



Teresa Maria Correia Pita Marques

Incorporação de Nanopartículas em Poliésteres de Base Natural

Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Doutor Jorge Fernando Coelho, pela Doutora Ana Clotilde Fonseca e pela Mestre Cátia Sofia Costa apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Teresa Maria Correia Pita Marques

Incorporação de Nanopartículas em Poliésteres de Base Natural

Dissertação na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Doutor Jorge Fernando Coelho, pela Doutora Ana Clotilde Fonseca e pela Mestre Cátia Sofia Costa apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“Learn from yesterday, live for today, hope for tomorrow. The important thing
is not to stop questioning.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Queria prestar o meu sincero agradecimento por todo o apoio ao longo do desenvolvimento da dissertação, nomeadamente:

Ao Doutor Jorge Coelho, pelos ensinamentos e pela disponibilidade demonstrada ao longo da realização deste trabalho;

À Doutora Ana Fonseca, por toda a disponibilidade que sempre demonstrou para esclarecer todas as minhas dúvidas, pelas sugestões construtivas e sempre pertinentes e por todos os ensinamentos;

À Mestre Cátia Costa, a quem faço um agradecimento especial por toda a ajuda dada. Queria agradecer-lhe bastante pela óptima orientação, por estar sempre disponível, por me aconselhar em todos os momentos, por sempre me incentivar, mesmo quando as coisas corriam menos bem, por tudo, o meu muito obrigado;

Aos alunos de doutoramento e de investigação na área de polímeros, que se demonstraram sempre disponíveis para ajudar quando era necessário, pelas dúvidas que me esclareceram, nomeadamente a nível laboratorial e por me terem integrado durante estes meses no seu espaço de trabalho;

Aos meus amigos e colegas, especialmente aos mais chegados e às minhas companheiras de casa, pelo apoio e incentivo mesmo quando estava mais em baixo, pela companhia nos dias e noites de trabalho e por acreditarem sempre em mim;

Aos meus familiares, principalmente aos meus pais, irmã e avó, por todas as ausências que suportaram, por todo o incentivo dado, por todos os sacrifícios que fizeram ao longo do meu percurso, e, especialmente, por acreditarem sempre nas minhas capacidades;

A todos os que, de uma forma ou de outra, possibilitaram a realização deste trabalho.

Resumo

O principal objetivo deste trabalho prende-se com o melhoramento das propriedades de resinas de poliésteres insaturados (UPRs) através da incorporação de nanopartículas. Foram desenvolvidas UPRs a partir de poliésteres insaturados (UPs) sintetizados com monómeros de origem renovável e, tendo-se substituído parcialmente o estireno por reticulantes de base natural (RBN), preparados ao longo do trabalho. Diferentes nanopartículas (nanoargila (MMT), nanosílica (NS) e carbonato de cálcio nanoprecipitado (NPCC)) foram depois adicionadas às UPRs e a sua influência nas propriedades termomecânicas das mesmas foi avaliada.

Os UPs e os RBN foram caracterizados quimicamente (FTIR, ^1H RMN) e termicamente (TGA, DSC, DMTA). Relativamente aos nanocompósitos, estes foram caracterizados em termos de teor em gel e propriedades termomecânicas, avaliadas por análise dinâmica termomecânica (DMTA).

Os resultados da análise química mostraram que tanto os UPs como os RBN foram sintetizados com sucesso. Nos UPs, verificou-se que a alteração de um dos monómeros na formulação não afeta significativamente a sua estabilidade térmica e observou-se que estes são estáveis até cerca de 200°C. Para os RBN, verificou-se a sua estabilidade térmica até valores entre os 150 e os 170°C.

No desenvolvimento dos nanocompósitos sem RBN, constatou-se que a incorporação dos aditivos nanométricos não adicionou mudanças significativas às suas propriedades termomecânicas, sendo a T_g da UPR1 e respetivos nanocompósitos de 100°C e da UPR2 e respetivos nanocompósitos de 60°C. Quanto aos nanocompósitos desenvolvidos com os RBN, verificou-se um aumento no valor da T_g com a adição das nanopartículas. Relativamente ao módulo de elasticidade, no geral, observou-se que a incorporação das nanopartículas aumentou a elasticidade dos nanocompósitos. Verificou-se que os nanocompósitos desenvolvidos com o poliéster UPT1 foram os que apresentaram melhores propriedades termomecânicas. Em relação às nanopartículas incorporadas, devido à semelhança de resultados não foi possível concluir qual a que induz melhores propriedades aos poliésteres em estudo.

Abstract

The main objective of this work is the incorporation of nanoparticles in the unsaturated polyester resins (UPRs) in order to improve their properties. In UPR formulations, unsaturated polyesters (UPs) were synthesized with renewable monomers and, styrene was partially replaced by natural based crosslinkers (RBN). Different nanoparticles (nanoclay (MMT), nanosilica (NS) and nanoprecipitated calcium carbonate (NPCC)) were added to the UPRs and influence of these components was evaluated regarding the thermomechanical properties.

Both formulations (UPs and RBN) were chemically (FTIR, ^1H RMN) and thermally (TGA, DSC, DMTA) characterized. The nanocomposites were characterized in terms of gel content and thermomechanical properties, evaluated by dynamic mechanical and thermal analysis (DMTA).

The chemical analysis, showed that both UPs and RBN were successfully synthesized. UPs were also analyzed by TGA and DSC showing that the replacement of a monomer in the UPs formulation, didn't significantly affect their structure. Both polyesters, showed to be thermally stable up to 200°C. For RBN, it was also observed thermal stability values ranging between 150 and 170°C.

The incorporation of nanosized additives in nanocomposites without crosslinkers didn't change significantly their thermal properties. The glass transition temperatures (T_g) of UPR1 and respective nanocomposite were around 100°C and the UPR2 and respective nanocomposites showed T_g values of 60°C. For the nanocomposites with RBN, an increase in the T_g value was observed. On the other hand, in general, nanocomposites without nanoparticles led to an increase in the elastic modulus values. Generally, the nanocomposites synthesized with UPR1 presented better thermomechanical properties. Due to the similar behavior exhibited by the different nanoparticles, it was not possible to choose one specific to improve the properties of the studied polyesters.

Nomenclatura

AV	Valor Ácido	
BP	Peróxido de Benzoílo	
CHCl ₃	Clorofórmio	
DMSO	Dimetilsulfóxido	
DMTA	Análise Dinâmica Termomecânica	
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento	
DTG	Derivada de TGA	
EMA	Metacrilato de Etilo	
EtOH	Etanol	
E'	Módulo Elástico	
E''	Módulo Viscoso	
FA	Ácido Fumárico	
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i>	
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxi-etilo	
IA	Anidrido Itacónico	
KOH	Hidróxido de Potássio	
LA	Ácido Láctico	
m	Massa	g
MMA	Metacrilato de Metilo	
Na-MMT	Nanoargila	
NPCC	Carbonato de Cálcio Nanoprecipitado	
NVP	<i>N</i> -Vinilpirrolidona	
PDO	1,3 – Propanodiol	
PET	Poli(tereftalato de etileno)	
PG	Propilenoglicol	
PLA	Poli(ácido láctico)	
PM _c	Peso molecular calculado	g/mol
PM _t	Peso molecular teórico	g/mol
RBN	Reticulantes de Base Natural	
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	
¹ H RMN	RMN do Isótopo Hidrogénio 1	
SebAc	Ácido Sebácico	

SucAc	Ácido Succínico	
St	Estireno	
T	Temperatura	°C
Tan δ	Amortecimento	
T_g	Temperatura de Transição Vítrea	°C
TGA	Análise de Termogravimetria	
THF	Tetrahidrofurano Deuterado	
T_{onset}	Temperatura de <i>Onset</i>	°C
UP	Poliésteres Insaturados	
UPR	Resinas de Poliésteres Insaturados	
w_0	Massa Inicial	g
w_e	Massa Final	g

Letras Gregas

A	Transição Térmica primária
B	Transição Térmica secundária
δ	Desvio químico

Índice

Resumo.....	IV
Abstract	V
Nomenclatura	VI
1 Motivações e objetivos.....	1
2 Introdução	1
2.1 Poliésteres.....	1
2.2 Poliésteres insaturados	4
2.3 Resinas de poliésteres insaturados	6
2.4 Reação de cura.....	7
2.5 Poliésteres sintetizados a partir de monómeros de origem renovável.....	9
2.5.1 Diácidos	10
2.5.2 Dióis	11
2.6 Melhoramento das propriedades químicas e termomecânicas de poliésteres insaturados	12
2.7 Aplicações das resinas de poliésteres insaturados.....	15
3 Materiais e Métodos.....	17
3.1 Materiais.....	17
3.2 Síntese dos poliésteres insaturados de base natural.....	17
3.3 Síntese dos reticulantes de base natural	19
3.3.1 Síntese de poliésteres-polióis a partir de SucAc, SebAc e PDO.....	19
3.3.2 Síntese de poliésteres-polióis a partir do ácido láctico	20
3.3.3 Modificação dos poliésteres-polióis com anidrido itacônico.....	21
3.4 Preparação das UPRs e dos nanocompósitos	22
3.5 Teor em gel.....	24
3.6 Técnicas de caracterização	24
3.6.1 Identificação da estrutura química	24

3.6.2	Propriedades térmicas e mecânicas	24
4	Apresentação e discussão dos resultados.....	25
4.1	Caracterização dos poliésteres insaturados	25
4.1.1	Análise FTIR	26
4.1.2	Análise de ¹ H RMN.....	28
4.1.3	Análise TGA.....	31
4.1.4	Análise DSC	33
4.2	Caracterização dos reticulantes de base natural.....	34
4.2.1	Análise FTIR	35
4.2.2	Análise ¹ H RMN.....	37
4.2.3	Análise TGA.....	43
4.2.4	Análise DSC e DMTA.....	48
4.3	Caracterização dos UPR e dos nanocompósitos	51
4.3.1	Teor em gel.....	51
4.3.2	Análise DMTA	52
5	Conclusão	67
6	Trabalho futuro	69
7	Bibliografia.....	70
Anexos	XVIII

Índice de Figuras

Figura 1. Reações de policondensação entre ácidos e álcoois polifuncionais e os seus derivados.	2
Figura 2- Estrutura química do poli (tereftalato de etileno).....	3
Figura 3. Estrutura química do poli (ácido láctico).	3
Figura 4. Estrutura química do propilenoglicol (a), dietilenoglicol (b) e dipropilenoglicol (c). 5	
Figura 5. Estrutura química do anidrido maleico (a) e ácido fumárico (b).....	5
Figura 6. Estrutura química do ácido ortoftálico (a) e ácido isoftálico (b).....	5
Figura 7. Estrutura química do estireno.	6
Figura 8. Mecanismo de cura. (a) Mistura de UP/monómero antes da cura, (b) após a cura. ...	7
Figura 9. Diferentes reações de um poliéster insaturado com um monómero.....	8
Figura 10. Etapas da reação de cura até à formação de gel	9
Figura 11. Estruturas químicas dos ácidos succínico (a) e itacónico (b).	10
Figura 12. Estrutura química do 1,3 - Propanodiol (a) e 1,4 - Butanodiol (b).....	11
Figura 13. Estrutura química dos estereoisómeros de DAHs, (a) isosorbídeo, (b) isomanídeo, (c) isoiodídeo.....	12
Figura 14. Método de polimerização <i>in-situ</i>	14
Figura 15. Esquema representativo da montagem reacional.....	18
Figura 16. Esquema reacional da síntese das UPs (UPT1).....	19
Figura 17. Esquema reacional da síntese das RTMs (RTM1, RTM2).....	20
Figura 18. Esquema reacional da síntese das RLATMs (RLATM1, RLATM3).....	21
Figura 19. Esquema reacional da síntese das modificações (MOD_RT M1, MOD_RT M2) ...	22
Figura 20. Estrutura química do ácido láctico.	25
Figura 21. Espectros de FTIR dos UPT sintetizados, UPT1 e UPT2.	27
Figura 22. Espectro de ¹ H RMN do UPT1.....	29
Figura 23. Espectro de ¹ H RMN do UPT2.....	30
Figura 24. Curvas termogravimétricas (TGA e respetiva derivada (DTG)) obtidas para os UPTs.	32
Figura 25. Termogramas para os UPTs desenvolvidos.....	33
Figura 26. Espectros de FTIR dos poliésteres-polióis desenvolvidos: Poliésteres-polióis a partir de SucAc, SebAc e PDO (a); Poliésteres-polióis a partir de ácido láctico (b).	36
Figura 27. Espectros de FTIR dos poliésteres-polióis e reticulantes: reticulantes de base SucAc, SebAc e PDO(a); reticulantes de base ácido láctico (b).	37

Figura 28. Espectro de ^1H RMN do RTM2.....	38
Figura 29. Espectro de ^1H RMN do RTM3.....	39
Figura 30. Espectro de ^1H RMN do RLATM1.....	40
Figura 31. Espectro de ^1H RMN do RLATM4.....	41
Figura 32. Espectro de ^1H RMN do MOD_RT2.....	42
Figura 33. Espectro de ^1H RMN do MOD_RLATM4.	43
Figura 34. Curvas termogravimétricas (TGA e DTG) obtidas para os RTMs sintetizados.	44
Figura 35. Gráfico TGA e respetiva derivada (DTG) obtido para os RLATMs sintetizados. .	45
Figura 36. Cuvras termogravimétricas (TGA e DTG) obtidas para os reticulantes sintetizados a partir dos RTMs.....	46
Figura 37. Cuvras termogravimétricas (TGA e DTG) obtidas para as modificações dos RLATMs.....	47
Figura 38. Termogramas para os poliésteres-polióis RTMs.....	48
Figura 39. Termogramas obtidos para os reticulantes desenvolvidos a partir dos RTMs (a) MOD_RT1 e MOD_RT2 e (b) MOD_RT3 e MOD_RT4.	49
Figura 40. Termograma dos dos poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de LA (a) e respetivas modificações (b).	49
Figura 41. Termograma das UPR.	53
Figura 42. Termograma do UPR1 comparando com os respetivos nanocompósitos.....	54
Figura 43. Termograma do UPR2 comparando com os respetivos nanocompósitos.....	55
Figura 44. Termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com nanoargila tratada, NC_TM1 e NC_TM2.	56
Figura 45. Termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com nanosílica, NC_NS1 e NC_NS2.	56
Figura 46. Termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com nanoargila tratada, NC_TM1 e NC_TM3.	57
Figura 47. Termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com nanosílica, NC_NS1 e NC_NS3.	58
Figura 48. Termogramas dos UPR1, MRTM2(1) e MRLATM4(1).	59
Figura 49. Termogramas dos UPR2, MRTM2(2) e MRLATM4(2).	60
Figura 50. Termograma do MRTM2(1) comparando com os respetivos nanocompósitos.....	61
Figura 51. Termograma da MRTM2(2) comparando com os respetivos nanocompósitos.	61
Figura 52. Termograma dos nanocompósitos MRTM2_TM1s.....	62
Figura 53. Termograma do MRLATM4(1) comparando com os respetivos nanocompósitos.....	63

Figura 54. Termograma do MRLATM4(2) comparando com os respectivos nanocompósitos.	64
Figura 55. Termograma dos nanocompósitos MRLATM4_UMMTs.	65
Figura 56. Espectro de FTIR do 1,3 – Propanodiol.	XIX
Figura 57. Espectro de FTIR do Propilenoglicol.	XIX
Figura 58. Espectro de FTIR do Ácido Fumárico.	XX
Figura 59. Espectro de FTIR do Ácido Láctico.	XX
Figura 60. Espectro de FTIR do Ácido Sebáico.	XX
Figura 61. Espectro de FTIR do Ácido Sucínico.	XXI
Figura 62. Espectro de FTIR do Anidrido itacónico.	XXI
Figura 63. Espectros de FTIR dos poliésteres-polióis RTM.	XXII
Figura 64. Espectros de FTIR dos poliésteres-polióis RLATM.	XXII
Figura 65. Espectros de FTIR dos reticulantes MOD_RTM.	XXIII
Figura 66. Espectros de FTIR dos reticulantes MOD_RLATM.	XXIII
Figura 67. Espectro de ¹ H RMN do anidrido itacónico.	XXIV
Figura 68. Espectro de ¹ H RMN do poliéster-poliól RTM1.	XXV
Figura 69. Espectro de ¹ H RMN do poliéster-poliól RTM4.	XXV
Figura 70. Espectro de ¹ H RMN do poliéster-poliól RLATM2.	XXVI
Figura 71. Espectro de ¹ H RMN do poliéster-poliól RLATM3.	XXVI
Figura 72. Espectro de ¹ H RMN do reticulante MOD_RTM1.	XXVII
Figura 73. Espectro de ¹ H RMN do reticulante MOD_RTM3.	XXVII
Figura 74. Espectro de ¹ H RMN do reticulante MOD_RTM4.	XXVIII
Figura 75. Espectro de ¹ H RMN do reticulante MOD_RLATM3.	XXVIII
Figura 76. Termograma para dos poliésteres-polióis RTMs.	XXX
Figura 77. Termograma dos poliésteres-polióis RLATMs.	XXX
Figura 78. Termograma dos reticulantes MOD_RTM.	XXXI
Figura 79. Termograma dos reticulantes MOD_RLATMs.	XXXI
Figura 80. Termograma dos nanocompósitos NC_UMMT1 e NC_UMMT2.	XXXII
Figura 81. Termograma dos nanocompósitos NC_UMMT3 e NC_UMMT4.	XXXII
Figura 82. Termograma dos nanocompósitos NC_NPCC1 e NC_NPCC2.	XXXIII
Figura 83. Termograma dos nanocompósitos NC_NPCC3 e NC_NPCC4.	XXXIII
Figura 84. Termograma dos nanocompósitos NC_TMMT3 e NC_TMMT4.	XXXIV
Figura 85. Termograma dos nanocompósitos NC_TMMT2 e NC_TMMT4.	XXXIV
Figura 86. Termograma dos nanocompósitos NC_NPCC1 e NC_NPCC3.	XXXV
Figura 87. Termograma dos nanocompósitos NC_TMMT1 e NC_TMMT3.	XXXV

Figura 88. Termograma dos nanocompósitos NC_NPCC2 e NC_NPCC4.....	XXXVI
Figura 89. Termograma dos nanocompósitos NC_UMMT2 e NC_UMMT4.....	XXXVI
Figura 90. Termograma dos nanocompósitos MRTM2_UMMTs.	XXXVII
Figura 91. Termograma dos nanocompósitos MRTM2_NC.	XXXVII
Figura 92. Termograma dos nanocompósitos MRTM2_NPCCs.	XXXVIII
Figura 93. Termograma do nanocompósito MRLATM4_TMMT(1).	XXXVIII
Figura 94. Termograma dos nanocompósitos MRLATM4_NSs.	XXXIX
Figura 95. Termograma dos nanocompósitos MRLATM4_NPCCs.	XXXIX

Índice de Tabelas

Tabela 1. Principais componentes utilizados na síntese de poliésteres insaturados.....	4
Tabela 2. Principais solventes utilizados na síntese de resinas de poliésteres insaturados.....	6
Tabela 3. Aplicações das UPR na indústria naval, dos transportes e da construção.....	16
Tabela 4. Reagentes necessários ao longo do trabalho.....	17
Tabela 5. Informação da síntese dos UP de base natural.....	18
Tabela 6. Informação da síntese dos poliésteres-polióis a partir de SucAc, SebAc e PDO.....	20
Tabela 7. Informação da síntese dos poliésteres-polióis a partir de ácido láctico.....	20
Tabela 8. Informação da modificação dos poliésteres-polióis de base natural.....	21
Tabela 9. Informação relativa à preparação dos nanocompósitos.....	23
Tabela 10. Estrutura química dos UPs sintetizados e as percentagens molares de cada componente.....	26
Tabela 11. Principais grupos funcionais e respetivas bandas de absorção identificados da análise de FTIR dos UPs.....	27
Tabela 12. Desvios químicos dos reagentes utilizados na síntese dos UPs.....	28
Tabela 13. Análise quantitativa dos poliésteres sintetizados.....	31
Tabela 14. Temperaturas retiradas da curva TGA dos poliésteres insaturados.....	32
Tabela 15. Estruturas químicas dos poliésteres-polióis sintetizados.....	34
Tabela 16. Estruturas químicas dos RBN.....	35
Tabela 17. Principais grupos funcionais e respetivas bandas de absorção identificados da análise de FTIR dos RBN.....	36
Tabela 18. Desvios químicos dos reagentes utilizados na síntese dos RBN.....	37
Tabela 19. Temperaturas retiradas da curva TGA dos RTM.....	44
Tabela 20. Temperaturas retiradas da curva TGA dos RLATM.....	45
Tabela 21. Temperaturas retiradas da curva TGA dos RBN sintetizados a partir dos RTMs.....	46
Tabela 22. Temperaturas retiradas da curva TGA dos RBN sintetizados a partir dos RLATMs.....	47
Tabela 23. Propriedades térmicas e mecânicas dos poliésteres-polióis e reticulantes.....	50
Tabela 24. Percentagens do teor em gel para os UPRs e os nanocompósitos sem reticulante.....	51
Tabela 25. Percentagens do teor em gel para os nanocompósitos com reticulante.....	52
Tabela 26. Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.....	58

Tabela 27. Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RTM2.....	63
Tabela 28. Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RLATM4.....	65
Tabela 29. Pesos moleculares calculados para os poliésteres-polióis sintetizado.....	XXIX

1 Motivações e objetivos

Os poliésteres insaturados (UPs) constituem uma das mais importantes classes de polímeros podendo ser utilizados nas mais diversas aplicações. Atualmente, e devido aos problemas associados aos monómeros de origem petroquímica, têm sido desenvolvidos monómeros de origem renovável que podem ser utilizados na síntese de UPs de base natural.

Os UPs são tipicamente sujeitos a reticulação (reação de cura), na presença de um monómero, usualmente o estireno, originando as resinas de poliésteres insaturados (UPRs). Estas, apresentam excelentes propriedades mecânicas (como dureza e resistência à tração e ao impacto) e boa resistência química e térmica. De modo a melhorar estas propriedades podem ser adicionados às resinas reforços e enchimentos (*p.e.* fibras de vidro) dando origem aos compósitos de UP. Estes têm sido muito utilizados em diversas aplicações industriais devido ao seu baixo custo, elevada resistência química e boa processabilidade. Quando são adicionados aditivos nanométricos (*p.e.* nanopartículas) obtêm-se os chamados nanocompósitos, que apresentam, normalmente, propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas e térmicas superiores aos compósitos convencionais. Os nanocompósitos podem ser aplicados nas mais diversas áreas como a óptica, eletrônica, mecânica, energia, ambiente, biologia e medicina.^{1,2,3}

Assim, neste trabalho pretende-se avaliar a influência da adição dos aditivos nanométricos nas propriedades termomecânicas de UPRs sintetizados a partir de monómeros de origem renovável. Para tal, foram sintetizados poliésteres e reticulantes (para substituição parcial do estireno) a partir de monómeros de origem renovável, com os quais se desenvolveram UPRs. Nas resinas foram incorporadas diferentes nanopartículas: nanoargila, nanosílica e carbonato de cálcio nanoprecipitado.

2 Introdução

2.1 Poliésteres

Os poliésteres são uma das mais importantes e versáteis classes de polímeros produzidos hoje em dia. Estes polímeros contêm na sua estrutura pelo menos uma ligação éster por unidade de repetição. Apresentam boas propriedades mecânicas, térmicas e químicas e abrangem uma ampla gama de aplicações (*pe.* embalagens, fibras, películas fotográficas, entre outros). Os poliésteres são produzidos essencialmente por policondensação (poliesterificação) entre ácidos

e álcoois polifuncionais e os seus derivados. Algumas reações de policondensação estão ilustradas na Figura 1.^{4,5}

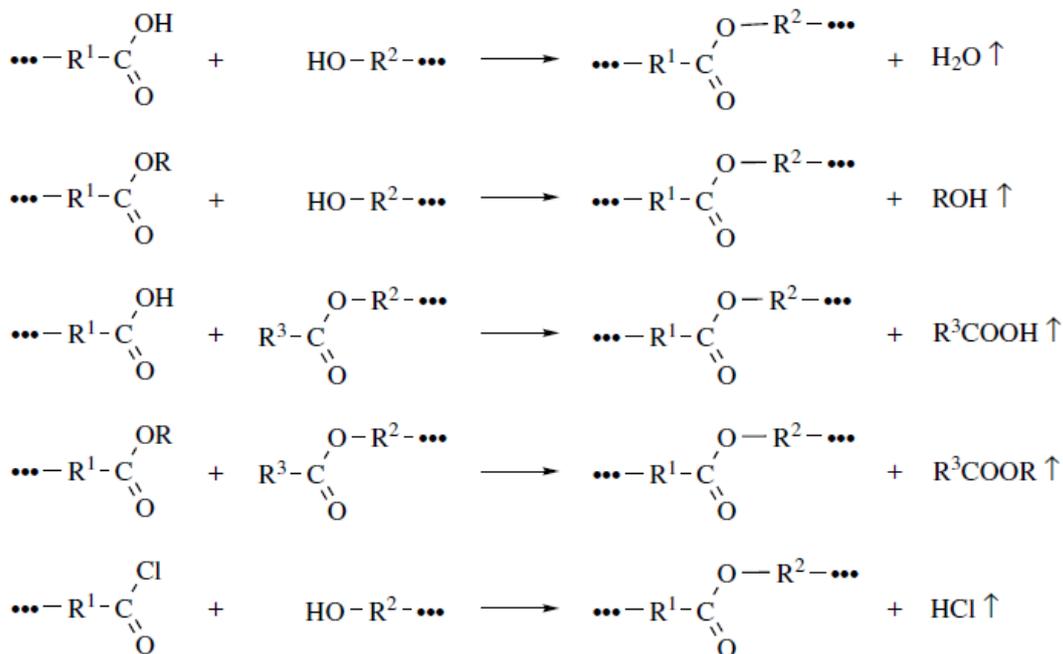


Figura 1. Reações de policondensação entre ácidos e álcoois polifuncionais e os seus derivados. (adaptado de 1)

Na reação de policondensação, para que sejam atingidas elevadas conversões e elevados pesos moleculares, é necessária a remoção dos subprodutos de reação (*p.e.* H₂O). Outro ponto importante nestas reações é o controlo da temperatura de modo a evitar reações paralelas, como a desidratação do diol, descarboxilação do diácido e a desidratação entre os grupos terminais carboxilo.⁶

Existe uma ampla variedade de poliésteres e as suas estruturas, propriedades e consequentes aplicações dependem da natureza dos grupos R1 e R2 (Figura 1). Quando estes são grupos alifáticos, os poliésteres resultantes apresentam elevada flexibilidade. Se, pelo contrário, os grupos são aromáticos, o copolímero apresenta-se rígido, exibindo na maioria das vezes propriedades térmicas e mecânicas superiores. Como exemplo de um copolímero alifático-aromático tem-se o poli(tereftalato de etileno) (PET) (Figura 2).⁴

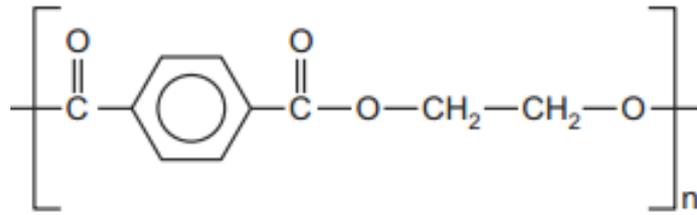


Figura 2- Estrutura química do poli (tereftalato de etileno).

