

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO DE RESINAS
TERMOCURÁVEIS PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTO ADESIVO
EM FIOS ESMALTADOS

Rogério Prativiera

São Carlos

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO DE RESINAS
TERMOCURÁVEIS PARA APLICAÇÃO COMO REVESTIMENTO ADESIVO
EM FIOS ESMALTADOS

Rogério Prativiera

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciências e
Engenharia de Materiais como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P912ct

Prataviera, Rogério.

Comportamento térmico e mecânico de resinas termocuráveis para aplicação como revestimento adesivo em fios esmaltados / Rogério Prataviera. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

103 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Engenharia de materiais. 2. Resina epóxi. 3. Poliéster. 4. Análise termomecânica. 5. Filme fino. 6. Temperatura de amolecimento. I. Título.

CDD: 620.11 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus amados pais, Sérgio Prativiera (em memória) e Elisabeth Hernandes Prativiera, que proporcionaram o melhor para alcançar meus objetivos e ser quem eu sou hoje.

À minha querida esposa, Daniane Cassandra Costa Vitte Prativiera, pelo incentivo, apoio e amor durante todos esses 14 anos de convivência e meu filho tão querido e amado, Davi Prativiera.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2007)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE ROGÉRIO PRATAVIERA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 01 DE ABRIL DE 2010.

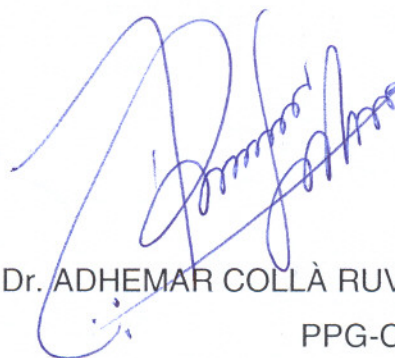
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

Orientador

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. ADHEMAR COLLÀ RUVOLO FILHO

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ ALBERTO GIACOMETTI

UNESP

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a oportunidade e o privilégio de viver ao lado de seres especiais nesta vida.

Aos meus pais, Sérgio Prativiera (em memória) e Elisabeth Hernandez Prativiera, e meu irmão, Alexandre Prativiera, pelo amor, carinho, conselhos e incentivos durante todos esses anos.

À minha esposa, Daniane Cassandra Costa Vitte Prativiera, pelo incentivo, apoio e amor durante todos esses 14 anos de convivência; ao meu filho, Davi Prativiera, por me permitir sentir um amor tão grande que ainda não havia sentido.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação e apoio para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho pela orientação, paciência, otimismo e todo o tempo despendido.

Ao Eng. Vainer Grizante Junior, gerente de P&D da empresa PPE Fios Esmaltados, pela proposta do trabalho e por todo o auxílio prestado durante o processo do mestrado.

Aos funcionários e docentes do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela infra-estrutura oferecida.

À PPE Fios Esmaltados S.A. pelo financiamento do projeto, pela bolsa de mestrado concedida, bem como pelo fornecimento de todos os recursos necessários para que o trabalho pudesse ser realizado.

Aos funcionários da empresa PPE, em especial ao Massuia, Élsio, Vinícius e Zinaldo pela colaboração durante todo o processo do mestrado.

Ao Grupo de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos da USP e todos os seus funcionários que contribuíram direta ou indiretamente para realização do trabalho, especialmente ao professor Antonio Aprígio da Silva Curvelo pela disponibilidade do laboratório e ao colega Luiz pelo auxílio com as análises de TMA.

Ao técnico Lourival da UFSCar pelos treinamentos em alguns equipamentos utilizados e pela paciência prestada durante esses dois anos.

À minha amiga Joice Erica Motezuki, pela amizade, fidelidade, companheirismo, auxílio e pelas horas passadas juntas durante esses anos.

Aos meus amigos da Pró-Vida que me proporcionam momentos de muita felicidade, estudo e trabalho.

Aos meus amigos da banda, Rodrigo, Fábio, Sílvio, Marco, Ronaldo, Pedro, Flávia, Larissa, Pequeno e Cacá pela convivência, amizade e momentos de descontração.

Aos meus colegas de sala Rafael, Fábio, Amanda, Vanessa, Gustavo e Marília pela convivência e auxílio.

Aos colegas Daniel e Caio pelos treinamentos em alguns equipamentos, colaboração e paciência durante o mestrado.

RESUMO

Fios esmaltados cementáveis são fios revestidos por pelo menos duas camadas de polímeros distintos, onde a camada interna é em geral termofixa e a camada externa é termoplástica. A camada externa é empregada na união das espiras de bobinas por meio da fusão ou dissolução parcial desta, seguida da sua re-solidificação ou secagem. Após a colagem das espiras a camada externa pode ser reticulada de modo que o produto final seja estável. Esses fios são empregados em diversos tipos de dispositivos como bobinas defletoras para televisão, bobinas para motores pequenos, bobinas para equipamentos elétricos automotivos, bobinas de altofalantes, entre outros. As resinas utilizadas para a camada cementante são em geral reticuladas por aquecimento, unindo as espiras irreversivelmente, mesmo quando aquecidas a elevadas temperaturas, ou expostas a solventes. Nesse trabalho, dois esmaltes cementáveis foram estudados, um constituído por uma resina de poliéster e outro por uma resina epóxi mono-componente. Os materiais foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), análise termomecânica (TMA), análise dinâmico-mecânica (DMTA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por espectroscopia de infravermelho (FTIR). A técnica de TMA foi empregada tanto para o estudo de filmes produzidos em laboratório sobre substrato de alumínio como para o filme no produto acabado. A técnica de TMA foi aplicada de modo cíclico de forma a simular o processamento do material, e permitiu acompanhar os efeitos do solvente residual e da reticulação da resina na resposta termomecânica do polímero, e a detecção da temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes, bem como o efeito da presença de solvente residual sobre a T_g e o comportamento dos materiais no estado borrachoso, onde uma segunda transição foi atribuída a temperatura de amolecimento, associada ao grau de reticulação do material. O uso da técnica de DSC mostrou-se adequada para o estudo da cinética de reticulação da resina epóxi a partir da qual foi determinada a ordem de reação como em torno de 1,2 e a energia de ativação ao redor de 120 kJ/mol.

ABSTRACT

THERMAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF THERMOSETTING RESINS
FOR ADHESIVE LAYER IN ENAMELED WIRES

Selfbonding magnet wires are composed by two or more polymeric cover layers, being the inner layers thermosetting and the over coat composed of a thermoplastic cross-linkable layer. These wires are used in several magnetic wire coil applications, such as TV deflecting coils, coils for small motors, electrical coils for automotive, coil speakers, etc. In general, the bondable layer is activated by heating, joining the turns irreversible, even when heated to high temperatures or exposed to solvents. During this procedure the material change from a thermoplastic one to a thermosetting material, being of great importance the study of properties such as glass transition temperature and viscosity behaviour. It was used a cross-linkable polyester resin and a single component epoxy resin in this work. These materials were characterized by thermogravimetry analysis (TGA), thermo-mechanical analysis (TMA), differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy (FTIR). It was possible to evaluate the effects of residual solvent and the crosslinking of the materials by the thermomechanical response of TMA, from which it was determined the glass transition temperature (T_g). This transition was affected by the residual solvent and the curves after T_g shows a second transition which was attributes to softening temperature associated with the crosslink degree of the materials. It was possible to quantify the loss of residual solvent of the polymer in each cycle of TMA by TGA. DSC make it possible to study the kinetics of cure of epoxy resin which shows a polymerization kinetic of order $n = 1,2$ and an average activation energy of 120 KJ/mol.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACIONES.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Produção de Fios Cementáveis.....	5
2.2 Variáveis que Podem Influenciar na Preparação das Bobinas Para Ensaio Mecânico.....	6
2.3 Caracterização dos Fios Cementáveis.....	7
2.4 Resinas de Poliéster para Aplicações em Fios Esmaltados Cementáveis.....	7
2.5 Resinas de Base Epóxi.....	9
2.6 Efeitos das Reações Cruzadas e do Solvente Residual Sobre as Propriedades da Camada Cementante.....	11
2.7 O Conceito de Volume Livre e a Temperatura de Transição Vítrea.....	11
2.8 Plastificantes.....	12
2.9 Antiplastificantes.....	14
2.10 Variação da T_g do Polímero com a Presença de Solvente	18
2.11 Estudo da Cinética de Reticulação por DSC.....	18
2.12 Análise Termomecânica (TMA).....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 Materiais.....	27
3.1.1 Esmalte à Base de Poliéster.....	27
3.1.2 Esmalte de Base Epóxi.....	28
3.2 Precipitação da Resina de Poliéster.....	29

3.3 Filmes das Resinas Cementáveis.....	30
3.4 Fios com Velocidades de Produção Diferente.....	30
3.5 Técnicas de caracterização.....	30
3.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	30
3.5.2 Análise Termomecânica (TMA).....	32
3.5.3 Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	35
3.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
3.5.5 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	37
3.6 Propriedades Mecânicas.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
4.2 Análises de TGA e TMA.....	45
4.2.1 TGA de Filmes Finos de Poliéster e Epóxi.....	46
4.2.2 TMA e TGA em Filmes Finos de Poliéster.....	46
4.2.3 TMA e TGA em Filmes Finos de Epóxi.....	56
4.2.4 TMA e TGA em Fios Revestidos com Poliéster.....	65
4.3 Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	70
4.4 Análises de FTIR.....	72
4.5 Ensaio Mecânicos.....	75
4.6 Análise Microscópica da Ruptura das Espiras da Bobina.....	87
5 CONCLUSÕES.....	89
6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	91
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
APÊNDICE A.....	97
APÊNDICE B.....	103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Principais características do esmalte poliéster cementante com 2% de grupos hidroxilas utilizado no trabalho.....	28
Tabela 3.2 Principais características do esmalte à base de epóxi.....	29
Tabela 3.3. Temperaturas e tempos de tratamento das amostras de poliéster e epóxi empregadas nas análises de TMA.....	33
Tabela 3.4 Parâmetros das análises de TMA das amostras de poliéster e epóxi.....	34
Tabela 4.1. Valores das variáveis obtidas com a utilização da Equação 2.14 (pág. 22) e dos dados compreendidos entre 5 e 90% das áreas dos picos exotérmicos.....	44
Tabela 4.2 Grau de reticulação do epóxi em diferentes tempos e temperaturas.....	45
Tabela 4.3 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T) da Figura 4.4.....	47
Tabela 4.4 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T) da Figura 4.5.....	48
Tabela 4.5 Perda de solvente presente no filme de poliéster em cada ciclo de temperatura de 40°C até 250°C.....	50
Tabela 4.6 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T) da Figura 4.7.....	51
Tabela 4.7 Perda de solvente presente no filme de poliéster em cada ciclo de temperatura de 40 até 180°C.....	53
Tabela 4.8 Influência do solvente na T_g do filme de poliéster mantido por 25, 60 min e 24 horas a 80°C.....	55
Tabela 4.9 influência do solvente na T_g do poliéster.....	55
Tabela 4.10 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T).....	57
Tabela 4.11 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T). Os índices AR e DR fazem referência às amostras antes e depois da reticulação	

respectivamente.....	58
Tabela 4.12 Perda de solvente presente no filme de epóxi em cada ciclo de temperatura de 40°C até 250°C.....	60
Tabela 4.13 Perda de solvente presente no filme de epóxi mantido por 25 min a 80°C.....	62
Tabela 4.14 Perda de solvente presente no filme de epóxi mantido por 24 horas a 80°C.....	62
Tabela 4.15 influência do solvente e da reticulação na T_g do epóxi.....	64
Tabela 4.16 Perda de solvente presente no revestimento de fios cementáveis produzidos a diferentes velocidades.....	66
Tabela 4.17 Dados da $T_{g\ onset}$ em cada ciclo para os cinco fios produzidos a velocidades diferentes.....	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura de um fio esmaltado autocolante. A camada colante termofixa reveste a camada isolante do fio.....	1
Figura 2.1 Ilustração esquemática do processo de aplicação do esmalte e da camada colante num fio cementante. (a) vista lateral do processo (b) vista superior do processo.....	6
Figura 2.2 Ilustração da preparação dos corpos de prova (bobinas) de acordo com norma NEMA, onde V é a velocidade de rotação do mandril, F é a força de tração aplicada no fio para deixar a bobina em sua forma adequada e θ é o ângulo formado entre o fio e a bobina.....	6
Figura 2.3 Poliéster passível de reticulação formado por etileno glicol (circulado em azul), ácido tereftálico (circulado em vermelho) e trimetilol propano (circulado em verde).....	8
Figura 2.4 Exemplos de estruturas de algumas resinas de base epóxi.....	10
Figura 2.5 Fontes que geram volume livre em sistemas poliméricos. Os tipos (a), (b) e (c), representam plastificação interna e (d) ilustra a plastificação externa.....	13
Figura 2.6 Diminuição da T_g e variação do volume específico de um polímero com a adição de um agente de baixa massa molar. (a) efeito do plastificante, (b) efeito do antiplastificante. Em (1), curva do polímero sem agente; em (2) curva do polímero com agente. T_{g1} e T_{g2} são, respectivamente, as temperaturas de transição vítrea para o material sem e com agente de baixa massa molar.....	15
Figura 2.7 Representação esquemática do fenômeno de orientação e relaxamento de um filme polimérico durante a evaporação do solvente e tratamento térmico respectivamente.....	16
Figura 2.8 Modelo de (a) PS de alto peso molecular com agente plastificante e (b) PS de baixo peso molecular com agente plastificante.....	16
Figura 2.9 (a) Representação esquemática do ensaio de TMA, (b) curva típica de TMA de um filme de embalagem.....	23
Figura 3.1 Esquematisação da região de contato utilizada nos ensaios de	

TMA com fios.....	35
Figura 3.2 Corpo de prova no início do ensaio de rasgamento 1 da camada cementante.....	38
Figura 3.3 Corpo de prova durante o ensaio de rasgamento 1 da camada cementante.....	39
Figura 3.4 Corpo de prova no início do ensaio de rasgamento 2 da camada cementante.....	39
Figura 3.5 Corpo de prova durante o ensaio de rasgamento 2 da camada cementante durante o ensaio.....	40
Figura 3.6 Corpo de prova no início do ensaio de flexão.....	40
Figura 3.7 Corpo de prova no final do ensaio de flexão com espira descolada.....	41
Figura 3.8 Corpo de prova no início do ensaio de tração.....	41
Figura 3.9 Corpo de prova no final do ensaio de tração com espira descolada.....	42
Figura 4.1 Termograma de DSC do poliéster cementante.....	43
Figura 4.2 Picos exotérmicos obtidos com o DSC a diferentes taxas de aquecimento da resina epóxi.....	44
Figura 4.3 Curvas de TGA das resinas de (a) poliéster e (b) epóxi.....	46
Figura 4.4 Curvas de TMA obtidas de um mesmo filme de poliéster repetidas de modo independente.....	47
Figura 4.5 Ensaio sucessivos de TMA em uma mesma amostra de poliéster.....	48
Figura 4.6 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.5.....	50
Figura 4.7 Ensaio sucessivos de TMA em uma mesma amostra.....	51
Figura 4.8 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.7.....	52
Figura 4.9 TMA em filmes de poliéster preparados a (a) 80°C por 25 minutos, (b) 80°C por 60 minutos e (c) 80°C por 24 horas.....	54
Figura 4.10 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.9. Ciclos térmicos de (a) 80°C por	

25 minutos, (b) 80°C por 60 minutos e (c) 80°C por 24 horas.....	54
Figura 4.11 Efeito do solvente na T_g do poliéster.....	56
Figura 4.12 Curvas de TMA obtidas de um mesmo filme de epóxi repetidas de modo independente.....	57
Figura 4.13 Ensaio sucessivos de TMA em uma mesma amostra de epóxi.....	58
Figura 4.14 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.13.....	59
Figura 4.15 TMA em filmes de epóxi preparados a (a) 80°C por 25 minutos e (b) 80°C por 24 horas.....	61
Figura 4.16 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.15.....	62
Figura 4.17 Efeito do solvente na T_g do epóxi.....	64
Figura 4.18 Solvente residual presente na película polimérica dos fios produzidos a cinco velocidades diferentes.....	66
Figura 4.19 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 11 m/min.....	67
Figura 4.20 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 12,5 m/min.....	67
Figura 4.21 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 14 m/min. No final da 4ª e 5ª corrida o fio foi mantido por 40 min a 250°C.....	67
Figura 4.22 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 15,5 m/min.....	68
Figura 4.23 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 17 m/min.....	68
Figura 4.24 Comparação entre as primeiras corridas de cada um dos fios produzidos a diferentes velocidades.....	69
Figura 4.25 Curvas de módulo de perda em função da temperatura de filmes de poliéster sem reticulação com 7 e 5% de solvente residual e com reticulação e 5% de solvente residual.....	70
Figura 4.26 Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura de filmes de poliéster sem reticulação com 7 e 5% de solvente residual e com reticulação e 5% de solvente residual.....	71
Figura 4.27 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura de filmes de poliéster sem reticulação com 7 e 5% de solvente residual e com reticulação e 5% de solvente residual.....	71

Figura 4.28 Espectro no infravermelho de transmitância (%) versus comprimento de onda (cm^{-1}) ilustrando as bandas de absorção características da resina de base epóxi com e sem reticulação.....	73
Figura 4.29 Reação de decomposição de uma cetimina em cetona e amina na presença de umidade.....	73
Figura 4.30 Espectro no infravermelho de transmitância (%) versus comprimento de onda (cm^{-1}) para as bandas de absorção características da resina de base poliéster com e sem reticulação.....	74
Figura 4.31 Gráfico modelo do ensaio de rasgamento em bobinas 1.....	75
Figura 4.32 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 30 min. Ensaio de Rasgamento 1.	75
Figura 4.33 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 60 min. Ensaio de Rasgamento 1.	76
Figura 4.34 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 90 min. Ensaio de Rasgamento 1.	76
Figura 4.35 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 170°C . Ensaio de Rasgamento 1.....	76
Figura 4.36 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 180°C . Ensaio de Rasgamento 1.....	77
Figura 4.37 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 190°C . Ensaio de Rasgamento 1.....	77
Figura 4.38 Gráfico modelo do ensaio de rasgamento em bobinas 2.....	78
Figura 4.39 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 30 min. Ensaio de Rasgamento 2.	78
Figura 4.40 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 60 min. Ensaio de Rasgamento 2.	78
Figura 4.41 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 90 min. Ensaio de Rasgamento 2.	79
Figura 4.42 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das	

bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 170°C. Ensaio de Rasgamento 2.....	79
Figura 4.43 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 180°C. Ensaio de Rasgamento 2.....	79
Figura 4.44 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 190°C. Ensaio de Rasgamento 2.....	80
Figura 4.45 Gráfico modelo do ensaio de flexão.....	80
Figura 4.46 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 30 min. Ensaio de Flexão.....	81
Figura 4.47 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 60 min. Ensaio de Flexão.....	81
Figura 4.48 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 90 min. Ensaio de Flexão.....	81
Figura 4.49 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 170°C. Ensaio de Flexão...	82
Figura 4.50 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 180°C. Ensaio de Flexão...	82
Figura 4.51 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 190°C. Ensaio de Flexão...	83
Figura 4.52 Gráfico modelo do ensaio de Tração em bobinas.....	83
Figura 4.53 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 30 min. Ensaio de Tração.....	84
Figura 4.54 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 60 min. Ensaio de Tração.....	84
Figura 4.55 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 90 min. Ensaio de Tração.....	84
Figura 4.56 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 170°C. Ensaio de Tração..	85
Figura 4.57 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 180°C. Ensaio de Tração..	85

Figura 4.58 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 190°C. Ensaio de Tração.. 85

Figura 4.59 Análise microscópica de varredura (MEV) de regiões rompidas das espiras das bobinas coladas com ativação a 180°C por 1 hora. (a) início da ruptura e, (b) lateral do fio..... 87

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A – fator pré-exponencial

B – material sem reticulação

C – Material Reticulado

DMTA – Análise Termo Dinâmico-Mecânica

DMT – dimetiltereftalato

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

E' – módulo de armazenamento

E'' – módulo de perda

E_a – energia de ativação da reação

FTIR – Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho

Hg – Mercúrio

IPA – ácido isoftálico

k – constante de velocidade da reação

n – ordem da reação

R – constante do gás

T – temperatura

t – tempo

TA – ácido tereftálico

tan δ – tangente de perda

T_g – temperatura de transição vítrea

T_{g1} – temperatura de transição vítrea do polímero

T_{g2} – temperatura de transição vítrea do solvente

TGA – Análise Termogravimétrica

THEIC – tris-2-hidroxietil isocianurato

TMA – Análise Termomecânica

T_p – Temperatura de pico

W₁ – fração em peso do polímero

W₂ – fração em peso do solvente

α - grau de conversão da reação química

β – razão de aquecimento

xx

ΔH – variação da entalpia na reação

1. INTRODUÇÃO

Fios esmaltados são constituídos de um condutor sólido, em geral de cobre ou alumínio, recoberto com uma fina película eletroisolante formada por um material polimérico termofixo. Existem vários tipos de fios esmaltados para as diversas aplicações, o fio esmaltado convencional redondo ou retangular, o fio soldável, os fios especiais revestidos com papel ou fibra de vidro, os fios cementáveis ou autocolantes, dentre outros. Os fios cementáveis constituem o objeto de estudo do presente trabalho. Esses fios são empregados em geral na fabricação de bobinas cujas espiras devem ser intimamente unidas, ou coladas no final do processo de fabricação. O componente que diferencia os fios esmaltados dos cementáveis é a presença de uma camada polimérica externa cuja função é promover a colagem das espiras. [1 - 3] A Figura 1.1 ilustra um fio esmaltado cementável, ou autocolante típico recoberto por pelos menos duas camadas poliméricas onde a camada imediatamente junto ao condutor (base) é isolante e a mais externa é composta por um revestimento termoplástico que pode ser reticulado (ou curado) após a fabricação do produto final. Em geral, os fios cementáveis apresentam uma proporção base/revestimento externo que varia em torno de 60/40 a 80/20, variando de acordo com o tipo de aplicação, e a espessura total das camadas depositadas no fio variam de 5 a 50 μm dependendo da bitola do fio, o que torna o processo de produção muito sensível. [3]

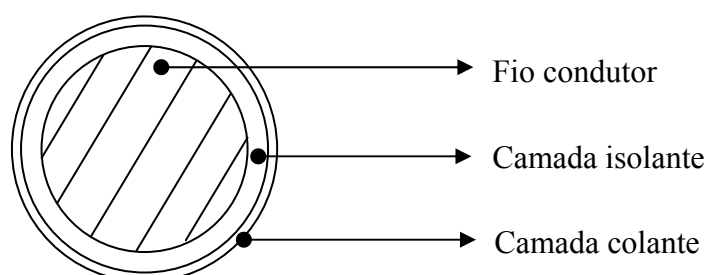


Figura 1.1 Estrutura de um fio esmaltado autocolante. A camada colante reveste a camada isolante do fio.

As resinas empregadas na fabricação dos fios esmaltados são dissolvidas em um solvente apropriado, sendo esse sistema denominado

esmalte. De um modo geral os esmaltes para fios esmaltados são constituídos de 20 a 40% de sólidos, sendo o sistema solvente composto de 50 a 70% m/m de um solvente verdadeiro e do restante de um não solvente, denominado comumente de diluente. [4] O sistema solvente mais comum é formado por 70% de cresóis, (fenol, m e p-cresol, xilenóis, e outros alquil fenóis) e 30% de diluentes (não-solventes), como por exemplo: xilol, alquil benzenos (32,0 % de 1,2,4-trimetilbenzeno, 3,0 % de Xileno e 1,5 % de Cumeno) e alcoóis. Os diluentes facilitam a evaporação do solvente, reduzem a viscosidade do esmalte e modificam as características reológicas do esmalte durante o processo de evaporação melhorando a qualidade da película formada. [4, 5]

No presente trabalho, foram estudados dois sistemas, um constituído de resina epóxi, cuja reticulação é produzida por tratamento térmico após a aplicação do esmalte que é feito à baixa temperatura, e um sistema a base de poliéster que é reticulado em elevadas temperaturas. O sistema a base de poliéster pode reticular prematuramente durante o processo de produção do fio, o que pode prejudicar o produto final. O objetivo do estudo foi compreender o processo de aplicação das resinas e o processo de colagem das espiras que influenciam nas propriedades da camada de material cementante, com especial atenção às suas propriedades termomecânicas.

O principal problema observado na produção dos fios cementáveis é que, dependendo da velocidade de produção e/ou da temperatura do forno é possível obter materiais com diferentes graus de reticulação e com diferentes quantidades de solvente residual. A quantidade de material passível de reticulação restante no fio e a presença do solvente residual podem modificar significativamente as propriedades da película cementante alterando a temperatura de transição vítrea, resistência mecânica e térmica; fatores estes que modificam a qualidade do fio antes e depois da reticulação.

Para auxiliar no estudo destes fatores que podem afetar a carga de colagem das espiras das bobinas produzidas com fios revestidos com a camada cementante de poliéster, foram preparados fios com diferentes velocidades de produção. Posteriormente foram preparadas bobinas e estas reticuladas a diferentes intervalos de tempo e temperatura. Com isso, observa-

se a qualidade do produto final (bobina) através das respostas que este oferece frente a diferentes tipos de solicitações mecânicas.

Análises de DSC a diferentes razões de aquecimento foram realizadas com a resina epóxi a fim de se determinar quantitativamente a cinética de reticulação da mesma. Além disto, foram preparados filmes finos desta resina para analisar seu comportamento termomecânico por TMA.

É importante ressaltar que tal estudo proposto não é encontrado na literatura, logo, não existe um modelo ideal a ser seguido. Portanto, os objetivos principais do presente projeto foram a determinação do melhor método de análise térmica e mecânica em filmes finos e em película de poliéster utilizada em revestimento de fios cementáveis, e o estudo dos efeitos das diversas variáveis de processo e de materiais sobre a carga de colagem do material cementante. As principais variáveis estudadas foram o tempo e a temperatura de colagem, e a presença de solvente residual no produto final. Outros objetivos do trabalho foram a determinação da cinética de reticulação da resina epóxi utilizada pela empresa através de um mesmo método encontrado na literatura, [6] a aplicabilidade da análise de TMA para o acompanhamento da reticulação e a determinação da T_g do epóxi com e sem a influência de solvente residual.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de Fios Cementáveis

O processo de fabricação dos fios cementáveis em geral é baseado em duas etapas principais, i) aplicação do esmalte (base) no fio condutor, ii) evaporação do solvente e reticulação obtida pela passagem do fio por um forno com contra corrente de ar quente. O material é resfriado e o processo é repetido ciclicamente, até que se atinja a espessura desejada da camada eletroisolante e as propriedades desejadas. [2, 4] Após a aplicação da camada eletroisolante base, pode-se aplicar uma camada seguinte de outro material, inclusive do material cementante, denominada de “over” do inglês “*over coating*”. Os principais fatores a serem controlados durante o processo de produção do fio cementável são a temperatura do forno e a velocidade com que o fio passa por este. O tempo de permanência do fio no forno, que é inversamente proporcional à velocidade de produção, determina a quantidade de solvente residual e o grau de pré-reticulação da camada cementante. Velocidades baixas de produção e elevadas temperaturas do forno contribuem para a obtenção de fios com menor quantidade de solvente e maior pré-reticulação da camada cementante, sendo a recíproca verdadeira. A Figura 2.1 ilustra esquematicamente o processo de esmaltagem.

