstra que o processo é acelerado pelo aumento da fração molar de Trietilamina.

2- A quantidade de excesso de Epóxido influencia o calor de reação. Os sistemas com diferentes composições, isto é, razões entre as frações molares de Anidrido e Epóxi, (sistemas 1, 4 - 7) apresentam uma diminuição do calor liberado.

3- As curvas de conversão do DSC tanto para diferentes frações molares de Trietilamina como para diferentes composições apresentam três estágios distintos: a iniciação da reação, a reticulação e a difusão.

4- O método de Barrett aplicado para todos os pontos de conversão mostrou que a Energia de Ativação e o $\ln A$ aumentam com o aumento da fração molar de Trietilamina e com o aumento do excesso de Epóxi. Através do método Barrett aplicado aos três estágios distintos, é possível afirmar que no segundo estágio ou estágio de reticulação a Energia de Ativação e o Fator Pré-Exponencial aumentam tanto para as diferentes frações molares de Trietilamina como para as diferentes composições e quanto aos estágios de iniciação e de difusão é difícil fazer afirmações, já que o

sistema estudado não possui dados suficientes para analisar quantitativamente estas regiões. Mesmo assim, é possível afirmar que tratando-se dos sistemas com diferentes frações molares de Trietilamina (sistemas 1-3) as médias das Energias de Ativação demonstram que a maior dificuldade da reação está no primeiro estágio ($E_A > E_B > E_C$) e quanto aos sistemas com diferentes composições (sistemas 1,4-7) as médias das Energias de Ativação apresentam a maior dificuldade no terceiro estágio ($E_C > E_A > E_B$).

5- O método Freeman-Carrol apresenta valores de Energia de Ativação caracterizados pela mesma tendência dos valores obtidos via Método de Barrett ou seja, aumentam tanto para diferentes quantidades de Trietilamina como para diferentes composições. Os valores de ordem de reação para diferentes frações de Trietilamina variam entre 1,4 e 1,6 e para diferentes composições entre 0,5 e 1,4.

6- O método de Espalhamento de Luz através da Espectroscopia de Brillouin com Varredura de Temperatura foi introduzido como método não destrutivo para o estudo do processo de cura. A Velocidade Hipersônica para os sistemas com variação de Trietilamina (sistemas 1-3) demonstra mais uma vez que a Trietilamina acelera o processo de reticulação. Para os sistemas com diferentes composições (sistemas 1, 4-7) a mudança do estado físico de líquido (antes da reação), para sólido (após a reação) é acompanhada pela mudança de Velocidade Hipersônica, a qual sofre uma diminuição a medida que o excesso de Epóxi aumenta.

7- A comparação das duas técnicas, DSC e Espalhamento de Luz foi possível após a introdução do grau de conversão relativo definido por α_{rel}^{DSC} e α_{rel}^{EL} .

8- A comparação da Análise Térmica com o Espalhamento de Luz foi baseada nas conversões relativas dos sistemas com diferentes composições (1, 4 - 7). Uma equação foi formulada para descrever a curva de conversão relativa do DSC e a equação que descreve os valores de conversão relativa obtidos através do Espalhamento de Luz permite afirmar que uma solidificação só é possível para composições com X maior que 0,53. Este valor de X é denominado de X_{cri} (composição crítica) característica do sistema.

9- A adaptação do método de Barrett aos resultados do Espalhamento de Luz apresenta valores aproximadamente duas vezes maiores que para o DSC. Esta diferença está relacionada pela diferença física das duas propriedades observadas, U (Velocidade Hipersônica) e ΔH (Calor de Reação), as quais se referem a diferentes processos. O parâmetro ΔH está relacionado ao processo químico e a Velocidade Hipersônica está ligada as mudanças de estado físico. O Espalhamento de Luz permite uma visão físico-química do processo, enquanto a Análise Térmica via DSC permite uma visão puramente química termodinâmica.