O PET é um poliéster termoplástico muito utilizado em aplicações têxteis, em embalagens e garrafas, tendo vindo substituir o vidro. A sua produção foi impulsionada pela procura de polímeros recicláveis e amigos do ambiente. São utilizados dois processos para a produção de PET: um processo que utiliza tereftalato de dimetilo (DMT) e outro que utiliza ácido tereftálico (TA), utilizando ambos o etilenoglicol como glicol. O PET pode ser processado na forma de fibras ou filmes. As fibras de PET apresentam excelentes propriedades, como boa resistência ao desgaste, e a capacidade de poderem ser misturadas com fibras naturais, como por exemplo o algodão. As principais aplicações destas fibras são a nível industrial, nomeadamente filtros. Os filmes de PET apresentam excelentes propriedades de barreira, sendo por isso amplamente usado na indústria da embalagem.^{4, 6}

Outro poliéster com bastante relevância é o poli(ácido láctico) (PLA), que pode ser obtido pela polimerização de abertura de anel do lactídeo ou pela policondensação do ácido láctico, um monómero que contém um grupo hidroxilo e um grupo ácido na sua estrutura. O ácido láctico é produzido a partir da fermentação de um recurso renovável, a glucose e, por isso, o PLA é um polímero sustentável. Apesar da sua cadeia polimérica não conter anéis aromáticos, o PLA apresenta alguma rigidez e boa estabilidade térmica devido aos grupos metilo pendentes. Como exemplos de aplicações do PLA têm-se materiais têxteis e materiais para embalagens. Na Figura 3 encontra-se a estrutura química do PLA.⁷

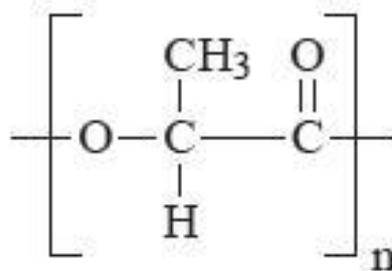


Figura 3. Estrutura química do poli (ácido láctico).

Os poliésteres podem também ser classificados em poliésteres saturados (termoplásticos) e poliésteres insaturados (termofixos).

Os poliésteres saturados, tal como o nome indica, são obtidos através da reação entre diácidos e dióis saturados. São caracterizados por possuírem cadeias longas e lineares, existindo apenas ligações simples entre os seus átomos de carbono. Estes poliésteres apresentam diferentes aplicações, nomeadamente filmes, plastificantes e fibras sintéticas. Por outro lado, os poliésteres insaturados são obtidos através da reação entre um diácido insaturado, um diácido saturado e dióis. As cadeias destes poliésteres, para além das ligações simples, também possuem ligações duplas entre os átomos de carbono, podendo ser sujeitos a reações de reticulação, quando em presença de um solvente reativo como, por exemplo, o estireno. As principais características e aplicações destes polímeros irão ser discutidas em detalhe, nas secções seguintes.^{8,9}

2.2 Poliésteres insaturados

Os poliésteres insaturados (UPs) são obtidos através da reação de policondensação entre dióis e diácidos ou anidros saturados e insaturados. Caracterizam-se por apresentarem ligações simples e duplas entre os átomos de carbono da cadeia molecular e por apresentarem baixos pesos moleculares. A Tabela 1 apresenta os principais componentes utilizados na síntese de poliésteres insaturados.¹⁰

Tabela 1. Principais componentes utilizados na síntese de poliésteres insaturados.¹⁰

Glicóis	Propilenoglicol, etilenoglicol, dietilenoglicol, neopentilglicol, glicerol
Ácidos saturados	Ácido adípico, ácido sebácico
Anidridos e ácidos insaturados	Anidrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico
Anidridos e ácidos aromáticos	Anidrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico,

O diol mais simples utilizado na síntese de UPs é o etilenoglicol. No entanto, quando este é o único diol utilizado, os poliésteres obtidos apresentam uma elevada tendência para formar cristais e uma baixa compatibilidade com o estireno. Por esta razão, utiliza-se usualmente o

propilenoglicol, que confere ao poliéster melhores propriedades físicas (como a dureza) e melhor resistência química. Outros exemplos de dióis utilizados são o dietilenoglicol e o dipropilenoglicol (Figura 4).^{8,9,11}

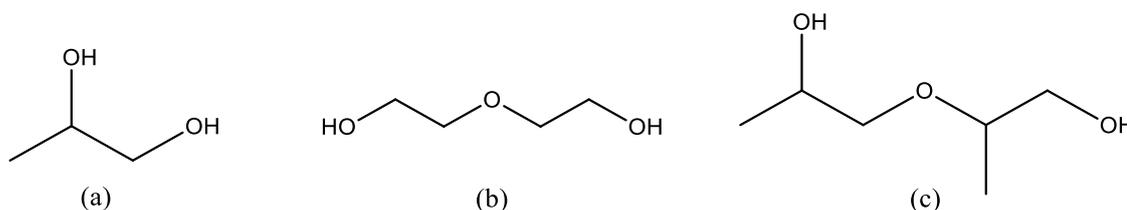


Figura 4. Estrutura química do propilenoglicol (a), dietilenoglicol (b) e dipropilenoglicol (c).

Os ácidos insaturados são os compostos que fornecem as ligações reativas C=C a este tipo de poliésteres, possibilitando assim a sua participação em reações de cura. Quanto mais ligações C=C possuir o UP, maior será a sua reatividade. O anidrido maleico e o ácido fumárico são os compostos mais usados como fonte de ligações duplas na síntese de UPs (Figura 5).^{9,11}

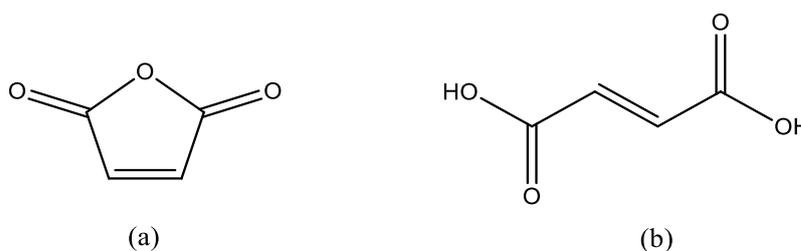


Figura 5. Estrutura química do anidrido maleico (a) e ácido fumárico (b).

Os ácidos ortoftálico e isoftálico (Figura 6) são dos ácidos mais utilizados pois permitem obter poliésteres com boa resistência química e boas propriedades mecânicas. Quando se pretende obter um poliéster com boa flexibilidade, o ácido adípico também pode ser utilizado.^{8,9}

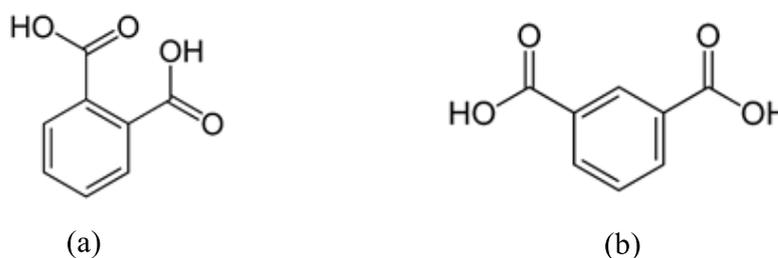


Figura 6. Estrutura química do ácido ortoftálico (a) e ácido isoftálico (b).

2.3 Resinas de poliésteres insaturados

Na maioria das aplicações, os UPs são utilizados na sua forma reticulada. A reticulação do poliéster ocorre através da reação de cura, em que a sua estrutura linear (ou ramificada) se transforma numa estrutura tridimensional, formando-se a resina de UP, passando do estado líquido para o estado sólido. Estas resinas são obtidas através da dissolução do poliéster num monómero, normalmente o estireno, um monómero vinílico (Figura 7).¹¹

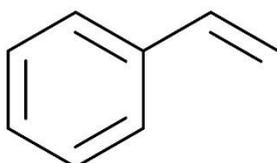


Figura 7. Estrutura química do estireno.

O monómero funciona não só como agente de reticulação mas também atua como solvente de modo a reduzir a viscosidade da mistura para que a resina possa ser processada, sendo a sua principal função a de ligar as cadeias moleculares do poliéster através dos grupos insaturados reativos. Além disso pode trazer diferentes propriedades à resina. No caso do estireno, quando utilizado em grandes quantidades pode aumentar a rigidez do produto final. No entanto, a utilização do monómero estireno constitui um problema de saúde ambiental, devido à evaporação e emissão deste solvente tóxico e carcinogénico durante o processamento da resina. Têm sido desenvolvidas algumas alternativas à utilização de estireno, tais como a sua substituição parcial por monómeros de baixa volatilidade, como é o caso dos sais metálicos bivalentes de ácido acrílico ou ácido metacrílico. O monómero de sal metálico está tipicamente no estado sólido tendo, conseqüentemente, uma pressão de vapor muito mais baixa do que a do estireno. Devido à presença dos iões metálicos bivalentes, os acrilatos atuam como agentes de reticulantes ionoméricos o que lhes confere propriedades de reticulação diferentes quando comparados com o estireno.^{10, 12}

A Tabela 2 apresenta os principais solventes utilizados na preparação de resinas de poliésteres insaturados.

Tabela 2. Principais solventes utilizados na síntese de resinas de poliésteres insaturados.¹⁰

Solventes	Estireno, <i>p</i> -Viniltolueno, α -Metilestireno, Acrilato de metilo, Metacrilato de metilo
------------------	--

2.4 Reação de cura

Designa-se por reação de cura (reticulação) a reação de copolimerização radicalar que ocorre através das ligações duplas presentes no UP e o monómero. Como resultado, obtém-se uma rede molecular polimérica tridimensional altamente reticulada. Durante este processo, o peso molecular e a massa volúmica do polímero aumentam.^{11, 13}

A reação de cura é induzida pela ativação do iniciador da mistura, com a formação de radicais livres. Esta ativação pode ser conseguida por aquecimento (iniciadores térmicos, *p.e.* peróxidos), ou por exposição da mistura a radiação ultravioleta (fotoiniciador, *pe.* Irgacure). Pode ainda conseguir-se esta ativação através da adição de um acelerador ou promotor (*p.e.* compostos organo-metálicos como naftenato e octoato de cobalto) à mistura, que permite a decomposição do iniciador à temperatura ambiente. Assim, algumas ligações duplas do UP são quebradas originando outros radicais livres reativos, ocorrendo deste modo a polimerização formando-se a resina final.^{11, 14}

No processo de cura o UP é dissolvido num monómero, que contém ligações duplas carbono-carbono, atuando como agente de cura, e eliminando as moléculas adjacentes ao poliéster por forma a formarem-se os pontos de insaturação. No decorrer da reticulação estireno/UP, o iniciador decompõe-se e produz radicais livres, os quais vão crescer e formar moléculas de cadeia longa, através da ligação do monómero de estireno e de moléculas de UP. A Figura 8 ilustra este processo.¹⁵

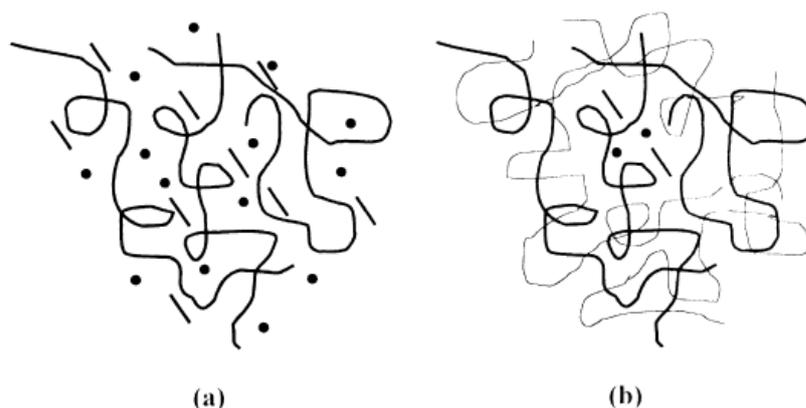


Figura 8. Mecanismo de cura. (a) Mistura de UP/monómero antes da cura, (b) após a cura.¹⁵

No processo de cura, podem-se distinguir diferentes processos na reticulação das cadeias poliméricas, nomeadamente: homopolimerização do poliéster (inter (A) e intramolecular (B)),

copolimerização polímero-solvente (C) e a homopolimerização do monómero (D) (Figura 9).

16

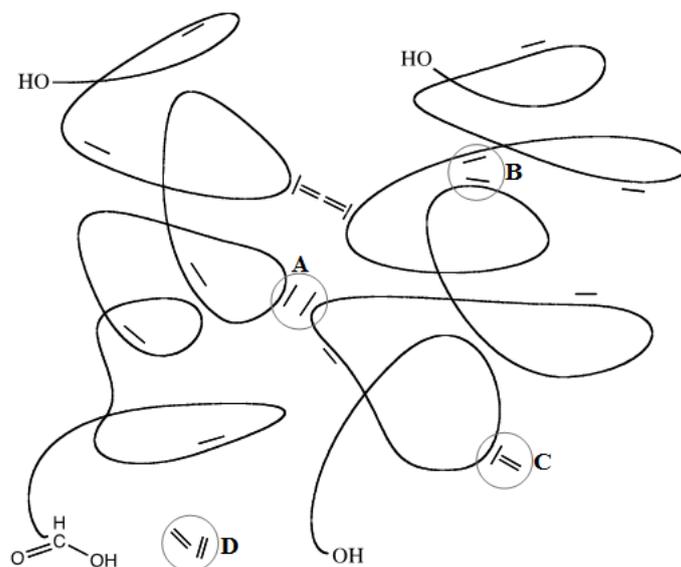


Figura 9. Diferentes reações de um poliéster insaturado com um monómero. (adaptado de 16)

Nas reações de homopolimerização do poliéster, a reação intermolecular resulta na formação de uma rede macroscópica que decorre da ligação das moléculas adjacentes; a reação intramolecular, por sua vez, aumenta a densidade de reticulação. Na reação de copolimerização polímero-solvente as unidades de reticulação são consumidas. A reação de homopolimerização do monómero vai originar a formação de um segmento de polímero solúvel que não vai entrar na rede polimérica. Os quatro tipos de reação influenciam a cinética da reação de cura, mas apenas a homopolimerização inter e intramolecular do poliéster contribui para a formação da rede polimérica.¹⁶

O processo de cura consiste na solidificação da resina e compreende duas fases, a gelificação e a vitrificação. Na fase de gelificação ocorre a transição da fase sol (líquida) para a fase gel (borracha) e o peso molecular e a viscosidade da resina aumentam consideravelmente. A fase de gelificação é controlada cineticamente por reações químicas. A Figura 10 esquematiza este passo da reação de cura.^{13, 14}

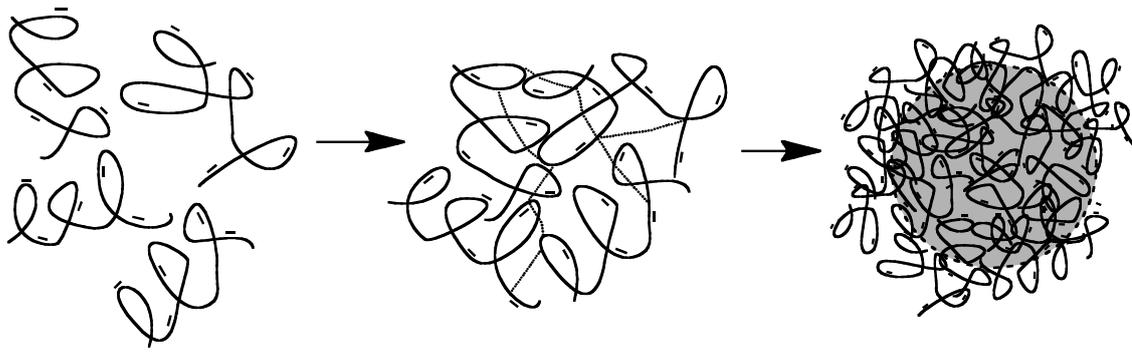


Figura 10. Etapas da reação de cura até à formação de gel.¹⁴

Após esta fase, o aumento da densidade de reticulação e do peso molecular do polímero curado conduz a uma diminuição da mobilidade das cadeias do polímero, provocando a formação de um sólido vítreo – vitrificação. Assim, nesta fase, há a transição da resina do estado líquido/borracha para o estado vítreo. A fase de vitrificação é controlada pela difusão das cadeias poliméricas.¹³

Usualmente, a resina final apresenta boas propriedades mecânicas (boa resistência à deformação), e térmicas (elevada estabilidade térmica) e boas propriedades de isolamento térmico e elétrico.¹⁷

Resinas de UPs, na sua forma pura ou combinadas com materiais de enchimento, apresentam uma vasta gama de aplicações, tais como a indústria da construção, indústria automóvel e indústria da madeira.¹⁸

2.5 Poliésteres sintetizados a partir de monómeros de origem renovável

A constante flutuabilidade no preço do petróleo, associado à sua natureza finita, tem levado a aumento significativo no uso de matérias-primas renováveis na produção de polímeros. Atualmente, o grande desafio na utilização dos monómeros de origem renovável está no seu elevado custo quando comparado com os seus homólogos de origem petroquímica. Existe uma vasta gama de monómeros que podem ser obtidos a partir dos componentes da biomassa, tais como hidratos de carbono, lenhina, óleos e proteínas, sendo que os três primeiros são os que apresentam maior interesse para a síntese de poliésteres.^{5, 14}

2.5.1 Diácidos

Os diácidos para a síntese de poliésteres podem ser produzidos a partir de monossacarídeos, seja por via química ou biológica, constituindo uma das mais importantes matérias-primas renováveis na produção de polímeros. O ácido fumárico (FA) (Figura 5, b), o ácido succínico (SucAc) e o ácido itacónico (IA) (Figura 11) são exemplos de diácidos obtidos a partir de hidratos de carbono.⁵

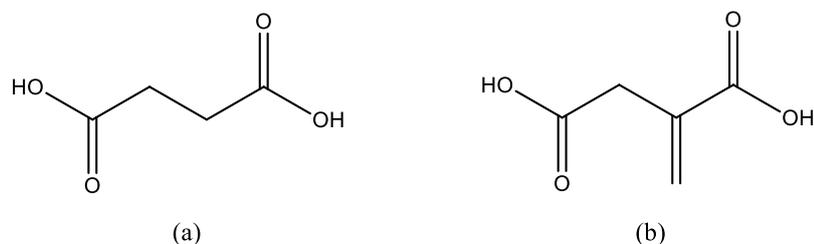


Figura 11. Estruturas químicas dos ácidos succínico (a) e itacónico (b).

O FA é atualmente obtido através da isomerização do anidrido maleico, sendo utilizado na síntese de resinas de poliésteres insaturados e de outros polímeros. Nos últimos anos várias têm sido as tentativas para a produção de FA a partir de processos de fermentação de matérias-primas renováveis, nomeadamente amido e materiais lignocelulósicos. Os microrganismos mais utilizados neste processo são fungos (*p.e. Rhizopus nigricans, Rhizopus arrhizus*) podendo também usar-se algumas bactérias (*p.e. Lactobacillus spp.*) e leveduras (*p.e. Saccharomyces cerevisiae*).⁵

O SucAc é principalmente obtido através de processos químicos envolvendo a hidrogenação catalítica do anidrido maleico, seguida de hidratação. Outro processo possível é a hidrogenação catalítica direta do ácido maleico. Na fermentação, substratos como amido de milho, soro de leite, melação de cana ou glicerol, são convertidos em SucAc através da ação de bactérias (*p.e. Mannheimia succiniciproducens e Escherichia coli* recombinante) num processo com elevados rendimentos e pequenas quantidades de subprodutos. Contudo, este processo ainda tem de ser otimizado nomeadamente no que diz respeito ao isolamento e purificação do SucAc a partir do caldo de fermentação.⁵

O IA é produzido a partir da fermentação de açúcares usando o fungo *Aspergillus terreus*. O substrato que apresenta melhores rendimentos é a glicose pura. No entanto, devido ao seu elevado preço, têm sido procurados outros substratos, tendo-se verificado que o amido, melações, xarope de milho hidrolisado, e misturas destes componentes podem ser também utilizados. Este diácido é aplicado na síntese de poliésteres insaturados para a indústria de revestimentos e na área biomédica.⁵

2.5.2 Dióis

O 1,3-propanodiol (PDO) e o 1,4-butanodiol (BDO) (Figura 12) são dois dióis alifáticos que podem ser obtidos a partir de matéria-prima renovável. Outros dióis de interesse e que já têm vindo a ser usados na síntese de poliésteres são os 1,4:3,6 – dianidrohexitóis (DAHs).⁵

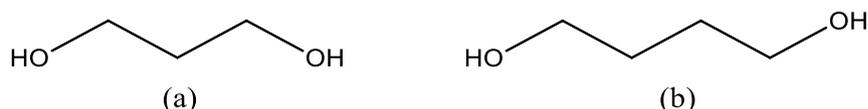


Figura 12. Estrutura química do 1,3 - Propanodiol (a) e 1,4 - Butanodiol (b).

O PDO é obtido maioritariamente a partir da transformação química do óxido de etileno ou de acroleína. Contudo, esta síntese apresenta as desvantagens de depender de recursos fósseis, libertar produtos tóxicos e utilizar condições reacionais adversas. Assim sendo, tem-se dado bastante importância à síntese deste diol a partir de recursos renováveis. O PDO pode ser produzido pela fermentação de glicerol utilizando bactérias como a *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii* e *Clostridium butyricum*. Para além do glicerol, a glicose também é um substrato bastante atrativo nesta síntese. Contudo, não existem microrganismos naturais disponíveis para a conversão direta da glicose em PDO, facto que pode ser ultrapassado com a utilização de culturas mistas ou de microrganismos geneticamente modificados, que promovem a transformação da glicose em glicerol, seguida da conversão deste em PDO.^{5, 19}

O BDO é maioritariamente produzido a partir do anidrido maleico, mas várias têm sido as tentativas para que seja produzido a partir de fontes renováveis através do processo de fermentação. Duas vias são descritas para a sua produção: conversão de açúcares em SucAc por fermentação, com posterior redução a BDO e fermentação de açúcares em presença da bactéria *Escherichia coli*.⁵

Os DAHs são obtidos a partir da ciclização de hexitóis, após a sua desidratação ácida. Os hexitóis, por sua vez, são obtidos a partir da redução de hexoses. Existem três estereoisómeros de DAHs, isoiodídeo, isosorbídeo e isomanídeo, que diferem entre si na posição dos grupos hidroxilo nos carbonos C₂ e C₅ (*endo* ou *exo*) (Figura 13). As diferentes posições dos grupos hidroxilo conferem diferentes reatividades aos DAHs. O isomanídeo é o menos reativo, seguindo-se o isosorbídeo e, por fim, o isoiodídeo. Atualmente, apenas o isosorbídeo é produzido a nível industrial, tendo vindo a ser utilizado na síntese de poliésteres com temperaturas de transição vítrea elevada.⁵

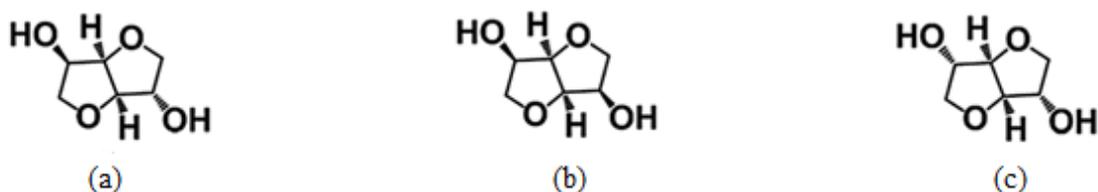


Figura 13. Estrutura química dos estereoisómeros de DAHs, (a) isosorbídeo, (b) isomanídeo, (c) isoiodídeo. ^(adaptado de 5)

A utilização de recursos renováveis para a produção de polímeros constitui uma via promissora para a substituição dos seus homólogos petroquímicos, sendo a biomassa a matéria-prima mais viável, ainda que em pequena escala. Na produção de poliésteres sustentáveis, há vários aspetos a ter em atenção como o seu custo e desempenho, havendo ainda um longo caminho a percorrer.

2.6 Melhoramento das propriedades químicas e termomecânicas de poliésteres insaturados

Os poliésteres possuem diversas propriedades que os tornam importantes em muitas áreas. Estas propriedades dependem de vários fatores entre os quais a sua estrutura e a distribuição das unidades de repetição.²⁰

Uma das propriedades é a elevada dureza, que aumenta com a presença de glicóis com poucas ligações éter e de ácidos aromáticos, e diminui com a presença de ácidos alifáticos de cadeias longas. Outra propriedade é a elevada resistência à tração e flexão, que é maior para poliésteres obtidos a partir de glicóis com cadeias carbonadas mais longas. Os poliésteres também apresentam resistência ao impacto (que aumenta com o aumento do comprimento da cadeia dos ácidos alifáticos), resistência à compressão (poliésteres que têm como base ácidos alifáticos saturados apresentam uma baixa resistência à compressão), resistência ao calor (poliésteres menos insaturados possuem melhor resistência ao calor), resistência à abrasão e resistência química. Estes fatores podem ser manipulados de modo a obter-se um poliéster com propriedades desejáveis consoante a aplicação pretendida.²⁰

As propriedades químicas e mecânicas não dependem somente dos diácidos e dióis utilizados na reticulação, podendo também ser melhoradas durante este processo mediante adição de enchimentos, reforços e outros aditivos ‘nanométricos’, originando os denominados nanocompósitos. Esta pluralidade em relação às propriedades da resina tornam-na um material muito importante numa ampla gama de aplicações.