Embora o processo de produção dos fios esmaltados seja a princípio bastante simples, as camadas depositadas são muito finas, variando de 5 a 50 μm dependendo da bitola do fio e da aplicação do mesmo, o que torna o processo muito sensível.

De uma forma geral, as patentes [3, 5, 7, 8] descrevem a obtenção de fios cementáveis que tenham boas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas quando aplicadas em ambientes herméticos a altas temperaturas. Objetivam também a obtenção de fios que sofrem um processo de colagem rápida das espiras das bobinas para que estes fios continuem intimamente ligados a altas temperaturas. Para isso, há modificações nas composições e nas matérias-primas utilizadas.

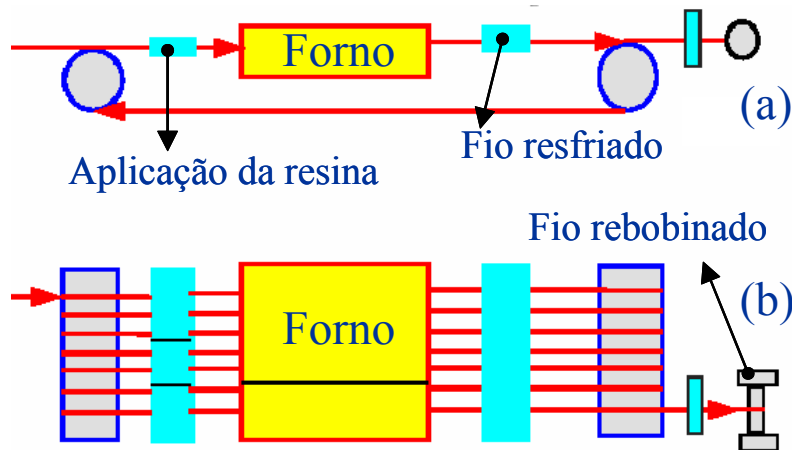


Figura 2.1 Ilustração esquemática do processo de aplicação do esmalte e da camada colante num fio cementante. (a) vista lateral do processo (b) vista superior do processo.

2.2. Variáveis que Podem Influenciar na Preparação das Bobinas Para Ensaios Mecânicos

Os fios cementáveis são utilizados para a produção de bobinas que são empregadas em determinados equipamentos. Logo, com o intuito de estudar propriedades mecânicas no produto final, foram feitos ensaios mecânicos específicos nestas bobinas. A Figura 2.2 esquematiza a produção de uma bobina.

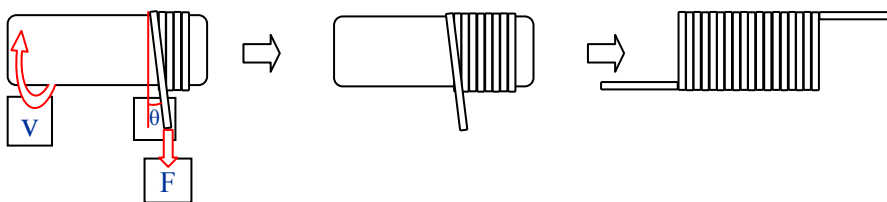


Figura 2.2 Ilustração da preparação dos corpos de prova (bobinas) de acordo com norma NEMA, onde V é a velocidade de rotação do mandril, F é a força de tração aplicada no fio para deixar a bobina em sua forma adequada e θ é o ângulo formado entre o fio e a bobina.

Durante processo de fabricação de bobinas, que consiste em enrolar o fio condutor isolado em torno de um mandril, o qual gira em torno do próprio

eixo, existem três variáveis que podem fazer com que a bobina fique mais, ou menos tensionada. Estas variáveis, conforme indicado na Figura 2.2, são a velocidade de rotação do mandril, a força de tração aplicada no fio e o ângulo formado entre o fio e a bobina. Antes de o material cementante sofrer reticulação ele se comporta como um termoplástico. Este fator aliado a uma tensão aplicada durante a produção da bobina pode contribuir para que mais ou menos material atue efetivamente na colagem das espiras. Se a bobina produzida apresentar elevada tensão, ao aquecer a camada cementante, a região de contato da espira tenderá a ser maior devido ao escoamento do material provocado pela ação da tensão residual presente na bobina que tende a unir as espiras, sendo a recíproca verdadeira.

2.3. Caracterização dos Fios Cementáveis

Os fios estudados foram caracterizados nos laboratórios da PPE Fios Esmaltados por meio de ensaios padronizados. Nos apêndices A e B são apresentados, respectivamente, os ensaios e os certificado de ensaios realizados para cada uma das amostras estudadas.

2.4. Resinas de Poliéster para Aplicações em Fios Esmaltados Cementáveis

As resinas de poliéster são sintetizadas a partir da condensação de alcoóis com pelo menos duas hidroxilas como os dióis e trióis ou misturas desses alcoóis e um ou mais diácidos ou seus ésteres com metanol, sendo nesse caso a reação denominada de transesterificação. [9] Os poliésteres produzidos para aplicação na produção de fios esmaltados, inclusive os cementáveis apresentam baixa massa molar devido à estrutura ramificada. Os solventes e mais comuns para as resinas de poliéster são o fenol e os cresóis e os diluentes em geral são hidrocarbonetos aromáticos, como o xilol e misturas de alquil benzenos. As resinas de poliéster para aplicação em fios esmaltados devem resultar em esmaltes de baixa viscosidade e devem ser amorfos. Para

isso, algumas características fundamentais são necessárias: resinas obtidas a partir de misturas de vários alcoóis e ácidos que não se cristalizam, resinas ramificadas devido a utilização principalmente de trióis e baixa massa molar.

A estrutura da Figura 2.3 ilustra uma resina de poliéster típica contendo como triól o trimetilol propano.

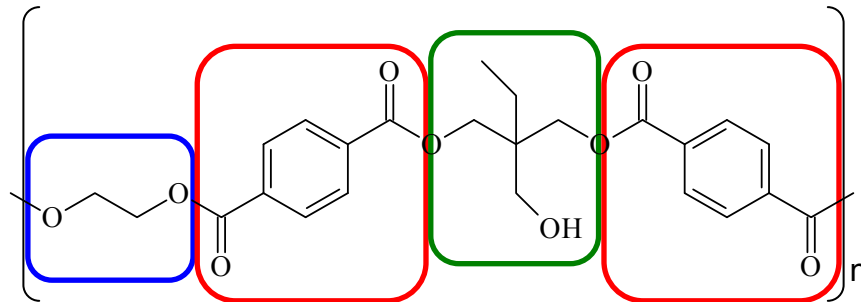


Figura 2.3 Poliéster passível de reticulação formado por etileno glicol (circulado em azul), ácido tereftálico (circulado em vermelho) e trimetilol propano (circulado em verde).

As resinas de poliéster para aplicações em fios esmaltados em geral são reticuláveis, para isso elas contêm hidroxilas em excesso que na presença de catalisadores metálicos de transesterificação, como o tetra-N-butil titanato, sofrem reações de transesterificação cruzada, para dar origem a materiais termofixos. Essas reações são ativadas termicamente e em geral somente ocorrem acima de 170 °C e mais acentuadamente acima de 180 °C. [10]

Os principais dióis utilizados na formulação da resina de poliéster são o etileno glicol e o dietileno glicol. Entretanto, o etileno glicol é mais utilizado devido à sua fácil remoção de filmes por difusão e evaporação durante o estágio final de reticulação da resina.

A fim de aumentar o grau de reticulação e a estabilidade térmica do filme reticulado, trióis como a glicerina, que apresenta baixa volatilidade, e o THEIC (tris-2-hidroxi-etil isocianurato) são amplamente utilizadas.

Os principais diácidos utilizados na formulação da resina são o ácido tereftálico (TA) e seus derivados como o dimetiltereftalato (DMT), porém, o ácido isoftálico (IPA) ou o ácido ftálico também podem ser utilizados. Depois de reticulados, os poliésteres produzidos com o TA ou o DMT apresentam

melhores propriedades térmicas e mecânicas, como a dureza por exemplo, em relação aos poliésteres produzidos com outros diácidos.

Geralmente o DMT é mais solúvel a baixas temperaturas e reage a temperaturas mais baixas que o TA. Entretanto, a reação de transesterificação produz metanol como subproduto.

Além destes componentes, os poliésteres utilizados em fios esmaltados podem conter agentes de reticulação como resinas fenólicas, aditivos para reduzir a viscosidade do esmalte e aditivos para melhorar a adesão da resina com o condutor metálico.

2.5. Resinas de Base Epóxi

Resinas de base epóxi geralmente são constituídas de um sistema com dois componentes, sendo eles a resina epóxi propriamente dita e um agente endurecedor. Os principais agentes endurecedores são aminas, amidas e anidridos carboxílicos. Durante o processo de reticulação, o agente endurecedor atua de forma a abrir o anel epoxídico para possibilitar a formação de ligações cruzadas, dando origem assim a um material termofixo. A Figura 2.4 ilustra algumas resinas de base epóxi.

As resinas são compostas por diversos agentes modificadores, que podem ser agentes endurecedores, aceleradores de reticulação e cargas inorgânicas para melhorar a condutividade térmica. A utilização de cargas é muito importante, pois elas atuam de forma a diminuir o coeficiente de expansão térmica das resinas para poderem ser utilizadas em sistemas elétricos e prevenir a quebra do material isolante quando submetido a mudanças de temperatura. [11]

As principais aplicações dos epóxios se dão em isolamento elétrico devido a sua excelente estrutura química e resistência à umidade quando comparados com os poliésteres insaturados.

Contudo, as resinas de base epóxi geralmente são utilizadas em aplicações onde é necessária elevada resistência mecânica ou ainda em produtos como motores herméticos onde a resistência química é importante.

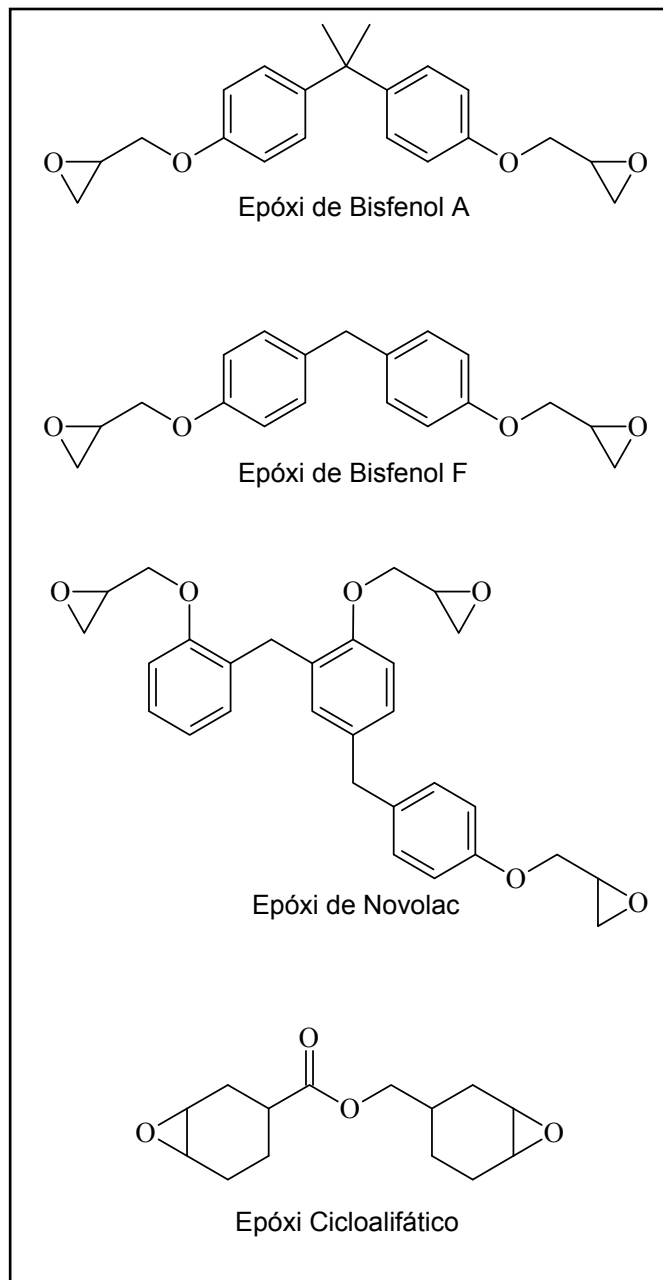


Figura 2.4 Exemplos de estruturas de algumas resinas de base epóxi.

Os epóxis também são utilizados em transformadores, motores grandes, e outras aplicações onde o produto é submetido a voltagens medianas e elevadas.

2.6. Efeitos das Reações Cruzadas e do Solvente Residual Sobre as Propriedades da Camada Cementante

Se a quantidade de reticulação em um polímero for relativamente baixa, as moléculas de baixa massa molar (solvente) podem penetrar na fase do polímero. Desta forma, um polímero reticulado pode sofrer inchamento limitado. Aumentando a densidade de reticulação, a capacidade de absorção de um líquido de baixa massa molar diminui, e quando os segmentos que formam o retículo são muito pequenos, o polímero perde completamente a capacidade de inchar. [12]

Pode-se dizer que durante a produção do fio cementável, a elevada temperatura do forno contribui para a eliminação do solvente da película cementante através da evaporação do mesmo e através da pré-reticulação da resina, pois, o último contribui para a diminuição da capacidade do polímero inchar e absorver o solvente.

A presença do solvente residual na camada colante externa pode alterar as características intrínsecas e as propriedades termomecânicas do material, atuando como um agente plastificante e/ou antiplastificante, diminuindo ou aumentando o módulo elástico do polímero, reduzindo a T_g , a resistência a tração, etc. A teoria mais utilizada para explicar a ação do solvente residual no polímero é a teoria sobre a variação do conteúdo de “volume livre” na matriz polimérica.

2.7. O Conceito do Volume Livre e a Temperatura de Transição Vítrea

Abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) os movimentos das cadeias poliméricas são drasticamente reduzidos. Polímeros com cadeias flexíveis são capazes de se arranjar em uma conformação mais compacta; por outro lado, polímeros com cadeias mais rígidas apresentam maior dificuldade para atingir um melhor empacotamento das cadeias, o que provoca um aumento de microvazios e conseqüentemente do volume livre do material.

A temperatura de transição vítrea em polímeros é caracterizada pelo

grau de mobilidade existente entre dez a vinte átomos de carbono, mobilidade que pode ser explicada pela teoria do volume livre [12, 13]. Quanto maior a mobilidade destas cadeias menor é a T_g do material e a recíproca é verdadeira.

Dependendo da massa molar do polímero, da fração de volume livre e da localização dos vazios (entre as cadeias ou nos finais delas), a adição de pequena quantidade de solvente, que pode atuar como um agente plastificante e/ou antiplastificante, pode melhorar ou piorar uma determinada propriedade. Porém, independentemente de plastificar ou antiplastificar o material, a presença do solvente diminui a T_g do sistema.

A presença de solvente residual no polímero após a sua reticulação, em geral, apresenta menor influência sobre as suas propriedades térmicas e mecânicas.

2.8. Plastificantes

Plastificantes são aditivos que incorporados aos materiais poliméricos alteram suas propriedades de forma a diminuir a viscosidade do fundido, a temperatura de transição vítrea, o módulo elástico do polímero, a resistência à tração. Portanto, podem ser utilizados de forma a modificar propriedades finais do polímero ou então como auxiliar de processamento. Atuam também de forma a alterar a capacidade de dispersar cargas e outros materiais aos polímeros.

A teoria mais utilizada para explicar a ação dos plastificantes é a teoria do volume livre. Assim, para que ocorra movimentação das moléculas em um sólido, é necessário que existam espaços vazios no seu interior, de modo que quando uma molécula se move para um espaço vazio, este se move para a região antes ocupada pela molécula. Para moléculas pequenas essa movimentação não parece difícil, porém para um segmento polimérico se mover de uma posição a outra adjacente, é necessário um volume de espaço vazio crítico para que essa movimentação possa de fato ocorrer. [13]

Podem ocorrer basicamente dois tipos de plastificação em um polímero, sendo eles plastificação interna e plastificação externa, as quais são

esquemáticamente ilustradas na Figura 2.5.

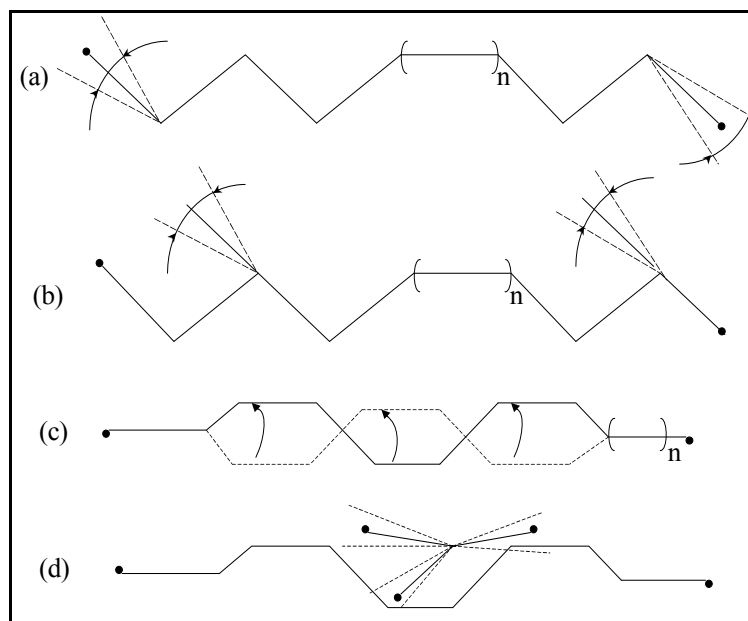


Figura 2.5 Fontes que geram volume livre em sistemas poliméricos. Os tipos (a), (b) e (c), representam plastificação interna e (d) ilustra a plastificação externa. [14]

O aumento da concentração de terminações de cadeias associado à diminuição da massa molar do polímero favorece um aumento do volume livre. Este processo é chamado de plastificação por grupos terminais (Figura 2.5 (a)). Da mesma forma, a presença de grupos flexíveis laterais gera o mesmo efeito (Figura 2.5 (b)). A rotação da cadeia em torno do seu próprio eixo também gera volume livre (Figura 2.5 (c)), este tipo de movimento é importante em polímeros que possuem longas sequências de grupos CH_2 como o polietileno. Todos esses processos são denominados plastificação interna. A adição de moléculas menores, como as dos solventes e/ou plastificantes, também provoca um aumento do volume livre em qualquer ponto da cadeia onde essas moléculas menores estiverem associadas. Esse efeito é denominado plastificação externa (Figura 2.5 (d)).

2.9. Antiplastificantes

Antiplastificantes são materiais que, quando adicionados em pequenas quantidades a um determinado polímero, assim como os plastificantes, reduzem a temperatura de transição vítrea do sistema, porém, aumentam seu módulo e sua resistência à tração. A quantidade de aditivo necessária para provocar um efeito antiplastificante varia conforme a interação que este possui com o polímero. [15]

Os antiplastificantes geram uma inibição nos movimentos das cadeias poliméricas e alteram o comportamento mecânico do material. [15] Isto faz com que o polímero tenha seu módulo elástico e a resistência à tração aumentados, tornando-o rígido e mais frágil e também provocam uma diminuição no valor da T_g . Este fenômeno, denominado antiplastificação, tem sido observado em diversos sistemas polímero – antiplastificante e é atribuído à diminuição (ou perda) de volumes livres no material, ocupados pelo antiplastificante, com consequente supressão de movimentos da cadeia polimérica. A antiplastificação só ocorre abaixo da T_g , pois acima desta, os polímeros estão no estado borrachoso, onde é impossível a ocorrência de antiplastificação.

Considera-se que as moléculas de um aditivo, para agir como antiplastificante, deveriam apresentar algum grau de compatibilidade com o polímero, serem relativamente planares e rígidas e serem, preferencialmente polares. [15]

A Figura 2.6 esquematiza a influência do plastificante e do antiplastificante no volume específico e na T_g de um determinado polímero.

Algumas vezes a indução da cristalização e/ou indução de anisotropia no material pode provocar um aumento do módulo e resistência à tração similar ao da antiplastificação, obtendo-se assim um aumento do módulo e resistência à tração e diminuição na elongação. A Figura 2.7 ilustra um processo de antiplastificação em uma membrana de um material polimérico semicristalino.

No primeiro estágio, o polímero semicristalino é plastificado, o que permite sua cristalização, e em outro estágio, com a difusão unidirecional do solvente na superfície da membrana, a cadeia polimérica sofre orientação

preferencial, introduzindo anisotropia no material. Esses processos contribuem para a “antiplastificação” do polímero. Observa-se também na Figura 2.7 que com um posterior tratamento térmico, evaporação do solvente residual, a membrana sofre relaxamento e sofre plastificação. [16]

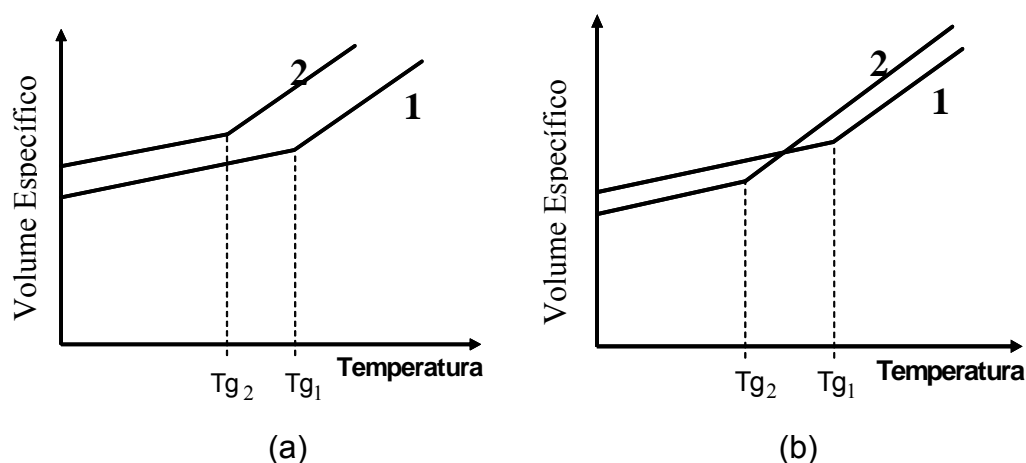


Figura 2.6 Diminuição da T_g e variação do volume específico de um polímero com a adição de um agente de baixa massa molar. (a) efeito do plastificante, (b) efeito do antiplastificante. Em (1), curva do polímero sem agente; em (2) curva do polímero com agente. T_{g1} e T_{g2} são, respectivamente, as temperaturas de transição vítrea para o material sem e com agente de baixa massa molar.

O efeito do antiplastificante, em um polímero, depende do tipo e da quantidade de antiplastificante utilizado, bem como da magnitude da transição secundária e da sua capacidade de ser eliminada pela adição do antiplastificante. Com o aumento da quantidade de antiplastificante, dentro da região de antiplastificação, o módulo e resistência à tração aumentam, enquanto a resistência ao impacto e a alongação diminuem. Quantidades maiores de antiplastificante podem provocar o efeito de plastificação comum. Deste modo, um aditivo pode agir como ambos, plastificante e antiplastificante, para um polímero em função da sua concentração. [15]

A Figura 2.8 ilustra a ação de agente que podem atuar de forma a plastificar e/ou antiplastificar um determinado material. Quando um determinado agente plastificante é adicionado no poliestireno ele tende a

ocupar a região de maior volume livre que se encontra nos finais das cadeias (posição 1). Quando os finais das cadeias já estão com o agente plastificante, a região emaranhada apresenta maior volume livre, logo, a adição de mais agente plastificante faz com que este passe a ocupar a citada região (posição 2). [17]

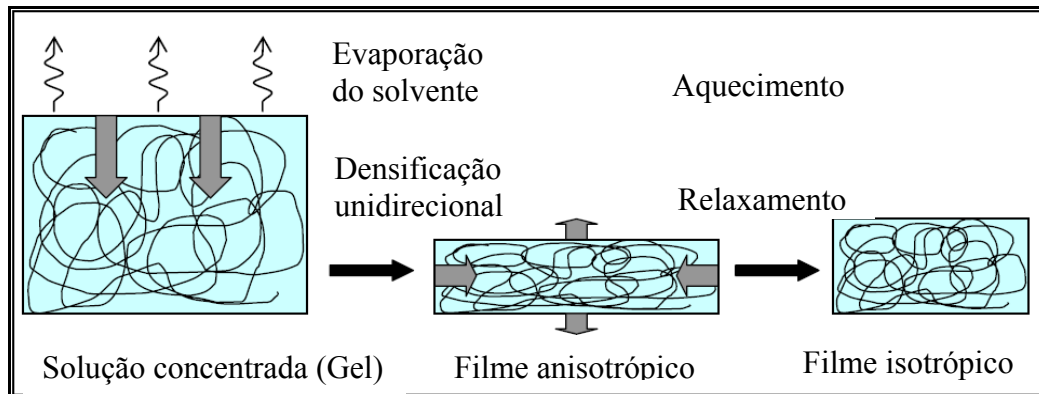


Figura 2.7 Representação esquemática do fenômeno de orientação e relaxamento de um filme polimérico durante a evaporação do solvente e tratamento térmico respectivamente. [16]

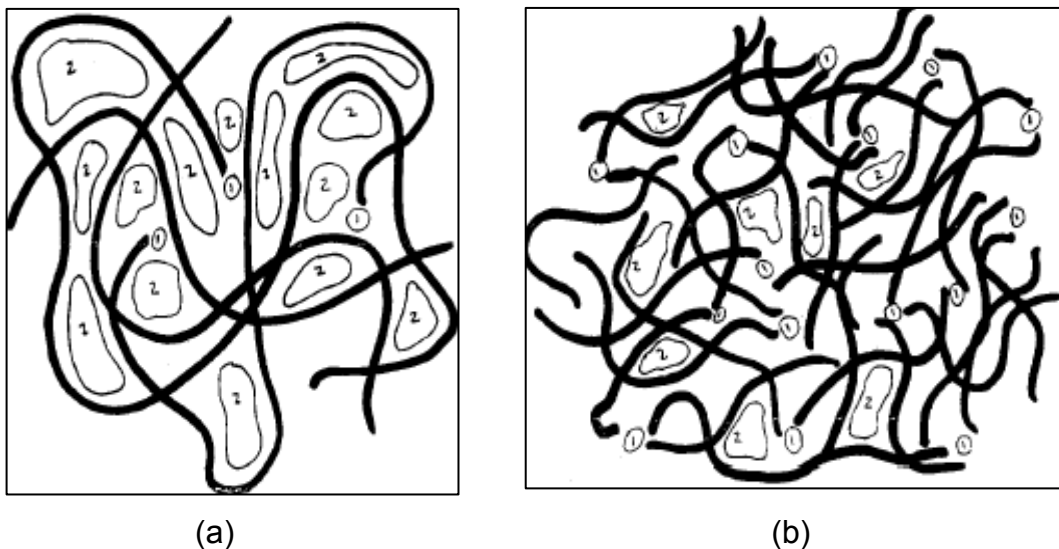


Figura 2.8 Modelo de (a) PS de alto peso molecular com agente plastificante e (b) PS de baixo peso molecular com agente plastificante. [17]

Quando o agente plastificante ocupa a posição 1 ele dá origem à estrutura de gel, antiplastificando o poliestireno. Porém, ao se adicionar mais

plastificante, ele passa a ocupar a posição 2, aumentando o volume livre do polímero, plastificando o poliestireno. [17]

Em amostras de poliestireno de alto peso molecular, como mostrado na Figura 2.8 (a), cerca de 1% do volume livre está associado aos finais de cadeia, enquanto que as amostras de poliestireno de baixo peso molecular, como mostrado na Figura 2.8 (b), apresentam cerca de 80% do volume livre associado com os finais de cadeia. Assim, as amostras de poliestireno com alto peso molecular não apresentam efeitos de antiplastificação, mas sim efeitos de plastificação. As amostras de poliestireno com baixo peso molecular apresentam efeitos de antiplastificação, porém, com a adição de mais agente plastificante ele aumenta seu volume na posição 2 e o polímero é plastificado. [17]

Anderson [15] mostrou que ao se misturar um antiplastificante a um polímero, caso o tamanho médio dos domínios dispersos seja menor ou igual ao diâmetro médio dos volumes livres vazios, o antiplastificante preencherá primeiramente esses espaços. Ao se adicionar maiores quantidades de antiplastificante, o tamanho médio do domínio aumenta e o antiplastificante passa a ocupar posições ao longo da estrutura do polímero.