10- Os valores de densidade se mantêm constantes em torno de 1,2 para diferentes frações molares de Trietilamina, enquanto para diferentes composições demonstram um pequeno decréscimo mais evidente para o sistema com maior excesso de

Epóxi.

11- Os Coeficientes de Expansão Térmica Linear, obtidos via Análise Termomecânica, não sofreram alterações com a modificação de Trietilamina (sistemas 1-3), já para os sistemas com diferentes composições observa-se que os valores são praticamente constantes, mas para o sistema com maior excesso de epóxi tem-se um aumento significativo que tende a um Coeficiente de Expansão do Epóxi puro.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1- Estudo da reação de cura do DGEB + CH + TEA através do DSC e Espalhamento de Luz com excesso de Anidrido.

2- Utilização de outros diluentes na reação de cura do DGEB + CH + TEA.

3- Estudo das propriedades mecânicas e termodinâmicas dos produtos obtidos neste trabalho e em outros sistemas com o objetivo de obter diferentes X_{cri} e diferenciar entre as contribuições do processo químico (reticulação) e do processo de solidificação (aumento da densidade) nas mudanças dos valores de Velocidade Hipersônica.

4- Estudo do Parâmetro de Grüneisen o qual relaciona o C_p com Expansão Térmica, Compressibilidade e Velocidade Hipersônica e permite informações a respeito dos graus de liberdade das moléculas.

5- A intensidade total do Espalhamento de Luz pode ser utilizada como um parâmetro observado físico para o estudo do processo de cura.

9 BIBLIOGRAFIA

1. SOPRANA, J. C., *Estudo da reação de cura de resina epóxi com anidrido carboxílico e amina terciária como iniciador*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1990. Dissertação.
2. RODRIGUES, M. R. A., *Estudo da reação de cura resina epóxi (Araldit F) com anidrido ftálico e trietilamina como iniciador*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.
3. NETZ, P. A., *Simulação computacional de processos de agregação: aplicação do método de Monte Carlo no estudo de cura de resina epóxi com anidrido e amina terciária como iniciador*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.
4. FERRÃO, M. F., *Aplicação do método de simulação de Monte Carlo ao estudo dos mecanismos de cura co-reativa de resinas epóxi com anidridos dicarboxílicos em presença de amina terciária*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.
5. FIDALSKI, G., *Estudo da reação de cura resina epóxi/anidrido succínico/trietilamina na presença de poliestireno*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.

6. MIRANDA, M. I. G., *Sobre a relação da transição vítrea de sistemas termofixos com o processo de cura de sistemas epóxi puro e compósitos*. Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1993. Dissertação.
7. FAVA, R. A., *Polymer*, 9, 137, 1968.
8. PEYSER, P., BASCOM, W. D., *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 2359, 1977.
9. BARRETT, K. E. J., *Journal of Applied Polymer Science*, 11, 1617, 1967.
10. FREEMAN, E. S., CARROL, B., *Journal Physics Chemical*, 62, 394, 1958.
11. MANGION, M. B. M., VANDEWAL, J. J., WALTON, D., JOHARI, G. P., *Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics*, 29, 723, 1991.
12. McADAMS, L. V., GANNON, J. A., Epoxy Resins in F. Mark et al., ed. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, New York, John Wiley & Sons, v.6, 322, 1989.
13. BAUER, R. S., *Chemtech*, 10, 692, 1980.
14. LEE, H., NEVILLE, K., *Handbook of epoxy resins*, New York, McGraw-Hill, 1967.