Os nanocompósitos são materiais que apresentam duas fases distintas: uma matriz (fase polimérica orgânica) e enchimento nanométrico (*p.e.* nanopartículas, inorgânico). Nanocompósitos orgânicos/inorgânicos combinam as vantagens do polímero orgânico, como a flexibilidade, ductilidade, processabilidade e propriedades dielétricas, com as do material inorgânico, como rigidez e estabilidade térmica. Assim sendo, os nanocompósitos apresentam propriedades melhoradas, as quais são afetadas pela proporção da mistura entre a matriz orgânica e as nanopartículas. As nanopartículas são introduzidas nos polímeros em taxas de 1 a 10% em massa, e muitas vezes são incorporadas conjuntamente com os aditivos tradicionais e com fibras de reforço tais como fibras de vidro e de carbono. Exemplos de nanopartículas utilizadas na preparação de nanocompósitos são a argila, a nanosílica e o carbonato de cálcio nanoprecipitado.^{21, 22}

A argila é um dos reforços mais utilizados por ser um composto abundante na Natureza, podendo utilizar-se na sua forma ‘primitiva’ ou na forma modificada. Este reforço apresenta boas propriedades físicas, mecânicas, térmicas, e elétricas. Pode atuar ainda como retardador de chama e como agente de barreira a gases. Devido à sua densidade de cargas, a montmorillonita é, hoje em dia, a argila mais usada em nanocompósitos.^{18, 21, 23}

A nanosílica é outro exemplo de reforço bastante utilizado. Estas nanopartículas afetam fortemente as propriedades mecânicas e térmicas dos nanocompósitos devido à tensão interfacial entre o polímero e a sílica. Um dos fatores fundamentais na determinação das propriedades dos materiais nanocompósitos são as superfícies internas, isto é, as interfaces, apresentando a sílica uma elevada área de superfície por volume. Existem três métodos para a preparação de nanocompósitos polímero/sílica: mistura, processo sol-gel e polimerização *in-situ*. Tal como o próprio nome indica, na mistura as nanopartículas de sílica são misturadas com o polímero. No processo de sol-gel a adição das nanopartículas pode acontecer com o polímero pré-formado ou durante a polimerização. No método *in-situ*, ocorre primeiramente a dispersão das nanopartículas no monómero e depois a polimerização. Os nanocompósitos de sílica podem ser utilizados em revestimentos, materiais retardadores de chama, dispositivos óticos, membranas de pervaporação, entre outros.²²

O carbonato de cálcio, tradicionalmente, é adicionado a polímeros no seu tamanho micro com o objetivo de reduzir os custos da formulação. No entanto, as propriedades físicas do produto não são melhoradas apresentando em alguns casos um impacto negativo no seu desempenho. Recentemente, tem-se verificado que o carbonato de cálcio nanoprecipitado pode conferir boas propriedades ao nanocompósito, desde que bem disperso na matriz polimérica. Estas

nanopartículas são adequadas particularmente para materiais para embalagens devido ao seu baixo custo e não serem tóxicas. As propriedades do carbonato de cálcio também podem ser ajustadas de modo a explorar as interações dos íons de cálcio presentes na superfície com moléculas orgânicas contendo grupos carboxílicos, como é o caso dos poliésteres.^{24, 25}

A preparação de nanocompósitos é feita a partir de diferentes métodos, sendo que, para os UPs, os métodos mais utilizados são a pré-polimerização e a polimerização *in-situ*. No método de pré-polimerização as nanopartículas são adicionadas ao polímero já sintetizado, ou seja, primeiro ocorre a síntese do polímero e a sua posterior dissolução em estireno e só depois são adicionadas as nanopartículas. A polimerização *in-situ* é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com base, por exemplo, em argila. Primeiramente a argila incha no monômero iniciando-se de seguida a reação de polimerização por adição do iniciador (normalmente peróxidos). A Figura 14 apresenta o método de polimerização *in-situ*.¹⁸

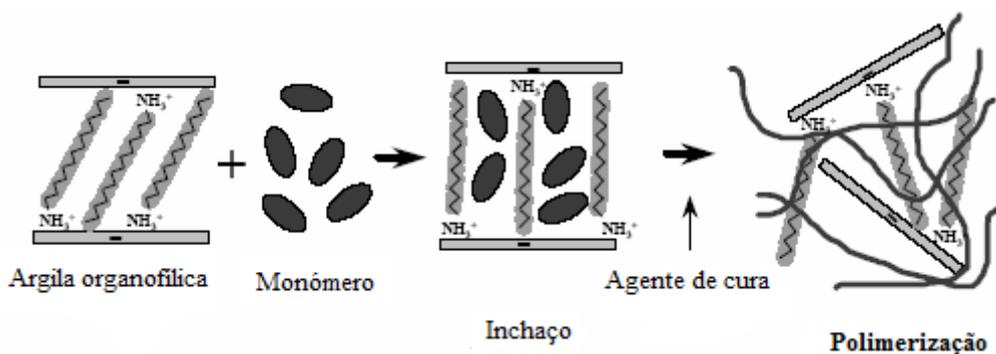


Figura 14. Método de polimerização *in-situ*.^(adaptado de 18)

A adição de aditivos nanométricos melhora as propriedades mecânicas e térmicas dos materiais tornando-os bastante interessantes em muitas indústrias. Podem distinguir-se diversas aplicações como: reforço de plásticos e borrachas, revestimentos, enchimentos, materiais retardadores de chama, membranas de pervaporação, materiais para aplicações aeroespaciais, dispositivos para libertação de fármacos e na engenharia de tecidos. Por exemplo, em relação aos revestimentos, na última década surgiu um novo tipo de revestimento denominado de revestimento híbrido orgânico/inorgânico, que combina a flexibilidade e facilidade de processamento dos polímeros com a dureza dos materiais inorgânicos (como é o caso das nanopartículas). Geralmente estes revestimentos são transparentes, apresentam uma boa adesão e diminuem o risco de abrasão e de resistência de um substrato polimérico.^{3, 22}

Os compostos com dimensões nanométricas aumentam bastante a interface das interações entre os materiais. Existe uma grande variedade de combinações possíveis entre nanopartículas,

matrizes poliméricas e aditivos convencionais, o que permite obter materiais com uma vasta gama de propriedades (*p.e.* mecânicas, térmicas, óticas, elétricas, entre outras). A melhoria na qualidade destes materiais e os avanços relativamente aos processos de produção levará à sua crescente utilização para as mais diversas aplicações.²¹

2.7 Aplicações das resinas de poliésteres insaturados

As resinas de UPs (UPRs) apresentam uma ampla área de aplicações podendo ser utilizadas na sua forma pura ou com enchimento ou reforço. A sua crescente utilização encontra-se ligada à sua versatilidade e ao facto de fornecer soluções de baixo custo. Na área da indústria, as principais aplicações são a indústria naval, dos transportes e da construção.²⁶

Um dos maiores mercados das UPR é a indústria naval, podendo utilizar-se uma variedade de resinas dependendo da utilização final da embarcação. No caso de embarcações de alto desempenho, onde são necessárias resinas mais resistentes, utilizam-se resinas éster-vinílicas ou ainda misturas destas com resinas dicitlopentadieno. Para barcos de uso geral, como barcos de recreio, utilizam-se misturas de resinas ortoftálicas/dicitlopentadieno de baixo custo.²⁶

Na indústria dos transportes, as UPR são utilizadas devido a características como o seu baixo peso, a resistência à corrosão e a sua fácil moldagem em diferentes formas, resistindo a elevadas temperaturas que ocorrem, *p.e.*, durante o processo de pintura. São utilizadas, mais frequentemente, em forma de compósitos com enchimento de fibras de vidro devido às suas vantagens de elevada rigidez, resistência ao calor, baixo coeficiente de dilatação e baixa resistência à fluência.²⁶

Na área da construção as UPR são utilizadas devido a características como a durabilidade, flexibilidade e baixo custo, substituindo materiais tradicionais (*pe.* madeira, cerâmica, aço).²⁶

A Tabela 3 apresenta exemplos de aplicações para as diferentes áreas referidas.²⁶

Tabela 3. Aplicações das UPR na indústria naval, dos transportes e da construção.²⁶

Área	Aplicações
Naval	Construção e revestimento de cascos e convés de veleiros, canoas, caiaques.
Transportes	Componentes externos e componentes estruturais de veículos
Construção	Painéis para coberturas e estufas, componentes e acessórios de casa de banho, tubos, tanques

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

A Tabela 4 apresenta os reagentes utilizados na síntese dos UP e RBN, na preparação das UPR e na preparação das amostras para as diferentes análises efetuadas.

Tabela 4. Reagentes necessários ao longo do trabalho.

Reagente	Finalidade	Abreviatura	Massa molar (g/mol)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Ácido fumárico	Síntese de UP	FA	116,07	287	-
Ácido sucínico	Síntese de UP e Síntese de reticulantes	SucAc	118,09	188	235
Propilenoglicol		PG	76,09	-59	188
1,3 – Propanodiol		PDO	76,09	-27	214
Ácido láctico	Síntese e	LA	90,08	53	200
Ácido sebácico		SebAc	202,25	133-137	294,5
Octanoato de estanho	Modificação de reticulantes	-	405,12	-	-
Anidrido itacónico		IA	112,08	66-68	114-115
Estireno	Reação de cura	St	104,15	-30	145
Peróxido de benzoílo		BP	242,21	103	-
Tetrahidrofurano Deuterado	Caracterização	THF-d ₈	72,11	-108,4	66
Clorofórmio deuterado		CDCl ₃	119,38	-63	61
Dimetilsulfóxido deuterado		DMSO-d ₆	78,13	16-19	189
Fenolftaleína	Determinação do valor ácido	-	318,32	263	-
Hidróxido de potássio		KOH	56,11	360	1327
Etanol		EtOH	46,07	-114	78

3.2 Síntese dos poliésteres insaturados de base natural

A síntese dos UP foi realizada com base na montagem representada na Figura 15. As reações foram efetuadas na massa, num reator de 250 ml (3), equipado com um agitador mecânico (5), e um condensador (4) ligado a um balão de recolha de água (6), produto secundário da reação.

Durante a reação manteve-se um fluxo constante de azoto (1). O aquecimento da mistura reacional foi efetuado com uma placa de aquecimento (2) e a temperatura foi controlada com um termómetro mergulhado no banho de óleo (7).

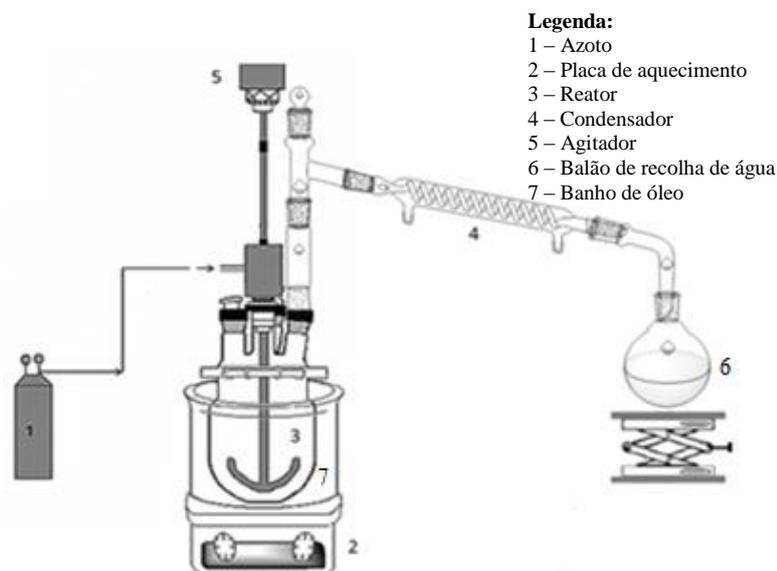


Figura 15. Esquema representativo da montagem reacional.

Foram sintetizados dois UPs, o UPT1 com SucAc, FA, PDO e PG e o UPT2, onde o PG foi substituído por LA (Figura 16). A reação do UPT1 decorreu durante 11 horas com uma rampa de temperatura que se iniciou nos 190°C e foi até 210°C. Para o UPT2, a reação decorreu durante 15 horas e 30 minutos com uma rampa de temperatura que se iniciou nos 180°C e foi até aos 210°C. O valor ácido (AV)¹ foi registado ao longo da reação, e a reação foi terminada quando se atingiu um valor entre 20 e 30 mg KOH/g. A Tabela 5 apresenta as percentagens molares de cada componente utilizados na síntese, bem como as temperaturas e tempos de reação.

Tabela 5. Informação da síntese dos UP de base natural.

Reação	Ácidos saturados (% mol/mol)		Ácidos insaturados (% mol/mol)	Glicóis (% mol/mol)		Rampas de temperatura			
	LA	SucAc	FA	PDO	PG	180	190	200	210
UPT1	-	24	22	29	25	-	6h	4h	1h
UPT2	31	16	17	36	-	4h30	1h30	4h	5h30

¹ Procedimento de determinação do valor ácido no Anexo A.

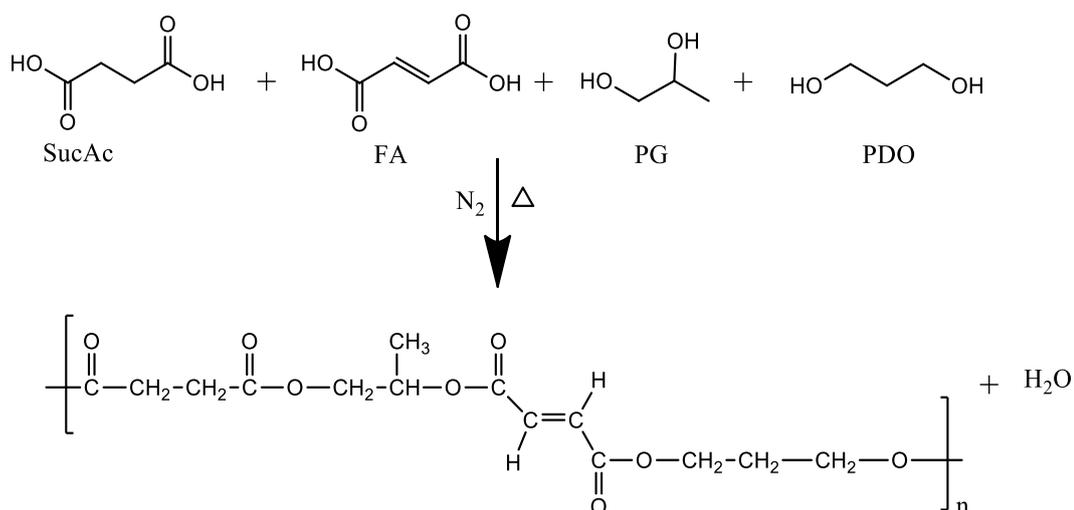


Figura 16. Esquema reacional da síntese das UPs (UPT1).

3.3 Síntese dos reticulantes de base natural

Foram sintetizados dois tipos de poliésteres-polióis: poliésteres-polióis a partir de SucAc, SebAc e PDO e poliésteres-polióis a partir de ácido láctico. Os poliésteres-polióis foram sintetizados num reator de 250 mL, equipado com um agitador mecânico, entrada de azoto, condensador e balão de recolha de água, tal como representado na Figura 15.

3.3.1 Síntese de poliésteres-polióis a partir de SucAc, SebAc e PDO

Foram desenvolvidos quatro poliésteres-polióis (RTM1, RTM2, RTM3, RTM4) com o diol PDO e os diácidos SebAc e SucAc (Figura 17) utilizando as quantidades apresentadas na Tabela 6. A mistura reacional foi aquecida até aos 180°C, retirando-se amostras ao longo do tempo para determinação de AV. A temperatura foi sendo ajustada de acordo com o AV determinado.

Tabela 6. Informação da síntese dos poliésteres-polióis a partir de SucAc, SebAc e PDO.

Reação	m _{SebAc} (g)	m _{SucAc} (g)	m _{PDO} (g)	t _{reação} (h)	T _{reação} (°C)	AV (mgKOH/g)
RTM1	70,79	-	37,28	3 + 2,30 + 1	180 + 190 + 200	27
RTM2	66,74	-	40,18	5 + 3,40	180 + 190	17,8
RTM3	-	56,68	51,13	2,30 + 2	180 + 200	23
RTM4	-	53,14	54,78	4 + 1,15	180 + 190	15,47

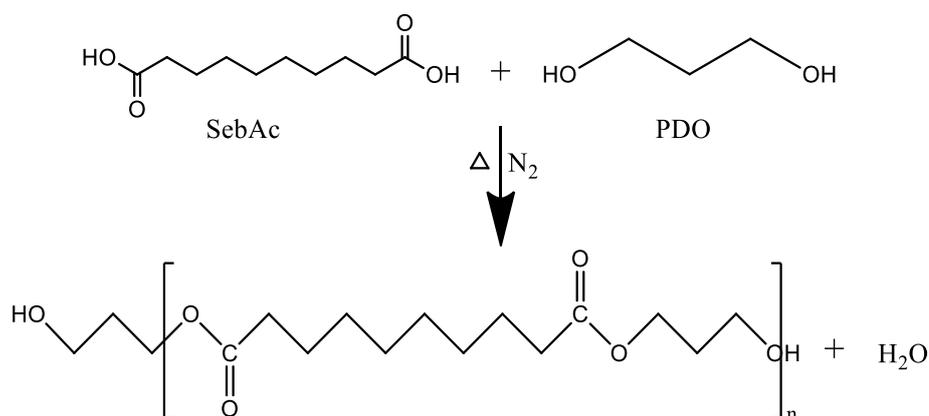


Figura 17. Esquema reacional da síntese das RTMs (RTM1, RTM2).

3.3.2 Síntese de poliésteres-polióis a partir do ácido láctico

Foram desenvolvidos quatro poliésteres-polióis (RLATM1, RLATM2, RLATM3, RLATM4) com os dióis PDO ou PG e o LA (Figura 18) de acordo com as quantidades apresentadas na Tabela 7. A mistura reacional foi aquecida até 160°C, e deixou-se reagir durante 4 horas. Após este tempo, o catalisador Sn(Oct)₂ foi adicionado e aumentou-se a temperatura para 180°C deixando-se reagir durante 16 horas.

Tabela 7. Informação da síntese dos poliésteres-polióis a partir de ácido láctico.

Reação	m _{PDO} (g)	m _{PG} (g)	m _{LA} (g)	m _{SnOct2} (g)	t _{reação} (h)	T _{reação} (°C)
RLATM1	70,1	-	166,5	1,38	4 + 16	160 + 180
RLATM2	-	70,1		1,38		
RLATM3	15,39	-		1,26		
RLATM4	-	15,39		1,26		

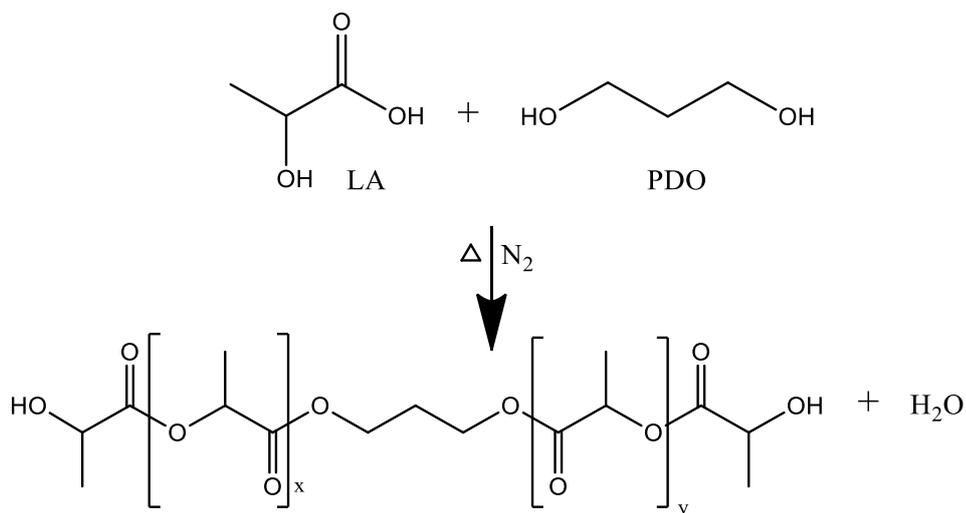


Figura 18. Esquema reacional da síntese das RLATMs (RLATM1, RLATM3).

3.3.3 Modificação dos poliésteres-polióis com anidrido itacónico

A modificação dos poliésteres-polióis por reação dos seus grupos hidroxilo terminais com o anidrido itacónico para obtenção dos RBN foi realizada num balão de fundo redondo de 250 mL, num banho a 120°C, durante 12 horas e sob atmosfera de azoto (Figura 19). As informações relativas às reações de modificação são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Informação da modificação dos poliésteres-polióis de base natural.

Reticulante	$m_{\text{reticulante}}$ (g)	m_{IA} (g)	m_{SnOct2} (g)
MOD_RTM1	9,17	6,72	0,096
MOD_RTM2	11,51		0,112
MOD_RTM3	5,47		0,058
MOD_RTM4	5,05		0,052
MOD_RLATM3	5,55		0,056
MOD_RLATM4	8,27		0,083

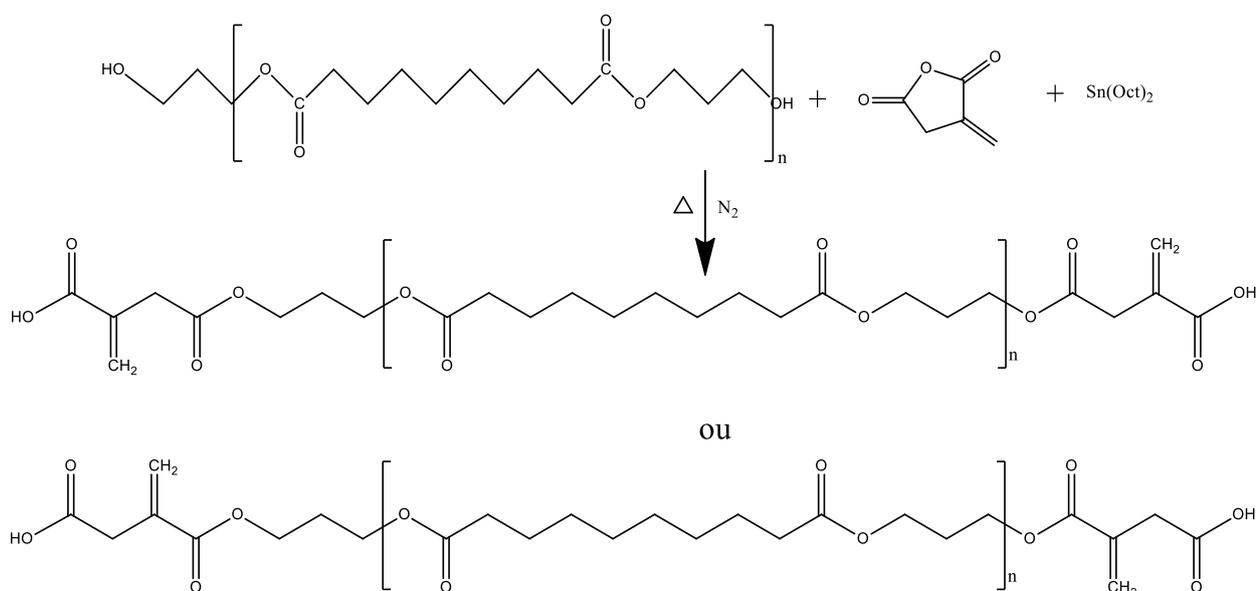


Figura 19. Esquema reacional da síntese das modificações (MOD_RTM1, MOD_RTM2)

3.4 Preparação das UPRs e dos nanocompósitos

Dissolveram-se os UPs em estireno e adicionou-se o iniciador (BP) (3% m/m). A mistura foi colocada sob agitação até todos os componentes estarem totalmente dissolvidos. Procedeu-se de seguida à reação de cura na estufa a 80°C durante 3 horas e a 120°C durante 4 horas.

O procedimento para obtenção dos nanocompósitos foi o mesmo que o descrito para a preparação dos UPR, sendo a única diferença a adição dos aditivos nanométricos (MMT, MMT modificada², nanosílica e NPCC). Estes aditivos foram adicionados à formulação em frações mássicas entre 5 e 10 %. Algumas formulações foram ainda preparadas com os RBN.

Na Tabela 9 encontram-se as quantidades usadas em cada formulação.

² Procedimento da modificação encontra-se no Anexo B.

Tabela 9. Informação relativa à preparação dos nanocompósitos.

Experiência	UP	m_{UP} (g)	m_{St} (g)	m_{nanopartículas} (g)	m_{BPO} (g)	m_{reticulante} (g)	Nanopartículas
UPR1	UPT1	3,15	1,85		0,15		
UPR2	UPT2	3,15	1,85		0,15	-	-
NC_UMMT1	UPT1	3,15	1,85	0,26	0,15		Na-MMT não tratado
NC_UMMT2		3,15	1,85	0,56	0,15	-	
NC_UMMT3	UPT2	3,15	1,85	0,26	0,15		
NC_UMMT4		3,15	1,85	0,56	0,15		
NC_TMMT1	UPT1	3,15	1,85	0,13	0,15		Na-MMT tratado
NC_TMMT2		3,15	1,85	0,26	0,15	-	
NC_TMMT3	UPT2	3,15	1,85	0,13	0,15		
NC_TMMT4		3,15	1,85	0,26	0,15		
NC_NS1	UPT1	3,15	1,85	0,07	0,15		Nanosílica não tratada
NC_NS2		3,15	1,85	0,15	0,15	-	
NC_NS3	UPT2	3,15	1,85	0,07	0,15		
NC_NPCC1	UPT1	3,15	1,85	0,26	0,15		NPCC não tratado
NC_NPCC2		3,15	1,85	0,56	0,15	-	
NC_NPCC3	UPT2	3,15	1,85	0,26	0,15		
NC_NPCC4		3,15	1,85	0,56	0,15		
MRTM2(1)	UPT1	3,15	1,17		0,15	0,68	
MRTM2(2)	UPT2	3,15	1,17		0,15	0,68	-
MRLATM4(1)	UPT1	3,15	1,17		0,15	0,68	
MRLATM4(2)	UPT2	3,15	1,17		0,15	0,68	-
MRTM2_UMMT(1)	UPT1	3,15	1,17	0,56	0,15	0,68	Na-MMT não tratado
MRTM2_UMMT(2)	UPT2						
MRLATM4_UMMT(1)	UPT1	3,15	1,17	0,56	0,15	0,68	
MRLATM4_UMMT(2)	UPT2						
MRTM2_TMMT(1)	UPT1	3,15	1,17	0,26	0,15	0,68	Na-MMT tratado
MRTM2_TMMT(2)	UPT2						
MRLATM4_TMMT(1)	UPT1	3,15	1,17	0,26	0,15	0,68	
MRTM2_NS(1)	UPT1	3,15	1,17	0,15	0,15	0,68	Nanosílica não tratada
MRTM2_NS(2)	UPT2						
MRLATM4_NS(1)	UPT1	3,15	1,17	0,15	0,15	0,68	
MRLATM4_NS(2)	UPT2						
MRTM2_NPCC(1)	UPT1	3,15	1,17	0,56	0,15	0,68	NPCC não tratado
MRTM2_NPCC(2)	UPT2						
MRLATM4_NPCC(1)	UPT1	3,15	1,17	0,56	0,15	0,68	
MRLATM4_NPCC(2)	UPT2						

3.5 Teor em gel

A avaliação do teor em gel das amostras realizou-se por extração com THF. As UPRs secas foram pesadas (w_0), sujeitas a extração durante a noite (10 horas) e secas sob vácuo. Após estabilização do peso, as amostras extraídas foram novamente pesadas (w_e). Para determinação do teor em gel foi utilizada a Equação (1).

$$\text{Teor em gel} = \frac{w_e}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

3.6 Técnicas de caracterização

3.6.1 Identificação da estrutura química

Os espectros de FTIR das diferentes amostras foram obtidos à temperatura ambiente utilizando um espectrómetro Jasco FT/IR-4200 em modo ATR. Os espectros foram obtidos numa gama espectral de 4000 a 500 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 acumulações.

Os espectros de RMN de ^1H RMN dos UPs e RBN foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance III 400 MHz, com uma sonda de detecção tripla TIX 5mm. THF- d_8 , DMSO- d_6 e CDCl_3 foram usados como solventes.

3.6.2 Propriedades térmicas e mecânicas

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por TGA usando o equipamento *TA Instruments* Q500. A análise decorreu entre os 25°C e os 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} , em atmosfera inerte de azoto.

O comportamento térmico das amostras antes da degradação foi avaliado por DSC usando o equipamento *TA Instruments* Q100, equipado com uma unidade de arrefecimento RSC90. As amostras foram analisadas em dois ciclos, um entre 25 e os 130°C e outro entre os -80 e os 200°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min^{-1} sob atmosfera de azoto (50 mL min^{-1}), tendo sido utilizadas massas de amostras entre 5 e 10 mg.

A análise de DMTA foi realizada num equipamento Tritec2000DMA. As amostras de UP foram colocadas em ‘*pockets*’ de aço inoxidável e analisadas no modo de ‘*single cantilever*’. Os UPRs foram analisados no modo de tensão. Ambos os testes foram realizados de -150°C até 200°C, em modo multifrequência, com uma taxa de aquecimento de 5°C min^{-1} .

4 Apresentação e discussão dos resultados

Depois da síntese dos UPs e dos RBN e da preparação dos nanocompósitos procedeu-se à sua caracterização química e térmica.

4.1 Caracterização dos poliésteres insaturados

Tal como referido, os UPs são obtidos através da reação de policondensação entre diácidos insaturados, diácidos saturados e dióis. Para além do produto principal, o UP, também se obtém um subproduto, a água, que é removido continuamente ao longo da reação para que sejam atingidas elevadas conversões.

Nas sínteses realizadas, utilizou-se o FA (Figura 5, b) e o SucAc (Figura 11, a) como ácido insaturado e ácido saturado, respetivamente. Utilizou-se ainda o LA, que possui tanto funcionalidade hidroxilo como a funcionalidade ácido. Estes monómeros (Figura 20) apresentam a vantagem de serem de origem renovável.