Como visto no exemplo de plastificação – antiplastificação no poliestireno, a ocorrência da antiplastificação em polímeros depende da massa molar e concentração do antiplastificante. Esses resultados suportam a hipótese que o fenômeno pode ser atribuído ao efeito dos finais de cadeia. O antiplastificante inicialmente preenche os vazios menores nos finais de cadeia. A mobilidade dos finais de cadeia fica restringida, resultando, assim, em módulos e resistência mais elevados que geralmente são acompanhados de fragilização do polímero. [15]

A ocupação de posições ao longo da estrutura do polímero representa agregados do antiplastificante em altas concentrações, onde ocorre separação de fase. Em polímeros com significativa mobilidade da cadeia principal como o policarbonato, a ocupação destas posições pode levar a antiplastificação. [17]

Ensaio físicos e medidas de densidade demonstram que o mecanismo antiplastificação deve-se a uma das seguintes hipóteses: [15]

1. Diminuição do volume livre ao se adicionar o antiplastificante;
2. Eliminação de relaxações secundárias;
3. Ocorrência de interações entre polímero e antiplastificante, criando impedimento estérico e diminuição da mobilidade de segmentos do polímero, envolvendo principalmente grupos polares;
4. Redução de mobilidade do antiplastificante.

2.10. Variação da T_g do Polímero com a Presença de Solvente

Um método bastante usual para estudar o efeito de um solvente na T_g de um determinado material é através da Equação de Fox (Eq. (2.1)). [18]

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (2.1)$$

onde T_g é a temperatura de transição vítrea do material com o solvente, w_1 é a fração em peso do primeiro componente com temperatura de transição vítrea T_{g1} e w_2 é a fração em peso do segundo componente com temperatura de transição vítrea T_{g2} .

Relacionando-se o índice 1 ao polímero e o índice 2 ao solvente pode-se substituir w_1 por $1-w_2$ na Equação (2.1) e obter a Equação (2.2)

$$\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{g1}} = w_2 \left(\frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T_{g1}} \right) \quad (2.2)$$

Como T_g e w_2 são inversamente proporcionais, ao se traçar um gráfico de T_g contra w_2 observa-se que a T_g do sistema tende a diminuir linearmente com o aumento da concentração de solvente.

2.11. Estudo da Cinética de Reticulação por DSC

Um estudo de DSC com diversas taxas de aquecimento permite determinar a cinética de reticulação sem o conhecimento exato do mecanismo de reação do material. [19,20]

Pode-se afirmar que quando um pico é observado em uma curva de DSC ocorre uma transformação representada por (2.3):



onde B é o material antes da transformação, C é o material após a conversão, k é a constante de velocidade da reação e ΔH é a entalpia envolvida na reação.

Ao estudar a cinética química de um determinado material o objetivo é determinar a taxa de conversão de um determinado material B em relação ao tempo ou à temperatura. Assim taxa de variação da fração consumida do material de partida (α) em função do tempo pode ser descrito pela Equação (2.4): [6]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (2.4)$$

onde n é a ordem de reação, k é a constante de velocidade, da/dt é a derivada primeira de α em relação ao tempo e α é a fração consumida do material de partida que pode ser expressa pela Equação (2.5):

$$\alpha = \frac{m_s - m}{m_s - m_f} \quad (2.5)$$

onde m_s é a massa inicial do material de partida, m é a massa no tempo t e m_f é a massa final.

A relação de Arrhenius demonstra que a constante de velocidade de reação depende da temperatura conforme a Equação (2.6): [6]

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.6)$$

onde A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta em Kelvin.

Combinando-se as Equações (2.4) e (2.6) obtém-se a Equação (2.7): [6]

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n \quad (2.7)$$

Esta equação possui três graus de liberdade, ou seja, três variáveis, sendo uma variável independente, t ; duas variáveis dependentes α e T , três constantes desconhecidas A , E_a e n e a constante universal dos gases, R . Para resolver esta equação, e encontrar os valores das variáveis, deve-se manter uma delas constante ou então correlacioná-la com outra variável durante o processo da reação. [6]

Em uma análise de DSC convencional, a temperatura varia linearmente com o tempo seguindo a relação (2.8): [6]

$$T - T(0) = \beta t \quad (2.8)$$

sendo

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2.9)$$

onde T é a temperatura de análise, $T(0)$ é a temperatura inicial, t é o tempo e β é a razão de aquecimento.

Além disso, a taxa de reação, da/dT , está diretamente relacionada com a razão de aquecimento de acordo com a Equação (2.10): [6]

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)^n \quad (2.10)$$

Substituindo a Equação (2.9) na (2.10) obtém-se a Equação (2.11): [6]

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (2.11)$$

Esta equação será utilizada para o estudo de cinética de reticulação da resina epóxi, uma vez que ela representa o formato teórico da curva de DSC que é utilizado para o estudo dinâmico da cinética de reticulação. Os valores de α são obtidos a partir dos valores das entalpias parciais, $\Delta H_{parcial}$ na temperatura (T), de acordo com a Equação (2.12): [6]

$$\alpha = \frac{\Delta H_{parcial}}{\Delta H} \quad (2.12)$$

Os valores de $\Delta H_{parcial}$ e ΔH são obtidos da área sob a curva de DSC.

Esta metodologia assume que o calor envolvido em um determinado intervalo de tempo é diretamente proporcional ao número de moles reagidos durante o mesmo intervalo de tempo. [6, 21] A taxa de reação é obtida pela divisão do termo dH/dT (variação do fluxo de calor), a uma temperatura T , pela entalpia total ΔH (Equação (2.13)): [6]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{(dH/dT)}{\Delta H} \quad (2.13)$$

A Equação (2.11) pode ser reescrita na forma linear [Equação (2.14)], aplicando-se o logaritmo natural nos dois lados da equação. A Equação (2.14) pode ser resolvida a partir de uma regressão multilinear utilizando-se $\ln(\beta d\alpha/dT)$, $-1/RT$ e $\ln(1-\alpha)$ como variáveis, que podem ser obtidas da curva de DSC. Com isso, os valores de A , E_a e n são encontrados. [13]

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad (2.14)$$

De posse da Equação (2.14) e das varreduras dinâmicas do material a diferentes razões de aquecimento é possível conhecer os parâmetros envolvidos na cinética de reticulação. Conhecendo-se estes dados é possível determinar o grau de reticulação do material através da Equação (2.15). [6]

$$\alpha = 1 - [1 - (1 - n) \cdot A \cdot t \cdot \exp(-Ea / RT)]^{1/(1-n)} \quad (2.15)$$

Sabe-se que no início da reação de reticulação o processo é muito rápido e desordenado, sendo difícil estabelecer qualquer parâmetro cinético nesta fase, e no final da reação, poucos grupamentos ainda estão por reagir e novamente a descrição dessa fase da reticulação não é representativa da cinética como um todo. Com isso, os dados obtidos devem ser analisados mantendo o início do estudo em 5% e o fim em 90% de conversão. [22]

Existem outros métodos que podem ser utilizados para o estudo da cinética de reticulação de uma resina termofixa, como o método de Kissinger e o método de Ozawa. Porém, a metodologia explanada anteriormente foi utilizada por se mostrar bastante eficaz.

2.12. Análise Termomecânica (TMA)

Em um experimento de TMA (Figura 2.9 (a)), a amostra é submetida à uma carga, em geral constante, sendo monitorada a deformação desta, por meio de uma sonda. O experimento pode ser conduzido em função do aumento da temperatura. Para aplicar a carga é utilizado uma sonda dotada de uma ponta que pode assumir diversas formas, desde plana, em forma de cunha ou arredondada como uma ponta. O sinal do TMA é medida com um sensor de deslocamento de alta resolução que analisa se a ponteira da sonda, que fica em contato com a amostra, penetra ou se eleva devido a expansão da amostra. Áreas de contato elevadas da ponteira com a amostra são utilizadas para estudar a expansão da amostra; áreas pequenas são preferidas para estudar a penetração devido ao amolecimento da amostra. [1, 23-26] A análise de TMA tem sido usada com muito sucesso para a determinação de algumas

propriedades dos polímeros como a temperatura de transição vítrea [23, 24, 26], temperatura de amolecimento [23, 24, 27], coeficiente de expansão térmica, grau de reticulação [23, 24, 28] e medidas de graus de liberdade do segmento polimérico entre duas regiões de ligação cruzada. [29]

Uma curva de TMA esquemática de um material que apresenta T_g e ponto de amolecimento é ilustrada na (Figura 2.9 (b)), onde o ponto de amolecimento é a temperatura acima da qual o material apresenta movimentação de fluxo líquido quando solicitado a uma tensão.

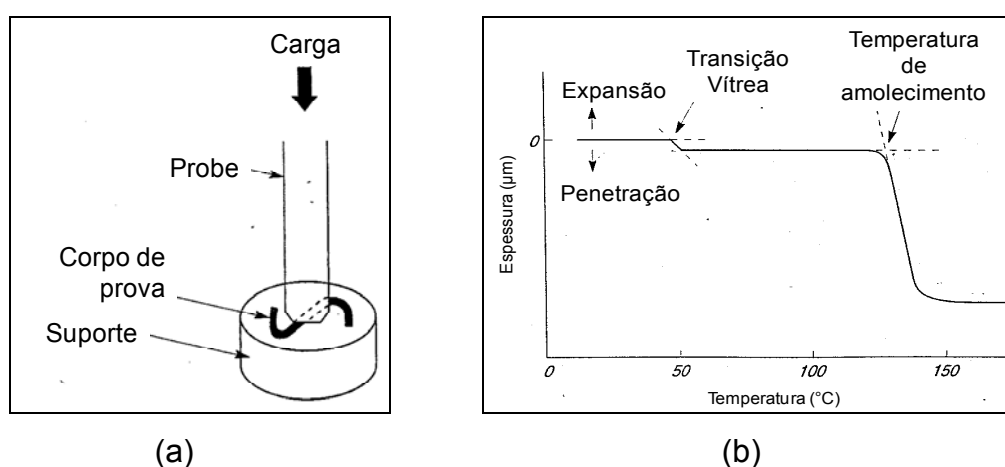


Figura 2.9 (a) Representação esquemática do ensaio de TMA, (b) curva típica de TMA de um filme de embalagem. [1]

Embora seja possível correlacionar o ponto de inflexão na curva de TMA com a temperatura de transição vítrea, essa correlação não é sempre válida. Fatores como a carga aplicada e amostras semicristalinas podem influenciar o ensaio. De qualquer modo, o ensaio é muito interessante para filmes finos, sendo que estas análises podem ser realizadas diretamente em filmes aplicados em uma superfície metálica como é o caso do presente trabalho.

Na análise de materiais termoplásticos por TMA por penetração, é possível observar graficamente uma expansão da amostra (elevação da ponteira) antes do material atingir a T_g . Acima desta temperatura a ponteira passa a penetrar na amostra. Na análise de um termofixo, é possível observar a expansão da amostra antes e depois da T_g do material. [25] Porém, ao se estudar materiais passíveis de reticulação, mas que não apresentam elevada

densidade de reticulação é possível observar expansão antes da T_g e penetração após esta temperatura; observa-se ainda uma temperatura acima da T_g a partir da qual o material começa a amolecer e a penetração da ponteira no material se dá de forma mais acentuada.

Pode-se utilizar o TMA para acompanhar a reticulação de um determinado material através do aumento da sua T_g devido o aumento do grau de reticulação. [23, 24, 28] A temperatura de transição vítrea de um polímero está relacionada a mobilidade de trechos da cadeia principal que envolvem aproximadamente de 10 a 20 átomos de carbono. Se, em um material reticulado, a distância entre os pontos de reticulação for inferior ao comprimento crítico para a transição vítrea ocorrerá um aumento na temperatura de transição vítrea devido ao aumento na restrição da movimentação molecular das cadeias poliméricas. Se, por outro lado, a distância entre os pontos de reticulação forem maiores do que o comprimento crítico, pouco efeito será observado sobre a T_g . No caso de materiais passíveis de reticulação com distância entre os pontos de reticulação abaixo de aproximados 20 átomos de carbono é possível estudar o grau de reticulação do material pela análise do comprimento e da inclinação da região de platô situada entre a T_g e a temperatura de amolecimento. Neste caso, a inclinação do platô em relação à horizontal tenderá a diminuir e o comprimento do platô tenderá a aumentar com o aumento do grau de reticulação.

Existem outros estudos em que a análise de TMA pode ser utilizada fazendo-se certos ajustes no equipamento. Um exemplo é o estudo do inchamento de um determinado material por solvente, água, etc. Isto pode ser feito através do acoplamento de uma célula que permita que o corpo de prova fique quase totalmente submerso no líquido e a ponteira do TMA fique sobre a superfície do material. Com isto, pode-se determinar a expansão do material com o tempo devido ao inchamento do mesmo. [30]

Enquanto muitas técnicas (DSC, DMTA, etc) são utilizadas para o estudo da região de transição vítrea dos materiais, a técnica de TMA oferece uma vantagem muito grande sobre elas. O TMA possibilita medir, na superfície do produto final, as propriedades termomecânicas dos materiais poliméricos

que são utilizados como revestimento, [25] como é o caso do fio cementável estudado no presente trabalho. A análise de TMA também tem a vantagem de permitir determinar com precisão e grande sensibilidade a temperatura de amolecimento dos materiais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os materiais que foram objetos de estudo deste trabalho são materiais comerciais fornecidos pela empresa PPE Fios Esmaltados. Estes materiais são dois esmaltes cementáveis, um à base de poliéster modificado e outro de base epóxi. O poliéster é hidroxilado, contendo 2 % de grupos hidroxila responsáveis pelo processo de reticulação. O esmalte epóxi é à base de um componente, portanto, os compostos reativos somente reagem após uma determinada temperatura. O esmalte epóxi é normalmente armazenado em freezer. As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam as principais características dos esmaltes à base de poliéster e epóxi, respectivamente.

3.1.1. Esmalte à Base de Poliéster

A resina de poliéster utilizada contém 2% de grupos hidroxilas em massa. A quantificação dos mesmos foi feita através da reação do grupo hidroxila com o anidrido acético com posterior titulação do ácido acético de acordo com a norma ASTM D 4274-5. A resina de poliéster é composta principalmente por ácido tereftálico, anidrido ftálico, etileno glicol, propileno glicol e glicerol em uma mistura de xilol (diluyente)/cresol (solvente) com relação 70:30. A Tabela 3.1 ilustra os requisitos técnicos do esmalte à base de poliéster utilizado no presente trabalho.

Este material é passível de reticulação, porém, a densidade de reticulação não é elevada, devido à baixa concentração de grupos hidroxilas. Estes grupos são responsáveis pela possibilidade da formação de ligações cruzadas. Suas reticulações se encontram distantes umas das outras mais de 20 átomos de carbono. A baixa densidade de reticulação e a elevada distância entre elas fazem com que, mesmo depois de totalmente reticulado, o material apresente características de um material borrachoso. A reticulação deste material ocorre por um processo de transesterificação e o mesmo pode ser

ativado por temperatura. O Processo de transesterificação pode ser ativado a 170°C, porém, ocorre preferencialmente acima de 180°C. Para efeito de quantificação da reticulação, é conhecido que 1 hora a 180°C é suficiente para que uma película fina deste material atinja reticulação máxima.

Tabela 3.1 Principais características do esmalte de poliéster cementante com 2% de grupos hidroxilas utilizado no trabalho.

PROPRIEDADES	UNI DADE	ESPECIFICADO		MÉTODO DE ENSAIO
		MÍN	MÁX	
Teor de Sólidos (2g/2h/200°C)	%	19	21	ME 3044
Viscosidade à 25°C (Brookfield LVF spindle 3/60 rpm)	MPa.s	800	1200	ASTMA D 3288
Teor de água	%	-	0,2	NBR 5758
Teste de Lâmina (O material deve apresentar uma película sem pontos que representam presença de gel)	-	Sem gel		ME 3063
Teor de Solventes	Solvente Aromático		17	ASTM E 260
	Ácido Cresílico	%	27	
	Fenol		27	

Este esmalte é utilizado como a camada polimérica externa do fio que tem como base um poliésterimida.

3.1.2. Esmalte de Base Epóxi

Este esmalte é utilizado como “over” em dois tipos de fios cementáveis, um que tem como “base” um poliuretano, e outro que tem como “base” uma poliésterimida. A Tabela 3.2 ilustra os requisitos técnicos do esmalte à base de epóxi utilizado no presente trabalho.

Como o material apresenta características de um material sólido, rígido após a reticulação, pode-se dizer que este material apresenta elevada densidade de ligação cruzada e pequena distância entre os pontos de ramificação. Mesmo a baixas temperaturas (80°C) o epóxi sofre reticulação, porém, o processo é extremamente lento. O processo de reticulação deste material começa a ser considerável quando solicitados a temperaturas acima de 120°C.

Tabela 3.2 Principais características do esmalte à base de epóxi.

PROPRIEDADES	UNI DADE	ESPECIFICADO		MÉTODO DE ENSAIO	
		MÍN	MÁX		
Teor de Sólidos (2g/2h/200°C)	%	19	21	ME 3044	
Viscosidade à 25°C (Brookfield LVF spindle 3/60 rpm)	MPa.s	800	1200	ASTMA D 3288	
Teor de água	%	-	0,2	NBR 5758	
Teste de Lâmina (O material deve apresentar uma película sem pontos que representam presença de gel)	-	Sem gel		ME 3063	
Teor de Solventes	Solvente Aromático		17	23	ASTM E 260
	Ácido Cresílico	%	27	33	
	Fenol		27	33	

3.2. Precipitação da Resina de Poliéster

A fim de determinar a T_g da resina de poliéster por DSC com a menor presença de solvente possível e com garantia do material não estar reticulado foi feita a precipitação da resina do poliéster.

Foram misturados sob agitação constante volumes iguais de THF e do

esmalte de poliéster. Posteriormente, esta mistura foi gotejada lentamente em um volume dez vezes maior de metanol sob agitação. O precipitado resultante foi isolado e seco por 24 horas a temperatura ambiente. O sólido obtido deste processo foi novamente dissolvido em THF (5% de THF) sob constante agitação por 120 horas. Com isso, o material novamente foi filtrado e seco por 24 horas. Este processo foi realizado quatro vezes até a obtenção do precipitado na forma de pó. Depois da obtenção deste pó, o mesmo foi mantido em estufa por 24 horas a 70°C sob vácuo de 85 MPa.

3.3. Filmes das Resinas Cementáveis

Para a realização dos ensaios de TMA e de DMTA foi necessária a preparação de filmes para serem utilizados como corpos de prova. Estes foram preparados através da secagem dos esmaltes, sobre um papel alumínio, em estufa a determinado intervalo de tempo e temperatura. Os tempos e temperaturas de preparação destes filmes são explicitados junto das técnicas de caracterização.

3.4. Fios com Velocidades de Produção Diferente

Com o propósito de verificar a influência do grau de reticulação e da quantidade de solvente da película cementante através de ensaios mecânicos, térmicos e termomecânicos no produto final (fio), foram produzidos fios a cinco diferentes velocidades (11; 12,5; 14; 15,5 e 17 m/min). Cada fio passou dentro de um forno sob um gradiente de temperatura. Neste gradiente de temperatura, os primeiros metros do forno realizam o pré-aquecimento da película, a região posterior é a primeira zona de aquecimento e os metros finais são a segunda e última zona de aquecimento.

3.5. Técnicas de Caracterização

3.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas com o intuito de se determinar a

temperatura de transição vítrea das resinas de poliéster e epóxi, e obter dados de variação de entalpia por temperatura que auxiliem no estudo da cinética de reticulação das resinas.

As medidas de DSC foram realizadas com um DSC Q100 da TA Instrument. A massa das amostras, em teor de sólidos, foi mantida entre 5 e 10 mg, e as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio sob fluxo constante de 50 mL/min.

As amostras de epóxi foram preparadas colocando-se o esmalte em painéis herméticos de alumínio e posteriormente acondicionadas por 24 horas a uma temperatura entre 5 - 10°C. Posterior a este acondicionamento, as tampas das painéis foram furadas, para a eliminação dos solventes durante a análise, e levadas ao DSC.

Para a análise da resina de poliéster, as amostras foram preparadas com o material precipitado. Para tal, 5 - 10 mg do material foram colocados em painéis de alumínio e mantidas por 24 horas a uma temperatura entre 5 - 10°C. Somente após este acondicionamento é que foram realizadas as análises de DSC.

As variáveis relacionadas com a cinética de reticulação do epóxi foram obtidas a partir de varreduras dinâmicas de 30 a 300°C com razão de aquecimento de 5; 10; 15 e 20°C/min. Porém, antes de realizar estas varreduras, as amostras de epóxi foram submetidas, numa primeira corrida, a um aquecimento a 10°C/min de 30°C até 120°C e mantidas nesta temperatura por 5 minutos com o fim de eliminar qualquer história térmica e garantir que todas as amostras estivessem em iguais condições antes do início da análise. Nestas condições a pré-reticulação da resina é de aproximadamente 2%. Uma vez que os dados referentes a baixas taxas de reticulação foram desconsiderados para o estudo da cinética de reticulação, este tratamento foi considerado adequado. Com isso, as amostras foram resfriadas a 10°C/min de 120 até 30°C e a partir daí elas foram submetidas às varreduras a diferentes taxas de aquecimento já citadas.

A razão de aquecimento utilizada com a amostra de poliéster foi de 10°C/min, e as varreduras dinâmicas foram realizadas de 30 a 200°C. A

estabilização das amostras foi realizada aquecendo-se a amostra a 10°C/min de 30 até 170°C e mantida a esta temperatura por 5 minutos. Como o processo de reticulação por transesterificação ocorre preferencialmente acima de 180°C, possíveis pré-reticulações do poliéster nas condições citadas foram desconsideradas. Posterior a este tratamento as amostras foram resfriadas a 10°C/min de 170 até 30°C para que se desse início à varredura.

A determinação da T_g dos materiais por DSC foi realizada através da determinação da $T_{g \text{ onset}}$ das curvas obtidas a taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.5.2. Análise Termomecânica (TMA)

Foi utilizado um equipamento de análise térmica TMA-50 da Shimadzu.

Foram realizadas análises com o intuito de estudar dois tipos de respostas, (i) a influência do solvente residual e (ii) o efeito da reticulação nas propriedades termomecânicas.

As amostras (filmes) preparadas em laboratório de poliéster e de epóxi foram obtidas a partir da secagem dos esmaltes. Depois da obtenção dos filmes, com espessuras entre 30 e 70 μm , e entre 100 e 250 μm para o poliéster e o epóxi respectivamente, estes foram cortados em dimensões próximas de 10 x 5 mm para a posterior análise.

Para o estudo da influência do solvente residual, a preparação dos filmes de poliéster foi realizada através da secagem do esmalte a uma temperatura de 80°C por tempos de 25, 60 minutos e 24 horas. Para o epóxi, a resina também foi mantida a 80°C, porém as amostras apresentadas no trabalho foram mantidas por 25 minutos e 24 horas. A temperatura de secagem de 80°C foi escolhida por possibilitar a obtenção de filmes de poliéster e de epóxi, respectivamente, sem reticulação e com reticulação inferior a 10%.

Quando o intuito da análise foi de estudar a influência da reticulação nas propriedades termomecânicas, os filmes de poliéster e de epóxi foram preparados a uma temperatura de 140°C por 3 horas e por mais 14 horas sob vácuo de 85 MPa. Estes valores de temperatura e do tempo de secagem foram escolhidos como aqueles em que o material apresentaria uma pequena

quantidade de solvente residual, e com possibilidade de sofrer reticulação quando solicitado termicamente. Um resumo das temperaturas de tratamento dos filmes adotadas é apresentado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Temperaturas e tempos de tratamento das amostras de poliéster e epóxi empregadas nas análises de TMA.

Material	Estudo	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Poliéster	Influência do solvente residual	80	0.42 1 24
	Efeito da reticulação nas propriedades termomecânicas	140 + 140 (vácuo 85MPa)	3 + 14
Epóxi	Influência do solvente residual	80	0.42 24
	Efeito da reticulação nas propriedades termomecânicas	140 + 140 (vácuo 85MPa)	3 + 14

A região de contato da ponteira do TMA (diâmetro de 0,5 mm) com a amostra possui uma área de 0,78 mm². No estudo da influência do solvente residual, a carga aplicada durante a análise foi de 1 g, enquanto no estudo para determinar o efeito da reticulação nas propriedades termomecânicas a carga foi de 10 g. Em ambos os estudos, a taxa de aquecimento foi de 20°C/min e o fluxo de nitrogênio mantido em 20mL/min.