15. OGATA, M., KINJO, N., EGUSHI, S., HOZOJI, H., KAWATA, T., SASHIMA, H., *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 1795, 1992.
16. SLAVA M., SKEIST I., *Epoxy Resins in C. E. Schildknecht, ed. Polymerization Process*, New York, John Wiley & Sons, High Polymers, v.29, 1977.
17. FISCH, W., HOFMANN, W., KOSKIKALLIO, J., *Journal of Applied Chemistry*, 6, 429, 1956.
18. FISCHER, R. F., *Journal of Polymer Science*, 44, 155, 1960.
19. TANAKA, Y., KAKIUCHI, H., *Journal of Polymer Science: part A2*, 3405, 1964.
20. FELTZIN, J., BARSH, M. K., PEER, E. J., PETKER, I., *Journal of Macromolecular Science-Chemical*, A3(2), 261, 1969.
21. MATEJKA, L., LOVY, J., POKORNI, S., BOUCHAL, K., DUSEK, K., *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 21, 2873, 1983.
22. STEINMANN, B., *Journal of Polymer Science*, 37, 1753, 1989.
23. BABAYEVSKY, P. G., GILLHAM, J. K., *Journal of Applied Polymer Science*, 17, 2067, 1973.

24. FLORY, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, New York, Cornell University Press, 1953.
25. APICELLA, A., BERETTA, C. A., CASTIGLIONE-MORELLI, M. A., MARTUSCELLI, E., NICOLAIS, L., NOBILE, M.R., *Journal of Thermal Analysis*, 30, 1349, 1985.
26. COLE, K. C., *Macromolecules*, 24, 3093, 1991.
27. BROWN, M. E., *Introduction to Thermal Analysis*, London, Chapman and Hall, 1988.
28. SIBILIA, J. P., *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, New York, VCH 1988.
29. *Manual Perkin-Elmer, Applications*, Connecticut, Norwalk - Cap.6, 1987.
30. SHIM, J. S., LEE, W., JANG, J., *Polymer Bulletin*, 25, 669, 1991.
31. JAGADEESH, K. S., SIDDARAMAIAH, *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 1459, 1991.
32. SESTÁK, J., *Journal of Thermal Analysis*, 16, 503, 1979.
33. SAMIOS, D., DORFMÜLLER, TH., *Molecular Physics*, 41(3), 637, 1980.

34. BERNE B. J. and PECORA R., *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
35. BERRY, G. C., *Light Scattering in Encyclopedia of Polymers Science and Engeneering*, John Wiley & Sons, v.8, 721, 1986.
36. WU, C., ZUO, J., CHU, B., *Macromolecules*, 22, 633, 1989.
37. TANAKA, T., HOCKER, L. O., BENEDEK, G. B., *The Journal of Chemical Physics*, 59(9), 5151, 1973.
38. MARQUESEE, J. A., DEUTCH, J. M., *Journal of Chemical Physics*, 75(11), 5239, 1981.
39. WU, C., ZUO, J., CHU, B., *Macromolecules*, 22, 838, 1989.
40. BOGDANOVA, L. M., BELGOVSKII, I. M., IRZHAK, I. M., ROSENBERG, B. A., *Polymer Bulletin*, 4, 119, 1981.
41. SAMIOS, D., *Anais do I Seminário de Caracterização de Sistemas Poliméricos CENPES - 2*, 463, 1987.
42. LETAMENDIA, L., YINDOULA, J. P., VAUCAMPS, C., NOUCHI, G., *Physical Review A*, 41(6), 3178, 1990.
43. DORFMÜLLER, TH., MERSCH, W., SAMIOS, D., FYTAS, G., *In Organic Liquids*, BUCKINGHAN, A. D., LIPPERT, E., BRATOS, S., John Wiley & Sons, 103, 1978.