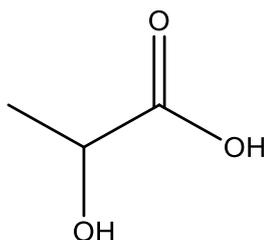
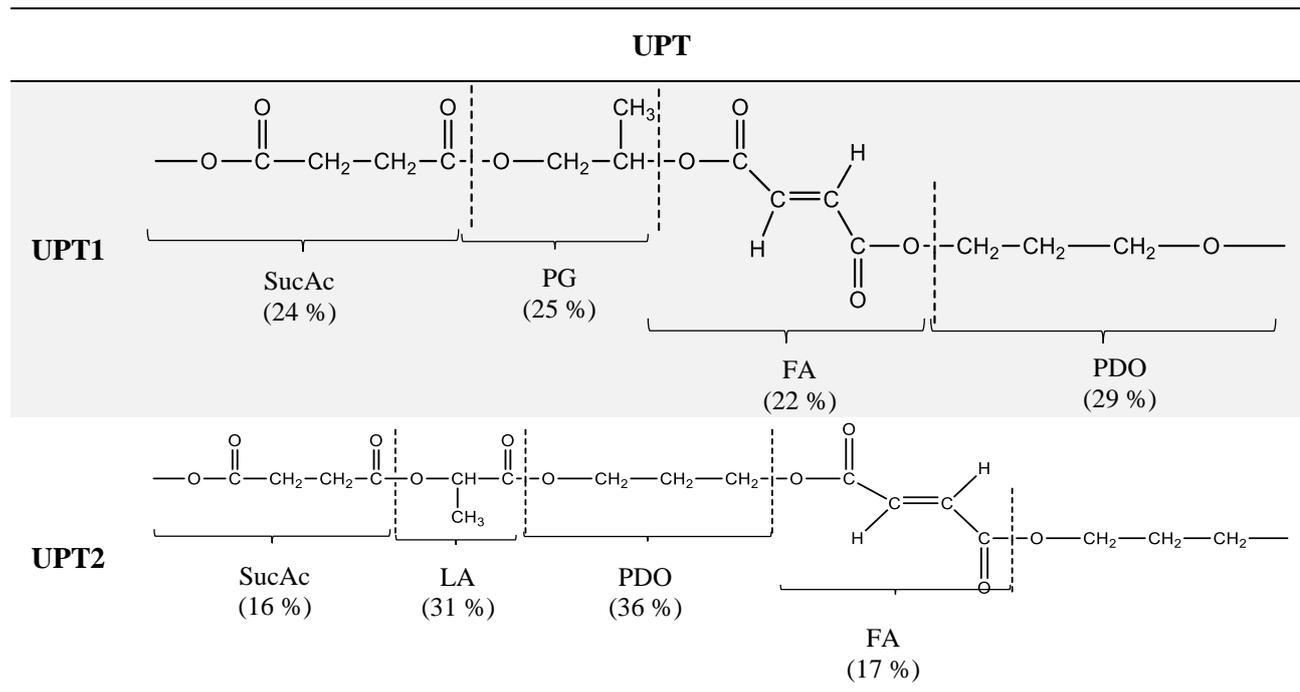


Figura 20. Estrutura química do ácido láctico.

Em relação aos dióis, foram utilizados o PG (Figura 4, a) e o PDO (Figura 12, a). O PG para além de proporcionar resistência química à resina, também lhe acrescenta melhores propriedades físicas (dureza), e também já pode ser obtido a partir da biomassa. O PDO é um diol de origem renovável, cuja estrutura pode conferir flexibilidade ao UP.^{9, 27}

A Tabela 10 apresenta a estrutura dos UPs sintetizados assim como as percentagens molares de cada um dos componentes utilizados na sua síntese.

Tabela 10. Estrutura química dos UPs sintetizados e as percentagens molares de cada componente.



4.1.1 Análise FTIR

Através da análise de FTIR dos UPs sintetizados foi possível identificar e confirmar a presença dos principais grupos funcionais e ligações químicas esperadas, como o grupo hidroxilo, as ligações duplas carbono-carbono e o grupo carboxilo. Para além disso, também foi possível constatar a conversão dos reagentes utilizados na síntese. A Tabela 11 apresenta os grupos funcionais de interesse e as bandas de absorção correspondentes dos UPs e dos monómeros utilizados.

Tabela 11. Principais grupos funcionais e respectivas bandas de absorção identificados da análise de FTIR dos UPs.^{17, 28}

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Monómero e/ou UP
	1150-1050	UPT1, UPT2
	1680-1600	UPT1, UPT2, FA
	1300-1000 3600-3200	PDO, PG
	1210-1160 1750-1725	UPT1, UPT2
	1725-1700 3300-2500	FA, SA, LA
	2970-2950	UPT1, UPT2, LA, PG
	2880-2860	

Na Figura 21 encontram-se os espectros de FTIR dos UPs sintetizados, UPT1 e UPT2.

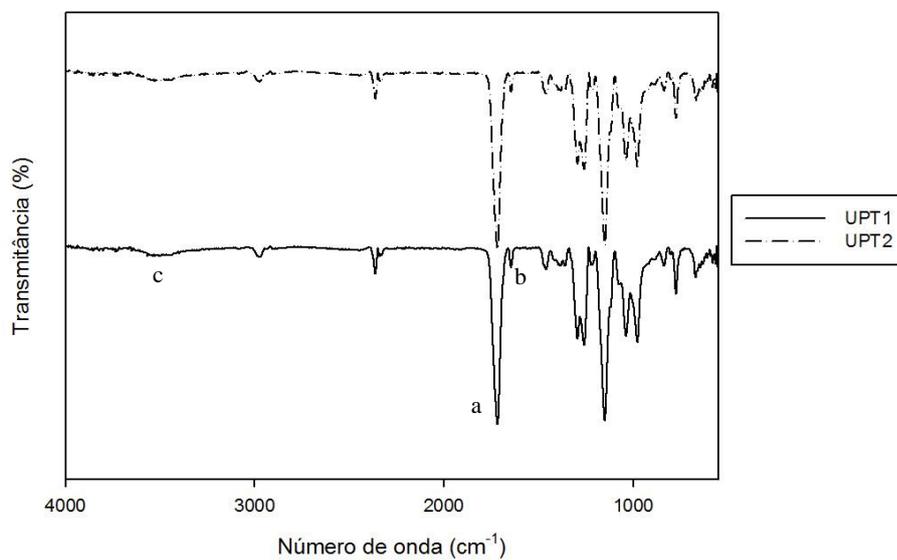


Figura 21. Espectros de FTIR dos UPT sintetizados, UPT1 e UPT2.

Os principais grupos que se pretendem identificar num UP é o grupo éster (caraterizado por bandas de absorção entre os 1750 e 1725 cm⁻¹) e as ligações duplas carbono-carbono (caracterizadas por bandas de absorção entre os 1680 e 1600 cm⁻¹), provenientes do ácido insaturado e necessárias para que ocorra a posterior reticulação.

Nos espectros apresentados na Figura 21 é possível observar uma banda a 1715 cm^{-1} (a) correspondente ao alongamento do grupo carbonilo ($\nu\text{-C=O}$) da ligação éster, e uma outra banda a cerca de 1645 cm^{-1} (b), que é devida à alongação C=C ($\nu\text{-C=C}$). A presença da alongação do grupo hidroxilo ($\nu\text{-OH}$, 3520 cm^{-1}) pode ser devida ao baixo peso molecular dos UPs, que torna visível os grupos terminais.

4.1.2 Análise de ^1H RMN

Com a análise ^1H RMN pretende identificar-se os constituintes dos UPs e verificar a quantidade de monómeros efetivamente incorporada na estrutura final do UP. Para avaliar a possível existência de monómeros não reagidos nos UPs, é necessário conhecer os desvios químicos de cada um dos reagentes utilizados. Essa informação encontra-se compilada na Tabela 12.

Tabela 12. Desvios químicos dos reagentes utilizados na síntese dos UPs.

Reagente	Estrutura	Desvios químicos (ppm)
Ácido láctico	$ \begin{array}{c} \text{a} \\ \text{H} \\ \\ \text{b CH}_3\text{---C---C---OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $	$a = 4.38$ $b = 1.41$
Ácido succínico	$ \text{HOOC---CH}_2\text{---CH}_2\text{---COOH} \\ \quad \quad \quad \text{a} $	$a = 2.43$
Ácido fumárico	$ \begin{array}{c} \text{a} \\ \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC} \quad \text{COOH} \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{a} \end{array} $	$a = 6.65$
1,3 – Propanodiol	$ \text{HO---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH} \\ \quad \quad \quad \text{b} \quad \quad \text{a} \quad \quad \text{c} $	$a = 3.83$ $b = 2.75$ $c = 1.81$
Propilenoglicol	$ \begin{array}{c} \text{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{OH---C---C---CH}_3 \text{ d} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \text{b} \quad \quad \text{a} \end{array} $	$a = 3.92$ $b = 3.57$ $c = 3.39$ $d = 1.14$

Foram analisados os espectros de ^1H RMN dos dois poliésteres sintetizados. Na Figura 22 é apresentado o espectro do UPT1.

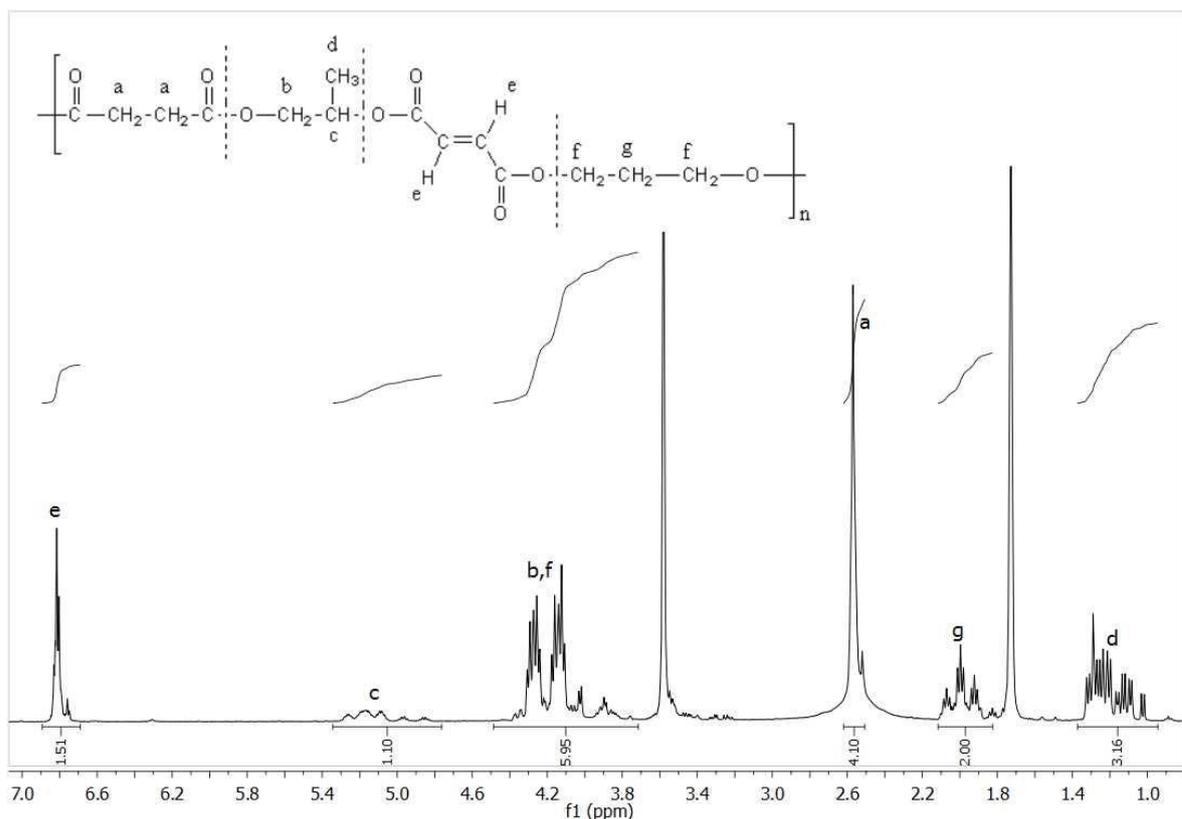


Figura 22. Espectro de ^1H RMN do UPT1.

Observando a Figura 22, pode verificar-se a existência de uma ressonância com um desvio de 6.7 ppm (e), que corresponde à ligação dupla do FA. Observam-se também ressonâncias entre 2.4 e 2.5 (a) ppm, relativas aos prótons do grupo CH_2 do SucAc. Em relação aos glicóis, observam-se ressonâncias entre 1 e 1.3 ppm (d) e entre 4.7 e 5.3 ppm (c) relativas aos prótons do grupo CH_3 e do grupo CH do PG, respectivamente, e ressonâncias entre 1.8 e 2.15 ppm relativas aos prótons do grupo CH_2 interno do PDO. Identificam-se ainda as ressonâncias relativas aos grupos CH_2 do PG e do PDO, que por apresentarem desvios muito próximos se encontram sobrepostas numa banda entre os 3.6 e 4.4 ppm (b e f). Tendo em conta os valores dos desvios químicos apresentados pelos monómeros (Tabela 12) e aqueles que se obtiveram para os UPTs, pode concluir-se que não existe monómero livre no UP.

A Figura 23 apresenta o espectro de ^1H RMN do UPT2.

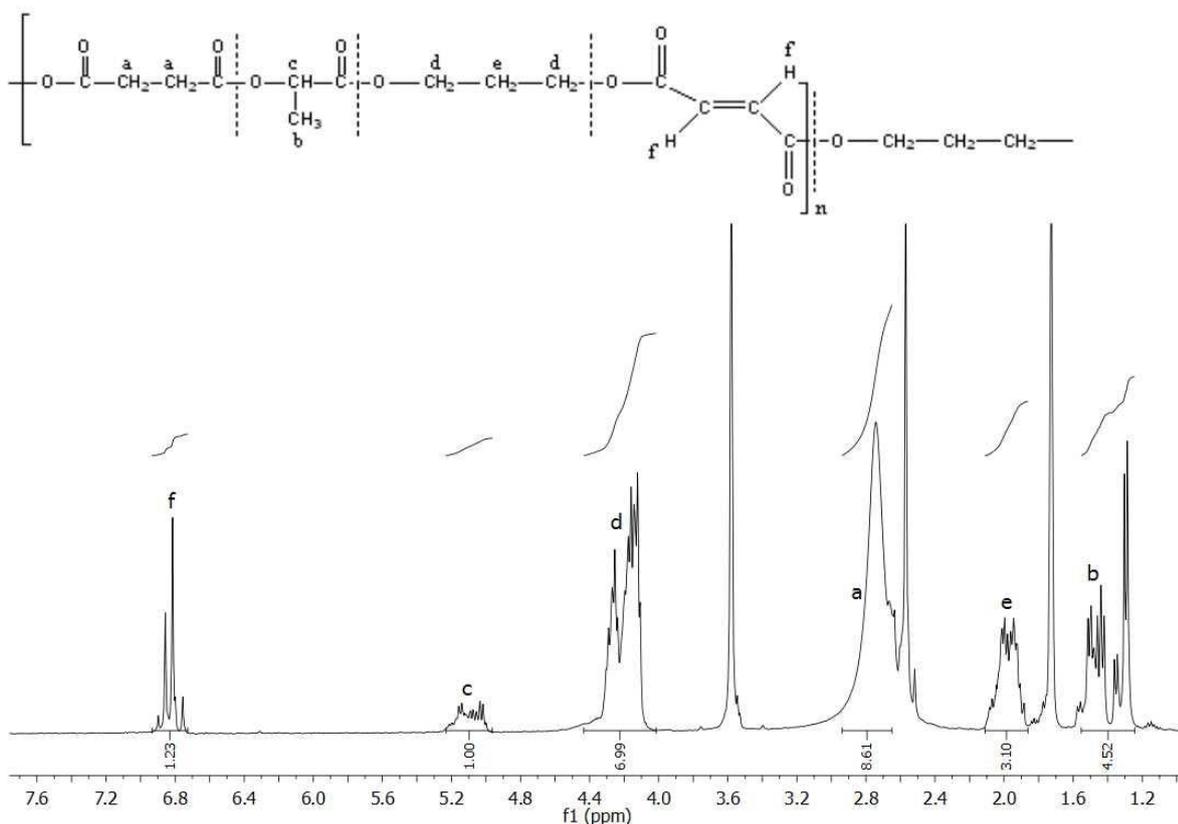


Figura 23. Espectro de ^1H RMN do UPT2.

Analisando a Figura 23, é possível verificar que o espectro do UPT2 é bastante parecido com o do UPT1, o que seria de esperar devido à utilização dos mesmos monómeros na formulação. A única diferença está no facto das ressonâncias relativas ao PG terem desaparecido, dando lugar às ressonâncias entre 5 e 5.2 ppm (c) e 1.2 e 1.6 ppm (b) características dos protões dos grupos CH e CH_3 do LA, respetivamente.

Identificada a estrutura dos UPTs, procedeu-se de seguida à quantificação dos monómeros presentes na sua estrutura final. Para tal, integraram-se as ressonâncias correspondentes aos diferentes monómeros presentes nos UPTs. A integração para o UPT1 e UPT2 foi realizada nos espectros apresentados nas Figuras 22 e 23, respetivamente.

A partir dos integrais, e tendo em conta o número total de protões de cada reagente, chega-se então ao valor da percentagem de incorporação de cada um nos UPTs. Estes valores encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13.Análise quantitativa dos poliésteres sintetizados.

UPT	Reagente	Número total de protões	% Molar incorporação	% Molar na alimentação
UPT1	SucAc	4	14,7	24
	PG	6	46,3	25
	FA	2	10,9	22
	PDO	6	28,1	29
UPT2	SucAc	4	25,1	16
	LA	4	29,2	31
	FA	2	7,2	17
	PDO	6	38,5	36

Analisando a Tabela 13, pode constatar-se que as percentagens molares de incorporação de cada reagente são diferentes das percentagens molares usadas. Esta diferença pode dever-se a perda de reagente arrastado na destilação do sub-produto da reação, a água.

Para o UPT1 verifica-se que os ácidos apresentam uma percentagem molar de incorporação semelhante, embora bastante inferior à percentagem inicial adicionada. Para os glicóis, o PDO apresenta uma percentagem de incorporação semelhante ao adicionado inicialmente, enquanto o PG apresenta uma percentagem muito superior.

Em relação ao UPT2, volta a verificar-se que o FA apresenta uma percentagem molar de incorporação bastante inferior à percentagem teórica, já o contrário acontece com o SucAc, em que valor de incorporação é superior ao teórico. Para o PDO e LA as percentagens molares são bastante semelhantes.

4.1.3 Análise TGA

Através da análise de TGA foi possível analisar a estabilidade térmica dos UPs sintetizados. A Figura 24 apresenta as curvas termogravimétricas para os UPTs, em atmosfera de azoto.

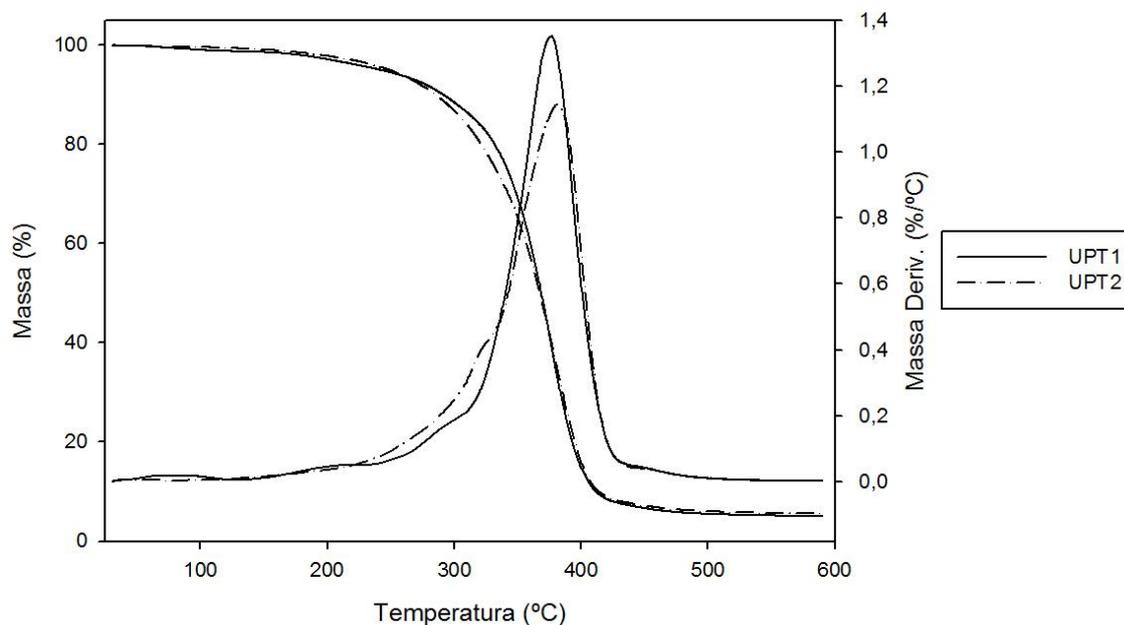


Figura 24. Curvas termogravimétricas (TGA e respetiva derivada (DTG)) obtidas para os UPTs.

Analisando a Figura 24, pode verificar-se que existe uma grande semelhança entre as curvas TGA do UPT1 e do UPT2, podendo constatar-se que os poliésteres apresentam uma estabilidade térmica similar, sendo que na formulação do UPT2 o PG é substituído por LA. Este resultado sugere que a alteração de um dos monómeros na formulação não afeta significativamente a estabilidade térmica do UPT. É possível verificar também que ambos os UPTs degradam num único estágio, observando-se uma acentuada perda de massa a partir dos 200°C.

Foram também determinadas as temperaturas às quais os UPTs perdem 5% ($T_{5\%}$) e 10% ($T_{10\%}$) da sua massa inicial e a temperatura de *onset* (T_{on}). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14. Temperaturas retiradas da curva TGA dos poliésteres insaturados.

UPT	T_{on} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)
UPT1	338,43	241,42	290,4
UPT2	329,55	248,2	284,37

Analisando os resultados da Tabela 14, confirma-se a semelhança na estabilidade térmica entre os dois poliésteres, tendo em conta os valores T_{on} , $T_{5\%}$ e $T_{10\%}$.

4.1.4 Análise DSC

Através da técnica de DSC foram analisados os eventos térmicos dos UPTs sintetizados. Os respectivos termogramas encontram-se na Figura 25.

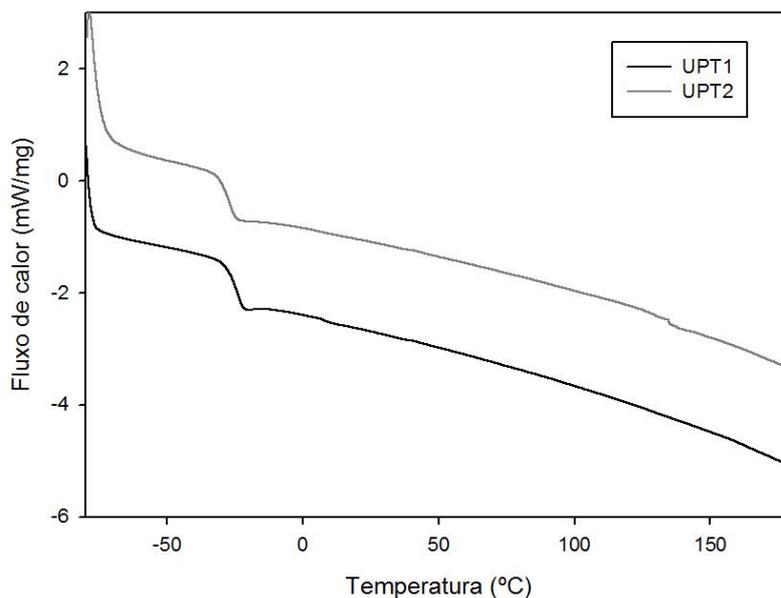


Figura 25. Termogramas para os UPTs desenvolvidos.

Pela análise dos termogramas dos UPTs sintetizados, é possível identificar um evento térmico, correspondente à transição vítrea dos materiais. É observada uma T_g de $-23,91^{\circ}\text{C}$ para o UPT1 e de $-27,39^{\circ}\text{C}$ para o UPT2, indicando que os dois poliésteres apresentam natureza amorfa. Verifica-se que as curvas de DSC dos UPTs são muito semelhantes, assim como o valor de T_g sugerindo mais uma vez que a alteração de um dos monómeros na formulação (substituição do PG por LA) não afeta significativamente a sua estabilidade térmica.

4.2 Caracterização dos reticulantes de base natural

Tal como referido, foram desenvolvidos poliésteres-polióis a partir de SucAc, SebAc e PDO e poliésteres-polióis a partir de ácido láctico (LA, PDO e PG) (Tabela 15), para depois serem funcionalizados com ligações duplas, originando assim os RBN. Os poliésteres-polióis foram preparados com diferentes pesos moleculares (Anexo E, Tabela 29), de modo a analisar a sua influência nas propriedades que o RBN poderia conferir às UPRs. As ligações duplas foram introduzidas na sua estrutura através da reação dos grupos –OH terminais com o anidrido itacónico (Tabela 16). Devido a problemas no passo de purificação, o RLATM1 e RLATM2 não foram modificados. Uma vez que para serem incorporados como reticulantes nas UPRs os RBN teriam de ser solúveis em estireno, procedeu-se ao estudo da sua solubilidade. De todos os RBN preparados, apenas os MOD_RTM2 e MOD_RLATM4 solubilizaram em estireno, pelo que apenas estes irão ser usados na preparação dos UPRs e nanocompósitos.

Tabela 15. Estruturas químicas dos poliésteres-polióis sintetizados.

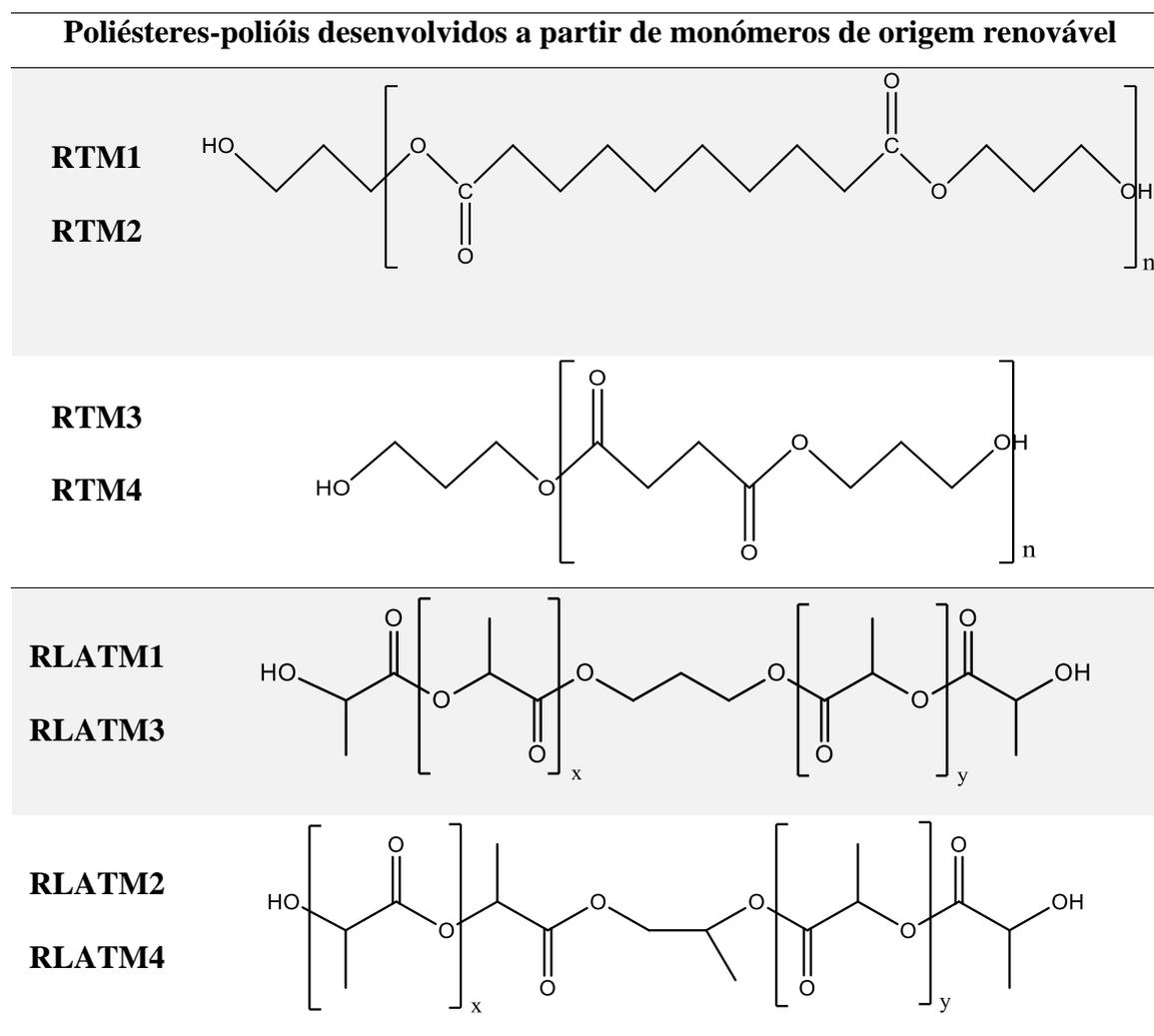
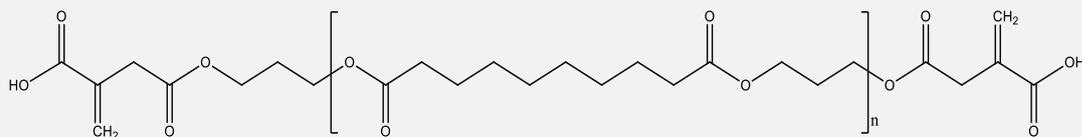


Tabela 16. Estruturas químicas dos RBN.