Os intervalos de temperatura utilizados para o estudo da influência do solvente residual para os filmes de poliéster e de epóxi foram, respectivamente, de 25°C até 180°C e de 25°C até 120°C, salvo algumas exceções aplicadas em algumas corridas para acentuar o efeito do tempo e da temperatura na reticulação e/ou eliminação do solvente da amostra. No estudo do efeito da reticulação nas propriedades termomecânicas, os intervalos de temperatura

foram de 25°C até 180°C e 25°C até 250°C para os filmes de poliéster, e de 25°C até 300°C para os filmes de epóxi. Nas análises realizadas com os fios produzidos pela empresa PPE Fios Esmaltados às cinco diferentes velocidades de produção, a carga aplicada foi de 5 g sob fluxo de nitrogênio mantido em 20mL/min, e o intervalo de temperatura utilizado foi de 25°C até 250°C. Um resumo dos parâmetros das análises de TMA é apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Parâmetros das análises de TMA das amostras de poliéster e epóxi.

Material	Estudo	Intervalo de Temperatura (°C)	Carga (g)	Fluxo de N ₂ (mL/min)
Poliéster	Influência do solvente residual	25 até 180	1	20
	Efeito da reticulação nas propriedades termomecânicas	25 até 180 25 até 250	10	20
Epóxi	Influência do solvente residual	25 até 120	1	20
	Efeito da reticulação nas propriedades termomecânicas	25 até 300	10	20
Fio cementável	Efeito da reticulação nas propriedades termomecânicas	25 até 250	5	20

No caso das análises realizadas diretamente nos fios, a ponteira foi posicionada de forma que a parte plana desta tocasse a camada de esmalte. Isso foi necessário devido ao formato do fio que ocasionava o escorregamento da ponteira. A Figura 3.1 esquematiza a região de contato da ponteira utilizada para o ensaio do esmalte diretamente no fio redondo (fios com diâmetro de 1 mm ou menos foram ensaiados).

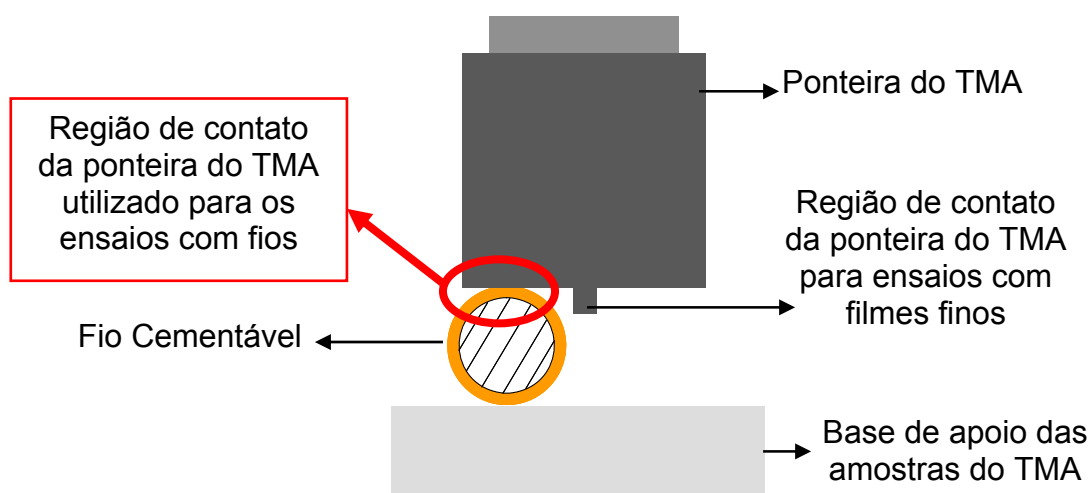


Figura 3.1 Esquemática da região de contato utilizada nos ensaios de TMA com fios.

3.5.3. Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise de DMTA foi realizada em um equipamento de DMTA da marca TA Instruments, modelo Q800. O modo de sollicitação dinâmico-mecânica utilizada foi o de tração em filmes, apenas para filmes de poliéster com dimensões de ordem de $15 \times 7 \times 0,8 \text{ mm}^3$. A taxa de aquecimento, a frequência e a amplitude máxima utilizadas foram de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 1Hz e $15 \mu\text{m}$, respectivamente. O intervalo de temperatura utilizado foi de 30°C até uma temperatura onde o filme colapsou.

Através destes ensaios foram obtidos gráficos do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e da tangente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura.

Os filmes de poliéster utilizados para a realização da análise foram preparados de três formas distintas:

1. Filme sem reticulação com o mínimo de solvente possível através da secagem do esmalte em estufa a vácuo em várias etapas, sendo 3 dias a 80°C , 5 dias a 120°C , 7 dias a 90°C e por fim por mais 3 dias a 140°C . A pressão reduzida da estufa foi mantida a 85 MPa .
2. Filme sem reticulação, porém, com uma certa quantidade de

solvente, através da secagem do esmalte em estufa por 3 dias a 80°C seguido de mais 7 dias a 120°C.

3. Filme reticulado através da secagem do esmalte em estufa por 3 dias a 80°C seguido por mais 5 dias a 160°C e finalmente por mais 3 dias a 180°C sob vácuo de 85 MPa.

3.5.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A referida técnica foi utilizada para determinar:

1. As temperaturas de degradação das resinas epóxi e de poliéster;
2. A quantidade de solvente residual presente nos fios preparados à diferentes velocidades pela PPE Fios Esmaltados;
3. A quantidade de solvente presente nos filmes utilizados nos ensaios de TMA e DMTA;
4. A perda de solvente dos filmes em cada ciclo de análise de TMA através da análise de TGA destes filmes com os mesmos intervalos de temperatura utilizados nos ensaios de TMA.
5. Qualitativamente, o grau de reticulação da película de revestimento dos fios de base poliéster através da quantidade de resíduo obtido após a degradação do material.

Foi utilizado um analisador térmico TGA Q50 da TA Instruments, com uma razão de aquecimento de 20°C/min sob um fluxo de nitrogênio de 40 e 60 mL/min na referência e na amostra, respectivamente. Nos casos de 1 a 3, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (25°C) até 1000°C. No caso 4, foram respeitados os intervalos de temperatura utilizados nas análises de TMA.

A determinação qualitativa do grau de reticulação da película de revestimento do fio cementável de base poliéster foi feita através de corridas de 25°C até 1000°C. As amostras foram obtidas através da raspagem da película polimérica de cada fio produzido às velocidades de 11; 12,5; 14; 15,5 e 17 m/min.

3.5.5. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada com o intuito de obter dados que auxiliem na determinação da estrutura química dos materiais comerciais utilizados, e observar a possibilidade de acompanhar o grau de reticulação destes por meio das mudanças no seu espectro de infra-vermelho ocasionadas devido às reações de ligação cruzada.

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum 1000.

As amostras de epóxi foram preparadas em pastilhas de KBr numa proporção de 1:10. Estas amostras foram obtidas através da raspagem dos filmes com e sem reticulação do material que foram previamente preparados através da secagem do esmalte a determinados intervalos de tempo e temperatura. O filme sem reticulação foi preparado com a secagem da resina a uma temperatura de 80°C por 24 horas, e o filme reticulação foi preparado com as mesmas condições citadas, com um posterior tratamento térmico do filme a 140°C por 14 horas mais 140°C por 14 horas sob vácuo de 85 MPa.

No caso do poliéster, foi possível preparar e desprender um filme fino do papel alumínio sobre o qual ele foi seco. A preparação deste foi feita com a secagem do esmalte em estufa a uma temperatura de 80°C durante 3 dias, sendo portanto, uma amostra do material sem reticulação. Para a obtenção do espectro do material reticulado este filme foi mantido a 180°C por 30, 60 e 90 minutos e 48 horas.

3.6. Propriedades Mecânicas

Foram preparados corpos de prova (bobinas) com os fios de base poliéster produzidos nas seguintes velocidades: 11; 12,5; 14; 15,5 e 17 m/min. O fio, com a base e a camada cementante, utilizado na preparação destas bobinas apresentavam um diâmetro de aproximadamente 1 mm. O diâmetro interno e externo das bobinas preparadas eram de 6 e 8 mm, respectivamente. Estes corpos de prova tiveram sua camada cementante ativada termicamente

em estufa a 170, 180 e 190°C por tempos de 30, 60 e 90 min a fim de se obter bobinas com espiras coladas devido à reticulação do material. Como as bobinas foram solicitadas a diferentes tempos e temperaturas, elas apresentaram diferentes graus de reticulação.

Posterior a estes tratamentos térmicos, as bobinas foram submetidas a quatro tipos de solicitações mecânicas, sendo (i) um tipo de solicitação de rasgamento da camada colante, (ii) outro tipo de rasgamento, (iii) ensaio de flexão e (iv) ensaio de tração. Todos os quatro tipos de ensaios foram realizados em um equipamento Instron, modelo 5569 com uma célula de carga de 500N.

Estes ensaios específicos não apresentam normas para serem seguidas. Porém, normas de ensaio de tração ASTM D 638 e de flexão ASTM D 790 para corpos de prova injetados foram utilizadas a fim de auxiliar na determinação das velocidades dos ensaios e da distância dos suportes no ensaio de flexão. Para tal, a espessura da amostra foi considerada como o diâmetro do fio, ou seja, 1 mm.

O objetivo da realização destes ensaios foi o de encontrar o melhor método de ensaio mecânico e estudar a influência do tempo e da temperatura na eficiência da colagem das espiras das bobinas.

Ensaio de Rasgamento em Bobinas 1

A velocidade do ensaio utilizada neste tipo de ensaio foi de 50 mm/min. Na Figura 3.2 estão apresentadas imagens do corpo de prova antes de começar o ensaio.

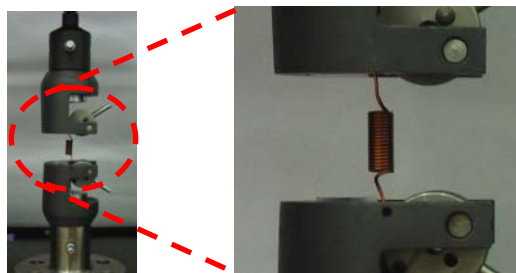


Figura 3.2 Corpo de prova no início do ensaio de rasgamento 1 da camada cementante.

Na Figura 3.3 é apresentada uma imagem do corpo de prova em um determinado instante do ensaio.



Figura 3.3 Corpo de prova durante o ensaio de rasgamento 1 da camada cementante.

Para a obtenção de dados que fossem confiáveis, foram ensaiados 9 corpos de prova de cada um dos tratamentos térmicos mencionados.

Ensaio de Rasgamento em Bobinas 2

Neste tipo de ensaio, uma das extremidades foi mantida fixa por um dispositivo (será detalhado mais adiante) criado para ensaio de tração em bobinas e a outra ponta do fio foi tensionada.

A velocidade do ensaio utilizada neste tipo de ensaio também foi de 50 mm/min. Na Figura 3.4 estão apresentadas imagens do corpo de prova antes de começar o ensaio.

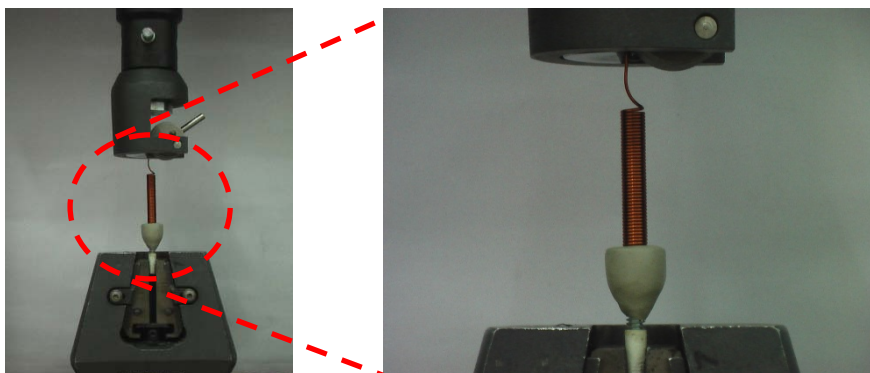


Figura 3.4 Corpo de prova no início do ensaio de rasgamento 2 da camada cementante.

Na Figura 3.5 é apresentada uma imagem do corpo de prova em um determinado instante do ensaio.

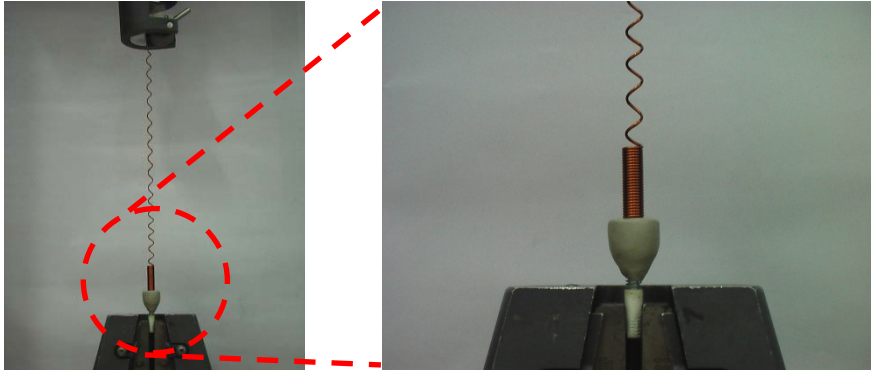


Figura 3.5 Corpo de prova durante o ensaio de rasgamento 2 da camada cementante durante o ensaio.

Neste tipo de ensaio mecânico foram ensaiados apenas 3 corpos de prova de cada um dos tratamentos térmicos mencionados.

Ensaio de Flexão

A velocidade do ensaio utilizada neste tipo de ensaio foi de 0,5 mm/min, e a distância entre os suportes foi de 16 mm. Na Figura 3.6 estão apresentadas imagens do corpo de prova antes de começar o ensaio.

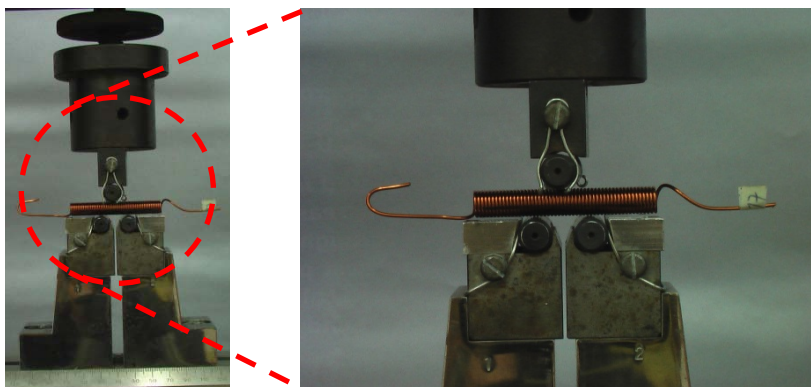


Figura 3.6 Corpo de prova no início do ensaio de flexão.

Na Figura 3.7 é apresentada uma imagem do corpo de prova após a descolagem de uma das espiras, no final do ensaio de flexão.

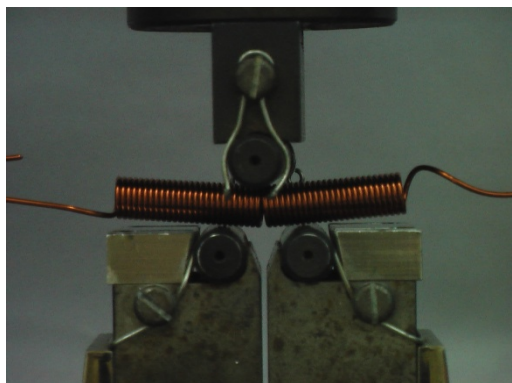


Figura 3.7 Corpo de prova no final do ensaio de flexão com espira descolada.

Neste tipo de ensaio mecânico foram ensaiados 6 corpos de prova de cada um dos tratamentos térmicos já citados.

Ensaio de Tração

A velocidade do ensaio utilizada neste ensaio foi de 5 mm/min. Na Figura 3.8 estão apresentadas imagens do corpo de prova antes de começar o ensaio.

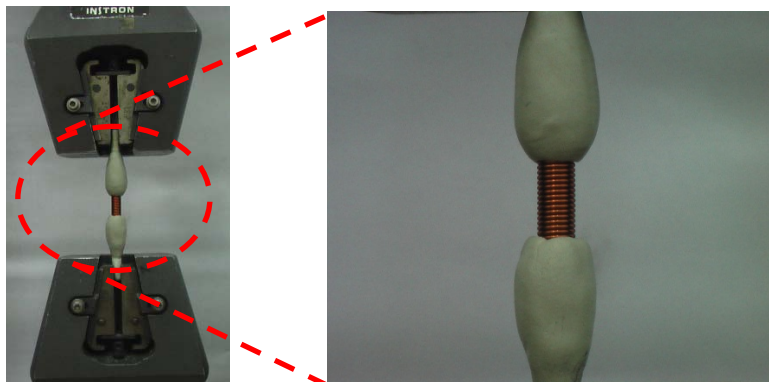


Figura 3.8 Corpo de prova no início do ensaio de tração.

Na Figura 3.9 é apresentada uma imagem do corpo de prova após a descolagem de uma das espiras, no final do ensaio de tração.

Observa-se nas Figuras 3.4, 3.5, 3.8 e 3.9 que foi utilizado um dispositivo para prender a bobina à garra da Instron. O dispositivo tem como função uniformizar a aplicação da tensão na bobina e dessa forma possibilitar que a mesma fosse tensionada como um todo.



Figura 3.9 Corpo de prova no final do ensaio de tração com espira descolada.

Este dispositivo foi preparado artesanalmente e foi feito da seguinte forma: primeiramente, colocou-se uma rosca sem fim, centrada com o eixo do corpo de prova, dentro da bobina por 5 espiras, e logo após esta região foi revestida por epóxi.

Depois de preparado o dispositivo, este foi mantido por 48 horas a temperatura ambiente para sofrer reticulação. É importante ressaltar que este dispositivo apresentou uma vida útil de aproximadamente 10 ensaios.

Neste tipo de ensaio mecânico foram ensaiados 4 corpos de prova para cada uma das condições de tratamento térmico citadas. Porém, dependendo do local de ruptura da bobina, a região intacta da bobina que havia sido ensaiada foi utilizada em outro ensaio. Isso só foi possível porque ficou comprovado pelos dados obtidos que a “nova” bobina apresentou dados de força menores e maiores do que aqueles obtidos em primeira instância com a bobina não solicitada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O termograma do segundo e terceiro aquecimento, assim como o resfriamento entre estes, da amostra de poliéster é ilustrado na Figura 4.1.

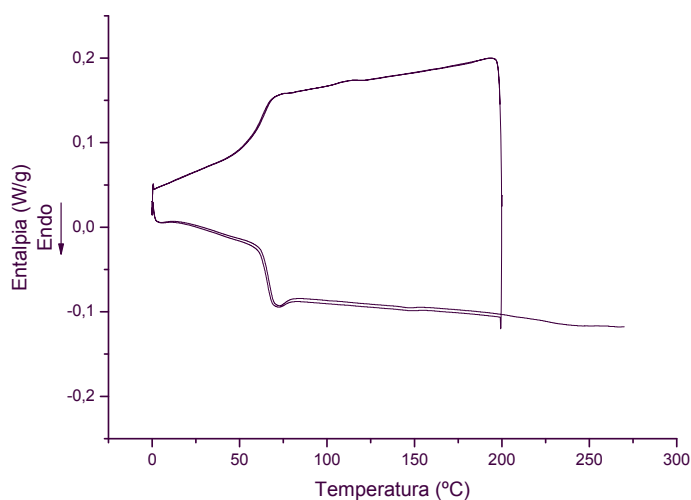


Figura 4.1 Termograma de DSC do poliéster cementante.

Por meio da análise do termograma apresentado na Figura 4.1 foi obtido o valor da temperatura de transição vítrea do material, $T_{g \text{ onset}} = 62^\circ\text{C}$. Observa-se também que nenhum pico endo ou exotérmico foi observado, impossibilitando o acompanhamento do processo de transesterificação por DSC.

Na análise realizada com a resina epóxi, foi observado exatamente o contrário, ou seja, não foi possível observar a variação da linha de base relacionada à T_g do material, ficando evidente o pico exotérmico relacionado à reação de reticulação (“cura”) do material. A Figura 4.2 apresenta as curvas de DSC para a resina epóxi, evidenciando os picos exotérmicos devido a reação de reticulação, obtidas com as taxas de aquecimento de 5; 10; 15 e $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Com os dados obtidos das curvas ilustradas na Figura 4.2 e com o auxílio de um software estatístico (SAS – Statistical Analysis System) foram

determinadas as variáveis A , E_a e n apresentados na Equação 2.14. A Tabela 4.1 sumariza estes resultados

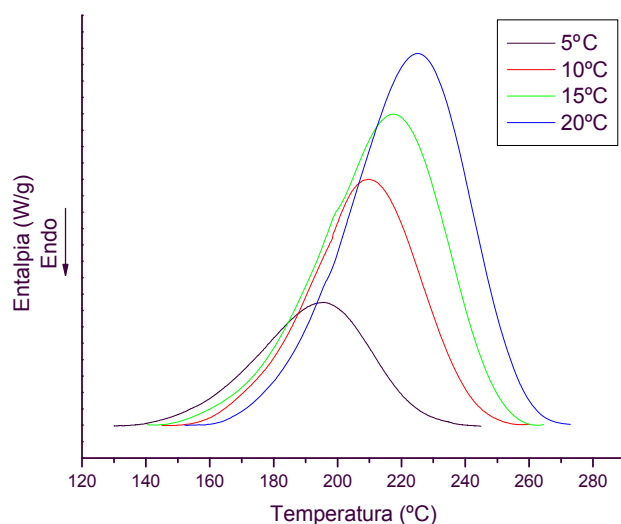


Figura 4.2 Picos exotérmicos obtidos com o DSC a diferentes taxas de aquecimento da resina epóxi.

Tabela 4.1. Valores das variáveis obtidas com a utilização da Equação 2.14 (pág. 22) e dos dados compreendidos entre 5 e 90% das áreas dos picos exotérmicos.

Aquecimento (°C/min)	A (1/min)	E_a (J/mol)	n
5	$0,28 \cdot 10^{13}$	116152	1,2
10	$22,6 \cdot 10^{13}$	134404	1,3
15	$0,06 \cdot 10^{13}$	111107	1,1
20	$0,98 \cdot 10^{13}$	123170	1,2
Média	$5,98 \cdot 10^{13}$	121208	1,2

Adicionando-se os valores médios de A , E_a e n apresentados na Tabela 4.1 com determinados valores de tempo (em minutos) e temperatura (em Kelvin) na Equação 2.15 (pág. 23), pode-se obter o grau de reticulação do epóxi sob tais condições de tempo temperatura. Exemplos numéricos destes possíveis tratamentos com variação de tempo e temperatura estão

apresentados na Tabelas 4.2

Tabela 4.2 Grau de reticulação do epóxi em diferentes tempos e temperaturas.

	80°C	120°C	160°C	200°C
30 min	0,2%	12,8%	95,5%	100%
60 min	0,4%	23,6%	99,3%	100%
14 horas	5,6%	94,5%	100%	100%
1 dia	9,4%	98,6%	100%	100%
2 dias	17,7%	99,9%	100%	100%

Observa-se dos dados da Tabela 4.2 que o grau de reticulação é muito mais sensível à variação da temperatura do que do tempo.

Um fator muito importante que deve ser considerado a respeito da determinação do grau de reticulação por meio do estudo de cinética via DSC são as possíveis influências que podem ter outros fatores sobre a reticulação, tais como a variação da espessura do filme e presença de solvente. Portanto, este estudo pode ser utilizado para auxiliar na determinação do grau de reticulação de possíveis produtos e não para a determinação exata do mesmo.

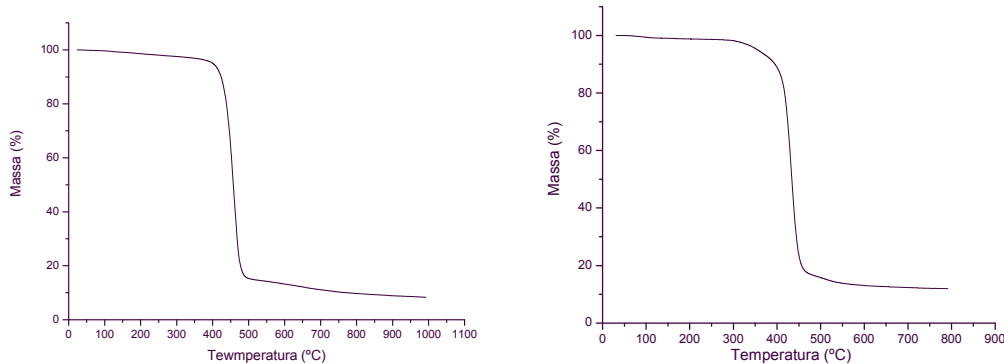
4.2. Análises de TGA e TMA

Com as análises de TGA foi possível, (i) obter as temperaturas de degradação das resinas de poliéster e epóxi, (ii) determinar a perda de solvente dos filmes em cada ciclo de análise de TMA, (iii) determinar a quantidade de solvente residual presente na película polimérica dos fios produzidos com diferentes velocidades determinando a perda de massa até a temperatura de degradação da resina e, (iv) determinar o grau de pré reticulação da película cementante do fio através da comparação da quantidade de resíduo.

Aliando as técnicas de TGA e de TMA foi possível simular os ciclos térmicos da última e quantificar quanto de solvente residual foi perdido em cada ciclo. Assim, foi possível correlacionar a variação da T_g , obtido pela técnica de TMA, com a quantidade de solvente residual, obtido pela técnica de TGA, experimentalmente.

4.2.1. TGA de Filmes Finos de Poliéster e Epóxi

De acordo com a Figura 4.3 (a) e (b), observa-se que as temperaturas de degradação do poliéster e do epóxi são, respectivamente, de 320 e 280°C. Estas temperaturas são obtidas no ponto em que a tangente da linha base estabelecida pelo patamar superior da curva descola da mesma.



(a)

(b)

Figura 4.3 Curvas de TGA das resinas de (a) poliéster e (b) epóxi.

4.2.2. TMA e TGA em Filmes Finos de Poliéster

Reprodutibilidade dos Ensaios de TMA em Filmes de Poliéster

Com o intuito de determinar a reprodutibilidade das análises de TMA foram realizados ensaios com quatro amostras diferentes de um mesmo filme de poliéster. As curvas obtidas estão ilustradas na Figura 4.4. Os valores das temperaturas de transição foram obtidos no ponto de cruzamento das tangentes (T) e no início do processo (T_i), tomado no ponto onde a curva “descola” da tangente. A Tabela 4.3 sumariza os resultados.