44. GABRYS, B., TOMLINS, P. E., *Scattering in Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*, John Wiley & Sons, v.15, 1, 1986.
45. SAMIOS, D., DORFMÜLLER, TH., *Chemical Physics Letters*, 117(2), 1985.
46. PATTERSON, G. D., LATHAM, J. P., *Journal of Polymer Science: Macromolecular Review*, 15, 1, 1980.
47. KATIME, I. A., QUINTANA, J. Q., *Scattering Properties: Light and X-Rays in Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press, Oxford, 1988.
48. PHILLIES, G. D. J., *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 43, 275, 1989.
49. KATO, E., *Journal of Chemical Physics*, 73(3), 1020, 1980.
50. BRILLOUIN, L., *Annalen der Physik*, 17, 88, 1922.
51. PATTERSON, G. D., *Methods of Experimental Physics*, 16A, 170, 1980.
52. GRAVATT, C. C. Jr., *Applied Spectroscopy*, 25(5), 509, 1971.
53. MOUNTAIN, R. D., *J. Res. Nat. Bur. Stand., A* 72, 95, 1968.

54. SAMIOS, D., DORFMÜLLER, TH., ASENBAUM, A., *Chemical Physics*, 65, 305, 1982.
55. DORFMÜLLER, TH., SAMIOS, D., in *Vibrational Relaxation in Molecular Liquids*, CAPELLOS, C., WALKER, R. F., Ed., Fast Reactions in Energetic Systems, D. Reidel Publishing Company, 445, 1981.
56. SAMIOS, D., SAMIOS, J., DORFMÜLLER, TH., *Molecular Physics*, 49(3), 543, 1983.
57. DORFMÜLLER, TH., SAMIOS, D., *Molecular Physics*, 43(1), 23, 1981.
58. EASTMAN, D. P., HOLLINGER, A., KENEMUTH, J., RANK, D. H., *The Journal of Chemical Physics*, 50(4), 1567, 1969.
59. ISAKOVICH, M. A., CHABAN, I. A., *Soviet Physics JETP*, 23(5), 894, 1966.
60. LIN, Y. -H., WANG, C. H., *Journal of Chemical Physics*, 70(02), 681, 1979.
61. KATO, E., *Journal of the Physical Society of Japan*, 56(5), 1779, 1987.
62. NG, S. C., TEH, H. C., HOSEA, T. J. C., GAN, L. M., *Physics Letter*, 105A(3), 153, 1984.

63. SAMIOS, D., DORFMÜLLER, TH., *Chemical Physics Letters*, 117(2), 165, 1985.
64. NORMA ASTM: B180-50
65. SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979.

10 APÊNDICES

A) ESPECTROS DE INFRAVERMELHO⁶⁵

Apêndice 1: Caracterização do 1,4 Butanodiol Diglicidil Éter (DGEB)

Assinalamento

Número de Onda (cm^{-1})

Deformação axial de:

C-H anel epóxi

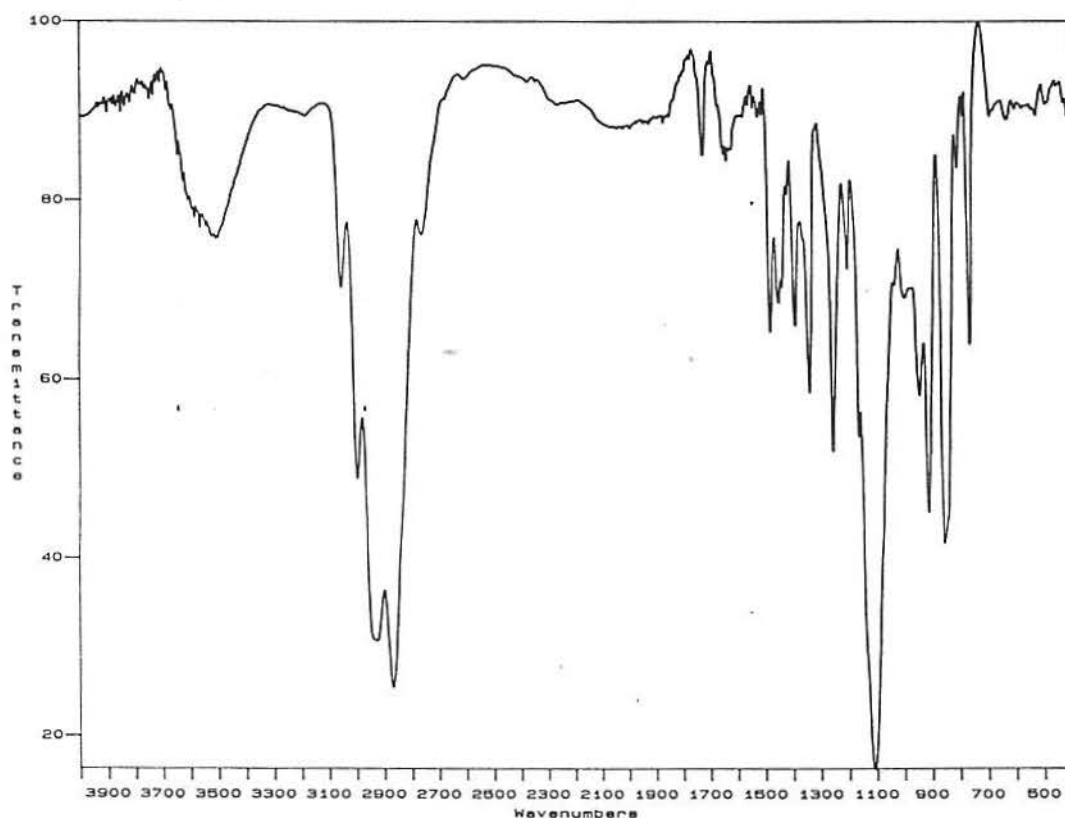
3050 - 2950

CH_2

3000 - 2840

anel epóxi simétrica, assimétrica

1250 , 920



Apêndice 2: Caracterização do Anidrido do Ácido 1,2-Ciclohexano-
dicarboxílico (CH)

Assinalamento

Número de Onda (cm^{-1})

Deformação axial de:

C-H

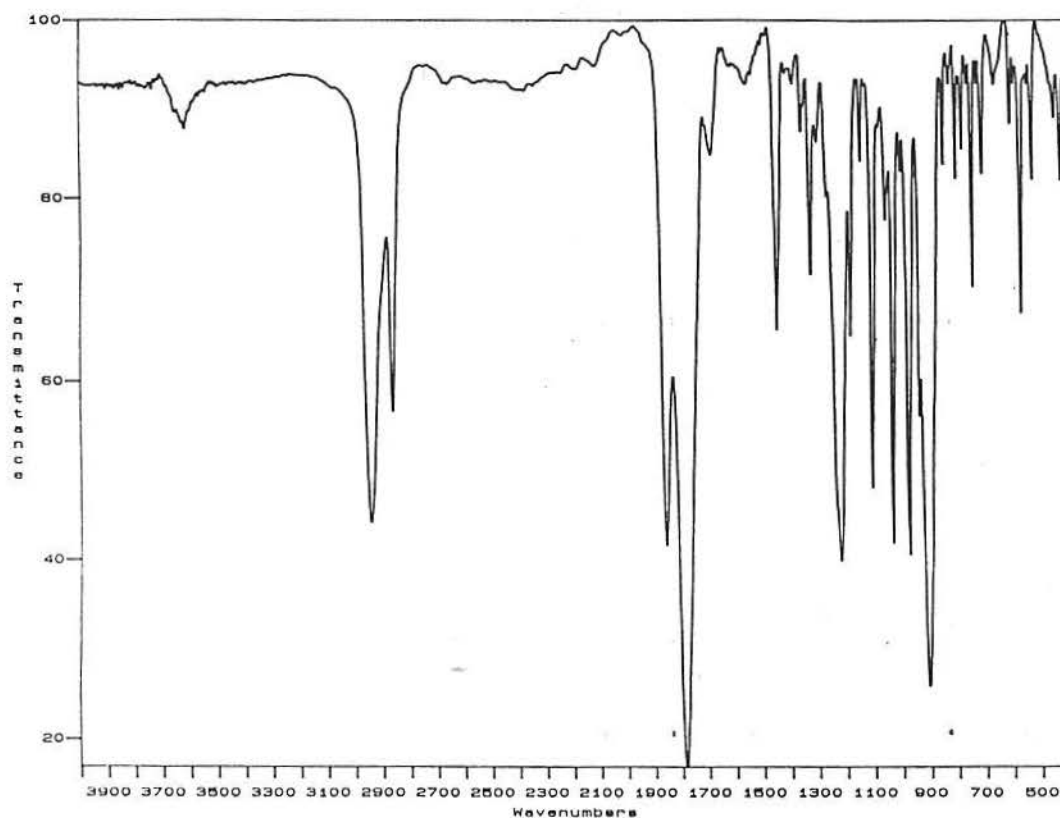
3000 - 2850

C=O assimétrica e simétrica

1853 , 1764

C-O

1108



Apêndice 3: Caracterização da Trietilamina

Assinalamento

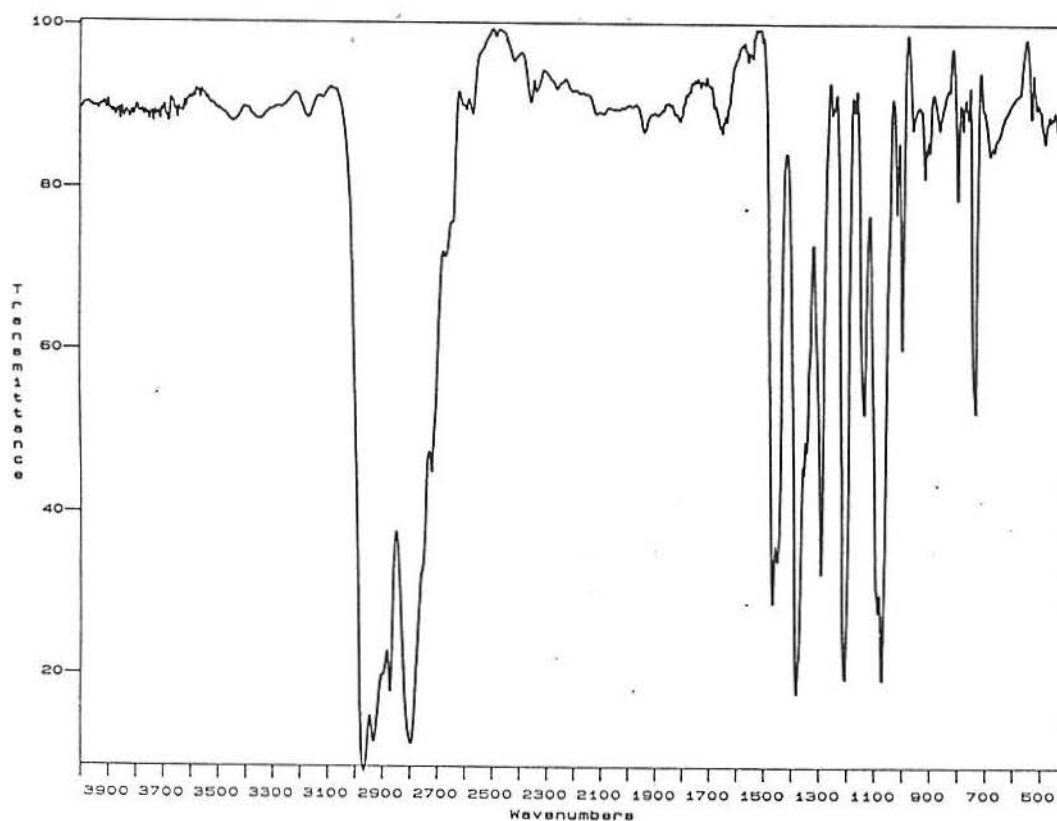
Número de Onda (cm^{-1})

C-N

1250 - 1020

CH_2

2820 - 2760



B) ESPALHAMENTO DE LUZ

Γ_B = meia largura a meia altura do pico de Brillouin

ν_B = deslocamento da frequência de Brillouin

U = Velocidade Hipersônica

α' = coeficiente de absorção do som

Apêndice 4: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 0.