Modificação dos poliésteres-polióis

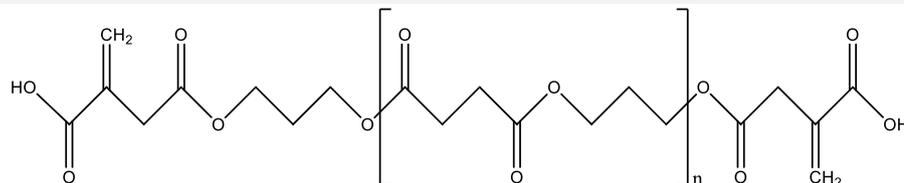
MOD_RTM1

MOD_RTM2



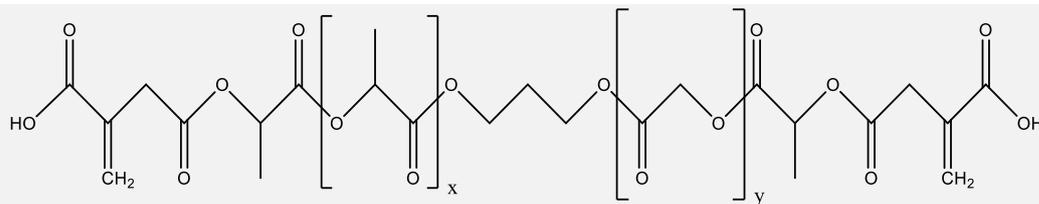
MOD_RTM3

MOD_RTM4



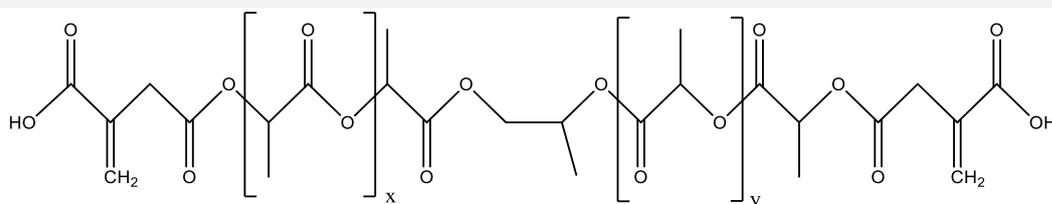
MOD_RLATM1

MOD_RLATM3



MOD_RLATM2

MOD_RLATM4



4.2.1 Análise FTIR

Os RBN foram analisados por FTIR por forma a identificarem-se os grupos funcionais da sua estrutura.

A Tabela 17 apresenta os números de onda correspondentes às vibrações dos diferentes grupos funcionais presentes nas amostras.

Tabela 17. Principais grupos funcionais e respectivas bandas de absorção identificados da análise de FTIR dos RBN.^{17, 28}

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Monómero e/ou reticulante
	1150-1050	RTM1-RTM4, RLATM1-RLAMT4
	3600-3200	PDO, PG. LA, SebAc, SucAc
	1750-1725	RTM1-RTM4, RLATM1-RLAMT4
	2970-2950	LA, RLATM1-RLATM4
	2880-2860	
	1680-1600	IA, MOD_RT M1-MOD_RT M4, MOD_RLATM3, MOD_RLATM4

Os espectros de FTIR dos poliésteres-polióis RTM1/RTM3 e RLATM1/RLATM2 encontram-se na Figura 26. Os espectros de FTIR dos restantes poliésteres-polióis encontram-se no Anexo C.

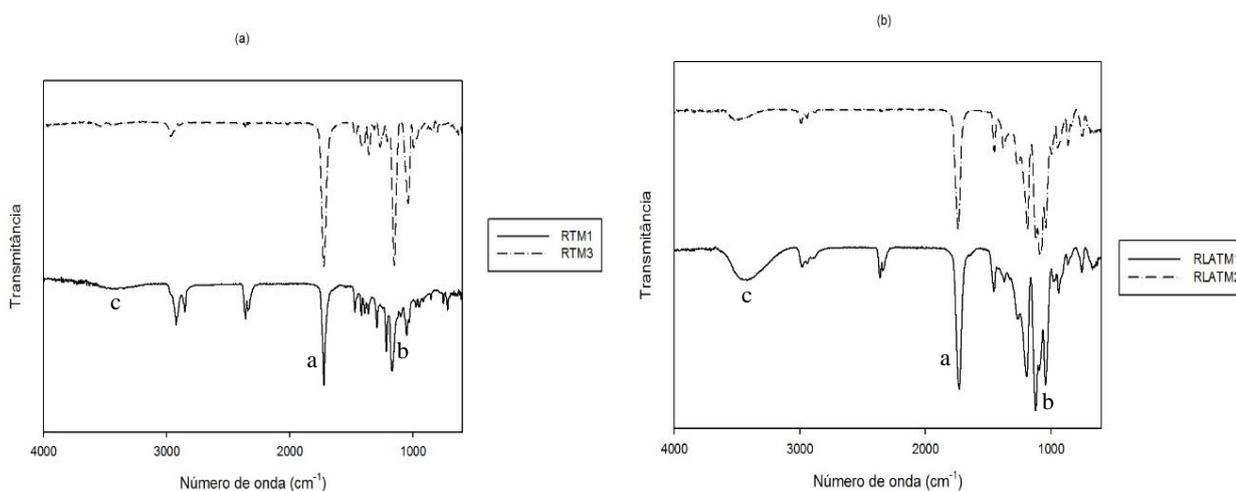


Figura 26. Espectros de FTIR dos poliésteres-polióis desenvolvidos: Poliésteres-polióis a partir de SucAc, SebAc e PDO (a); Poliésteres-polióis a partir de ácido láctico (b).

Analisando a Figura 26, e de acordo com as estruturas dos poliésteres-polióis apresentadas na Tabela 17, é possível observar nos dois espectros banda correspondente ao alongamento do grupo carbonilo da ligação éster (ν -C=O, 1725-1740 cm⁻¹) (a) e a banda que se deve à presença do grupo éter (ν -C-O-, 1135 cm⁻¹) (b). De salientar também a presença de uma banda a 3400 cm⁻¹, correspondente ao alongamento —OH (c).

A Figura 27 compara os espectros de FTIR dos poliésteres-polióis com os respectivos RBN. Os espectros dos restantes RBN encontram-se no Anexo C.

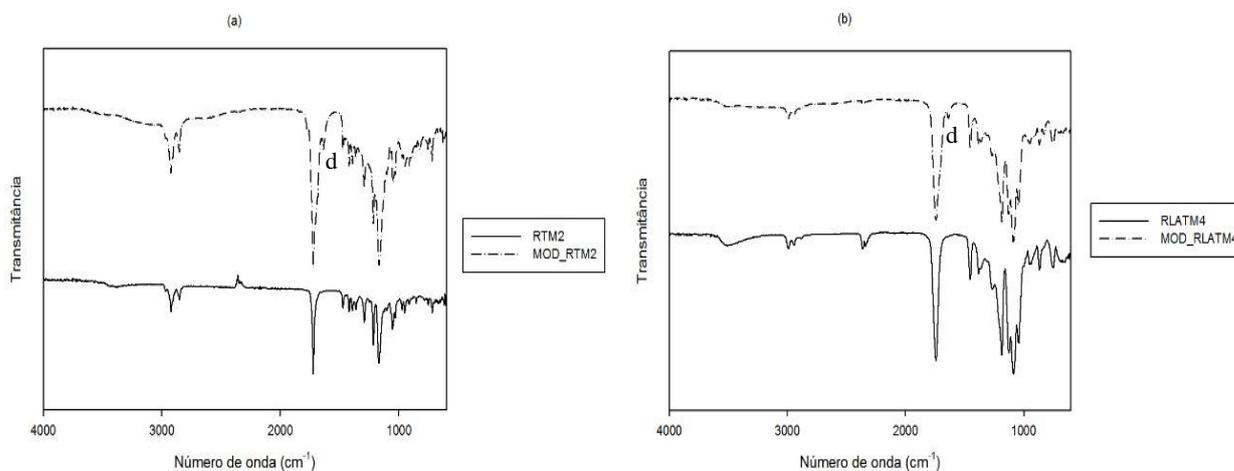


Figura 27. Espectros de FTIR dos poliésteres-polióis e reticulantes: reticulantes de base SucAc, SebAc e PDO (a); reticulantes de base ácido láctico (b).

Observando a Figura 27 é possível observar o aparecimento de uma nova banda a cerca de 1640 cm^{-1} , que corresponde ao alongamento da ligação -C=C- (d), indicando o sucesso da reação, o que também é corroborado pelo desaparecimento da banda correspondente à elongação da ligação -OH

4.2.2 Análise ^1H RMN

A análise dos espectros de ^1H RMN dos poliésteres-polióis e reticulantes permitirá obter mais informação relativa às suas estruturas.

Na Tabela 18 são apresentados os desvios químicos característicos dos reagentes utilizados. As estruturas dos restantes reagentes utilizados encontram-se na Tabela 12.

Tabela 18. Desvios químicos dos reagentes utilizados na síntese dos RBN.

Reagente	Estrutura	Desvios químicos (ppm)
Ácido sebácico		$a = 2.2$ $b = 1.55$ $c = 1.32$
Anidrido itacónico		$a = \text{entre } 6 \text{ e } 6.5$ $b = 3.5$

Nas Figuras 28 e 29 encontram-se os espectros de ^1H RMN dos poliésteres-polióis RTM2 e RTM3, respectivamente. Os espectros dos restantes poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de SucAc, SebAc e PDO encontram-se no Anexo D.

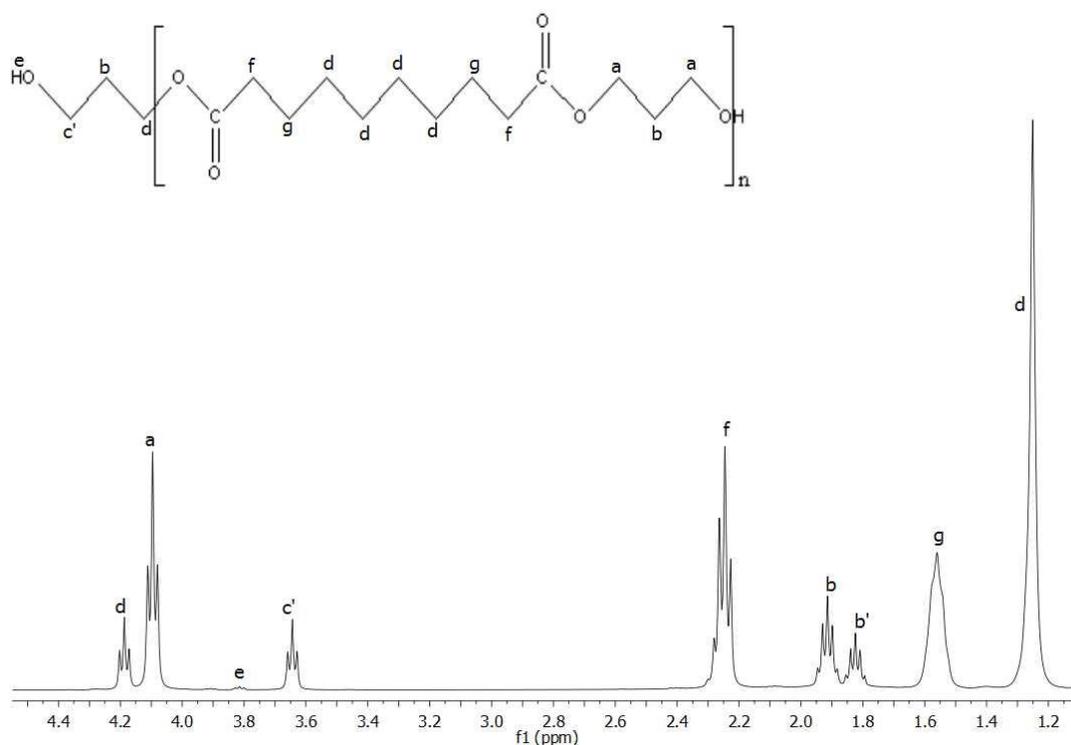


Figura 28. Espectro de ^1H RMN do RTM2.

Observando o espectro obtido para o RTM2, pode verificar-se a existência de uma ressonância com um desvio entre 1.2 e 1.3 ppm, correspondente aos prótons dos grupos $-\text{CH}_2$ internos do SebAc. Foram também observadas ressonâncias para os grupos CH_2 do PDO que se encontra na unidade de repetição do poliéster-poliol (entre 1.85 e 1.95 ppm e entre 4.05 e 4.15 ppm). De salientar a presença das ressonâncias b' (1.80 ppm), c' (3.65 ppm) e d' (4.2 ppm) que correspondem aos prótons dos grupos $-\text{CH}_2$ terminais, e também da ressonância a 3.8 ppm referente aos prótons do grupo $-\text{OH}$.

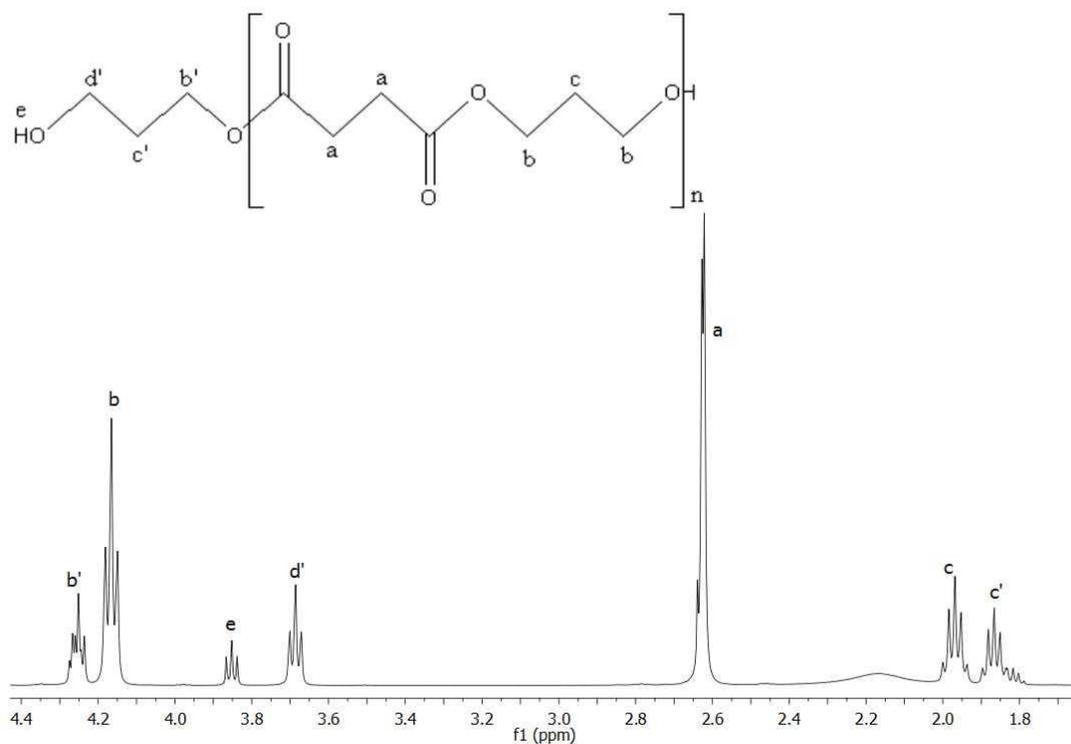


Figura 29. Espectro de ^1H RMN do RTM3.

Relativamente ao espectro obtido para o RTM3, pode verificar-se a existência de uma ressonância com um desvio entre 2.5 e o 2.6 ppm, correspondente aos prótons dos grupos $-\text{CH}_2$ do SucAc. Foi também possível verificar a presença de grupos $-\text{CH}_2$ terminais (b' , c' , d') e grupo $-\text{OH}$ (h), tal como no RTM2.

Face aos resultados obtidos, pode dizer-se que o produto apresenta a estrutura esperada.

A Figura 30 e a Figura 31 apresentam os espectros de ^1H RMN do RLATM1 e RLATM4, respetivamente. Os espectros dos restantes poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de ácido láctico encontram-se no Anexo D.

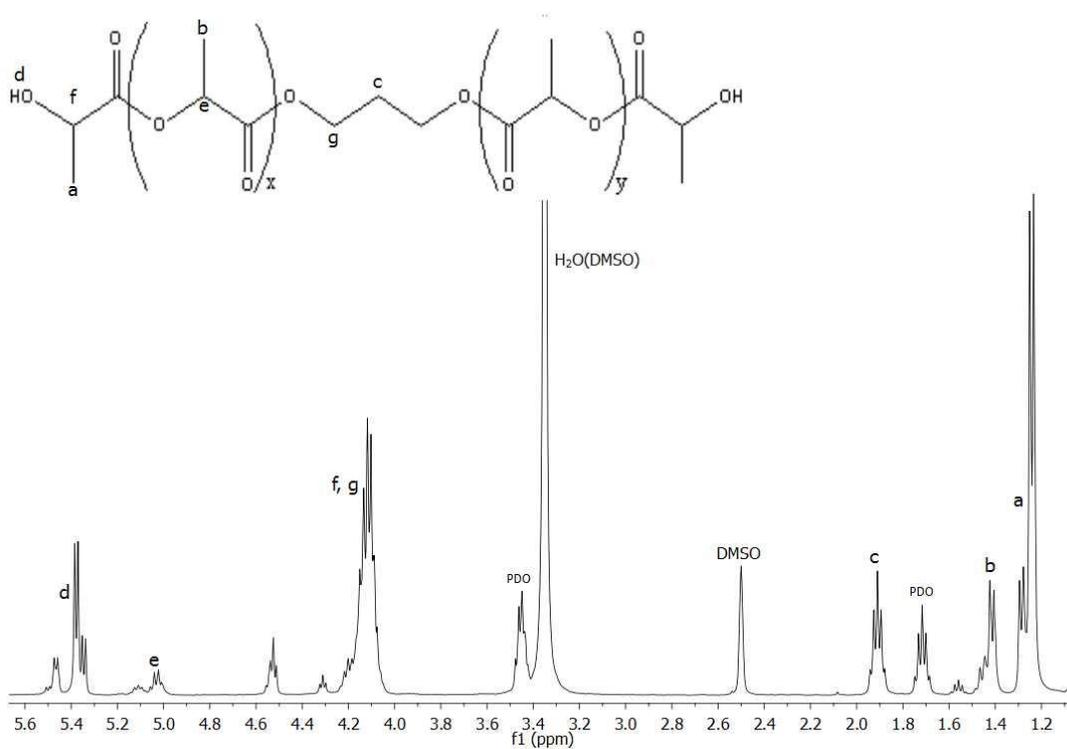


Figura 30. Espectro de ¹H RMN do RLATM1.

No espectro apresentado na Figura 30 é possível observar as ressonâncias dos prótons correspondentes ao grupo –CH₂ interno do PDO a 1.9 ppm. É também possível identificar as ressonâncias correspondentes aos prótons dos grupos –CH (entre 5 e 5.1 ppm, e) e –CH₃ (entre 1.4 e 1.5 ppm, b) das unidades centrais do LA. Entre 4.2 e 4.0 ppm identificam-se os prótons do grupo –CH₂ do PDO ligados ao LA (g) e do –CH da unidade terminal de LA (f). Os prótons do grupo –CH₃ (a) da unidade terminal de LA encontram-se entre 1.2 e 1.3 ppm. Entre 5.3 e 5.5 ppm (d) encontra-se a ressonância devida aos prótons dos grupos hidroxilo.

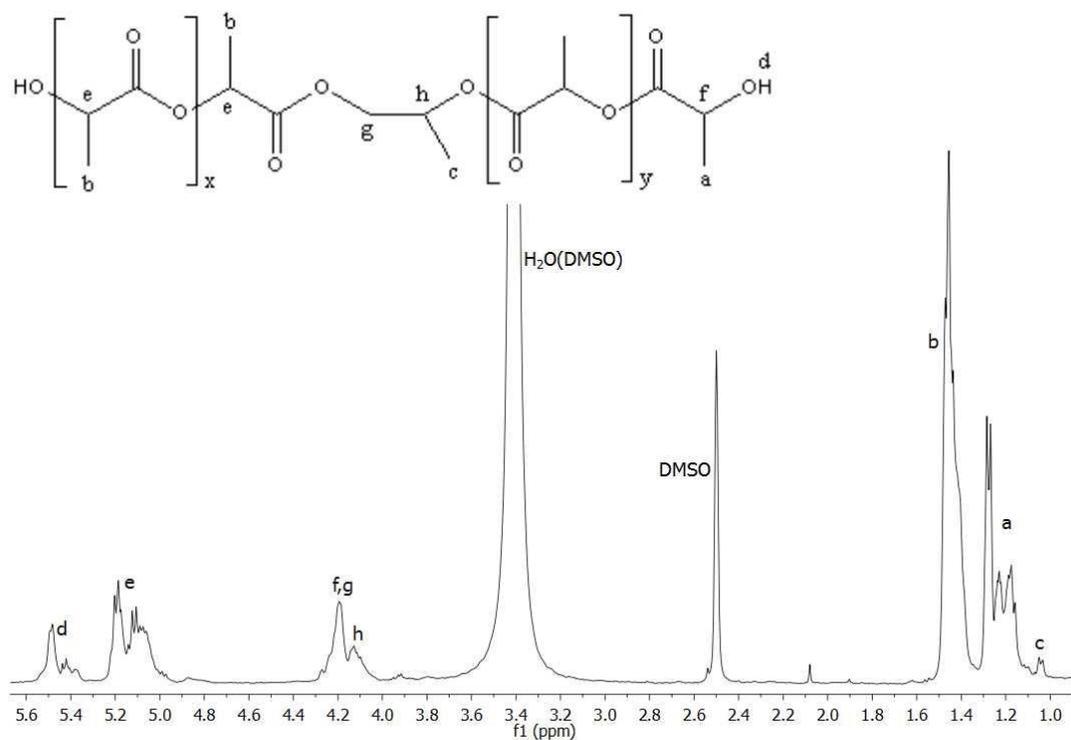


Figura 31. Espectro de ^1H RMN do RLATM4.

No espectro de ^1H RMN do RLATM4 também é possível observar as ressonâncias correspondentes aos prótons terminais e centrais das unidades de LA, similarmente ao verificado para o RLATM1. As ressonâncias correspondentes aos prótons $-\text{CH}$ e CH_2 do PG encontram-se entre 4.1 e 4.2 ppm, estando sobrepostos com o pico $-\text{CH}$ da unidade terminal do LA. A 1.1 ppm encontra-se a ressonância dos prótons $-\text{CH}_3$ do PG.

Tendo em conta os resultados obtidos, pode dizer-se que a síntese dos poliésteres-polióis de base ácido láctico tem de ser otimizada devido à observação de ressonâncias referentes a diol não reagido.

De seguida procedeu-se à análise dos RBN sintetizados. A Figura 32 e a Figura 33 apresentam os espectros de ^1H RMN do MOD_RTM2 e MOD_RLATM4. Os espectros dos restantes RBN encontram-se no Anexo D.

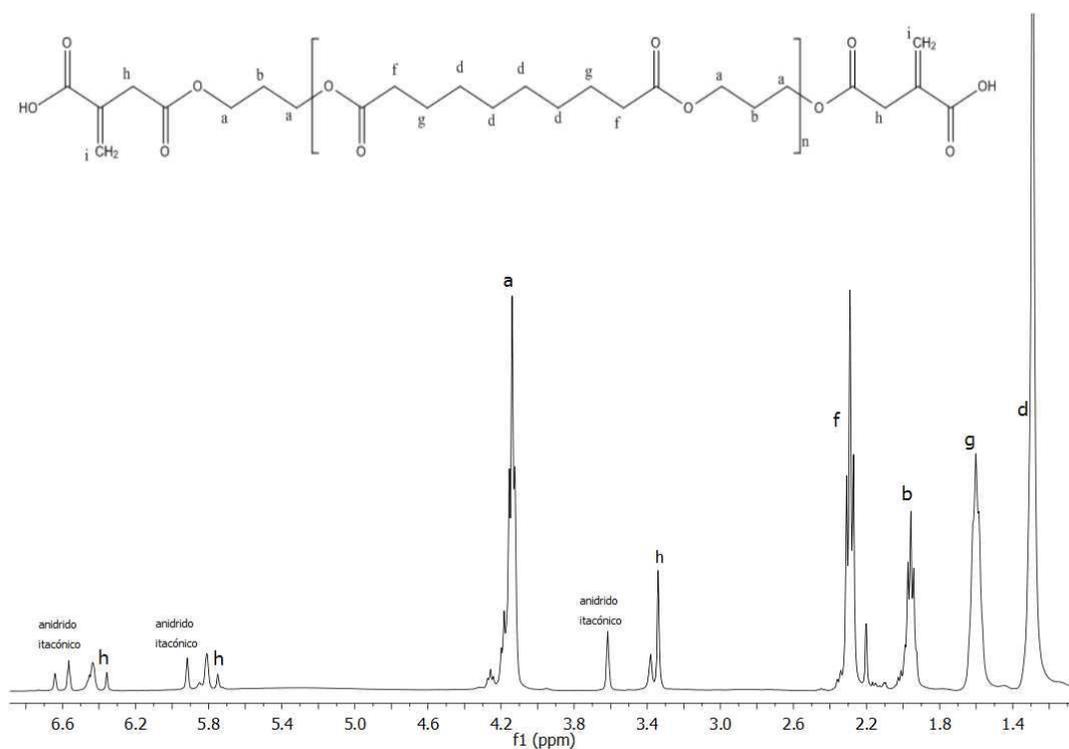


Figura 32. Espectro de ^1H RMN do MOD_RTM2.

Como referido anteriormente, os poliésteres-polióis foram modificados por reação do seu grupo $-\text{OH}$ terminal com anidrido itacónico, de modo a obter-se um produto com ligações duplas terminais. Assim sendo, espera-se o desaparecimento, no espectro de ^1H RMN, das ressonâncias correspondentes aos grupos terminais (b' , c' , d' e e) (ver Figura 28) e o aparecimento de novas ressonâncias devido à presença do anidrido itacónico. Como se pode verificar no espectro da Figura 32 as ressonâncias dos grupos terminais desapareceram na totalidade, indicando que a funcionalização foi quantitativa, e apareceram duas novas ressonâncias entre 5.7-5.9 ppm e 6.3-6.5 ppm (i) e 3.3-3.5 ppm (h) que correspondem aos prótons da ligação dupla e do $-\text{CH}_2$ respetivamente, e que provêm da introdução do anidrido itacónico na estrutura do poliéster-poliól. O facto de apresentarem um desdobramento dos sinais pode indicar que estes grupos estão sujeitos a ambientes químicos distintos.