Com os dados da Tabela 4.3 observa-se que a reprodutibilidade dos ensaios é muito boa, e contempla não somente a variação devido à técnica de TMA como também possíveis variações no corpo de prova, uma vez que cada ensaio foi realizado com uma parte distinta de um filme polimérico.

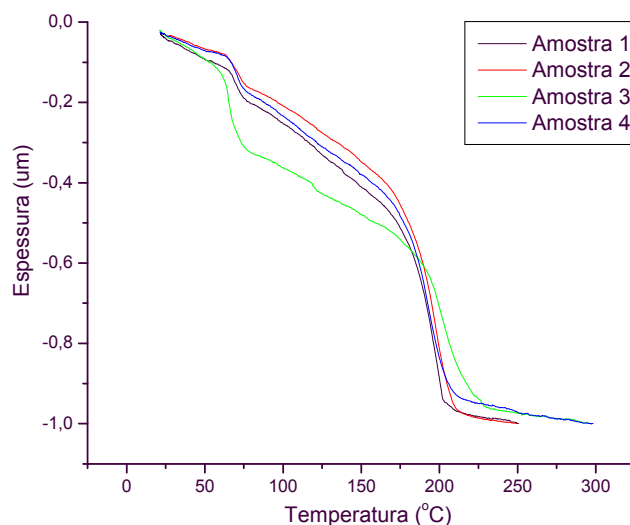


Figura 4.4 Curvas de TMA obtidas de um mesmo filme de poliéster repetidas de modo independente.

Tabela 4.3 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T) da Figura 4.4.

Amostra	$T_i(1)$ (°C)	$T(1)$ (°C)	$T_i(2)$ (°C)	$T(2)$ (°C)
1	65,4	65,9	166,6	183,4
2	62,7	63,2	163,9	182,9
3	57,2	62,8	166,2	191,3
4	63,8	64,9	162,6	179,7
Média	62 ± 4	64 ± 1	165 ± 2	184 ± 5

Ensaio Cíclico de TMA em Filmes de Poliéster

Com o objetivo de estudar as mudanças de propriedades termomecânicas, foram produzidas curvas sucessivas de TMA de filmes de poliéster. Para isso, entre uma análise e outra a posição da ponteira foi alterada, no mesmo corpo de prova.

A Figura 4.5 ilustra os ensaios de TMA de um filme que foi analisado sucessivamente em cinco ciclos de aquecimento e resfriamento. É importante ressaltar que antes da primeira corrida o filme não estava reticulado. Observa-se que após cada ciclo térmico, o material se modifica devido à perda de solvente e/ou reticulação. O processo revela as modificações nas temperaturas

de penetração que ocorrem em função do tratamento térmico. A Tabela 4.4 resume os resultados.

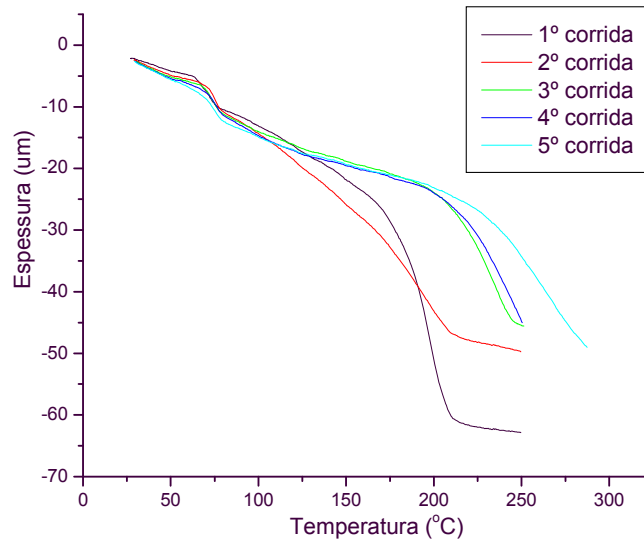


Figura 4.5 Ensaio sucessivos de TMA em uma mesma amostra de poliéster.

Tabela 4.4 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T) da Figura 4.5.

Amostra	$T_i(1)$ (°C)	$T(1)$ (°C)	$T_i(2)$ (°C)	$T(2)$ (°C)
1ª corrida	62,7	63,2	163,9	182,9
2ª corrida	66,3	71,1	-	-
3ª corrida	67,2	68,8	189,9	210,4
4ª corrida	67,3	71,0	194,4	215,7
5ª corrida	63,7	68,6	199,6	226,5
Média	65 ± 2	69 ± 3	-----	-----

A temperatura da primeira transição pode ser atribuída à temperatura de transição vítrea, apresentando valores muito próximos aos observados pelas técnicas de DSC e DMTA. A temperatura de transição vítrea, tomada como $T(1)$ apresenta um aumento entre o primeiro e o segundo ciclos devido à perda de solvente residual, permanecendo constante em torno de 70°C para os demais ciclos.

A segunda transição importante $T(2)$, está relacionada à temperatura de amolecimento do material. Como pode ser observado, a temperatura $T(2)$ que no primeiro ciclo ocorre ao redor de 164°C é difícil de ser determinada no

segundo ciclo e aumenta significativamente para o terceiro ciclo (190°C), aumentado ligeiramente para os demais ciclos, chegando a 199°C. O aumento significativo entre o primeiro ciclo e os demais deve estar relacionado à perda de solvente e à reticulação do material. Nos ciclos subsequentes o material deve aumentar o grau de reticulação que provoca aumentos na temperatura de amolecimento. Esse resultado demonstra que enquanto a primeira transição (T_g) é muito afetada pelo solvente residual, a segunda transição está mais associada a reticulação do material.

Perda de Solvente Determinada por TGA

Com o objetivo de determinar quantitativamente a perda de solvente dos filmes de poliéster durante a análise de TMA foram realizados ensaios de TGA cíclicos com o mesmo intervalo de temperatura empregado nas análises de TMA.

A Figura 4.6 ilustra os resultados de TGA cíclico realizados nas mesmas condições do ensaio de TMA. Os resultados obtidos nos ensaios de TGA são sumarizados na Tabela 4.5.

Observa-se na Figura 4.6 que os 5 ciclos (intervalos) de temperatura foram os mesmos empregados na análise de TMA de uma amostra que possibilitou a obtenção do gráfico apresentado na Figura 4.5. Observa-se ainda que a quantidade total de solvente residual presente no filme obtido à 320°C na última corrida, é de aproximadamente 1,8%, e que quase todo o solvente residual (1,44%) presente no filme é eliminado nas cinco corridas.

De acordo com o apresentado nas Tabelas 4.5 e 4.4, a primeira corrida apresentou uma maior quantidade de perda de solvente (0,9%) e menor valor de T_g ($T(1)$) igual a 63°C. As demais corridas apresentaram um valor médio de T_g de 70°C e uma menor quantidade de perda de solvente. Isto vem demonstrar que mesmo pequenas quantidades (1%) de solvente presente no filme fino podem causar alterações no valor da T_g da ordem de 7°C.

Uma característica interessante que pode ser observada na Figura 4.5 é a mudança do ângulo e do comprimento do platô após a T_g . Observa-se que

com o aumento dos ciclos térmicos, o platô tende a se estender e seu ângulo de inclinação com a horizontal tende a diminuir. A princípio, estas características poderiam estar relacionadas à quantidade de solvente e principalmente à reticulação do material. Portanto, quanto maior o grau de reticulação maior a resistência à penetração do material.

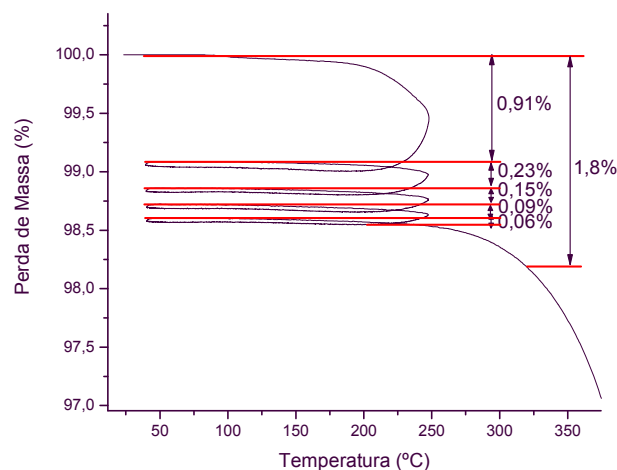


Figura 4.6 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.5.

Tabela 4.5 Perda de solvente presente no filme de poliéster em cada ciclo de temperatura de 40°C até 250°C.

Número da corrida	Perda de solvente (%)
1ª corrida	0,91
2ª corrida	0,23
3ª corrida	0,15
4ª corrida	0,09
5ª corrida	0,06
Total	1,44

Avaliação dos Ciclos Sucessivos de Aquecimento Sem Reticulação do Poliéster

Como a resina de poliéster sofre reticulação pelo processo de transesterificação preferencialmente acima de 180°C, foram realizadas corridas

com ciclos de temperatura até 180°C. Na Figura 4.7 estão ilustradas as curvas obtidas desta forma de análise, e os dados são sumarizados na Tabela 4.6.

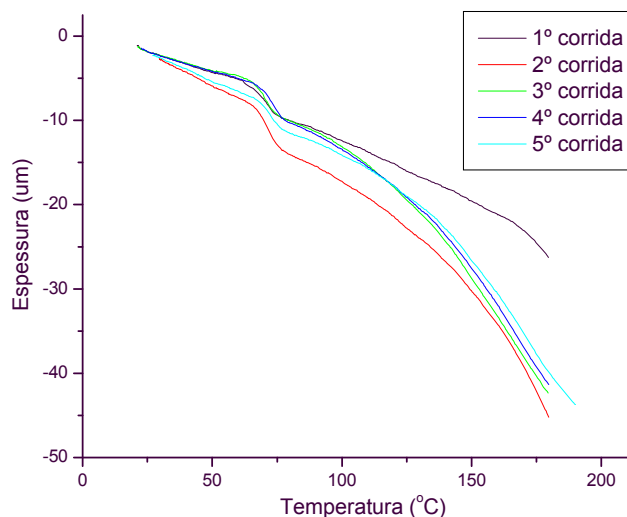


Figura 4.7 Ensaio sucessivos de TMA em uma mesma amostra.

Uma característica observada nesta análise é que após a primeira corrida, o material apresentou curvas com formas praticamente idênticas e que, mesmo a primeira corrida, apresentou uma curva bem próxima das demais.

Estas características sugerem que o fator que faz surgir e altera o comprimento e inclinação do platô após a T_g numa análise de TMA é a reticulação do material.

Tabela 4.6 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T) da Figura 4.7.

Corridas	T_i (°C)	T (°C)
1ª corrida	62,1	64,4
2ª corrida	65,1	66,2
3ª corrida	61,8	64,2
4ª corrida	65,6	67,0
5ª corrida	66,2	67,7
Média	64 ± 2	66 ± 2

Assim como observado anteriormente, mesmo pequenas quantidades de

solvente residual na amostra atuam de forma a diminuir a T_g do material. Dos dados da Tabela 4.6, temos que a T_g do poliéster é de aproximadamente 66°C , valor um pouco inferior àquele encontrado na outra forma de análise com ciclos térmicos até 250°C que foi de 69°C . Isso já era esperado pois, comparando-se os dados apresentados nas Tabela 4.5 e 4.7 é possível observar que a quantidade de solvente residual perdida em cada uma das cinco corridas até 180°C é inferior do que nas cinco corridas até 250°C . Contudo, isto comprova que havia uma maior quantidade de solvente residual remanescente no filme ensaiado a ciclos térmicos de 180°C , o que resultou em um menor valor de T_g observado.

Nesse experimento, uma quantidade menor de solvente residual é eliminada em cada ciclo térmico de 180°C . Tal fato ocorre porque o ponto de ebulição dos cresóis é superior a 200°C e do fenol, que também está presente no sistema solvente, é de $181,7^\circ\text{C}$. Porém, apesar da eliminação de solvente nos ciclos térmicos de 180°C (perda em massa de $0,26\%$ no final da quinta corrida) ser menor do que nos ciclos térmicos de 250°C (perda em massa de $1,44\%$ no final da quinta corrida), a quantidade de solvente eliminada até a temperatura de degradação ($1,8\%$) foi a mesma. Esse fator comprova que a quantidade de solvente residual presente nos filmes, no início da análise, era a mesma. A Figura 4.8 e a Tabela 4.7 ilustram, respectivamente, a curva e os dados da perda de solvente do ensaio de TGA com ciclos térmicos até 180°C .

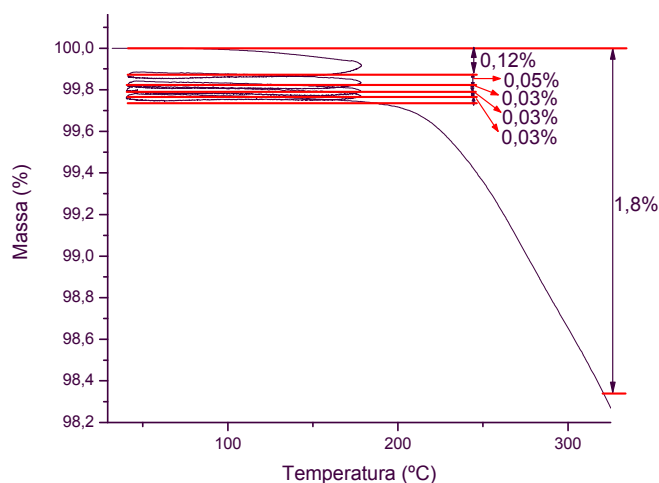


Figura 4.8 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.7

Comparando-se os dados das Tabelas 4.5 e 4.7, observa-se que a diferença apresentada entre as perdas totais de massa reflete a diferença de ponto de ebulição do solvente residual, em especial os cresóis, 202 °C para o m-cresol e p-cresol que são os principais cresóis presentes no sistema solvente.

Tabela 4.7 Perda de solvente presente no filme de poliéster em cada ciclo de temperatura de 40 até 180°C.

Número da corrida	Perda de solvente (%) (40 - 180°C)
1ª corrida	0,12
2ª corrida	0,05
3ª corrida	0,03
4ª corrida	0,03
5ª corrida	0,03
Total	0,26

Influência do Solvente Residual em Filmes Finos de Poliéster Obtido por TMA

Uma vez demonstrado que a reticulação do material é responsável pela mudança no platô após a T_g , foram realizados ensaios em filmes com diferentes quantidades de solvente residual para estudar o efeito deste fator na curva obtida pela análise de TMA. A Figura 4.9 ilustra o efeito do solvente em filmes preparados a (a) 80°C por 25 minutos, (b) 80°C por 60 minutos e (c) 80°C por 24 horas.

A Figura 4.10 ilustra a perda de solvente em cada ciclo realizado na análise de TMA que resultou nos gráficos apresentados na Figura 4.9. Observa-se na Figura 4.10 (a), (b) e (c) que a perda total de solvente presente no filme até a temperatura de 320°C é, respectivamente, de 56,4, 34,2 e 13,3%.

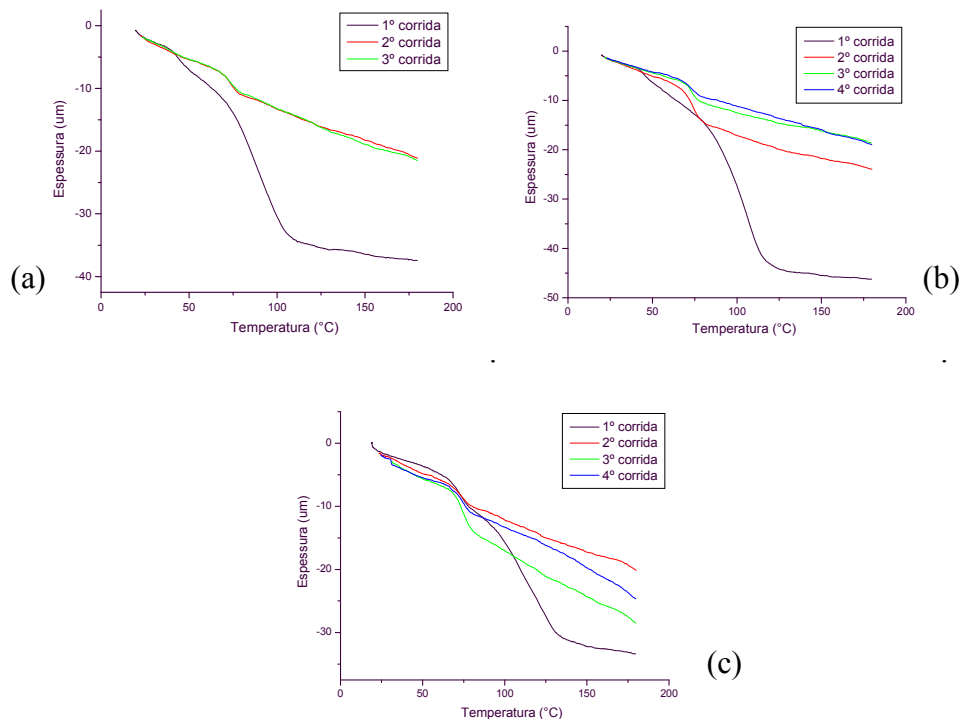


Figura 4.9 TMA em filmes de poliéster preparados a (a) 80°C por 25 minutos, (b) 80°C por 60 minutos e (c) 80°C por 24 horas.

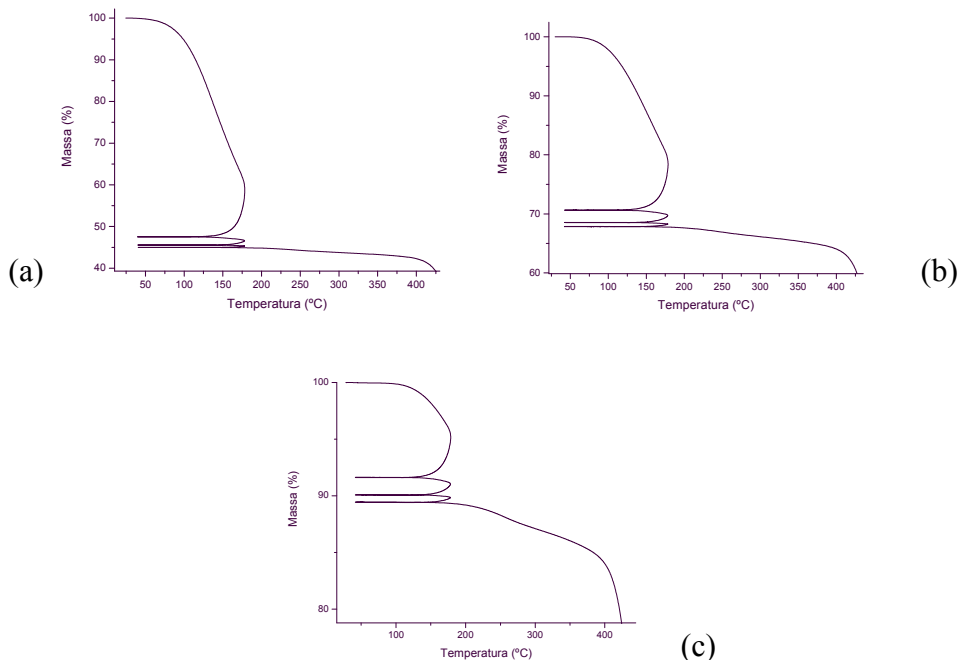


Figura 4.10 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.9. Ciclos térmicos de (a) 80°C por 25 minutos, (b) 80°C por 60 minutos e (c) 80°C por 24 horas.

A Tabela 4.8 relaciona a perda de solvente com a $T_{g \text{ onset}}$ obtido por TMA para os casos apresentados na Figura 4.9.

Tabela 4.8 Influência do solvente na T_g do filme de poliéster mantido por 25, 60 min e 24 horas a 80°C.

Número da corrida	Temperatura/Tempo de Preparação dos Filmes					
	80°C / 25min		80°C / 60min		80°C / 24horas	
	$T_{g \text{ onset}}$ (°C)	Perda de Solvente (%)	$T_{g \text{ onset}}$ (°C)	Perda de Solvente (%)	$T_{g \text{ onset}}$ (°C)	Perda de Solvente (%)
1ª corrida	40	52,49	43	29,37	65	8,36
2ª corrida	67	1,97	68	2,11	68	1,53
3ª corrida	70	0,56	69	0,68	69	0,62
4ª corrida	-----	-----	69	0,11	70	0,12

Correlacionando a quantidade de solvente residual presente nos filmes até a temperatura de degradação (320°C) com os dados da Tabelas 4.8 pode-se construir outra tabela (Tabela 4.9) correlacionando a $T_{g \text{ onset}}$ do poliéster de acordo com a quantidade de solvente presente no filme.

Tabela 4.9 Influência do solvente na T_g do poliéster.

$T_{g \text{ onset}}$ (°C)	Quantidade em massa de solvente residual presente no filme (%)
40	56,4
43	34,2
65	13,3
67	3,91
68	4,83
68	4,94
69	2,72
69	2,04
69	3,41
70	1,94
70	2,79

Com os dados da Tabela 4.9 foi possível determinar a influência da quantidade de solvente na T_g do poliéster traçando-se uma curva (Figura 4.11) da T_g em função da quantidade de solvente residual presente no filme.

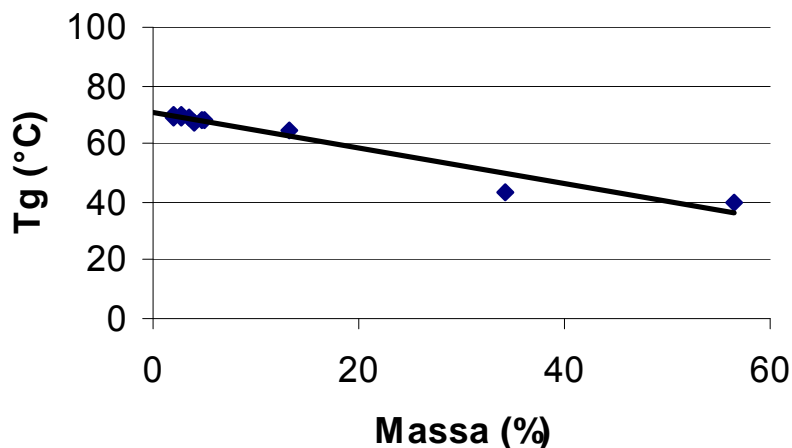


Figura 4.11 Efeito do solvente na T_g do poliéster.

A partir da análise da curva apresentada na Figura 4.11 é possível prever a T_g do poliéster para uma determinada quantidade de solvente residual. Este resultado está de acordo com a equação de Fox (Equação 2.2 página 18) que prevê a diminuição linear da T_g com o aumento da quantidade de solvente presente no material.

4.2.3. TMA e TGA em Filmes Finos de Epóxi

Ao contrário do poliéster analisado que sofre reticulação em pequena extensão, a resina epóxi analisada é composta de oligômeros e deve sofrer reticulação em larga escala para dar origem a um material termofixo de elevada massa molar.

Reprodutibilidade do Ensaio de TMA em Filmes de Epóxi

Foram realizados ensaios para determinar a reprodutibilidade das análises de TMA com filmes de resina epóxi. Os resultados obtidos são

ilustrados na Figura 4.12, e os dados das temperaturas de amolecimento determinadas sumarizados na Tabela 4.10.

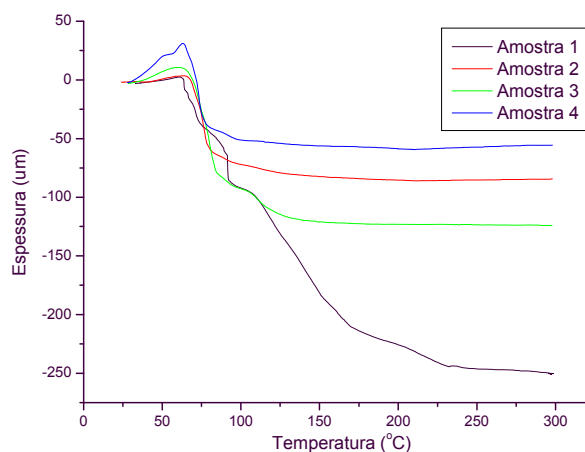


Figura 4.12 Curvas de TMA obtidas de um mesmo filme de epóxi repetidas de modo independente

Tabela 4.10 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T).

Amostra	T_i (°C)	T (°C)
1	61,2	61,5
2	64,4	67,0
3	61,6	68,3
4	63,3	64,3
Média	63 ± 1	65 ± 3

Embora tenha sido observada uma determinada variação no perfil da curva de TMA, esta variação foi associada a variação dimensional do filme de epóxi. Os dados de temperatura de transição (T) apresentam valores muito próximos entre si e o ensaio pode ser considerado reprodutível.

Ensaio Cíclico de TMA em Filmes de Epóxi

Os ensaios cíclicos de TMA realizados com filmes de resina epóxi resultaram nas curvas ilustradas na Figura 4.13. Foram realizados quatro ciclos

da temperatura ambiente até 300°C. O processo revela as modificações nas temperaturas de penetração que ocorrem em função do tratamento térmico.

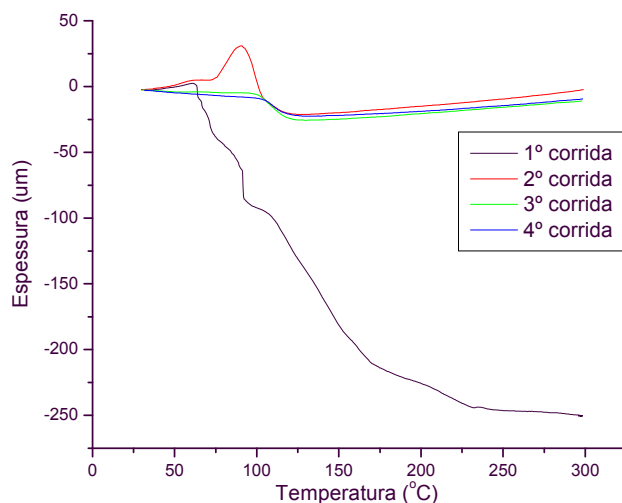


Figura 4.13 Ensaio sucessivos de TMA em uma mesma amostra de epóxi.

Diferente das análises de TMA realizadas com as amostras de poliéster, o epóxi não apresentou a temperatura de amolecimento. Isto se deve provavelmente à elevada densidade de ligação cruzada que impede a movimentação ou fluxo do material mesmo sob tensão.

A Tabela 4.11 sumariza os resultados das temperaturas de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T) Antes da reticulação ($T_i(\text{AR})$) e $T(\text{AR})$) e depois da reticulação ($T_i(\text{DR})$) e $T(\text{DR})$).