T (°C)	Γ_B 10^{-9} (Hz)	ν_B 10^{-9} (Hz)	U 10^{-3} (cm/s)	α' 10^{-3} (1/cm)
40	0,64	6,57	154,35	26,05
70	0,40	5,91	138,84	18,10
100,86	0,29	5,39	126,62	14,39
138,44	0,19	4,88	114,64	10,41
159,06	0,17	4,59	107,83	9,91
195,24	0,14	4,17	97,96	8,98

Apêndice 5: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 1.

T (°C)	Γ_B 10^{-9} (Hz)	ν_B 10^{-9} (Hz)	U 10^{-3} (cm/s)	α' 10^{-3} (1/cm)
36	0,88	6,70	157,40	35,13
48	0,64	6,43	151,06	26,62
60	0,54	6,15	144,48	23,48
72	0,45	5,84	137,19	20,61
84	0,48	5,66	128,03	16,69
90	0,40	5,54	126,38	17,39
96	0,34	5,45	124,28	15,67
102	0,35	5,37	121,69	16,52
108	0,31	5,29	119,58	16,81
114	0,32	5,18	120,75	21,33
120	0,32	5,09	136,49	32,22
126	0,65	5,12	173,84	37,95
132	0,41	5,14	182,54	43,37
138	0,70	5,81	179,25	45,22
144	1,05	7,40	169,62	44,82
150	1,26	7,77	168,44	42,89
156	1,29	7,63	161,63	36,15
162	0,94	7,36	27,52	21,46
168	1,13	7,38	27,59	25,73
174	1,21	7,22	26,99	28,16
180	1,15	7,17	26,81	26,95
186	0,93	6,88	25,72	22,72

Apêndice 6: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 2.

T (°C)	Γ_B 10^{-9} (Hz)	ν_B 10^{-9} (Hz)	U 10^{-3} (cm/s)	α' 10^{-3} (1/cm)
36	0,81	6,80	159,75	31,86
48	0,69	6,45	151,52	28,61
60	0,58	6,16	144,71	25,18
72	0,48	5,90	138,61	21,75
84	0,43	5,72	134,38	20,15
90	0,36	5,59	131,32	17,22
96	0,32	5,49	128,97	15,58
102	0,35	5,40	126,86	17,34
108	0,34	5,34	125,45	17,03
114	0,35	5,28	124,04	17,73
120	0,41	5,32	124,98	20,61
127	1,18	7,45	175,02	42,36
132	1,52	8,23	193,34	49,39
138	1,33	8,12	190,76	43,81
144	0,90	7,93	186,29	30,35
157	0,75	7,48	175,72	28,82
168	0,92	7,09	166,56	34,70

Apêndice 7: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 3.

T (°C)	Γ_B 10^{-9} (Hz)	ν_B 10^{-9} (Hz)	U 10^{-3} (cm/s)	α' 10^{-3} (1/cm)
36	0,77	6,78	159,28	30,37
48	0,69	6,46	151,76	28,57
60	0,53	6,13	144,01	23,12
72	0,49	5,87	137,90	22,32
78	0,43	5,79	136,02	19,86
84	0,40	5,67	133,20	18,87
90	0,40	5,56	130,62	19,24
96	0,38	5,48	128,74	18,55
102	0,32	5,42	127,32	15,79
108	0,44	5,4	126,86	21,79
114	0,54	5,56	130,62	25,97
120	1,11	8,16	191,69	36,38
126	1,92	8,31	195,22	61,79
132	1,64	8,23	193,34	53,29
138	1,87	8,07	189,58	61,97
144	1,85	7,86	184,65	62,95
150	2,67	7,76	182,30	92,02
156	1,88	7,53	176,89	66,77
162	1,52	7,35	172,67	55,31

Apêndice 8: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 4.