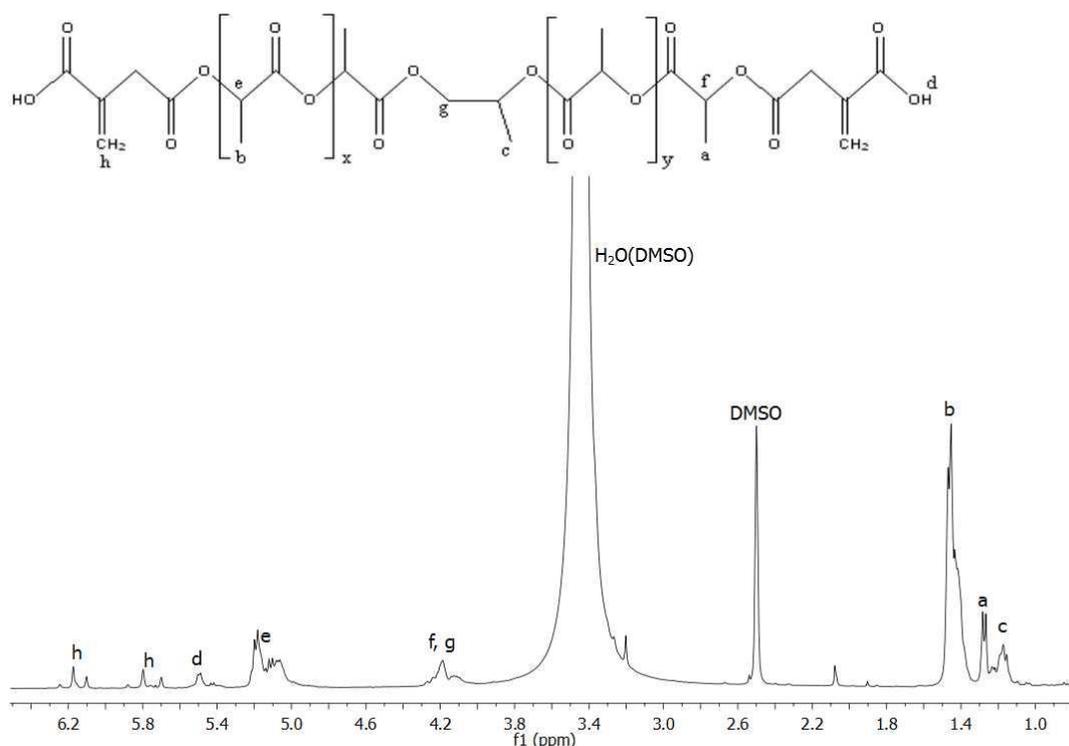


Figura 33. Espectro de ^1H RMN do MOD_RLATM4.

No espectro representado na Figura 33 é possível verificar o aparecimento de novas ressonâncias correspondentes à ligação dupla (5.7-5.9 ppm e 6.1-6.3 ppm) (h) do anidrido itacónico. A ressonância correspondente aos prótons do rufo $-\text{CH}_2$ encontra-se sob a ressonância da água. De salientar que neste caso nem todos os grupos $-\text{OH}$ foram modificados, uma vez que não se verifica o desaparecimento total das ressonâncias correspondentes às unidades terminais (ver Figura 31). Tal facto, pode trazer problemas a nível da reatividade do RBN quando for usado na preparação dos UPR.

4.2.3 Análise TGA

A estabilidade térmica dos poliésteres-polióis e RBN foi avaliada por TGA, em atmosfera de azoto. Na Figura 34 encontram-se o gráfico as curvas termogravimétricas para os poliésteres-polióis sintetizados a partir de SucAc, SebAc e PDO.

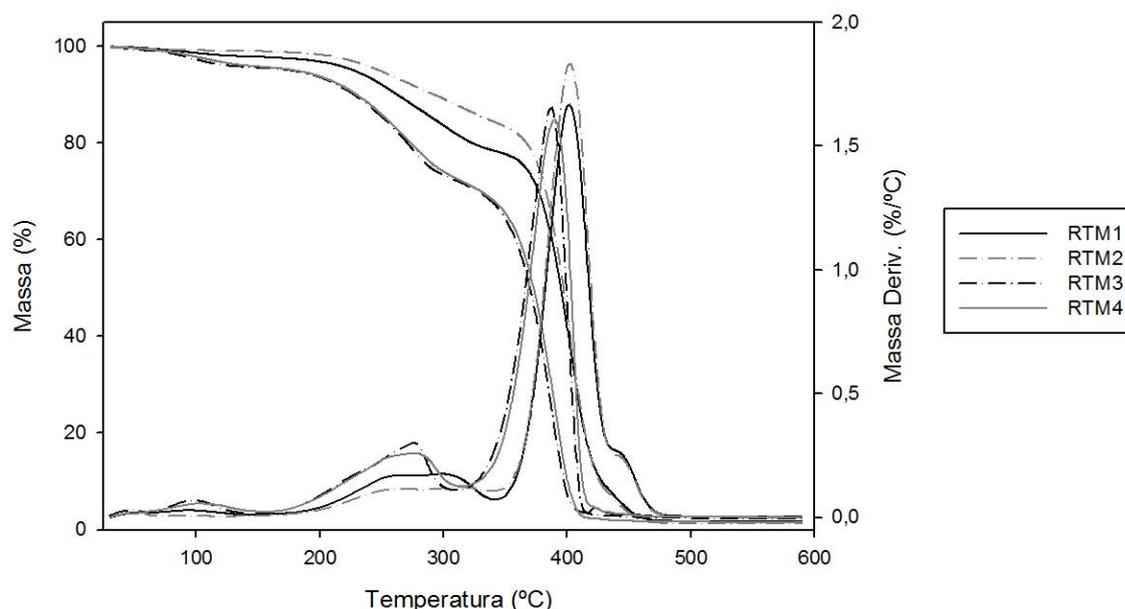


Figura 34. Curvas termogravimétricas (TGA e DTG) obtidas para os RTMs sintetizados.

Analisando a Figura 34, pode verificar-se que todos os RTM degradam em dois estágios, observando-se também uma ligeira perda de massa inicial que poderá ser devida a evaporação de água residual.

A Tabela 19 apresenta os valores de T_{on} , $T_{5\%}$, e $T_{10\%}$, para os diferentes RTM.

Tabela 19. Temperaturas retiradas da curva TGA dos RTM.

RTM	$T_{on 1}$ (°C)	$T_{on 2}$ (°C)	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$
RTM1	368,05	384,50	226,90	261,42
RTM2	375,86	384,05	247,58	290,78
RTM3	347,09	366,58	175,24	226,37
RTM4	350,05	368,40	178,63	228,92

Analisando os valores de T_{on} , $T_{5\%}$ e $T_{10\%}$, constata-se que o RTM2 é o poliéster-poliol mais estável, seguindo-se o RTM1, o RTM4 e, por fim, o RTM3. As diferenças na estabilidade térmica podem ser devidas aos diferentes pesos moleculares apresentados pelos poliésteres-polióis (ver Tabela 29, do Anexo E). O RTM1 e RTM2 têm os pesos moleculares mais elevados (cerca do dobro do peso molecular do RTM3 e RTM4), o que pode justificar a sua maior estabilidade térmica.

As curvas termogravimétricas dos poliésteres-polióis sintetizados a partir de ácido láctico encontram-se na Figura 35.

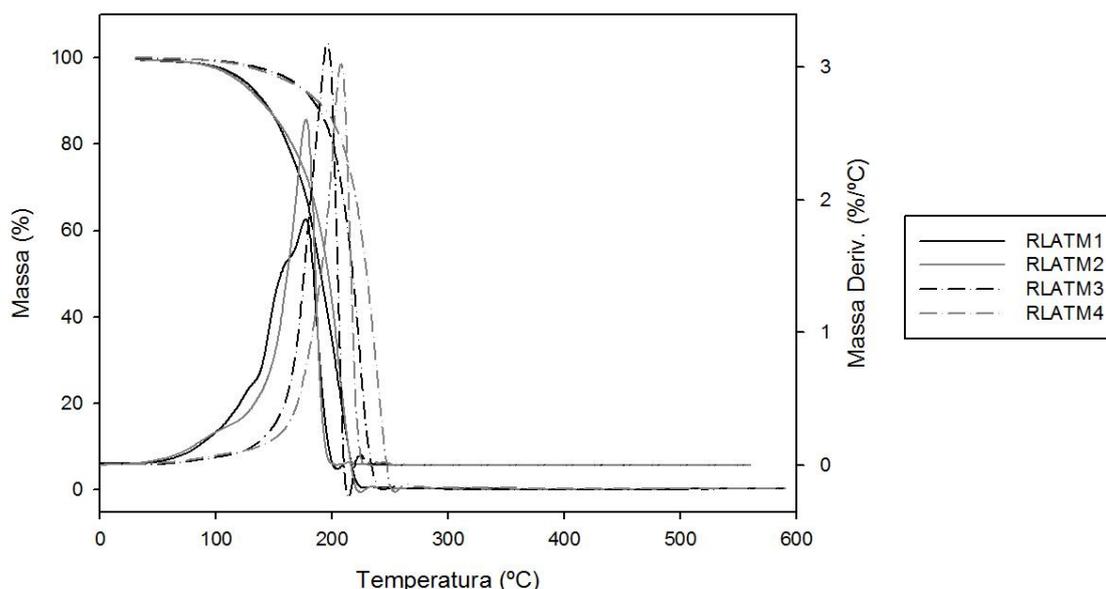


Figura 35. Gráfico TGA e respectiva derivada (DTG) obtido para os RLATMs sintetizados.

Através da Figura 35, pode observar-se que todos os RLATMs degradam num único estágio, o que corresponde à degradação das ligações éster.

A Tabela 20 apresenta os valores de T_{on} , $T_{5\%}$, e $T_{10\%}$, para os diferentes RLATM.

Tabela 20. Temperaturas retiradas da curva TGA dos RLATM.

RLATM	T_{on} (°C)	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$
RLATM1	166,57	121,90	141,06
RLATM2	179,73	177,74	138,80
RLATM3	203,64	162,71	184,29
RLATM4	215,55	158,26	187,33

Como se verifica pela Tabela 20, o RLATM1 tem uma estabilidade térmica semelhante ao RLATM2 enquanto que o e RLATM3 tem uma estabilidade térmica semelhante ao RLATM4. Tal resultado indica que a substituição do PDO por PG não tem qualquer efeito na estabilidade térmica dos materiais. Verifica-se ainda que o RLATM3 e RLATM4 apresentam valores de T_{on} , $T_{5\%}$ e $T_{10\%}$ mais elevados que o RLATM1 e RLATM2, indicando que os primeiros são termicamente mais estáveis. Tal facto pode dever-se ao peso molecular mais elevado apresentado pelo RLATM3 e RLATM4 (ver Tabela 29, do Anexo E)

Foi também realizada a análise termogravimétrica dos RBN. Na Figura 36 encontram-se as curvas termogravimétricas dos reticulantes sintetizados a partir dos RTMs.

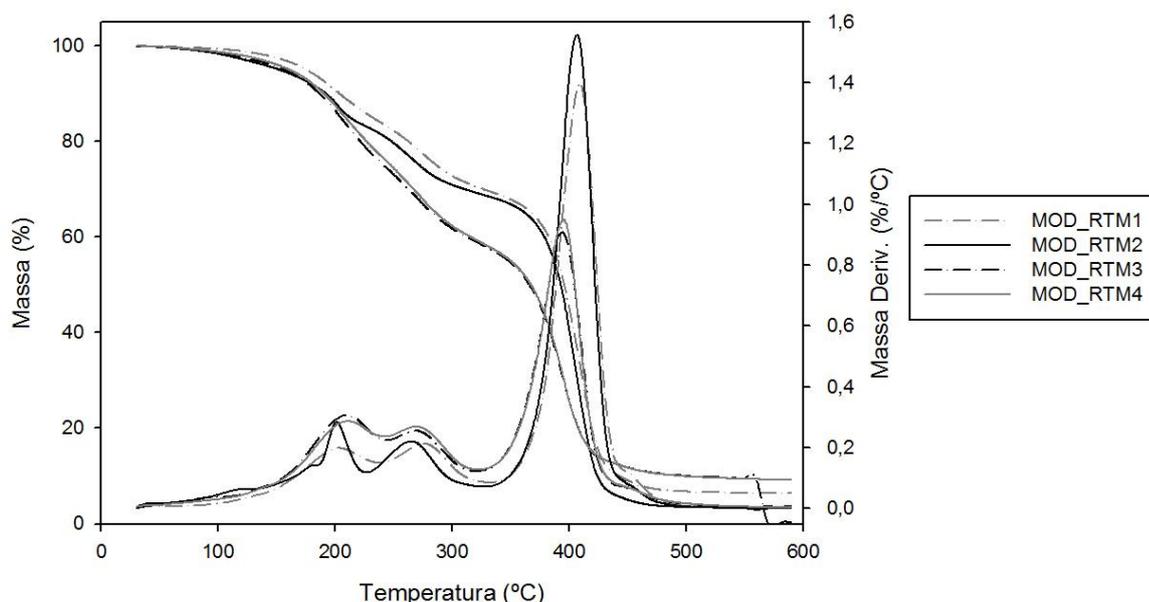


Figura 36. Curvas termogravimétricas (TGA e DTG) obtidas para os reticulantes sintetizados a partir dos RTMs.

Observando a Figura 36 volta a verificar-se a semelhança na estabilidade térmica dos reticulantes que apresentam formulações similares. Este resultado já tinha sido verificado nos poliésteres-polióis, e volta a verificar-se após a sua modificação. Também se volta a verificar que os reticulantes sintetizados a partir de SebAc e PDO (MOD_RTM1 e MOD_RTM2) apresentam uma estabilidade ligeiramente superior aos sintetizados a partir de SucAc e PDO (MOD_RTM3 e MOD_RTM4), facto que poderá estar relacionado com o maior peso molecular dos poliésteres-polióis que originaram o primeiro grupo de reticulantes (ver Tabela 29, Anexo E). De evidenciar que os RBN apresentam três estágios de perda de massa, sendo que o primeiro pode ser devido à degradação de algum anidrido itacónico que não tenha reagido.

A Tabela 21 apresenta os valores de T_{on} , $T_{5\%}$, e $T_{10\%}$, para os diferentes RBN.

Tabela 21. Temperaturas retiradas da curva TGA dos RBN sintetizados a partir dos RTMs.

RTM	$T_{on 1}$ (°C)	$T_{on 2}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)
MOD_RTM1	170,79	390,63	175,40	203,65
MOD_RTM2	179,19	386,81	152,39	192,30
MOD_RTM3	169,70	373,78	155,54	187,05
MOD_RTM4	167,83	374,09	161,07	190,24

As curvas termogravimétricas dos RBN preparados a partir dos poliésteres-polióis de base LA encontram-se na Figura 37.

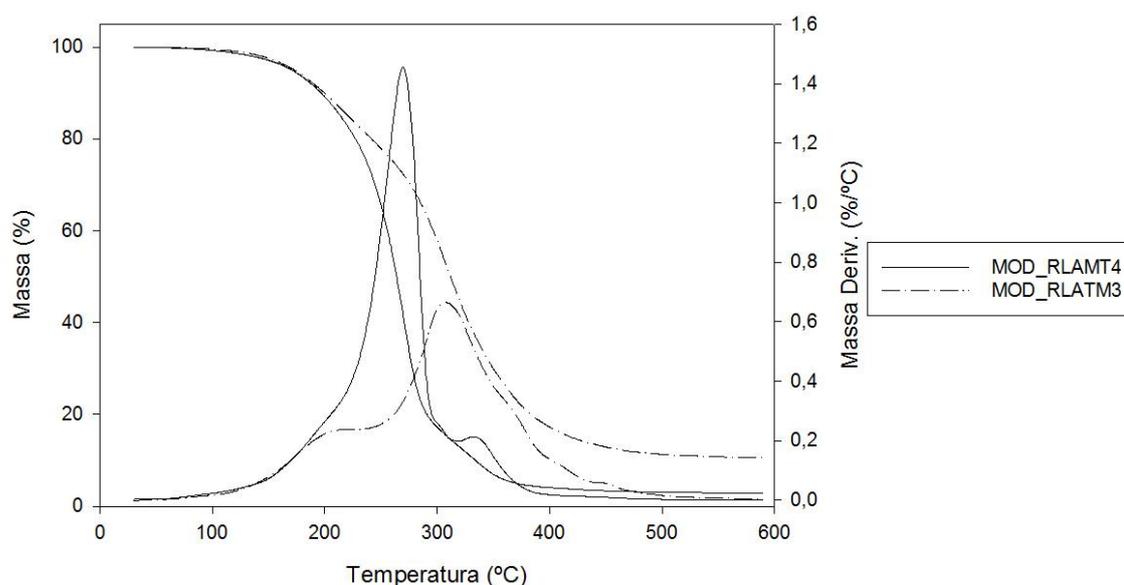


Figura 37. Curvas termogravimétricas (TGA e DTG) obtidas para as modificações dos RLATMs.

Pela Figura 37 verifica-se que ambos os RBN sintetizados a partir de LA degradam em dois estágios, facilmente identificáveis na curva DTG, podendo o primeiro estar relacionado com degradação de algum anidrido itacónico não reagido.

A Tabela 22 apresenta os valores de T_{on} , $T_{5\%}$, e $T_{10\%}$, para os diferentes MOD_RLATM.

Tabela 22. Temperaturas retiradas da curva TGA dos RBN sintetizados a partir dos RLATMs.

RLATM	T_{on} (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)
MOD_RLATM3	245,03	173,37	199,52
MOD_RLATM4	232,46	171,08	196,75

Os valores de T_{on} , $T_{5\%}$ e $T_{10\%}$ são bastante semelhantes para ambos os RBN, indicando uma estabilidade térmica semelhante. No entanto, pelas curvas termogravimétricas (Figura 37) observa-se que o MOD_RLATM4 tem uma primeira perda de massa mais acentuada, o que poderá indicar a presença de uma maior quantidade de anidrido itacónico não reagido. De facto, comparando os espectros de ^1H RMN de ambos os RBN (MOD_RLATM3 e MOD_RLATM4, Figuras 75 e 33 respetivamente) verifica-se que no MOD_RLATM4 a modificação não foi total, havendo por isso uma quantidade maior de anidrido itacónico não reagido.

4.2.4 Análise DSC e DMTA

Os eventos térmicos dos poliésteres-polióis e respetivos reticulantes, antes da degradação foram avaliados por DSC.

Na Figura 38 são apresentados os termogramas dos poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de SucAc, SebAc e PDO.

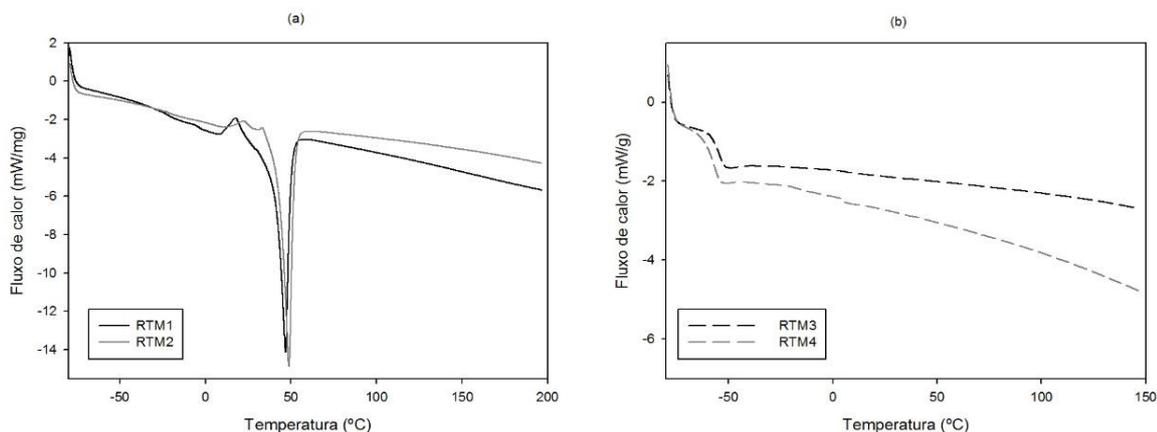


Figura 38. Termogramas para os poliésteres-polióis RTMs.

Pela análise dos perfis apresentados na Figura 38, observa-se que os poliésteres-polióis RTM1 e RTM2 têm um comportamento térmico muito semelhante, tal como acontece com o RTM3 e RTM4. O RTM1 e RTM2, apresentam um pico endotérmico (*ca.* 50°C), correspondente a uma fusão (T_m), o que indica que estes têm uma natureza semi-cristalina. A transição vítrea (T_g) muito provavelmente ocorrerá muito perto da fusão, o que impossibilita a sua determinação. Para os RTM3 e RTM4, apenas se consegue detetar uma T_g (a cerca de -55 °C), indicando que estes RTM têm um carácter predominantemente amorfo. As diferenças de cristalinidade entre os dois conjuntos de RTM pode ser devida às diferenças entre os pesos moleculares.

Os termogramas dos respetivos RBN encontram-se representados na Figura 39.

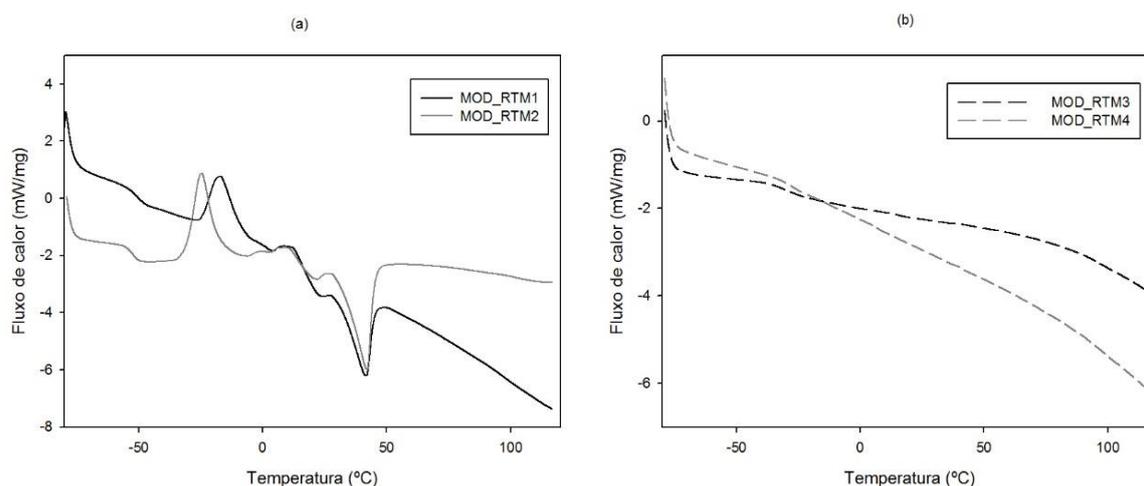


Figura 39. Termogramas obtidos para os reticulantes desenvolvidos a partir dos RTMs (a) MOD_RT1 e MOD_RT2 e (b) MOD_RT3 e MOD_RT4.

Os RBN obtidos a partir do RTM1 e RTM2 (MOD_RT1 e MOD_RT2) apresentam três eventos térmicos distintos (Figura 42 (a)), T_g (ca, $-51\text{ }^\circ\text{C}$), cristalização (T_c , $20\text{ }^\circ\text{C}$) e fusão (T_m , $42\text{ }^\circ\text{C}$). Na curva do MOD_RT3 (Figura 42 (b)) é possível verificar uma T_g (ca, $-30\text{ }^\circ\text{C}$) ao passo que para o MOD_RT4 é difícil visualizar qualquer tipo de transição.

Na Figura 40 (a) são apresentados os termogramas para os poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de LA e na Figura 40 (b) representam-se os termogramas das respectivas modificações.

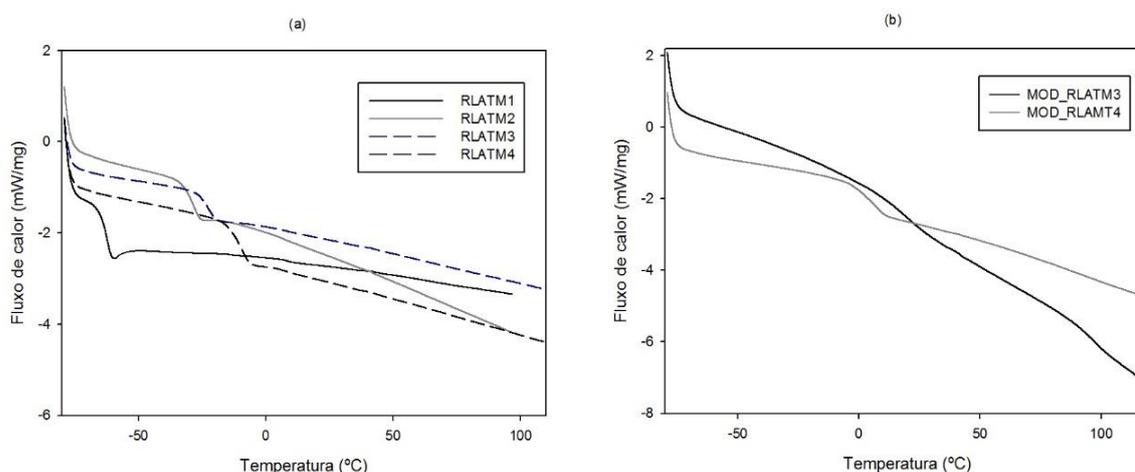


Figura 40. Termograma dos dos poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de LA (a) e respectivas modificações (b).

Nos poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de LA, é possível identificar no termograma apenas a T_g o que indica que estes possuem uma natureza amorfa. Relativamente aos produtos das modificações, também estes apresentam somente uma transição correspondente à T_g sendo que para o MOD_RLATM3 esta transição é bastante difícil de visualizar.

Na Tabela 23 estão resumidos os resultados obtidos por DSC para cada uma das amostras bem como os valores de T_g obtidos por DMTA.

Tabela 23. Propriedades térmicas e mecânicas dos poliésteres-polióis e reticulantes.

Formulação	$T_{g,DSC}$ (°C)	$T_{g,DMTA}$ (°C)
RTM1	-	41,80
RTM2	-	44,80
RTM3	-54,34	-28,60
RTM4	-56,65	-44,70
RLATM1	-62,35	-48
RLATM2	-28,31	-11,2
RLATM3	-22,39	-5,2
RLATM4	-9,61	8,4
MOD_RT1	-50,49	22,7
MOD_RT2	-51,97	-27,3
MOD_RT3	-30,68	-15,7
MOD_RT4	-	-11,4
MOD_RLATM3	20,51	46,9
MOD_RLATM4	9,02	24,5

Observando os valores T_g apresentados na Tabela 23 podem constatar-se diferenças entre os valores obtidos pela técnica de DSC e os valores fornecidos pela técnica DMTA. Estas diferenças são devidas à forma como a transição vítrea é determinada em cada técnica. Contudo, verifica-se uma grande discrepância entre o valor de $T_{g,DSC}$ e o valor de $T_{g,DMTA}$ para o MOD_RT1. Para o RTM1 e RTM2 não foi possível retirar o valor proveniente do DSC pois este poderia encontrar-se muito próximo da fusão (50 °C) observada na Figura 38 (a). Por DMTA, técnica mais rigorosa na determinação da temperatura, confirmou-se uma T_g superior a 40 °C, confirmando a análise de DSC destas amostras.

Tal como esperado, comparando os valores apresentados na Tabela 23 com os pesos moleculares dos poliésteres-polióis (Tabela 29, Anexo E), constata-se que para maiores valores de pesos moleculares se verificam T_g mais elevados. Em relação aos reticulantes, não se pode realizar esta análise pois os pesos moleculares não foram calculados.

Os termogramas dos poliésteres-polióis e respetivos RBNs encontram-se no Anexo F.

4.3 Caracterização dos UPR e dos nanocompósitos

Foram desenvolvidos nanocompósitos com os UPT e os RBN desenvolvidos. A estes, foram adicionados as nanopartículas (MMT, MMT tratada, nanosílica e NPCC) de modo a compreender a influência da sua incorporação nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. Calculou-se o teor em gel de todos os nanocompósitos desenvolvidos e realizou-se a análise DMTA.

4.3.1 Teor em gel

De acordo com a Equação (1), foi calculado o teor em gel dos diferentes nanocompósitos preparados. A análise do teor em gel das UPRs e respetivos nanocompósitos sem RBN é apresentada na Tabela 24.

Tabela 24. Percentagens do teor em gel para os UPRs e os nanocompósitos sem reticulante.

Experiência	Teor em gel (%)
UPR1	99,34
UPR2	95,54
NC_UMMT1	85,21
NC_UMMT2	95,92
NC_UMMT3	89,09
NC_UMMT4	94,35
NC_TMMT1	98,91
NC_TMMT2	98,43
NC_TMMT3	85,46
NC_TMMT4	94,42
NC_NS1	99,69
NC_NS2	98,94
NC_NS3	93,14
NC_NPCC1	99,88
NC_NPCC2	98,95
NC_NPCC3	95,92
NC_NPCC4	94,10

Pelos resultados apresentados na Tabela 24, verifica-se que os nanocompósitos sintetizados com o UPT1 são os que apresentam maiores percentagens de teor em gel, em geral superior a 95 %, indicando que estas amostras possuem redes altamente reticuladas, ou seja, menos monómero e UPT não reticulado. O contrário acontece com os nanocompósitos sintetizados com o UPT2, em que os valores são relativamente mais baixos. Assim, pode inferir-se que o UPT1 poderá ter uma maior densidade de ligações duplas na sua cadeia polimérica.