Tabela 4.11 Valores de temperatura de inflexão tomados no início do processo (T_i) e no cruzamento das tangentes (T). Os índices AR e DR fazem referência às amostras antes e depois da reticulação respectivamente.

Corridas	$T_i(\text{AR})$	$T(\text{AR})$	$T_i(\text{DR})$	$T(\text{DR})$
1ª corrida	61,2	61,5	-----	-----
2ª corrida	-----	-----	90,7	94,0
3ª corrida	-----	-----	97,1	99,4
4ª corrida	-----	-----	101,3	103,9
Média	-----	-----	96 ± 5	99 ± 5

Observa-se da Figura 4.13 e dos dados da Tabela 4.11 que o material apresenta comportamento constante após a reticulação e a T_i constante é próxima de 98°C. A esta temperatura pode ser atribuído o valor da T_g do material reticulado.

Perda de Solvente Determinada por TGA

Com o objetivo de determinar quantitativamente a perda de solvente dos filmes de epóxi durante a análise de TMA foram realizados ensaios de TGA cíclicos com o mesmo intervalo de temperatura empregado nas análises de TMA.

A Figura 4.14 ilustra os resultados de TGA cíclico obtidos nas mesmas condições do ensaio de TMA. Estes resultados são sumarizados na Tabela 4.12.

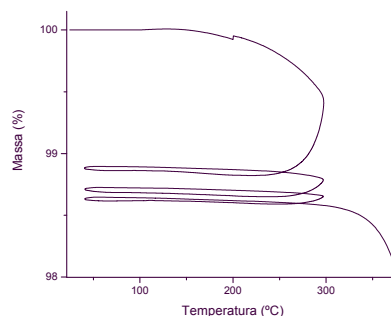


Figura 4.14 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.13.

Observa-se na Figura 4.14 que os 4 ciclos (intervalos) de temperatura foram os mesmos empregados na análise de TMA de uma amostra que possibilitou a obtenção do gráfico apresentado na Figura 4.13. Os dados da curva ilustrada na Figura 4.14 são sumarizados na Tabela 4.12.

De acordo com o apresentado nas Tabelas 4.12 e 4.11, a primeira corrida, referente ao epóxi sem reticulação, apresentou uma maior quantidade de perda de solvente (1,12%) e menor valor de T_g (61,5°C). Depois do material passar por um primeiro estágio de reticulação (primeira corrida), a T_g aumenta consideravelmente para aproximadamente 91°C. Posteriores corridas

acarretam em menor quantidade de perda de solvente (0,17, 0,08 e 0,05%) e de aumento da T_g (91, 97 e 101°C). Estes dados são reflexos de que esta amostra de epóxi, ao ser aquecido da temperatura ambiente até 300°C a uma taxa de 20°C/min e ser resfriado até a temperatura ambiente a uma taxa aproximada de 10°C/min, praticamente sofre reticulação total e todo o solvente residual é eliminado.

Tabela 4.12 Perda de solvente presente no filme de epóxi em cada ciclo de temperatura de 40°C até 250°C.

Número da corrida	Perda de solvente (%)
1ª corrida	1,12
2ª corrida	0,17
3ª corrida	0,08
4ª corrida	0,05
Total	1,42

Sabe-se que com a diminuição da concentração de solvente num determinado material a T_g deste tende a aumentar. Porém, a reticulação de um material que apresenta elevada densidade de ligação cruzada também pode produzir um aumento na T_g do material. Para estes materiais, como é o caso do epóxi estudado, observa-se que a reticulação do material tem maior influência na variação da T_g do que a quantidade de solvente presente no filme depois de reticulado.

Assim como foi feito com o poliéster, com o propósito de determinar tais influências citadas acima, foi realizado um estudo para acompanhar a variação da T_g do epóxi de acordo com a reticulação e a perda de solvente.

Influência do Solvente Residual e da Reticulação em Filmes Finos de Epóxi Obtido por TMA

Utilizando-se filmes preparados com a resina epóxi, mantidos a 80°C por 25 minutos e por 24 horas em estufa, foi possível estudar com maior

propriedade a influência do solvente residual e da reticulação do material na sua T_g .

Uma vez conhecido, através do estudo de cinética de reticulação por DSC do epóxi, que este material tem o processo de reticulação mais acentuado acima de 120°C , foram realizados ensaios cíclicos de TMA até esta temperatura.

A Figura 4.15 (a) ilustra o efeito do solvente em filmes preparados a 80°C por 25 minutos, sendo que no final da 4ª corrida o material ficou a $120\text{--}125^\circ\text{C}$ por 2 horas. Já a Figura 4.15 (b) ilustra o efeito do solvente em filmes preparados a 80°C por 24 horas, sendo que no final da terceira corrida o material foi submetido a uma temperatura de 270°C para ser reticulado e na quarta corrida o ciclo térmico foi até 150°C .

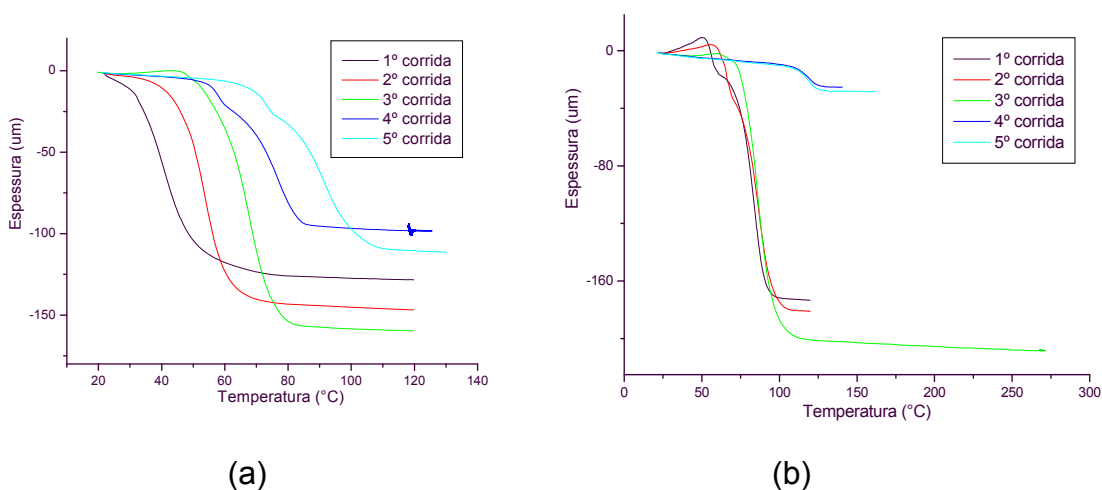


Figura 4.15 TMA em filmes de epóxi preparados a (a) 80°C por 25 minutos e (b) 80°C por 24 horas.

A Figura 4.16 ilustra a perda de solvente em cada ciclo realizado na análise de TMA que resultou nos gráficos apresentados na Figura 4.15

Observa-se na Figura 4.16 (a) e (b) que a perda total de solvente presente no filme até a temperatura de 280°C é, respectivamente, de 17,2% e 4,1%.

As Tabelas 4.13 e 4.14 relacionam a perda de solvente com a $T_{g\text{ onset}}$ obtido por TMA para os casos apresentados na Figura 4.16.

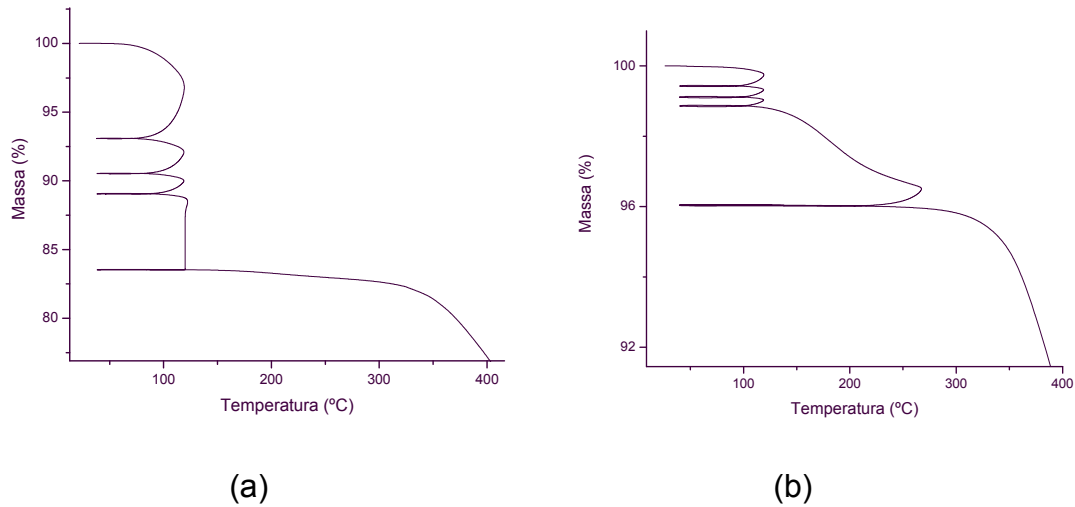


Figura 4.16 Curva de TGA com a determinação da perda de solvente nos ciclos de TMA apresentado na Figura 4.15.

Tabela 4.13 Perda de solvente presente no filme de epóxi mantido por 25 min a 80°C.

Número da corrida	$T_{g \text{ onset}}$ (°C)	Perda de solvente (%)	Reticulação (%)
1ª corrida	33	6,93	----
2ª corrida	46	2,54	----
3ª corrida	50	1,48	----
4ª corrida	55	5,53	41
5ª corrida	69	0	----

Tabela 4.14 Perda de solvente presente no filme de epóxi mantido por 24 horas a 80°C.

Número da corrida	$T_{g \text{ onset}}$ (°C)	Perda de solvente (%)	Reticulação (%)
1ª corrida	53	0,59	----
2ª corrida	61	0,30	----
3ª corrida	76	3,07	100
4ª corrida	110	0	----
5ª corrida	111	0	----

Observa-se na Tabela 4.13 que na quarta corrida da amostra analisada a perda de solvente foi maior do que nas outras corridas e que a T_g do epóxi na quinta corrida sofreu um considerável aumento de 14°C . Isso ocorreu porque a amostra foi mantida a 120°C por um período de 2 horas no final da quarta corrida. Este tratamento térmico contribuiu tanto para a maior eliminação do solvente presente na amostra como para uma reticulação considerável do epóxi. De acordo com os dados obtidos pelo estudo de cinética de reticulação por DSC, a amostra mantida a 120°C por 2 horas sofre reticulação de aproximadamente 41%.

Dos dados apresentados na Tabela 4.13 não é possível comprovar que a reticulação tem maior influência do que a perda de solvente no aumento da T_g do epóxi. Ao final da primeira corrida o epóxi não sofreu reticulação e apresentou uma perda de 6,93%, e a variação da T_g para a segunda corrida foi de 13°C ; ao final da quarta corrida o material perdeu (5,53%) quase a mesma quantidade da primeira corrida e apresentou uma reticulação de 41%, e a variação da T_g para a quinta corrida foi de 14°C .

A maior influência da reticulação na T_g do epóxi foi comprovada através da análise dos dados apresentados na Tabela 4.14. Ao final da terceira corrida, onde a amostra foi aquecida até 270°C , o filme teve uma perda de 3,07% de solvente residual e uma reticulação de praticamente 100%. De acordo com a Equação 2.15 (página 22) e com os dados obtidos pelo estudo de cinética de reticulação para o epóxi (Tabela 4.1 pg. 46) é possível comprovar que se o material for mantido a 260°C por 30 segundos ele sofre 100% de reticulação; como a taxa de aquecimento das análises de TMA foram de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ obtêm-se que o material ficou por pelo menos 30 segundos acima de 260°C até atingir a temperatura máxima do ciclo que neste caso foi de 270°C , ocasionando a reticulação máxima do sistema. A variação da T_g da terceira corrida para a quarta foi de 24°C . Este aumento elevada foi atribuída mais à reticulação do material do que à perda de solvente, pois foi determinado no caso anterior que uma perda de aproximadamente 7% de solvente residual aumenta a T_g do epóxi em torno de 14°C . Assim, uma perda de 3% de solvente residual deveria aumentar a T_g do epóxi em aproximados 6°C . Com estes dados, foi possível

comprovar que a reticulação total do epóxi contribuiu para o aumento da T_g aproximadamente três vezes mais do que a eliminação do solvente.

Correlacionando a quantidade de solvente residual presente nos filmes até a temperatura de degradação do epóxi (280°C) com os dados das Tabelas 4.12 e 4.13 pode-se construir a Tabela 4.15.

Tabela 4.15 influência do solvente e da reticulação na T_g do epóxi.

$T_{g \text{ onset}} (^\circ\text{C})$	Presença de solvente (%)	Reticulação (%)
33	17,2	-----
46	10,27	-----
50	7,73	-----
53	4,1	-----
55	6,25	-----
61	3,51	-----
69	0,72	41
76	3,21	-----
110	0,14	100
111	0,14	100

Se os valores da T_g do epóxi obtidos com o material reticulado forem desconsiderados, pode-se traçar um gráfico com os demais dados da Tabela 4.15 para determinar a influência da quantidade de solvente na T_g do epóxi. A Figura 4.17 ilustra o referido gráfico.

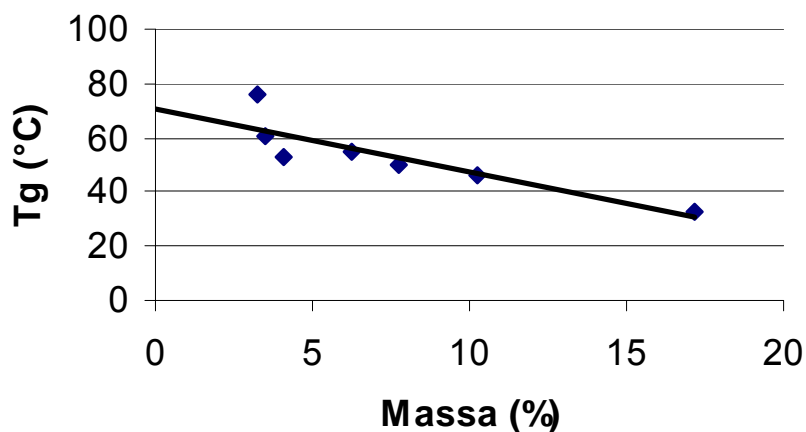


Figura 4.17 Efeito do solvente na T_g do epóxi.

Observa-se novamente que, de acordo com a equação de Fox (Equação 2.2 página 18), a T_g do sistema diminui linearmente com o aumento da quantidade de solvente presente. Com o gráfico ilustrado na Figura 4.17 é possível prever a T_g do epóxi sem reticulação para uma determinada quantidade de solvente residual.

4.2.4. TMA e TGA em Fios Revestidos com Poliéster

Quantificação de Solvente e Grau de Reticulação por TGA

Uma vez determinado o comportamento dos filmes poliméricos de poliéster e de epóxi pela técnica de TMA, foram realizados ensaios diretamente no fio revestido esmaltados desses materiais com o objetivo de estudar o comportamento da película polimérica diretamente no produto final.

Por meio da técnica de TGA foi possível realizar uma análise qualitativa do grau de pré-reticulação da película de revestimento dos fios cementáveis de poliéster, pois durante o processo de degradação de um determinado polímero, dependendo do local da quebra de ligação química, pode haver a formação de voláteis que são eliminados do sistema, ficando apenas o resíduo não volátil. Se este polímero apresentar ligações cruzadas, a quebra de ligações químicas para a formação de voláteis é dificultada, devido ao aumento substancial do peso molecular da cadeia polimérica; e isto sugere então que o resíduo não volátil após a degradação do material seja maior. Logo, foi possível determinar, através da quantidade de resíduo final de uma curva de TGA qual a velocidade de produção do fio cementável à base de poliéster que apresentou seu revestimento mais ou menos reticulado.

Com o TGA da película polimérica nos cinco diferentes fios produzidos (Figura 4.18) observou-se que em relação à quantidade de solvente residual presente na película polimérica, os fios produzidos a 11; 12,5 e 14 m/min são equivalentes com teores de solvente residual da ordem de 0,8%, e os fios produzidos a 15 e 17 m/min apresentam teores da ordem de 1,1 - 1,4%, sendo que isto pode ser explicado pelo fato de que os fios produzidos a velocidades maiores permanecem menos tempo dentro do forno e portanto devem conter

quantidades maiores de solvente residual.

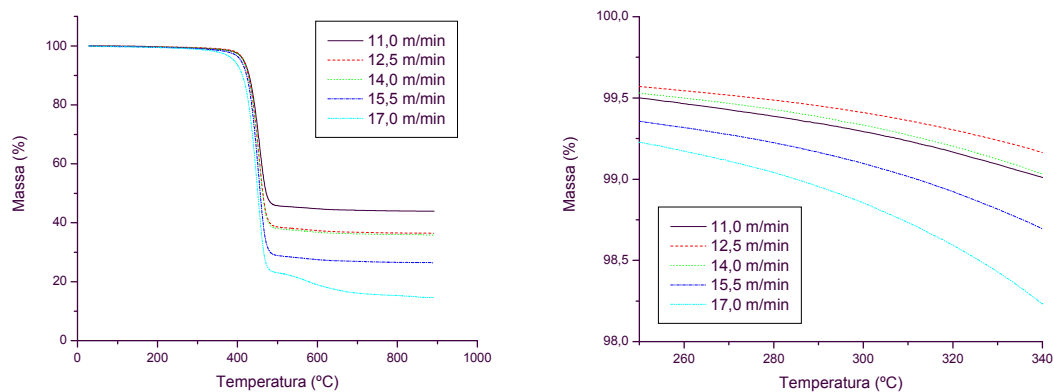


Figura 4.18 Solvente residual presente na película polimérica dos fios produzidos a cinco velocidades diferentes.

A Tabela 4.16 sumariza a quantidade de solvente residual presente em cada fio à temperatura de 320°C.

Além da determinação da quantidade de solvente presente em cada tipo de fio, ficou evidenciado através da análise de resíduos que, o revestimento polimérico dos fios produzidos a velocidades mais lentas apresentaram um grau de reticulação maior em relação aos produzidos a velocidades maiores.

Tabela 4.16 Perda de solvente presente no revestimento de fios cementáveis produzidos a diferentes velocidades.

Velocidade de Produção (m/min)	Solvente residual (%)
11	0,8
12,5	0,7
14	0,8
15,5	1,1
17	1,4

A seguir são apresentados nas Figuras 4.19 à 4.23 os gráficos de TMA obtidos com os cinco tipos de fios produzidos.

TMA em Fios Produzidos à Velocidade de 11 m/min

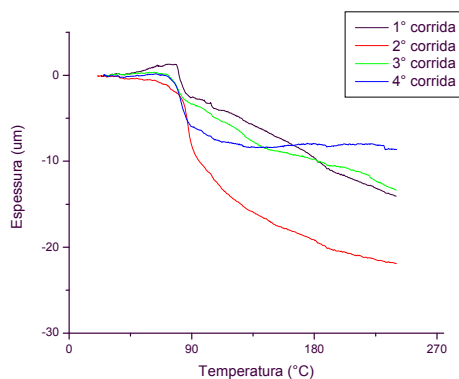


Figura 4.19 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 11 m/min.

TMA em Fios Produzidos à Velocidade de 12,5 m/min

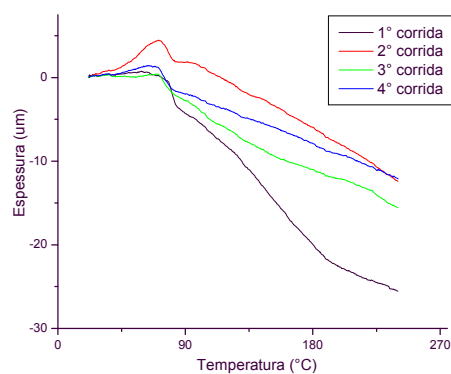


Figura 4.20 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 12,5 m/min.

TMA em Fios Produzidos à Velocidade de 14 m/min

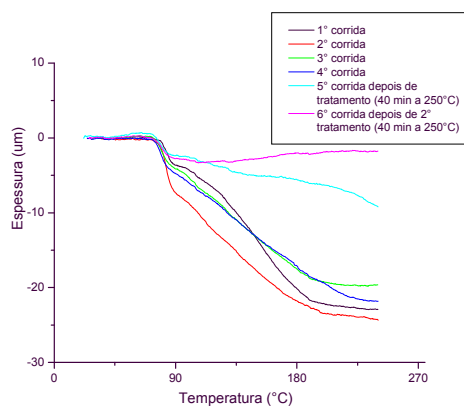


Figura 4.21 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 14 m/min. No final da 4ª e 5ª corrida o fio foi mantido por 40 min a 250°C.

TMA em Fios Produzidos à Velocidade de 15,5 m/min

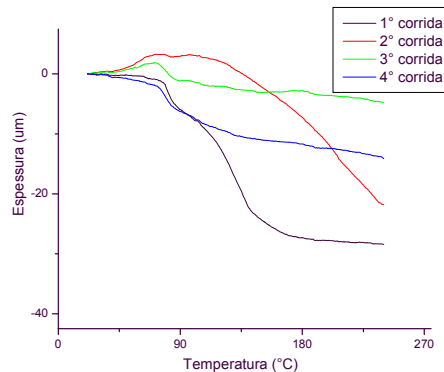


Figura 4.22 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 15,5 m/min.

TMA em Fios Produzidos à Velocidade de 17 m/min

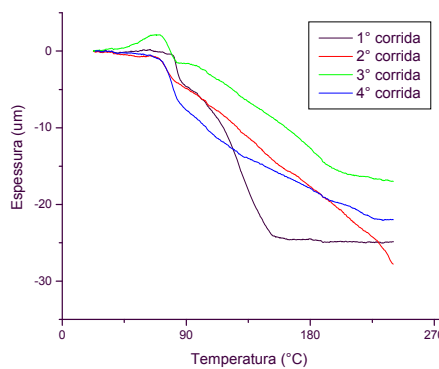


Figura 4.23 Análise cíclica de um mesmo fio produzido a 17 m/min.

Observa-se das Figuras 4.19 a 4.23 que a inclinação do platô diminui de uma corrida para outra. Isso porque em cada corrida o material sofre um certo grau de reticulação e faz com que, numa posterior análise, ele esteja um pouco mais rígido. Observa-se ainda que os fios produzidos à velocidade maiores apresentam uma diferença da inclinação do platô após a T_g mais acentuada quando comparadas as corridas 1 e 2 de cada análise. Isso se deve ao fato dos fios produzidos mais rápidos ficarem menos tempo da estufa durante o processo, o que faz com que a quantidade de material passível de reticulação durante o ensaio de TMA seja maior. Como o platô após a T_g é mais afetado pela reticulação do material, aqueles que podem reticular mais durante a análise de TMA apresenta maior diferença da inclinação do platô.

A diferença entre a quantidade de solvente residual presente em cada fio não é suficiente o bastante para causar grande alteração na T_g da película polimérica. A Tabela 4.17 sumariza os dados de $T_{g \text{ onset}}$ de cada ciclo da análise para todos os cinco diferentes fios.

Tabela 4.17 Dados da $T_{g \text{ onset}}$ em cada ciclo para os cinco fios produzidos a velocidades diferentes.

Corrida	$T_{g \text{ onset}}$ (°C) dos fios produzidos a diferentes velocidades				
	11 m/min	12,5 m/min	14 m/min	15,5 m/min	17 m/min
1 ^a	79,0	76,7	78,9	77,1	80,0
2 ^a	81,2	72,6	78,5	73,7	71,0
3 ^a	76,1	72,0	75,7	73,5	71,9
4 ^a	77,0	70,2	74,9	74,2	72,5
5 ^a	-----	-----	73,9	-----	-----
6 ^a	-----	-----	74,6	-----	-----
Média	78 ± 2	73 ± 3	76 ± 2	75 ± 2	74 ± 4

Na Figura 4.24 é ilustrada uma comparação entre as linhas de tendência de região de platô das primeiras corridas dos cinco diferentes fios. Observa-se que quanto menor é a velocidade de produção do fio, menor é a inclinação da região do platô após a T_g , devido à maior rigidez do material que é obtida pela pré-reticulação do material.

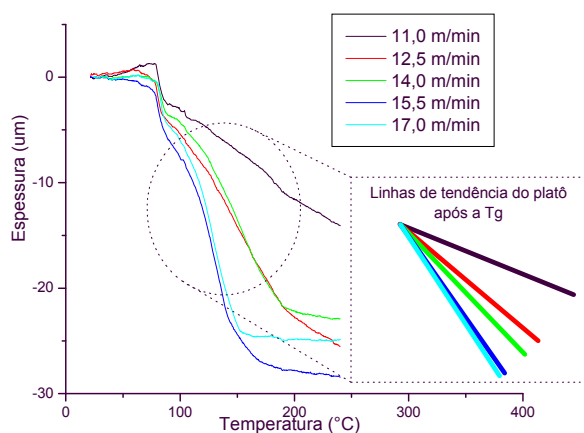


Figura 4.24 Comparação entre as primeiras corridas de cada um dos fios produzidos a diferentes velocidades.

Contudo, fica evidenciado, que na análise de TMA, o fator que afeta o comprimento e o ângulo do platô após a T_g do material é a reticulação do mesmo. Logo, pode-se acompanhar de forma qualitativa e até mesmo quantitativamente o processo de reticulação de um material através da análise de TMA. A análise quantitativa pode ser realizada através do desenvolvimento de um modelo que correlacione alguns parâmetros, como o tempo, a temperatura e o grau de reticulação com a inclinação da região de platô.

Esse resultado demonstra que o TMA pode ser utilizado para determinar com precisão o grau de reticulação relativo dos materiais estudados.

4.3. Análise Termo Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A fim de determinar a T_g do poliéster sob diferentes concentrações de solvente residual e poder comparar tal técnica com a de TMA foram realizados ensaios em três filmes de poliéster (i) sem reticulação e com a menor concentração de solvente residual possível, (ii) sem reticulação e com uma determinada concentração de solvente, e (iii) reticulado.

As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 ilustram os resultados obtidos.

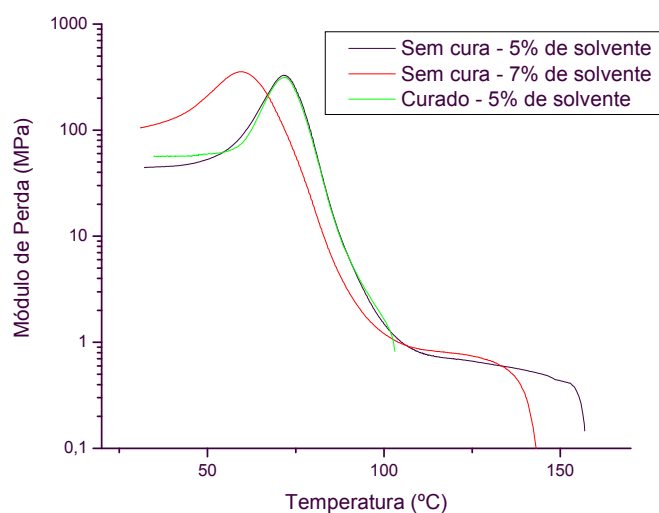


Figura 4.25 Curvas de módulo de perda em função da temperatura de filmes de poliéster sem reticulação com 7 e 5% de solvente residual e com reticulação e 5% de solvente residual.