T (°C)	Γ_B 10^{-9} (Hz)	ν_B 10^{-9} (Hz)	U 10^{-3} (cm/s)	α' 10^{-3} (1/cm)
49	0,64	6,39	150,32	26,75
78	0,44	5,69	133,85	20,65
102	0,34	5,35	125,86	16,97
107	0,33	5,24	123,27	16,82
114	0,32	5,15	121,15	16,59
120	0,32	5,07	119,27	16,85
126	0,34	5,02	118,09	18,09
132	0,35	5,03	118,33	18,58
138	0,47	5,15	121,15	24,38
144	0,92	6,35	149,38	38,69
150	0,89	6,72	158,08	35,37
156	1,06	6,59	155,03	42,96
163	0,79	6,43	151,26	32,82
169	0,87	6,26	147,26	37,12
180	0,83	6,02	141,62	36,82

Apêndice 9: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 5.

T (°C)	Γ_B 10^{-9} (Hz)	ν_B 10^{-9} (Hz)	U 10^{-3} (cm/s)	α' 10^{-3} (1/cm)
48	0,56	6,26	147,46	23,86
60	0,49	6,01	141,58	21,75
72	0,42	5,77	135,92	19,42
84	0,39	5,58	131,44	18,64
90	0,36	5,48	129,09	17,52
96	0,38	5,38	126,73	18,84
102	0,34	5,31	125,08	17,08
108	0,33	5,21	122,73	16,89
114	0,33	5,14	121,08	17,12
120	0,40	5,17	121,78	20,64
126	0,49	5,39	126,97	24,25
138	0,70	6,17	145,34	30,26
142	0,72	6,05	142,52	31,74
150	0,69	5,93	139,69	31,04
156	0,62	5,79	136,39	28,56
162	0,69	5,63	132,62	32,69
174	0,67	5,37	126,49	33,28
186	0,64	5,13	120,85	33,28

Apêndice 10: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 6.

T (°C)	Γ_B 10^{-9} (Hz)	ν_B 10^{-9} (Hz)	U 10^{-3} (cm/s)	α' 10^{-3} (1/cm)
47,12	0,58	6,21	146,28	24,91
72	0,42	5,77	135,92	19,42
76,58	0,39	5,67	133,57	18,35
84	0,39	5,58	131,45	18,64
114,77	0,27	5,13	120,85	14,04
120,76	0,29	5,08	119,67	15,22
126,19	0,33	5,15	121,32	17,09
132,31	0,52	5,39	126,97	25,73
138,98	0,69	5,84	137,57	31,51
144,85	0,74	5,73	134,98	34,45
151,01	0,66	5,58	131,45	31,55
156,91	0,62	5,49	129,33	30,12
169,07	0,60	5,28	124,38	30,31
181,16	0,50	5,08	119,67	26,25

Apêndice 11: Resultados do Espalhamento de Luz para o sistema 7.

T (°C)	Γ_B 10^{-9} (Hz)	ν_B 10^{-9} (Hz)	U 10^{-3} (cm/s)	α' 10^{-3} (1/cm)
47,12	0,55	6,17	145,84	23,69
78	0,36	5,63	133,08	16,99
102	0,28	5,23	123,62	14,23
108	0,27	5,17	122,20	13,88
114	0,27	5,06	119,60	14,18
120	0,28	5,05	119,37	14,74
126	0,37	5,12	121,02	19,21
132	0,49	5,14	121,49	25,34
138	0,53	5,24	123,86	26,89
144	0,46	5,16	121,97	23,69
150	0,50	5,07	119,84	26,21
156	0,47	4,95	117,00	25,24
168	0,37	4,77	112,75	20,62
181,16	0,33	4,57	108,02	19,19