A mesma análise foi realizada para os nanocompósitos preparados com os RBN sendo os resultados apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Percentagens do teor em gel para os nanocompósitos com reticulante.

Experiência	Teor em gel (%)
MRTM2(1)	96,59
MRTM2(2)	94,48
MRLATM4(1)	99,18
MRLATM4(2)	93,15
MRTM2_UMMT(1)	96,40
MRTM2_UMMT(2)	97,30
MRLATM4_UMMT(1)	94,84
MRLATM4_UMMT(2)	93,49
MRTM2_TMMT(1)	94,97
MRTM2_TMMT(2)	92,77
MRLATM4_TMMT(1)	92,61
MRTM2_NS(1)	99,12
MRTM2_NS(2)	89,36
MRLATM4_NS(1)	97,16
MRLATM4_NS(2)	92,42
MRTM2_NPCC(1)	95,97
MRTM2_NPCC(2)	93,29
MRLATM4_NPCC(1)	80,49
MRLATM4_NPCC(2)	92,49

No geral, voltam a verificar-se melhores percentagens de teor em gel para nanocompósitos sintetizados com o UPT1, o que realça a conclusão retirada anteriormente relativamente à densidade de ligações duplas deste poliéster. Para os RBN, os resultados variam bastante, não sendo possível concluir qual o melhor RBN no que respeito a este ponto.

Comparando os dados da Tabela 24 com os da 25, ou seja, o teor em gel dos nanocompósitos sem e com RBN, não é possível tirar uma conclusão fundamentada devido à não existência de uma tendência nos resultados.

4.3.2 Análise DMTA

Os nanocompósitos preparados foram analisadas por DMTA. Com esta técnica é possível determinar o T_g das amostras, o módulo elástico (E') e o módulo de perda (E''). Nesta análise, as amostras são sujeitas a uma carga oscilatória que é monitorizada, obtendo-se o módulo de armazenamento de energia em função da temperatura (no caso de estudo). Parte da energia que

é fornecida à amostra é absorvida (E'') e a restante retorna elasticamente (E'). A relação entre as duas energias é a $\tan \delta$. Assim, obtém-se a variação deste fator determinando-se a temperatura de transição vítrea, T_g , com mais rigor do que na técnica de DSC.²⁹

Na Figura 41 representam-se os termogramas obtidos para a UPR1 e UPR2.

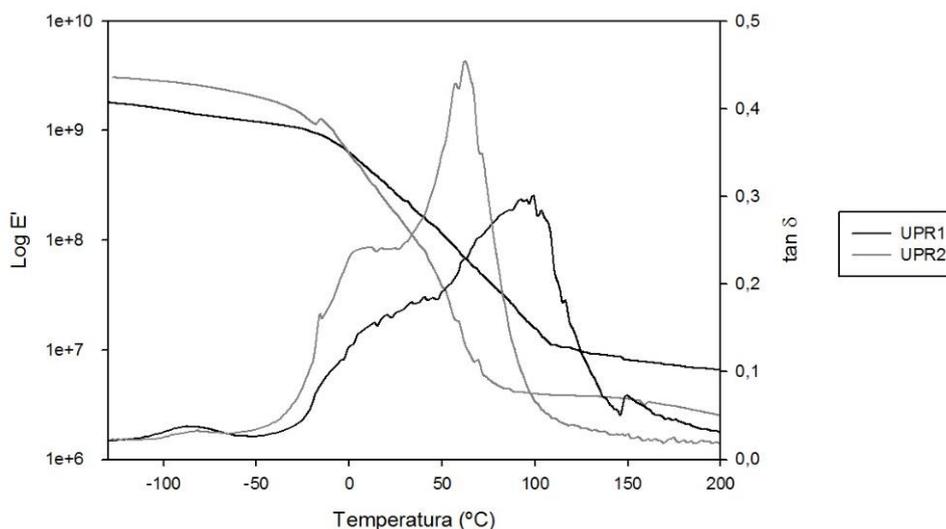


Figura 41. Termograma das UPR.

Pela análise do termograma, é possível constatar as diferenças no módulo de elasticidade e na $\tan \delta$ entre as duas UPR. Distinguem-se três regiões diferentes no gráfico: a região vítrea, a região de transição vítrea e a o estado de borracha. O primeiro pico corresponde a uma transição secundária (β) com uma temperatura de -80°C , valor igual para as duas resinas. Esta transição pode ser devida à presença de pequenos segmentos de poli(estireno) ligados ‘lateralmente’ à rede reticulada. A transição vítrea primária (α), pico máximo da curva de $\tan \delta$, apresenta diferentes amplitudes, indicando diferentes capacidades de dissipar energia. Esta transição corresponde à passagem da cadeia polimérica do estado vítreo ao estado borracha. As duas resinas apresentam valores bastante distintos de T_g , com a UPR1 a apresentar um valor de 100°C , valor superior à UPR2, que apresenta uma T_g de 60°C . Este facto pode estar relacionado com o maior teor em gel da UPR1 quando comparado com o da UPR2. Ainda antes da transição α , por volta dos 10°C , surge um ligeiro ombro que pode indicar que existe uma parte da rede reticulada que começa a vibrar a temperaturas mais baixas. Verifica-se ainda que a UPR2 apenas apresenta maior elasticidade que a UPR1 a temperaturas negativas, sendo a partir daí a resina mais rígida.^{29,30}

Na Figura 42 são comparados os termogramas da UPR1 com os respetivos nanocompósitos.

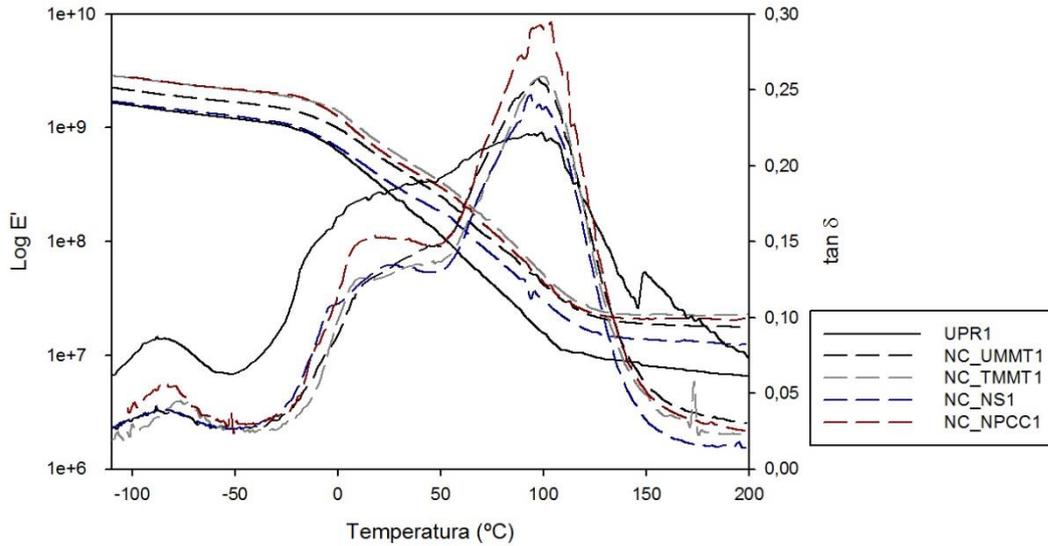


Figura 42. Termograma do UPR1 comparando com os respectivos nanocompósitos.

Observando a Figura 42, verificam-se diferenças no módulo de elasticidade e na $\tan \delta$ do UPR1 para os nanocompósitos com as nanopartículas incorporadas. Tal como na Figura 41, existem três zonas distintas no termograma, observando-se para todos os nanocompósitos a transição vítrea secundária (β), com uma temperatura de -80°C , e a transição primária (α), com uma T_g de 100°C . Assim, constata-se que a incorporação das nanopartículas não levou a alterações no valor da T_g . Contudo, comparando as amplitudes do pico máximo da curva de $\tan \delta$, é possível verificar que os nanocompósitos com nanopartículas apresentam amplitudes superiores, sendo o NC_NPCC1 o que apresenta uma maior capacidade de dissipar energia. Observa-se ainda que os nanocompósitos com nanopartículas possuem uma elasticidade superior ao UPR1, sendo o NC_TMMT1 e NC_UMMT1 os menos rígidos.

Na Figura 43 são comparados os termogramas do UPR2 com os respectivos nanocompósitos.

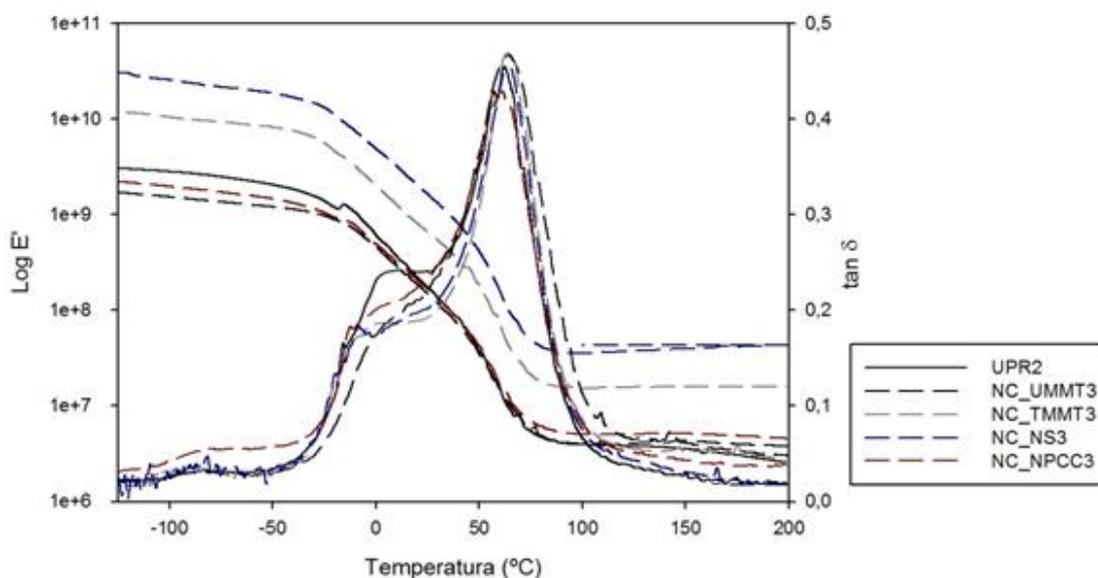


Figura 43. Termograma do UPR2 comparando com os respectivos nanocompósitos.

No caso dos nanocompósitos desenvolvidos com o UPT2, a adição das nanopartículas não alterou o valor de T_g (60°C), tal como também se verificou para os nanocompósitos desenvolvidos com o UPT1, nem a amplitude do pico máximo de $\tan \delta$. No módulo de elasticidade, destacam-se o NC_UMMT3 e o NC_TMMT3 pois as restantes nanopartículas não introduziram alterações neste parâmetro.

Comparando o valor de T_g das UPR com os nanocompósitos, pode verificar-se que não existem variações significativas, o que poderá indicar a fraca interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica.

De modo a perceber a influência da quantidade de nanopartículas incorporadas, a Figura 44 apresenta os termogramas dos nanocompósitos NC_TMMT1 e NC_TMMT2.

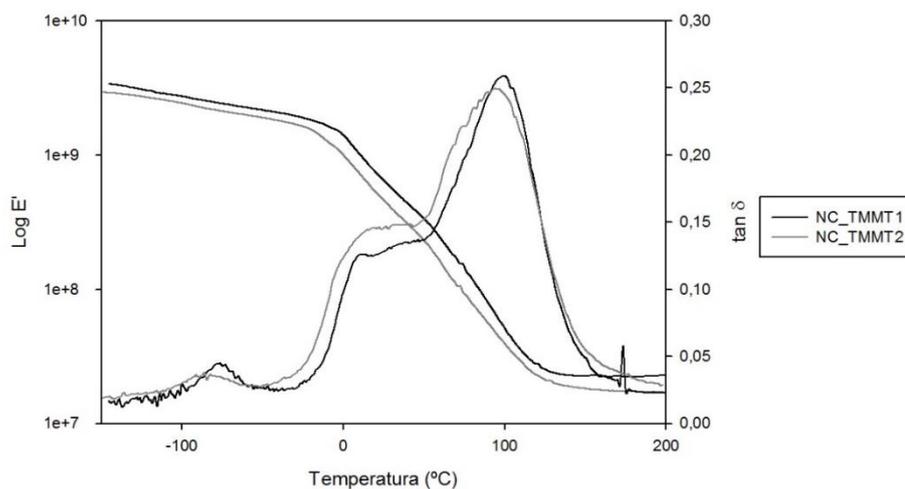


Figura 44. Termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com nanoargila tratada, NC_TMMT1 e NC_TMMT2.

Pela análise da Figura 44, constata-se que a quantidade de nanopartículas de nanoargila tratada não afeta significativamente a $\tan \delta$ e o módulo de elasticidade. Verifica-se que os nanocompósitos desenvolvidos com quantidades menores (NC_TMMT1) apresentam uma elasticidade e uma T_g ligeiramente superiores. Resultado semelhante foi observado para os nanocompósitos NC_UMMT1 e NC_UMMT2, NC_NPCC1 e NC_NPCC2, NC_TMMT3 e NC_TMMT4. Os seus termogramas encontram-se no Anexo F.

Para os restantes nanocompósitos desenvolvidos continua a observar-se a mesma tendência, ou seja, que a quantidade de nanopartículas não afeta significativamente os resultados. No entanto, nem sempre se verificou valores de T_g e do módulo de elasticidade superiores para menores quantidades de nanopartículas, tal como se pode observar na Figura 45 no termograma dos nanocompósitos NC_NS1 e NC_NS2.

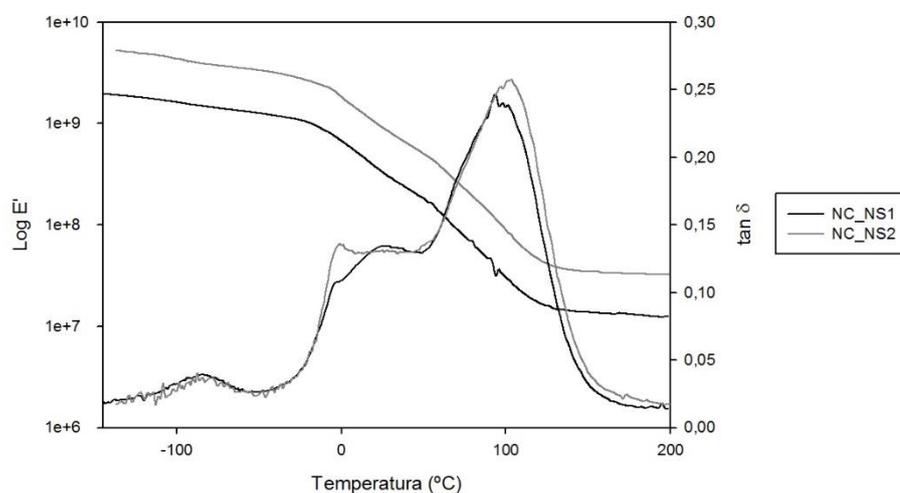


Figura 45. Termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com nanosílica, NC_NS1 e NC_NS2.

Analisando a Figura 45, constata-se que o nanocompósito desenvolvido com maiores quantidades de nanopartículas (NC_NS2) é o que apresenta módulo de elasticidade e T_g superiores. O mesmo se verificou nos termogramas dos nanocompósitos NC_NPCC3 e NC_NPCC4, NC_UMMT3 e NC_UMMT4 que se encontram no Anexo F.

Na Figura 46 encontra-se o termograma dos nanocompósitos NC_TMMT1 e NC_TMMT3, de modo a compreender como os UPT desenvolvidos influenciam as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.

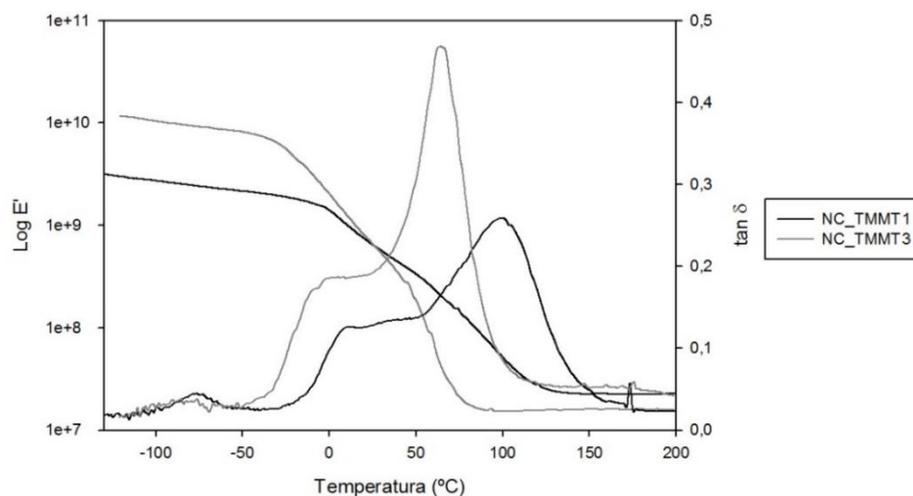


Figura 46. Termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com nanoargila tratada, NC_TMMT1 e NC_TMMT3.

Analisando o termograma, verifica-se que o NC_TMMT1 (desenvolvido com o UPT1) apresenta uma T_g superior, por volta dos 100°C, que o NC_TMMT3 (desenvolvido com o UPT2), que apresenta um valor de 60°C. Este resultado está de acordo com os valores obtidos para o teor em gel, em que os nanocompósitos desenvolvidos com o UPT1 apresentam valores superiores aos nanocompósitos desenvolvidos com o UPT2. Para o módulo de elasticidade, até aos 25°C o NC_TMMT3 é o nanocompósito mais elástico facto não observado a partir da transição vítrea, passando este a ser o mais rígido. Foram observados resultados semelhantes para os nanocompósitos NC_TMMT2 e NC_TMMT4, NC_NPCC2 e NC_NPCC4, NC_NPCC1 e NC_NPCC3, NC_UMMT1 e NC_UMMT3. Os seus termogramas encontram-se no Anexo F.

O resultado mais díspar observou-se para os nanocompósitos NC_NS1 e NC_NS3, estando o seu termograma na Figura 47.

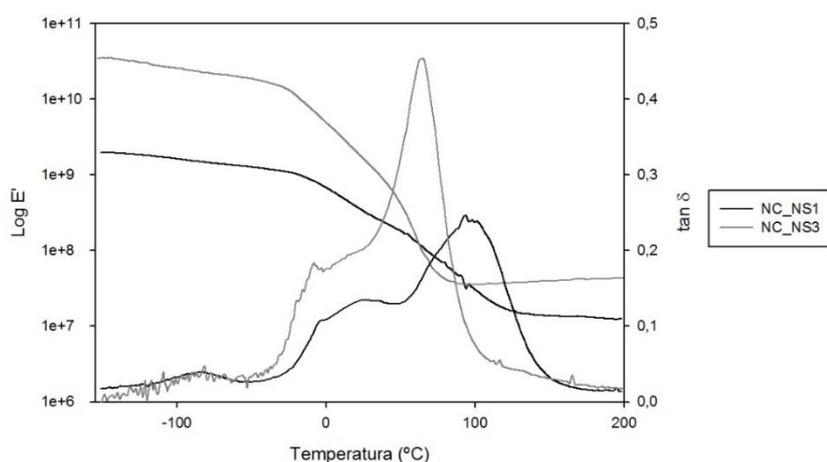


Figura 47. Termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com nanosílica, NC_NS1 e NC_NS3.

Analisando o termograma, verifica-se que a T_g é superior para o nanocompósito desenvolvido com o UPT1, tal como se observou para os restantes. Contudo, para o módulo de elasticidade os resultados são diferentes dos verificados anteriormente. Neste caso, o nanocompósito desenvolvido com o UPT1 (NC_NS1) apenas apresenta elasticidade superior entre 60-90 °C, sendo na restante gama de temperaturas o nanocompósito mais rígido. O mesmo resultado foi observado para os termogramas dos nanocompósitos NC_UMMT2 e NC_UMMT4, que se encontra no Anexo F.

Na Tabela 26 encontram-se resumidos os dados provenientes da análise de DMTA.

Tabela 26. Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.

Amostra	T_g (°C)	E' (MPa)			$\tan \delta_{max}$
		-50 °C	25 °C	50°C	
UPR1	-87,9/99,3	1201,90	269,96	116,32	0,3006
UPR2	-81,9/61,8	2045,72	169,22	37,29	0,4534
NC_UMMT1	-88,3/97,1	1676,30	488,70	248,58	0,2576
NC_UMMT2	-81/89,7	839,30	235,04	114,07	0,2291
NC_UMMT3	-83,5/64,8	1199,13	151,09	34,73	0,4667
NC_UMMT4	-83,4/68	5262,75	731,09	232,93	0,4313
NC_TMMT1	-76,4/99,1	2157,79	643,58	337,43	0,2589
NC_TMMT2	-85,7/94,6	1894,04	445,84	229,82	0,2492
NC_TMMT3	-90,7/63,8	8182,74	668,22	182,64	0,4685
NC_TMMT4	-62,6/65	4134,16	397,79	120,11	0,4690
NC_NS1	-84,8/93,9	1260,89	327,27	179,18	0,2464
NC_NS2	-87,7/103,5	3363,12	916,74	497,55	0,2576
NC_NS3	-87,1/64	18560,85	1595,72	397,73	0,4537
NC_NPCC1	-83,4/103,9	2176,64	564,29	300,74	0,2944
NC_NPCC2	-82,5/101,2	1457,73	474,23	250,72	0,2665
NC_NPCC3	-71,2/61,7	1458,73	161,72	44,34	0,4279
NC_NPCC4	-75,4/64,8	4660,95	594,77	181,159	0,4406

Com os resultados apresentados é possível constatar que os nanocompósitos desenvolvidos com o UPT1 são os que apresentam, no geral, melhores resultados. Também se verifica que a adição das nanopartículas apenas influencia positivamente o módulo de elasticidade, não afetando a sua T_g . Em geral, observa-se que para quantidades de nanopartículas menores o módulo de elasticidade é superior.

As formulações já analisadas foram testadas com os RBN desenvolvidos. Foram realizados testes de solubilidade para verificar qual a melhor percentagem estireno/reticulante. Apenas com a percentagem 63/37 ocorreu a dissolução total do RBN no estireno sendo esta a percentagem utilizada nas formulações. Dos quatro reticulantes desenvolvidos só dois deles eram solúveis em estireno, o MOD_RTM2 e o MOD_RLATM4. Seguidamente será feita a análise DMTA realizada aos nanocompósitos desenvolvidos com estes reticulantes.

Na Figura 48 encontram-se os termogramas para o UPR1, MRTM2(1) e MRLATM4 (1).

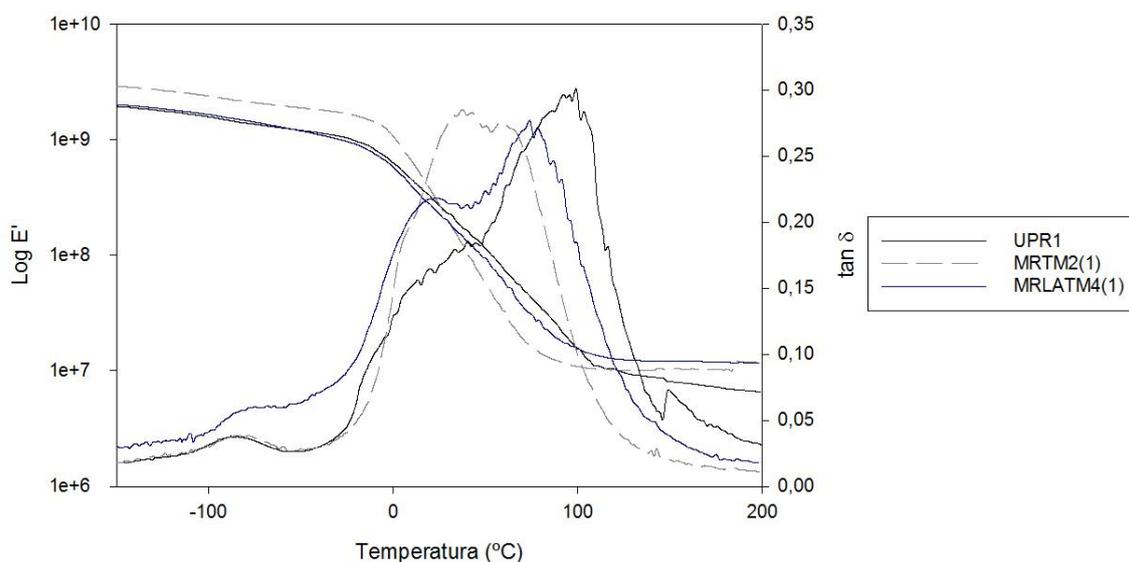


Figura 48. Termogramas dos UPR1, MRTM2(1) e MRLATM4(1).

Nos nanocompósitos sintetizados com os RBN e o UPT1 verifica-se uma diminuição significativa da T_g em relação ao UPR1, sendo esta mais acentuada para o nanocompósito sintetizado com o RTM2. Em termos de módulo de elasticidade, o MRLATM4(1) apresenta um comportamento similar ao UPR1. Para o MRTM2(1), este apenas se apresenta mais elástico que os restantes até 30°C. Comparando estes resultados com o teor em gel destes nanocompósitos, verifica-se que o MRTM2(1) e MRLATM4(2) apresentam valores mais baixos, o que pode justificar os valores de teor em gel inferiores.

Na Figura 49 encontram-se os termogramas para o UPR2, MRTM2(2) e MRLATM4(2).

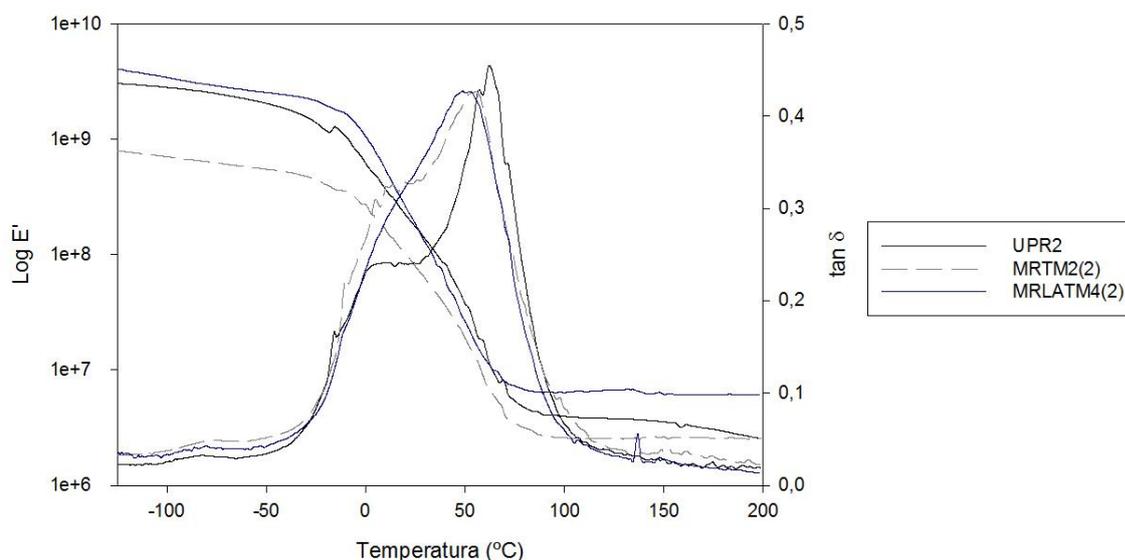


Figura 49. Termogramas dos UPR2, MRTM2(2) e MRLATM4(2).