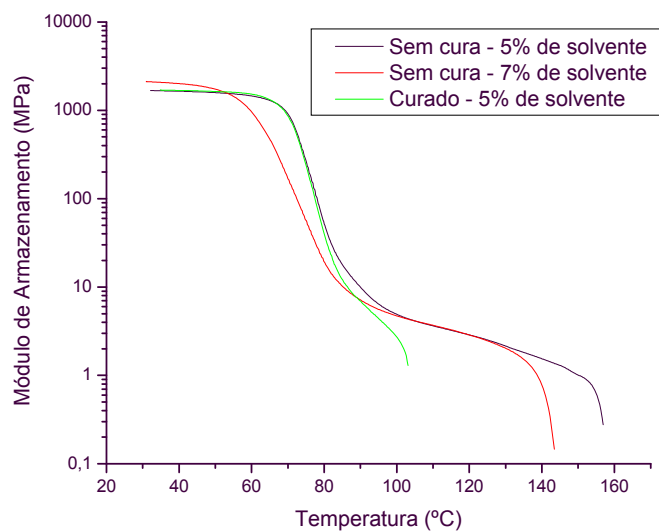


Figura 4.26 Curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura de filmes de poliéster sem reticulação com 7 e 5% de solvente residual e com reticulação e 5% de solvente residual.

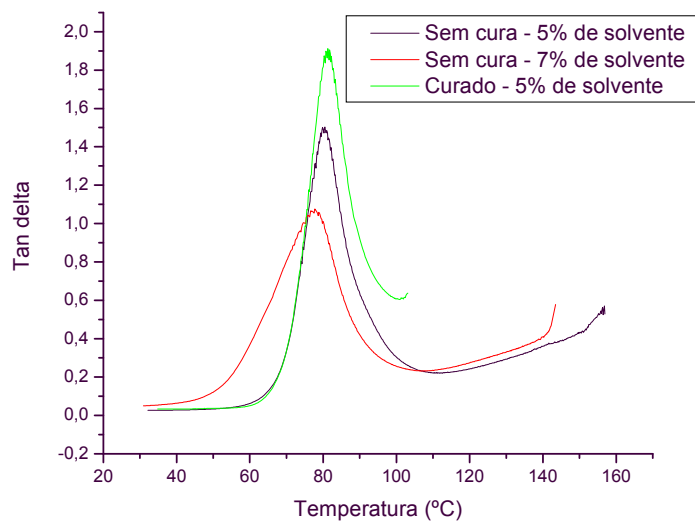


Figura 4.27 Curvas de tan δ em função da temperatura de filmes de poliéster sem reticulação com 7 e 5% de solvente residual e com reticulação e 5% de solvente residual.

Na Figura 4.27 estão apresentados os resultados obtidos por DMTA dos filmes de poliéster sem reticulação com 5 e 7% de solvente residual e do filme

reticulado com 5% de solvente. Os picos de $\tan \delta$ definem a temperatura de transição dos filmes, e neste caso, a transição observada é a T_g do material. Os valores de T_g encontrados por esta técnica são 77°C (filme sem reticulação com 7% de solvente), 80°C (filme sem reticulação com 5% de solvente) e 81°C (filme reticulado com 5% de solvente). Comparando-se estes dados de T_g com os encontrados por TMA observa-se que eles são em torno de 10°C maiores. Essa discrepância ocorre principalmente porque a análise de TMA é uma análise estática enquanto a de DMTA é dinâmica.

Uma característica que também pode ser observada por esta técnica é o fato do platô após a T_g aumentar o comprimento de acordo com a diminuição da quantidade de solvente residual presente no filme (Figura 4.25 e 4.26). Porém, era esperado que este platô também aumentasse de comprimento com o efeito da reticulação do material, mas isto não foi observado e não se sabe ao certo a razão de tal efeito.

4.4. Análises de FTIR

FTIR do Epóxi

A resina epóxi é caracterizada pela presença do grupo epóxi, e a presença das bandas características desse grupo permite a sua determinação no espectro de infravermelho. A análise de FTIR de uma resina epóxi evidencia a presença de três bandas características, sendo elas nas regiões de cerca de 1250, 950-860 e 865-785 cm^{-1} . A primeira delas (1250 cm^{-1}) corresponde à deformação axial simétrica do anel epóxi, em que todas as ligações do anel se expandem e se contraem em fase; a segunda que geralmente aparece em torno de 916 cm^{-1} , pode ser atribuída à deformação axial assimétrica do anel, na qual a ligação C-C aumenta e há contração das ligações C-O. A terceira banda da resina epóxi, que geralmente aparece em torno de 830 cm^{-1} , está associada à deformação simétrica no plano da ligação C-O-C. É importante ressaltar que a primeira e a terceira bandas são impróprias para uma análise quantitativa. [14]

Os espectros apresentados na Figuras 4.28 apresentam tais bandas

características da resina epóxi utilizada no presente trabalho.

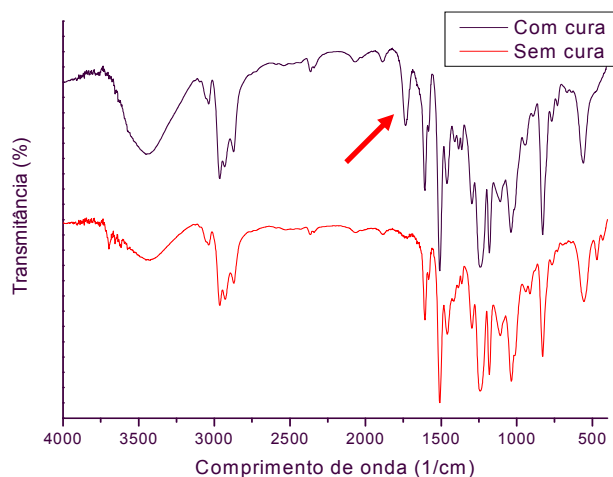


Figura 4.28 Espectro no infravermelho de transmitância (%) versus comprimento de onda (cm^{-1}) ilustrando as bandas de absorção características da resina de base epóxi com e sem reticulação.

Observa-se na Figura 4.28 uma banda na região próximo à 1700 cm^{-1} no espectro do material reticulado que não aparece no espectro do material sem reticulação. A referida banda pode fazer menção à carbonila de um éster originado após uma reação de ligação cruzada ou ainda à carbonila de uma cetona originada da decomposição de uma cetimina complexada. A Figura 4.29 ilustra a decomposição de uma cetimina complexada (cetonas com aminas) que na presença de umidade libera cetonas e aminas originais.

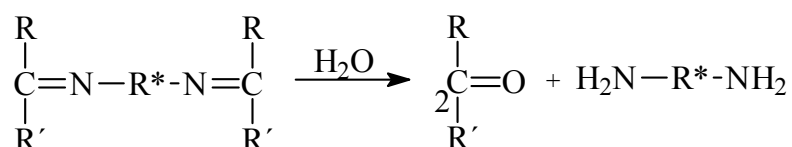


Figura 4.29 Reação de decomposição de uma cetimina em cetona e amina na presença de umidade.

O acompanhamento da evolução da banda de 1700 cm^{-1} pode resultar na estimativa do grau de reticulação para ser comparado com os resultados

obtidos por DSC. Logo, é possível acompanhar o processo de reticulação da resina epóxi por FTIR através da análise quantitativa da banda referente à carbonila.

FTIR do Poliéster

Uma possível forma de se acompanhar o processo de reticulação do poliéster poderia ser feita através do acompanhamento da presença de grupos hidroxilas no sistema que apresentam banda na região de $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$. Porém, através da análise dos espectros apresentados na Figuras 4.30 observa-se que não há alteração dos espectros do poliéster reticulado e não reticulado, o que inviabiliza o uso da técnica para se determinar o processo de reticulação pela análise de FTIR. Esse resultado se deve a baixa concentração de grupos hidroxila presentes e ao pequeno número de grupos envolvidos no processo de reticulação do sistema estudado.

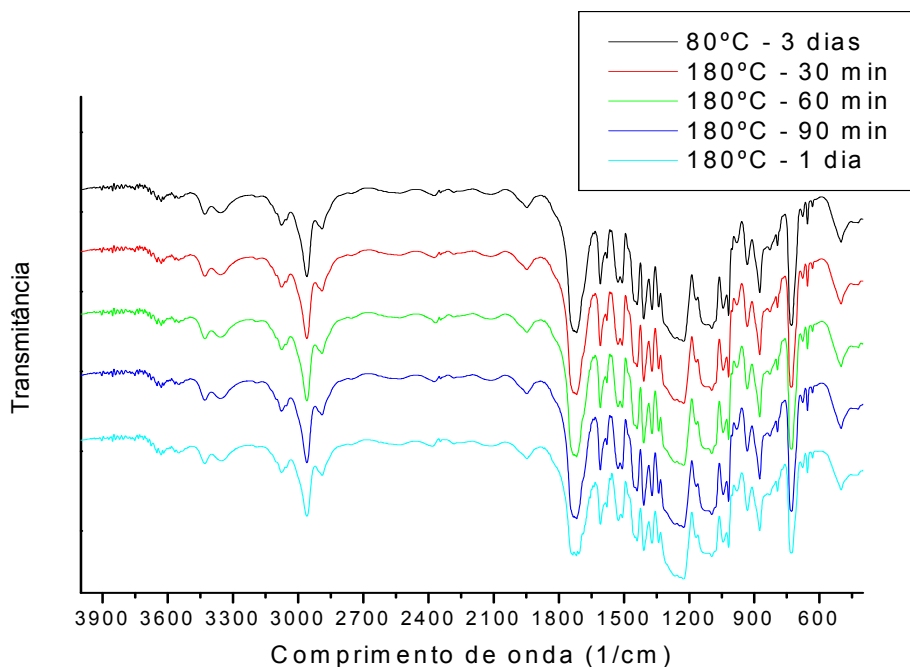


Figura 4.30 Espectro no infravermelho de transmitância (%) versus comprimento de onda (cm^{-1}) para as bandas de absorção características da resina de base poliéster com e sem reticulação.

4.5. Ensaio Mecânicos

Ensaio modificado de Rasgamento 1

Um gráfico modelo dos Ensaio Modificados de Rasgamento 1 é apresentados na Figura 4.31.

A forma de dentes de serra apresentada no gráfico se deve ao fato de cada espira apresentar uma determinada região com carga máxima de colagem. A partir das curvas como a apresentada na Figura 4.31, foram obtidos os pontos de carga de colagem máxima de cada espira.

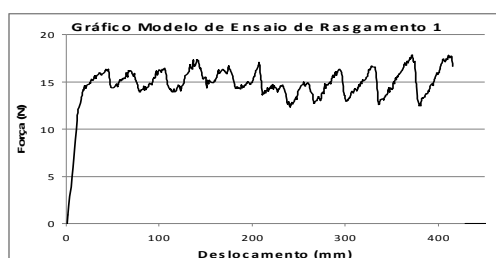


Figura 4.31 Gráfico modelo do ensaio de rasgamento em bobinas 1.

Um fator que deve ser ressaltado neste tipo de ensaio é o fato do corpo de prova se mover durante o ensaio, já que uma de suas extremidades não é fixa.

As médias dos dados, e seus respectivos desvios padrões, coletados de cada ensaio estão representados graficamente nas Figuras 4.32 - 4.37.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.32 - 4.34 possibilitam determinar como diferentes temperaturas de reticulação, para um tempo constante, influenciam na carga de colagem das espiras.

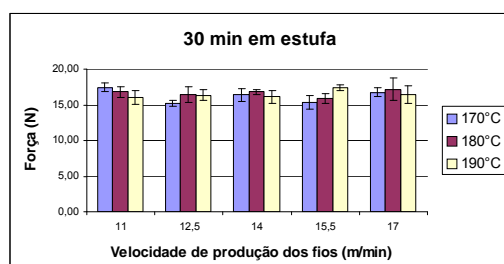


Figura 4.32 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 30 min. Ensaio de Rasgamento 1.

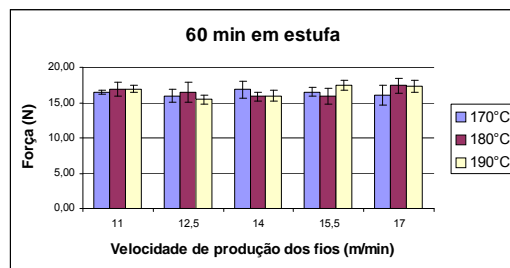


Figura 4.33 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 60 min. Ensaio de Rasgamento 1

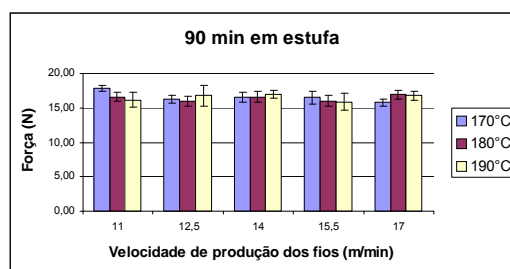


Figura 4.34 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 90 min. Ensaio de Rasgamento 1

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.35 - 4.37 possibilitam determinar como diferentes tempos de reticulação, para uma temperatura constante, influenciam na carga de colagem das espiras.

De acordo com os gráficos traçados, é possível observar que não houve uma variação significativa nas propriedades mecânicas para o ensaio de Rasgamento 1 realizados com as diferentes bobinas produzidas com os cinco diferentes fios que passaram pelo processo de reticulação em três condições distintas de tempo e temperatura.

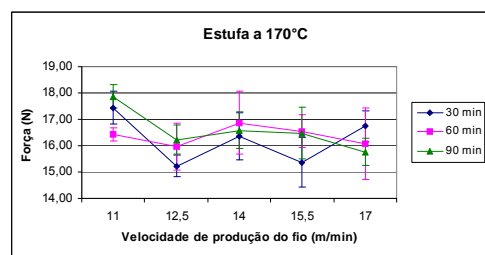


Figura 4.35 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 170°C. Ensaio de Rasgamento 1.

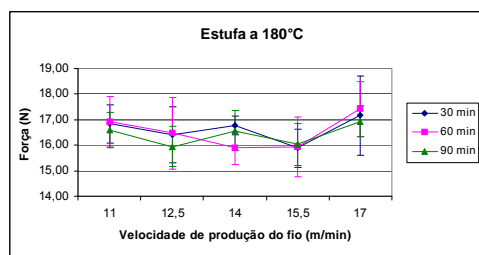


Figura 4.36 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 180°C. Ensaio de Rasgamento 1

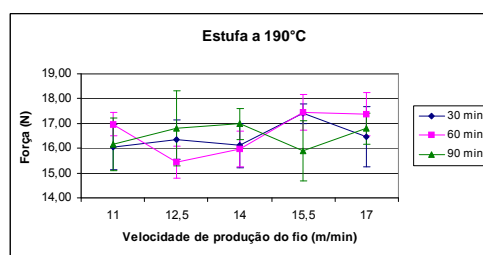


Figura 4.37 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 190°C. Ensaio de Rasgamento 1

Observa-se ainda que os desvios padrões das forças obtidas não foram superiores a 10%, e que todas as médias de carga de colagem com seus respectivos desvios se sobrepõem, o que impede a observação de um padrão de comportamento quanto à variação de tempo e temperatura de reticulação.

Ensaio Modificado de Rasgamento 2

Os Ensaio Modificados de Rasgamento 2, assim chamados neste trabalho, apresentaram basicamente gráficos com a forma ilustrada na Figura 4.38.

Assim como os gráficos obtidos pelo ensaio de rasgamento 1, a forma de dentes de serra apresentada no gráfico se deve ao fato de cada espira apresentar uma determinada região com carga máxima de colagem. Porém, como uma das extremidades da bobina foi fixada a fim de impedir que o corpo de prova se movimentasse durante o ensaio, foi possível obter dados sem uma

grande interferência devido à forma do corpo de prova e obter uma gama de dados muito maior do que no ensaio de rasgamento 1. A Figura 4.38 ilustra bem este comportamento.

Neste tipo de ensaio, a coleta dos dados do gráfico foi realizada obtendo-se os pontos de máximos de cada 5 pontos do gráfico. Isto possibilitou a obtenção de todos os pontos de máximo dos dentes de serra do gráfico ilustrado na Figura 4.38.

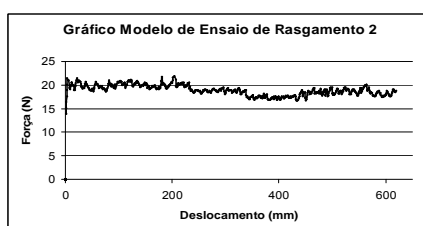


Figura 4.38 Gráfico modelo do ensaio de rasgamento em bobinas 2.

As médias dos dados, e seus respectivos desvios padrões, coletados de cada ensaio estão representados graficamente nas Figuras 4.39 - 4.44.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.39 - 4.41 possibilitam estudar como diferentes temperaturas de reticulação, para um tempo constante, influenciam na carga de colagem das espiras.

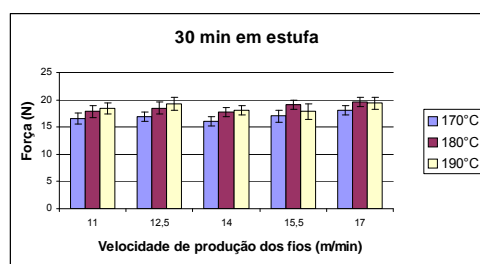


Figura 4.39 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 30 min. Ensaio de Rasgamento 2.

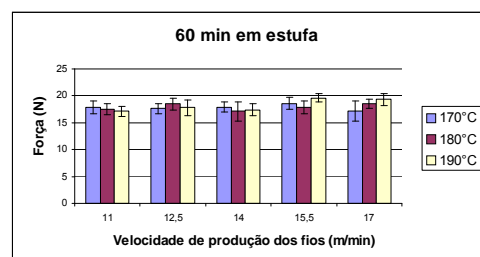


Figura 4.40 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 60 min. Ensaio de Rasgamento 2.

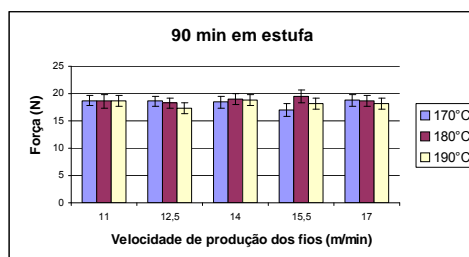


Figura 4.41 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 90 min. Ensaio de Rasgamento 2.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.42 - 4.44 possibilitam determinar como diferentes tempos de reticulação, para uma temperatura constante, influenciam na carga de colagem das espiras.

Assim como foi constatado na análise dos gráficos do ensaio de Rasgamento 1, é possível estudar através da análise dos dados do ensaio de Rasgamento 2 que não houve uma variação significativa nas propriedades mecânicas para os ensaios realizados com as diferentes bobinas produzidas com os cinco diferentes fios que passaram pelo processo de reticulação em três condições distintas de tempo e temperatura.

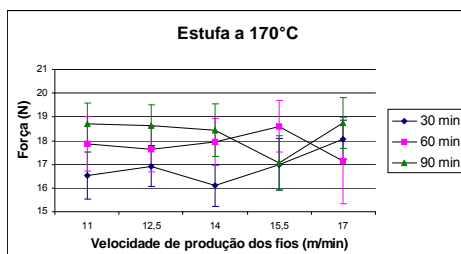


Figura 4.42 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 170°C. Ensaio de Rasgamento 2.

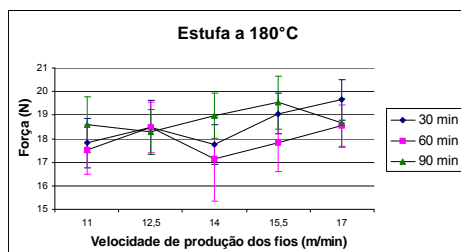


Figura 4.43 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 180°C. Ensaio de Rasgamento 2.

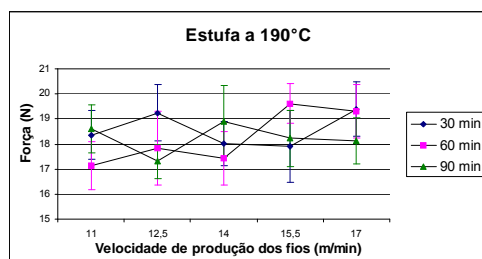


Figura 4.44 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 190°C. Ensaio de Rasgamento 2.

Observa-se ainda que os desvios padrões das forças obtidas neste tipo de ensaio também não foram superiores a 10%, e que todas as médias de carga de colagem com seus respectivos desvios se sobrepõem, o que impede a observação de um padrão de comportamento quanto à variação de tempo e temperatura de reticulação.

Ensaio Modificado de Flexão

Os Ensaio Modificados de Flexão, assim denominados neste trabalho, apresentaram basicamente gráficos com a forma ilustrada na Figura 4.45.

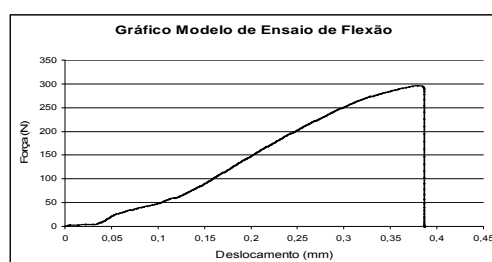


Figura 4.45 Gráfico modelo do ensaio de flexão.

Dos gráficos obtidos, foi tomado de cada um apenas a força máxima que a bobina suportou até a ruptura para posterior comparação.

Neste tipo de ensaio o corpo de prova não se move. As médias dos dados, e seus respectivos desvios padrões, coletados de cada ensaio estão representados graficamente nas Figuras 4.46 - 4.51.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.46 - 4.48 possibilitam

determinar como diferentes temperaturas de reticulação, para um tempo constante, influenciam na carga de colagem das espiras.

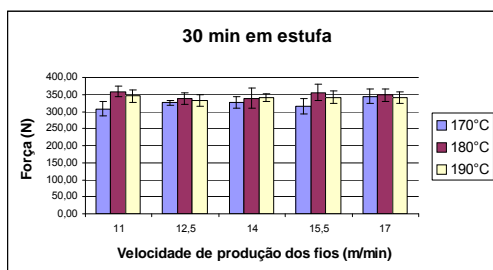


Figura 4.46 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 30 min. Ensaio de Flexão.

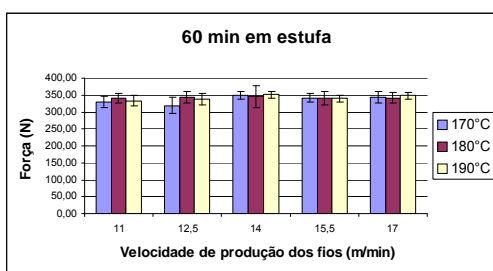


Figura 4.47 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 60 min. Ensaio de Flexão.

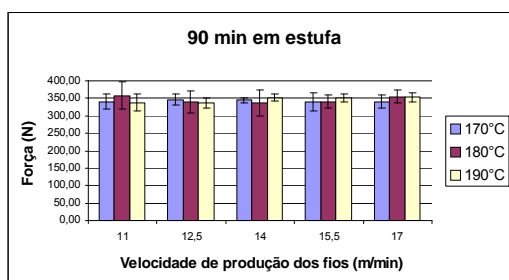


Figura 4.48 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 90 min. Ensaio de Flexão.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.49 - 4.51 possibilitam determinar como diferentes tempos de reticulação, para uma temperatura constante, influenciam na carga de colagem das espiras.

Observa-se através da análise dos dados acima que não houve uma variação significativa nas propriedades mecânicas para o ensaio de Flexão

realizado com as diferentes bobinas produzidas com os cinco diferentes fios que passaram pelo processo de reticulação em três condições distintas de tempo e temperatura.

Observa-se ainda que os desvios padrões das forças obtidas neste tipo de ensaio foram, em média, em torno de 6%, e que todas as médias de carga de colagem com seus respectivos desvios se sobrepõem, o que impede a observação de um padrão de comportamento quanto à variação de tempo de estufa e temperatura de reticulação.

Entretanto, neste tipo de ensaio observou-se que as bobinas reticuladas a 190°C apresentaram uma menor amplitude de variação dos resultados médios da carga de colagem, que foi em torno de 4%. As bobinas reticuladas a 170 e 180°C apresentaram uma média do desvio padrão em torno de 5 e 7% respectivamente.

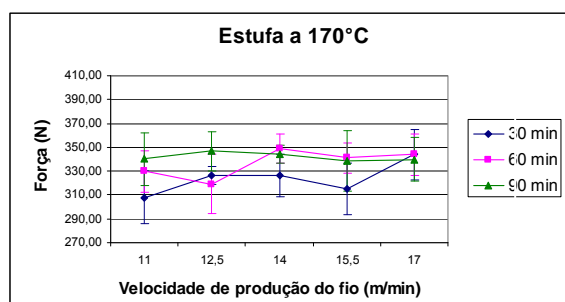


Figura 4.49 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 170°C. Ensaio de Flexão.

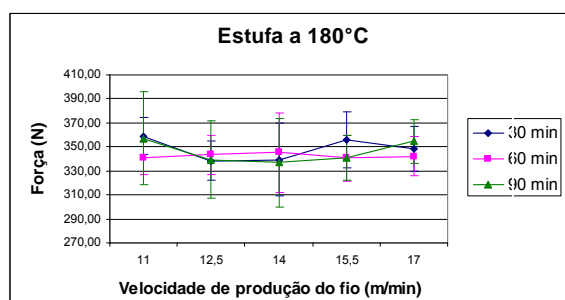


Figura 4.50 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 180°C. Ensaio de Flexão.

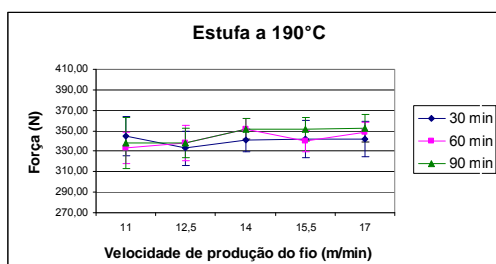


Figura 4.51 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 190°C. Ensaio de Flexão.

Ensaio modificado de Tração

Os Ensaio Modificados de Tração, assim denominados neste trabalho, apresentaram basicamente gráficos com a forma ilustrada na Figura 4.52.

A Figura 4.59 ilustra o gráfico obtido através destes ensaios de tração.

Igualmente realizado no ensaio de Flexão, foram coletadas as forças máximas que a bobina suportou até a ruptura de cada um dos gráficos obtidos e com estes dados em mãos foram traçados gráficos com suas médias e respectivos desvios padrões, conforme apresentado nas Figuras 4.53 – 4.58.

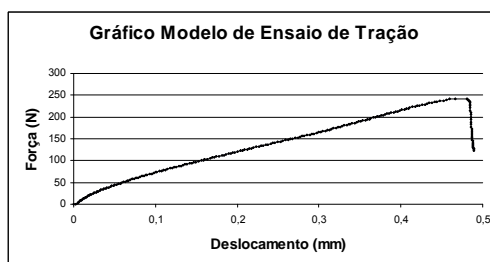


Figura 4.52 Gráfico modelo do ensaio de Tração em bobinas.

Neste tipo de ensaio, o corpo de prova também não se movimentava, porém, isso só foi possível através do uso de um dispositivo preparado artesanalmente, o que pode ter influenciado na obtenção dos dados.

Dos gráficos apresentados nas Figuras 4.53 - 4.55 foi possível determinar como diferentes temperaturas de reticulação, para um tempo constante, influenciam na carga de colagem das espiras.

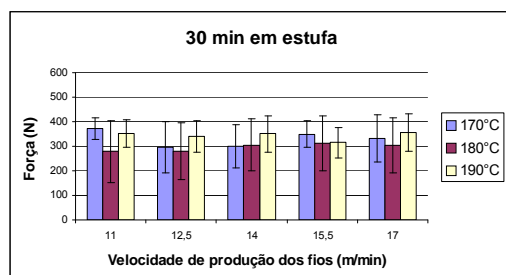


Figura 4.53 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 30 min. Ensaio de Tração.

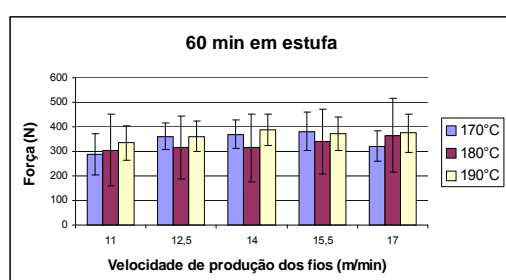


Figura 4.54 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 60 min. Ensaio de Tração.

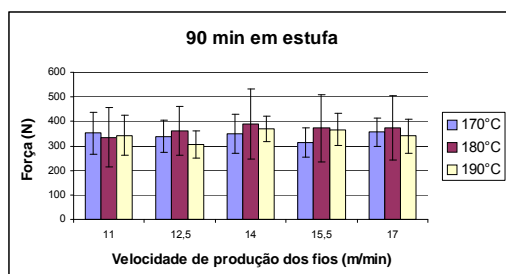


Figura 4.55 Influência da temperatura de reticulação das espiras das bobinas para um tempo fixo de estufa de 90 min. Ensaio de Tração.

Os gráficos apresentados nas Figuras 4.56 - 4.58 possibilitam determinar como diferentes tempos de reticulação, para uma temperatura constante, influenciam na carga de colagem das espiras.

Observa-se através da análise dos dados acima que não houve uma variação significativa nas propriedades mecânicas para o ensaio de Tração realizado com as diferentes bobinas produzidas com os cinco diferentes fios que passaram pelo processo de reticulação em três condições distintas de tempo e temperatura.

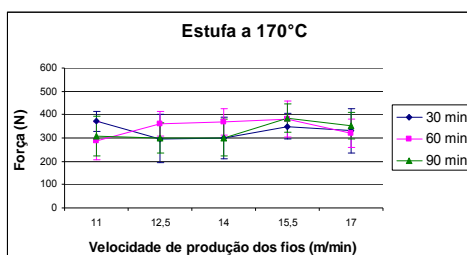


Figura 4.56 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 170°C. Ensaio de Tração.

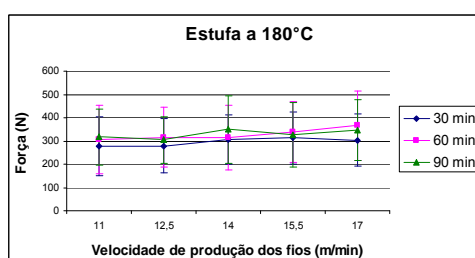


Figura 4.57 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 180°C. Ensaio de Tração.

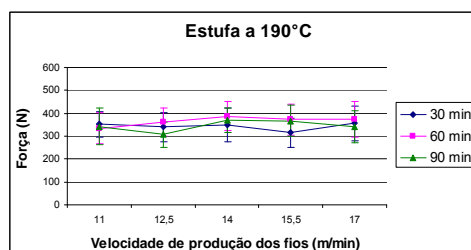


Figura 4.58 Influência do tempo de estufa na reticulação das espiras das bobinas para uma temperatura fixa de estufa de 190°C. Ensaio de Tração.

Este tipo de ensaio foi o que apresentou um maior desvio padrão entre as forças obtidas. Em média, este valor ficou entre 20%, para as bobinas reticuladas a 170 e 190°C, e 40%, para as bobinas reticuladas a 180°C. Assim como observado nos outros ensaios, todas as médias de carga de colagem com seus respectivos desvios se sobrepõem o que impede a observação de um padrão de comportamento quanto à variação de tempo e temperatura de reticulação.

Entretanto, observou-se neste tipo de ensaio que as bobinas reticuladas a 190°C apresentaram uma menor amplitude de variação dos resultados médios da carga de colagem, que foi em torno de 2%. As bobinas reticuladas a 170 e 180°C apresentaram uma média do desvio padrão em torno de 7 e 4% respectivamente.

Discussão dos Dados dos Ensaio Mecânicos

Fios produzidos a baixas velocidades apresentam uma determinada pré-reticulação maior do que aqueles produzidos a velocidades maiores. Desta forma a quantidade de material passível de sofrer reticulação, depois da produção do fio cementante, é maior naquele que sofreu menos pré-reticulação, ou seja, no fio produzido a velocidades maiores. Logo, independente do tipo de ensaio, o que era esperado quanto à carga de colagem das espiras das bobinas é que aquelas que foram feitas com fios que foram produzidos a velocidades mais lentas apresentassem propriedades mecânicas menores do que aquelas bobinas que foram preparadas com fios produzidos a velocidades maiores.

Porém, não foi observado nenhum tipo de comportamento padrão em nenhum dos quatro tipos de ensaios realizados. Muito provavelmente isso pode ter ocorrido pelo fato da amplitude de variação dos parâmetros tempo e temperatura de reticulação das bobinas não terem sido suficiente para que um determinado comportamento padrão fosse observado. Porém, uma análise dos resultados obtidos pelos ensaios de Flexão e de Tração permite observar que as bobinas que foram reticuladas a 190°C apresentaram resultados de carga de colagem com menor desvio padrão.

Entretanto, uma vez que não existem normas específicas para ensaios mecânicos com bobinas, os ensaios realizados serviram para avaliar possibilidades de ensaios mecânicos e também qual foi aquele que apresentou dados mais confiáveis.

Contudo, observa-se que para maior confiabilidade dos dados de ensaio de rasgamento, deve-se fazer aquele do tipo 2, ao invés do tipo 1, principalmente pelo fato de neste último o corpo de prova se mover durante o

ensaio. Quanto ao ensaio de tração, observa-se que os desvios padrões em torno da média são bastante elevados. Porém, não se deve afirmar que este método é útil ou não, isso porque, neste trabalho, foi utilizado um dispositivo artesanal, de baixa vida útil, que pode ter influenciado de forma significativa nos resultados obtidos.

O ensaio que apresentou menor desvio padrão em torno da média, foi o ensaio de Flexão. Este tipo de ensaio apresenta vantagens quanto à baixa variação dos dados como já foi dito, e o corpo de prova fica estável durante o ensaio e independe da criação de dispositivos. Entretanto, é um ensaio pontual, onde se analisa praticamente apenas a colagem entre duas espiras, o que pode não representar a resposta da bobina como um todo.

Logo, com a produção de um dispositivo para ensaio de Tração em bobinas, similar àquele utilizado neste trabalho, pode-se obter resultados melhores, pois neste caso, o corpo de prova também se mantém estável durante o ensaio e a bobina tenderá a romper numa região de menor carga de colagem entre as espiras. Com isso, pode-se determinar o valor mínimo com que a bobina aguenta tal solitação.

4.6. Análise Microscópica da Ruptura das Espiras da Bobina

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas na Figura 4.59. São apresentadas as regiões de ruptura entre as espiras das bobinas preparadas com camada cementante de poliéster e submetidas ao ensaio mecânico de rasgamento 1.

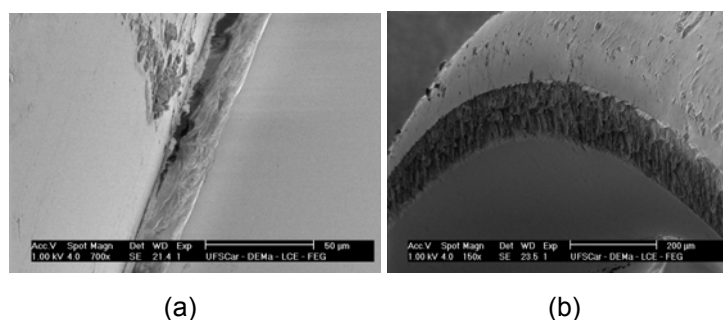


Figura 4.59 Análise microscópica de varredura (MEV) de regiões rompidas das espiras das bobinas coladas com ativação a 180°C por 1 hora. (a) início da ruptura e, (b) lateral do fio.

Na Figura 4.59 (a) observa-se a região de início do descolamento das espiras de uma bobina assim como o material cimentante sendo rasgado. Na Figura 4.59 (b), observa-se a lateral do fio depois que as espiras foram descoladas através do ensaio de rasgamento 1.

5. CONCLUSÕES

A técnica de TMA é uma ferramenta bastante sensível e confiável para estudar a influência da presença de solvente residual e da reticulação nas propriedades termomecânicas dos materiais cementantes empregados na produção de fios cementáveis.

O ensaio de TMA evidencia que as primeiras transições observadas, correspondentes à T_g são muito afetadas pela presença do solvente residual. Já a extensão e a inclinação da linha base (platô) após a T_g e a segunda transição, relacionada à temperatura de amolecimento, estão associadas à reticulação do material.

Utilizando os mesmos ciclos térmicos das análises de TMA na análise de TGA, foi possível quantificar a presença de solvente e a perda do mesmo nos filmes utilizados na análise de TMA. Isto possibilitou determinar a dependência da T_g dos materiais com a presença de solvente residual.

O uso da técnica de DSC mostrou-se adequada para o estudo da cinética de reticulação da resina epóxi, sendo que neste estudo a resina apresentou uma cinética de reticulação de ordem n em torno de 1,2 e uma energia de ativação mediana de 120 kJ/mol. Uma vez que através da técnica de DSC não foi possível observar a presença de picos que comprovassem a reticulação por transesterificação não foi possível aplicar o mesmo modelo de estudo de cinética de reticulação para o poliéster.

O acompanhamento da reticulação do epóxi pode ser acompanhada também por FTIR através da análise quantitativa da banda que se apresenta numa região próximo à 1700 cm^{-1} . A reticulação da resina de poliéster não pode ser acompanhada por tal técnica pelo fato dos espectros da resina com e sem reticulação não terem apresentado variações significativas.

A análise de TGA possibilitou determinar, quanti e qualitativamente, o grau de pré-reticulação da película de revestimento dos fios de base poliéster através da quantidade de resíduo de carvão obtido após a degradação do material.

Os quatro ensaios mecânicos apresentados neste trabalho não são

capazes de classificar a eficiência da carga de colagem das espiras das bobinas preparadas com fios produzidos com as cinco velocidades apresentadas.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Aprofundar os estudos do processo de colagem investigando os mecanismos de escoamento do material no processo de colagem e a sua relação com o grau de reticulação do material provocado no processo de fabricação e indesejável do ponto de vista do processo de colagem.

Realizar medidas de penetração em DMTA para fazer correlação com os resultados de TMA.

Investigar outras cargas estáticas aplicadas durante o ensaio de TMA, de modo que a proporção entre dilatação e penetração possa ser controlada.

Investigar a carga de colagem das espiras das bobinas através de ensaio de Rasgamento 2, Flexão e Tração conforme apresentado neste trabalho com uma variação maior dos parâmetros tempo e temperatura de reticulação para obter um padrão de comportamento quanto a carga de colagem das espiras em relação aos parâmetros citados.

Sendo possível a determinação do padrão da carga de colagem das espiras da bobina, visualizar por MEV as diferentes formas de ruptura da película cementante para observar a influência dos parâmetros quanto à sua forma.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUZUKI, K.; ASANO, K.; ITONAGA, S.; TETSU, Y.; New self-bonding enameled wires with excellent windability and improved environmental compatibility. **Hitachi Cable Review**, n°15, p. 83-90, 1996.
- [2] ALLSEBROOK, W. E.; Developments in wire enamels. **Paint Manufacture**, p.26-29, 1969.
- [3] PN EP0120606-A1; Sueji, C., Keiji, N., Kichizo, I., Katsuhiko, U., Hirokazu, I., Hisao, M., Katsumi, F.; **Self-bonding enameled wire and hermetic compressor motor using the same**, 03/10/1984.
- [4] ANAND, L. C.; Solvents for wire enamels, **Paintindia**, p.3-5, 1983.
- [5] PN EP0033224-A1; Yamamoto, T., Miyake, M., Kawaguchi, M., Nakabayashi, H.; **Magnet wire**, 05-08/1981.
- [6] COSTA, M. L.; PAIVA, J. M. F.; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.; Thermal and rheological evaluation of a carbon/epoxy prepreg cure cycle. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n°3, p.188-197, 2003.
- [7] PN US4346136; Lupinski, J. H.; **Bondable magnet wire comprising polyamide-imide coating containing residual solvent**, 24/08/1982.
- [8] PN US2005/0282010-A1, Xu, J. J.; **Polyamideimide compositions having multifunctional core structures**, 22/12/2005.
- [9] TAKASU, A.; LIO, Y.; OISHI, Y.; NARUKAWA, Y.; HIRABAYASHI, T.; Environmentally Benign Polyester Synthesis by Room Temperature Direct Polycondensation of Dicarboxylic Acid and Diol. **Macromolecules**, 38, p. 1048-1050, 2005
- [10] FRICH, D.; GORANOV, K.; SCHNEGGENBURGER, L.; ECONOMY, J.; Novel high-temperature aromatic copolyester thermosets: synthesis, characterization, and physical properties. **Macromolecules**, 29, p. 7734-7739, 1996.
- [11] BHAGYASHEKAR, M. S.; RAO, R. M. V. G.; Characterization of mechanical behavior of metallic and non-metallic particulate filled epoxy matrix composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, V. 29, p. 30-42, N° 1/2010.

- [12] SHANTAROVICH, V. P.; AZAMATOVA, Z. K.; NOVIKOV, Y. A. and YAMPOLSKII, Y. P. Free-volume distribution of high permeability membrane materials probed by positron annihilation. **Macromolecules** **31** (12) 3963 – 3966 (1998).
- [13] SPERLING, L.H.; **Glass-Rubber Transition Behavior – Introduction to Physical Polymer Science – Second Edition**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [14] SEARS, J. K.; TOUCHETTE, **Plasticizers – Encyclopedia of chemical technology**, V. 18, John Wiley & Sons, p. 111-183. N.W., 1982.
- [15] RESNAUER, L. C., **Propriedades de sorção de CO₂ em PET, PEN e suas blendas modificados por agentes antiplastificantes**, Tese de Doutorado, p. 18 – 22, São Carlos, 2002.
- [16] MACCHIONE, M.; JANSEN, J. C.; DE LUCA, G.; TOCCI, T.; LONGERI, M.; DRIOLI, E.; Experimental analysis and simulation of the gas transport in dense Hyflon AD60X membranes: Influence of residual solvent, **Polymer** **48** 2619-2635, 2007.
- [17] S. L. ANDERSON, E. A. GRULKE, P. T. DELASSUS, P. B. SMITH, C. W. KOCKER, and B. G. LANDES.; A Model for Antiplasticization in Polystyrene, **Macromolecules**, 1995, 28 (8), 2944-2954.
- [18] FOX TG. Influence of diluente and copolymer composition on the glass transition temperature of copolymers. *Bull Am Phys Soc* 1956;1:123-35.
- [19] JUBSILP, C. et. al.; Curing kinetics of arylamine-based polyfunctional benzoxazine resins by dynamic differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, 447, (2006), 131-140.
- [20] HE, Y.; DSC and DEA studies of underfillcuring kinetics. **Thermochimica Acta**, 367-368, (2001), 101-106.
- [21] PRIME, R. B.; **Thermosets, in the thermal characterization of polymeric materials**, London Academic Press, p. 435-569, 1981.
- [22] VARLEY, R. J.; HODGKIN, J. H.; HAWTHORNE, D. G.; SIMON, G. P.; MCCULLOCH, D.; **Polymer**, 41, p. 3425-3436, 2000.
- [23] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X.; **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**, 2nd Ed. John Willey & Sons, Chichester,

UK, 1999.

[24] ZIELNICA, J.; WASILEWICZ, P.; JURKOWSKI, B.; JORKOWSKA, B.; Analysis of the area of material really tested by TMA, **Thermochimica Acta**, 414, 155-261, 2004.

[25] FISHER, H.; Calibration of micro-thermal analysis for the detection of glass transition temperatures and melting points: Repeatability and reproducibility, **J Thermal and Calorimetry**, 92, 625-630, 2008.

[26] HSIAO, S. H.; LI, C.T.; Synthesis and characterization of new adamantine-based cardo polyamides, **J. Polym. Sci. Polym. Chem.**, 37 (10), 1435-1442, 1999.

[27] LEU, T. S.; WANG, C. S.; Synthesis and properties of copolyimides containing naphthalene group, **Polymer** 43 (2002), 7069–7074.

[28] KONETSCHNY, C.; GELUSEK, D.; AND RESCHKE, S.; FASEL, C.; AND RIEDEL, R.; Dense Silicon Carbonitride Ceramics by Pyrolysis of Cross-linked and Warm Pressed Polysilazane Powders, **Journal of the European Ceramic Society**, 19, p. 2789 – 2796, 1999.

[29] PIZZI, A.; GARCIA, R.; WNAG, S.; On the networking mechanisms of additives-accelerated phenol-formaldehyde polycondensates, **J. Appl. Polym. Sci**, 66, p. 255–266, 1997.

[30] NAKAMURA, K.; KINOSHITA, E.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H.; TMA measurement of swelling behavior of polysaccharide hydrogels, **Thermochimica Acta**, 352-353, p. 171-176, 2000.

APÊNDICE A

Ensaio Técnico de Fios Cementáveis

Dimensional

A análise dimensional dos fios consiste basicamente na medição da dimensão do condutor e da camada isolante, empregando a seguinte metodologia. São medidos: (i) o diâmetro do fio de cobre, (ii) o acréscimo (espessura da película) do esmalte utilizado como “base”, (iii) o acréscimo do esmalte utilizado como “over”, e (iv) o diâmetro do fio com as camadas poliméricas aplicadas.

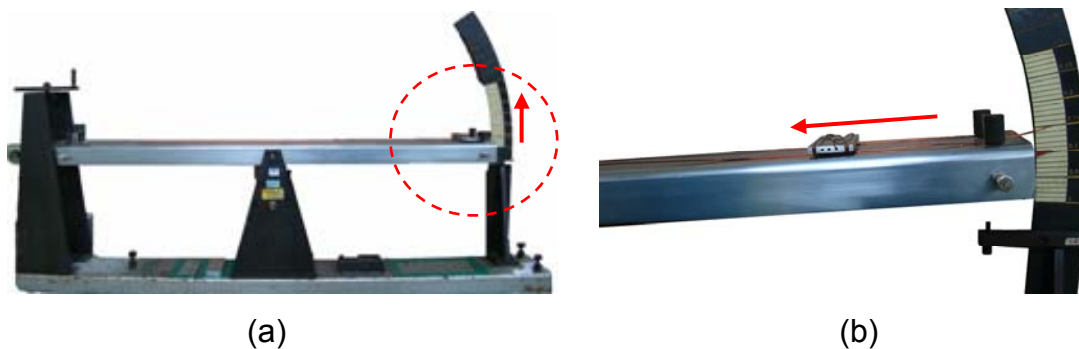
Para realizar a medida da camada de cobertura cementante, esta é dissolvida por meio de um solvente adequado e a espessura é determinada pela diferença de espessura do fio com e sem a película cementante. Para determinar a espessura da camada isolante, em geral essa camada é eliminada por meio da imersão do fio em ácido sulfúrico concentrado a quente, que provoca a carbonização de todo material orgânico; com isso, a espessura da “base” é determinada pela diferença entre o diâmetro do cobre e a espessura do fio com a “base” sem o “over”.

Coefficiente de Atrito

O ensaio de coeficiente de atrito é utilizado para determinar a qualidade de um determinado lubrificante que é aplicado no fio. Fios que apresentam baixo coeficiente de atrito se comportam melhor quando é preciso embobinar ou desembobiná-los nos carretéis e no momento da utilização destes.

O ensaio consiste em colocar em contato dois fios de iguais condições na transversal e determinar quando eles deslizam entre si. Isto é feito em uma base horizontal na qual é aplicada uma vibração constante. Esta base aumenta o ângulo de inclinação durante o ensaio e, quando o fio começa a deslizar sobre o outro é anotado o ângulo de inclinação da base e este correlacionado

com a qualidade do lubrificante. Na Figura 2.3 é apresentado o equipamento utilizado para realizar este ensaio.



Rigidez Dielétrica

O ensaio de rigidez dielétrica é realizado para se determinar a tensão elétrica máxima que o esmalte é capaz de resistir antes que ocorra o rompimento do isolamento. Neste ensaio dois fios são enrolados entre si e posteriormente é aplicada uma tensão elétrica em suas extremidades que aumenta continuamente. No instante que o fio entra em curto o ensaio é finalizado e então determinado o valor da voltagem máxima que a película polimérica suportou. A Figura 2.4 ilustra o equipamento utilizado para este fim.



Figura A.2 (a) equipamento para ensaio de rigidez dielétrica, (b) visão do corpo de prova no instante do curto.

Alongamento na Ruptura

O ensaio de alongamento aplicado em fios cementáveis é realizado para determinar a deformação máxima que o fio suporta até a sua ruptura.

A deformação é realizada aplicando-se uma tração no fio até a ruptura do mesmo. Depois da ruptura do fio é anotado o valor da deformação e observado se o esmalte desprende ou não do cobre. Para o fio ser considerado adequado para o uso, o mesmo deve alongar uma porcentagem pré-determinada sem o desprendimento da camada eletroisolante do condutor. A Figura 2.5 ilustra o equipamento onde é realizado este ensaio.



Figura A.3 (a) equipamento para ensaio de alongamento, (b) visão do marcador do valor da deformação no instante da ruptura do fio.

Ensaio de Continuidade da Camada Isolante

Com o intuito de observar a existência de falhas na película polimérica durante o processo de esmaltagem do fio foram realizados ensaios de continuidade.

Neste ensaio, é aplicada uma tensão elétrica no fio e este é enrolado em um determinado equipamento (Figura 2.6). Este equipamento determina se em algum instante durante o enrolamento do fio houve uma diferença da tensão aplicada. Quando isto ocorre é caracterizada uma falha, descontinuidade na película polimérica.



Figura A.4 Equipamento para ensaio de continuidade.

Resistência à Abrasão

O ensaio de resistência à abrasão possibilita determinar a resistência da camada externa à raspagem.

O fio cementado é esticado e nele é aplicada uma tensão elétrica. Posteriormente, o fio é raspado repetidamente com a lâmina metálica de um dispositivo do equipamento até ocorrer um curto circuito; isto é feito com uma carga, peso constante, pré-determinado. Ao final do ensaio, os dados do peso utilizado e da quantidade de ciclos são correlacionados com a resistência da camada cementante à abrasão. A Figura 2.7 ilustra o equipamento utilizado neste ensaio.



Figura A.5 Equipamento para ensaio de resistência a abrasão.

Termoplasticidade da Película Eletroisolante de Fios Cementáveis

Para determinar a termoplasticidade da película eletroisolante, dois fios enrolados entre si são submetidos a uma tensão elétrica dentro de um “forno”

(Figura 2.8). A temperatura do forno é elevada até os fios entrarem em curto, sendo esta a temperatura máxima que a película polimérica suporta uma determinada tensão elétrica.



Figura A.6 (a) equipamento para ensaio de termoplasticidade lenta, (b) visão do forno aberto com corpos de prova.

APÊNDICE B


 CERTIFICADO DE ENSAIO			DATA: 2/3/2010 MÁQ.: VRE-24						
ESMALTE : 533 + 822			Fio: Invebond 1 B			Grau: R		DIÂM.: 1,024	
	ENSAIOS	ESPECIFICAÇÕES	Velocidade de esmaltação m/min						
			11	12,5	14	15,5	17		
D I M E N S Ã O	Diâmetro do Cobre	Mín. 1,014 mm Máx. 1,034 mm	1,027	1,031	1,028	1,032	1,025		
	Acréscimo Esmalte Base	Mín. 0,033 mm Máx.	0,043	0,040	0,045	0,039	0,045		
	Acréscimo Esmalte Over	Mín. 0,015 mm Máx.	0,020	0,019	0,015	0,019	0,017		
	Diâmetro Externo	Mín. Máx. 1,110 mm	1,090	1,090	1,088	1,090	1,087		
M E C Â N I C O S	Alongamento à Ruptura	Mín 32 %	34	34	34	34	34		
	Flexibilidade								
		20% 3 xDiâm	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA		
	Aderência	Alongamento Brusco até a Ruptura	A	A	A	A	A		
	Resistência à Abrasão	Mín. Grs							
Méd. Grs									
E L É T R I C O S	Continuidade 30 Metros	1000 Volts Máx. 5 Falhas	0	0	0	0	0		
	Rigidez Dielétrica	Mín. 3175 Volts	9800	7800	10500	7500	8700		
			8200	6700	8200	10300	7900		
			7100	7800	7500	7900	7200		
	Burn-Out	Min. Fms							
Pin-Hole	6m S/ Alongar								
T É R M I C O S	C. Térmico(F-5)								
	Tempo 30 min.								
	Temp. 200 °C	20% 3 xDiâm	AAA	AAA	AAA	AAA	AAA		
	Soldabilidade	Liga Temp. ° s							
	Teste Corona	Tempo Médio Mín. minutos							
	Tangente Delta								
	Termoplasticidade	Mín. 300 °C	350	362	361	358	366		
Cementação	°C min Mín grs								

Figura B.1 Certificado de ensaios realizados pela empresa com os fios produzidos à cinco diferentes velocidades.