Para os nanocompósitos desenvolvidos com os RBN e o UPT2, não se verificam diferenças tão significativas no que respeita à curva de $\tan \delta$, pois os valores de T_g do MRTM2(2) e MRLATM4(2) não são muito diferentes da UPR2. Tal como verificado na Figura 49, o módulo de elasticidade da MRLATM4(2) é bastante semelhante ao UPR2, apresentando o MRTM2(2) uma elasticidade inferior. Novamente este resultado está de acordo com o teor em gel, pois a UPR2 apresenta valores superiores.

Nestas formulações, foram incorporadas as percentagens máximas de nanopartículas conseguidas anteriormente de modo a verificar a sua influência nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. De referir que para o nanocompósito desenvolvido com o reticulante RLATM4 e o UPT2 não foi incorporada a nanoargila tratada devido a quantidades insuficientes deste reticulante.

Na Figura 50 são comparados os termogramas do MRTM2(1) com os respetivos nanocompósitos.

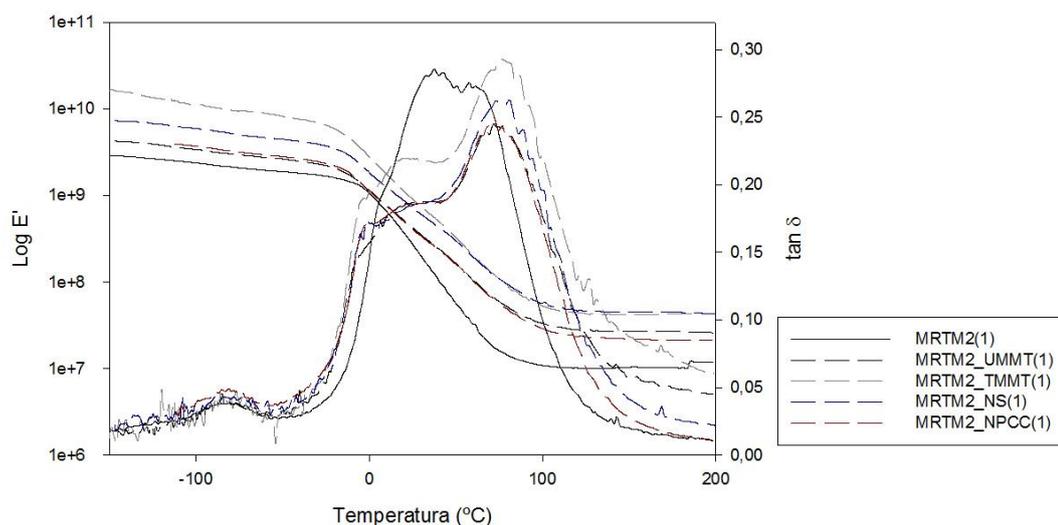


Figura 50. Termograma do MRTM2(1) comparando com os respectivos nanocompósitos.

A incorporação das nanopartículas aos nanocompósitos desenvolvidos com o RTM2 e o UPT1 leva a alterações significativas na $\tan \delta$ e no módulo de elasticidade. Verifica-se um aumento entre 30-40 °C para o valor T_g relativamente ao MRTM2(1), que apresenta um valor de T_g de 40°C. Isto é indicativo de uma boa interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica na presença dos RBN. Comparando as amplitudes do pico máximo de $\tan \delta$, constata-se que é o nanocompósito MRTM2_TMMT(1) que apresenta maior capacidade de dissipar energia. Em relação ao módulo de elasticidade, todos os nanocompósitos apresentam elasticidade superior ao MRTM2(1).

A mesma análise foi realizada para o MRTM2(2) apresentando-se o termograma na Figura 51.

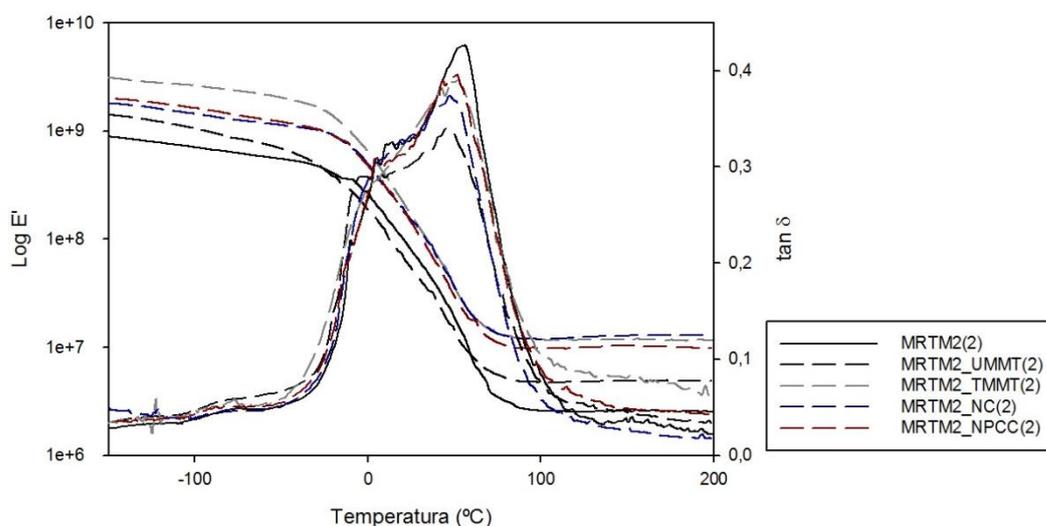


Figura 51. Termograma da MRTM2(2) comparando com os respectivos nanocompósitos.

No caso dos nanocompósitos desenvolvidos com RTM2 e o UPT2, a adição das nanopartículas não alterou o valor de T_g (50°C), tendo-se verificado apenas uma alteração na capacidade de dissipar energia, tal como se pode observar pela diminuição na amplitude de $\tan \delta$. No que respeita ao módulo de elasticidade, todos os nanocompósitos apresentam um valor superior ao verificado no MRTM2(2), à exceção do MRTM2_UMMT(2), que entre os -20 - 65°C é o nanocompósito mais rígido.

Na Figura 52 é apresentado o termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RTM2 e com nanoargila modificada.

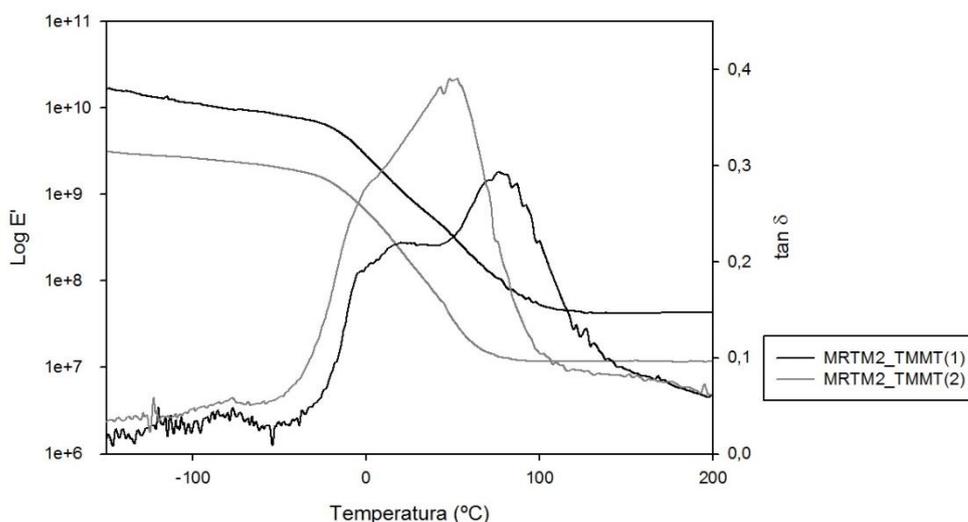


Figura 52. Termograma dos nanocompósitos MRTM2_TMMTs.

Pela análise da Figura 52, constata-se que o MRTM2_TMMT(1) é o que apresenta valores de módulo de elasticidade e T_g superiores. No entanto, a amplitude de $\tan \delta_{\max}$ é superior para MRTM2_TMMT(2). Este resultado já tinha sido verificado nos nanocompósitos desenvolvidos sem reticulante e manteve-se para todos os nanocompósitos. Os restantes termogramas encontram-se no Anexo F.

A Tabela 27 apresenta as propriedades térmicas e mecânicas retiradas da análise de DMTA para os nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RTM2.

Tabela 27. Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RTM2.

Amostra	T_g (°C)	E' (MPa)			$\tan \delta_{max}$
		-50°C	25°C	50°C	
MRTM2(1)	-86,2/37,8	1885,19	256,31	54,02	0,2852
MRTM2(2)	-75,2/55,9	547,92	75,29	19,65	0,4263
MRTM2_UMMT(1)	-84,7/71,4	2628,77	417,71	158,14	0,2444
MRTM2_UMMT(2)	-/44,8	684,75	52,64	15,29	0,3397
MRTM2_TMMT(1)	-85,8/75,4	8204,25	900,00	335,35	0,2923
MRTM2_TMMT(2)	-77,7/52,6	2020,30	166,16	34,78	0,3901
MRTM2_NS(1)	-71,6/80,90	4486,27	727,83	302,88	0,2628
MRTM2_NS(2)	-71/47,1	1129,42	155,32	38,17	0,3742
MRTM2_NPCC(1)	-81,1/72,3	2825,73	414,46	163,59	0,2491
MRTM2_NPCC(2)	-80,8/52	1212,13	144,65	30,69	0,3954

Analisando a Tabela 27 pode concluir-se que os nanocompósitos desenvolvidos com o UPT1 apresentam um aumento significativo nas suas propriedades termomecânicas quando comparados com a MRTM2(2). Também se verifica que os nanocompósitos desenvolvidos com o UPT1 são os que apresentam elasticidade superior. Para a $\tan \delta$, volta a observar-se que os nanocompósitos sintetizados com o UPT2 apresentam uma amplitude superior.

Na Figura 53 são comparados os termogramas do MRLATM4(1) com os respectivos nanocompósitos.

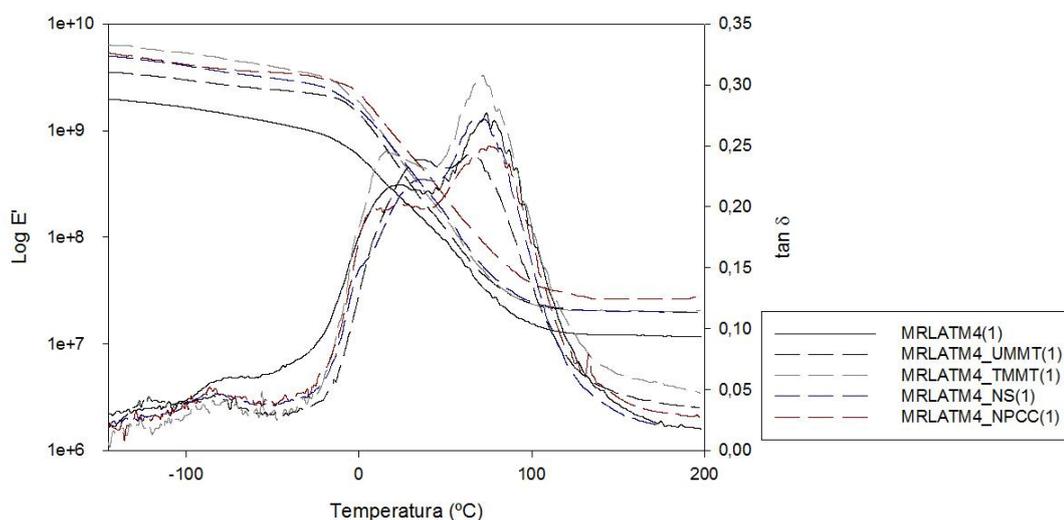


Figura 53. Termograma do MRLATM4(1) comparando com os respectivos nanocompósitos.

Observando a Figura 53, constata-se que a incorporação das nanopartículas nos nanocompósitos desenvolvidos com o RLATM4 e o UPT1 apenas levou a alterações no módulo de elasticidade e na amplitude do pico máximo da curva de $\tan \delta$, não existindo uma alteração significativa no valor de T_g . No módulo de elasticidade, verifica-se que todos os

nanocompósitos apresentam elasticidade superior ao MRLATM4(1). Em relação à $\tan \delta$, apenas o MRLATM4_TMMT(1) apresenta maior capacidade de dissipar energia que o MRLATM4(1). O valor de T_g , que para o MRLATM4(1) é de 74,1 °C, não sofreu alterações significativas, o que sugere uma fraca interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica na presença deste RBN.

Foi realizada a mesma análise para o MRLATM4(2), apresentada na Figura 54.

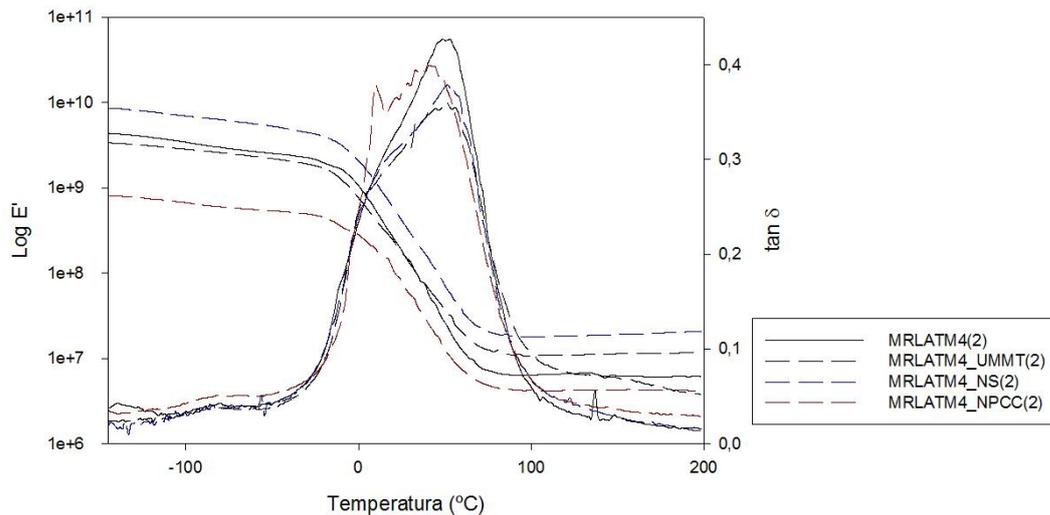


Figura 54. Termograma do MRLATM4(2) comparando com os respectivos nanocompósitos.

Neste caso, não se verificaram alterações no módulo de elasticidade e na $\tan \delta$. No módulo de elasticidade, todos os nanocompósitos (à exceção do MRLATM4_NS(2)) são mais rígidos que o MRLATM4(2), sendo este também o nanocompósito com maior capacidade de dissipar energia. A T_g permaneceu quase inalterada após a adição das nanopartículas, voltando a verificar-se a fraca interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica na presença deste RBN.

Foi também analisada a influência do UPT utilizado nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos. Na Figura 55 é apresentado o termograma dos nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RLATM4 e com nanoargila.

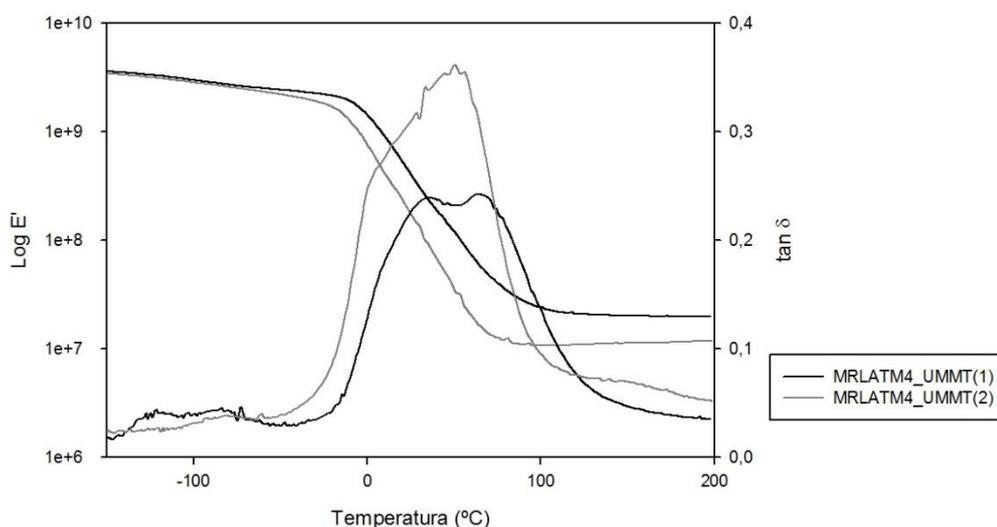


Figura 55. Termograma dos nanocompósitos MRLATM4_UMMTs.

Pelo termograma apresentado, verifica-se que os nanocompósitos desenvolvidos com o UPT1 são os que apresentam maior elasticidade e maior valor de T_g , tendo apenas menor capacidade de dissipar energia. É no entanto de notar, que para temperaturas inferiores a -50°C , a elasticidade apresentada por ambos é análoga. Os restantes nanocompósitos desenvolvidos com o RLATM4 apresentam um comportamento semelhante, estando os seus termogramas no Anexo F.

Para além das análises já referidas, foram ainda avaliadas por DMTA as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RLATM4. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28. Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RLATM4.

Amostra	T_g ($^\circ\text{C}$)	E' (MPa)			$\tan \delta_{\max}$
		-50°C	25°C	50°C	
MOD_RLATM4(1)	-64,4/74,1	1192,93	228,59	94,65	0,2768
MOD_RLATM4(2)	-139,1/48,7	2534,88	201,42	25,41	0,4272
MRLATM4_UMMT(1)	-71,7/62,6	2428,25	412,30	115,82	0,2424
MRLATM4_UMMT(2)	-80,3/49,8	2196,92	186,41	32,45	0,3607
MRLATM4_TMMT(1)	-56,2/71,8	3995,14	506,36	152,01	0,3081
MRLATM4_NS(1)	-83,9/68,7	3104,10	539,84	152,62	0,2728
MRLATM4_NS(2)	-55,8/51,9	5284,77	426,68	75,80	0,3784
MRLATM4_NPCC(1)	-86,5/74,8	3533,89	750,42	241,14	0,2496
MRLATM4_NPCC(2)	-81,4/40,7	538,43	76,30	12,30	0,3988

Pela análise da Tabela 28, e completando a análise gráfica já realizada, conclui-se que os nanocompósitos desenvolvidos com o poliéster UPT1 são os que apresentam, no geral, melhores propriedades termomecânicas. Contudo, a adição das nanopartículas não induziu alterações significativas aos nanocompósitos.

Comparando os referidos valores (Tabela 28) com os apresentados na Tabela 27, não se verificam grandes diferenças nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos desenvolvidos com os reticulantes. Essas diferenças são mais evidentes quando comparados os valores dos nanocompósitos com e sem reticulante, em que os últimos mencionados apresentam melhores propriedades térmicas (T_g mais elevado).

No geral, verificou-se que os nanocompósitos desenvolvidos com o poliéster UPT1 são os que apresentam uma elasticidade e uma T_g superiores, com exceção para temperaturas inferiores a -50°C . Para esta gama de temperaturas não se verifica uma tendência. É também de notar que, os nanocompósitos de base UPT1, apresentam sempre menor capacidade de dissipar energia em relação à armazenada, sendo este o único fator em que os nanocompósitos desenvolvidos com o UPT2 são superiores. Com a incorporação das nanopartículas, apenas nos nanocompósitos desenvolvidos com o RTM2 e UPT1 se verificaram mudanças na T_g . Quanto ao módulo de elasticidade, a adição das nanopartículas ao UPR1, MRTM2(1), MRTM2(2) e RLATM4(1) aumenta a elasticidade dos nanocompósitos.

5 Conclusão

Este trabalho teve como principal objetivo a incorporação de nanopartículas em poliésteres insaturados sintetizados a partir de monómeros de origem renovável.

Pela análise dos espectros de FTIR e de ^1H RMN verificou-se que os UPs foram sintetizados com sucesso. Em relação aos poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de ácido láctico, constatou-se que o glicol não reagiu completamente, tendo sido identificados picos relativos a este monómero. O mesmo aconteceu com os RBN, onde se observou algum anidrido itacónico que não reagiu totalmente. Como tal este é um passo a otimizar.

Relativamente à estabilidade térmica, os resultados de TGA mostraram que os UPs se degradam numa única etapa e que apresentam elevada estabilidade, decompondo-se apenas a partir dos 200°C. Os RBN degradam em dois estágios, atribuindo-se a primeira etapa de degradação a algum anidrido itacónio que não reagiu. Com a análise DSC, verificou-se que os UPs apresentam uma natureza amorfa e os poliésteres-polióis e respetivos RBN apresentam natureza semi-cristalina ou amorfa.

No que respeita aos nanocompósitos, primeiramente foi avaliado o teor em gel. Os nanocompósitos sintetizados com o UPT1 foram os que apresentaram valores mais elevados, em geral superiores a 95%, sugerindo que estas amostras têm redes altamente reticuladas. Como tal, pode inferir-se que o UPT1 poderá apresentar uma maior densidade de ligações duplas na cadeia polimérica em comparação com o UPT2. Com a análise DMTA, verificou-se também em quase todas as amostras a existência de duas T_g indicando a presença de pequenos segmentos adjacentes à rede reticulada. Com a adição das nanopartículas às UPRs, não se verificaram alterações significativas em relação às suas propriedades térmicas, constatando-se apenas mudanças em relação à elasticidade de alguns nanocompósitos desenvolvidos. Tal poderá estar associado à fraca interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica. Para os MRTM2 e MRLATM4 (resinas desenvolvidas com os reticulantes) a adição das nanopartículas melhorou significativamente a T_g e a elasticidade dos nanocompósitos desenvolvidos com o reticulante RTM2, sugerindo a boa interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica na presença deste RBN. Para o RLATM4, os nanocompósitos apenas apresentam alterações no que respeita ao módulo de elasticidade. No geral, todos os nanocompósitos desenvolvidos com o UPT1 apresentaram melhores propriedades termomecânicas, o que está de acordo com os dados facultados pelo teor em gel. Em relação à quantidade de nanopartículas não foi possível chegar a uma conclusão precisa, embora se verifique maioritariamente melhores propriedades nos

nanocompósitos desenvolvidos com menores quantidades. Relativamente às nanopartículas incorporadas, não foi possível concluir qual a nanopartícula que trouxe melhores resultados, devido à semelhança entre eles.

Concluindo, o principal objetivo deste trabalho, melhorar as propriedades termomecânicas dos poliésteres insaturados não foi conseguido, pois não foram verificadas alterações significativas. Contudo, foi possível sintetizar poliésteres e reticulantes a partir de monómeros de origem renovável o que constitui um ponto bastante importante na síntese de novos materiais sustentáveis.

6 Trabalho futuro

No âmbito do presente trabalho, foram desenvolvidos diferentes poliésteres-polióis. Para os quatro que foram desenvolvidos a partir de ácido láctico, foi necessário realizar o passo de purificação para o RLATM1 e RLATM2 devido a depósitos verificados após a reação. Mesmo após purificação não foi possível desenvolver os reticulantes a partir destes poliésteres-polióis. Assim, num trabalho futuro, será essencial otimizar a sua síntese e purificação.

Os reticulantes desenvolvidos foram utilizados posteriormente na síntese dos nanocompósitos. Deste modo, pretendia-se que estes fossem solúveis no solvente utilizado, o estireno. Apenas dois desses reticulantes foram solúveis e, como tal, foram feitas experiências com diferentes solventes com diferentes percentagens reticulante/solvente (50/50 e 37/63). Os solventes utilizados foram o metacrilado de 2-hidroxi-etilo (HEMA), metacrilato de metilo (MMA), *N*-vinilpirrolidona (NVP) e metacrilado de etilo (EMA). Após agitação vigorosa e aquecimento, os reticulantes não foram solúveis em nenhum dos solventes utilizados. Assim, a escolha de um solvente em que os reticulantes sejam solúveis é outro ponto a estudar no futuro.

Por fim, e ainda em relação aos nanocompósitos, foi feito o estudo da influência da utilização de diferentes poliésteres, de diferentes reticulantes e de diferentes nanopartículas nas suas propriedades termomecânicas. No entanto, para os nanocompósitos desenvolvidos com os RBN, apenas foi utilizada uma percentagem de nanopartículas (percentagem máxima), não havendo grau de comparação da utilização de diferentes percentagens, constituindo este também um ponto interessante a desenvolver no futuro. Será também interessante analisar as propriedades mecânicas (*p.e.* ensaios de tração, testes de dureza), a morfologia (por microscopia electrónica de varrimento) e a topografia (por microscopia de força atómica) dos nanocompósitos.

7 Bibliografia

1. Ollier, R., Rodriguez, E., Alvarez, V., *Unsaturated polyesters/bentonite nanocomposites: Influence of clay modification on final performance*. Composites, 2013. **48**: p. 137-143.
2. Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**: p. 1119-1198.
3. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., Kumar, R., *Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review*. Progress in Polymer Science, 2013. **38**: p. 1232-1261.
4. Rogers, M. E., T. E. Long, *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*. 1 ed. 2003, USA: John Wiley & Sons.
5. Vilela, C., Sousa, A. F., Fonseca, A. C., Serra, A. C., Coelho, J. F. J., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., *The quest for sustainable polyesters – insights into the future*. Polymer Chemistry, 2014. **5**(9): p. 3119.
6. Odian, G., *Principles of Polymerization*. 4 ed. 2004, USA: John Wiley & Sons.
7. Deopura, B.L., et al., *Polyesters and Polyamides*. 2008, England: TJ International Limited.
8. Cavalcanti, W.S., *Compósitos Poliésteres/Tecidos Tramados Vegetal-Vidro: Caracterização Mecânica e Simulação da Sorção de Água*. 2006, Tese de Doutoramento, Universidade Federal de Campina Grande: Campina Grande - Paraíba.
9. Silva, J.P., *Optimização das condições de Produção de Resinas de Poliéster Insaturado*. 2008, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico: Lisboa.
10. Fink, J.K., *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. 2005, USA: Wiliam Andrew Publishing.
11. Rebelo, C.A., *Caracterização do Comportamento à Fractura de Resinas Poliéster Insaturado*. 1987, Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade do Porto: Porto.
12. Saleh, H.E.M., *Polyester*, 2012, InTech
13. Gaspar, J.M.B., *Estudo da Cura e do Comportamento Reológico de Sistemas Poliméricos Altamente Reforçados em Estereolitografia*. 2006, Tese de Mestrado, Universidade do Minho: Braga.
14. Lopes, I., *Development of Unsaturated Polyesters from Renewable Sources*. 2013, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra: Coimbra.

15. Suh, D.J., Y.T. Lim, and O.O. Park, *The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods*. *Polymer*, 2000: p. 8557–8563.
16. Yang, Y.S. and L.J. Lee, *Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins*. *Polymer*, 1988. **29**(10): p. 1793-1800.
17. Costa, C.S.M.F., *Caracterização de Poliésteres Insaturados - Influência da Estrutura nas Propriedades da Resina*. 2011, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra: Coimbra.
18. Toprak, P., *A New Route to the Synthesis of Nanocomposites by using an Unsaturated Polyester Matrix*. 2004, Tese de Mestrado, Escola Superior de Ciências Naturais e Aplicadas, Universidade Técnica do Médio Oriente
19. Liu, Y., *New Biodegradable Polymers from Renewable Resources*. 2000, Departamento de Tecnologia de Polímeros: Suécia.
20. Irfan, M.H., *Chemistry and Technology of Thermosetting Polymers in Construction Applications*. 1 ed. 1998, London: Springer- Verlag.
21. Cuppoletti, J., *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, 2011, InTech
22. Zou, H., S. Wu, and J. Shen, *Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications*. *Chem. Rev.*, 2007. **108**: p. 3893-3957.
23. Beheshty, M.H., M. Vafayan, M. Poorabdollah, *Low profile unsaturated polyester resin-clay nanocomposite properties*. *Polymer Composites*, 2009. **30**(5): p. 629-638.
24. Zhang, H., et al., *Preparation of nano-sized precipitated calcium carbonate for PVC plastisol rheology modification*. *Journal Of Materials Science Letters*, 2002. **21**: p. 1305-1306.
25. Avolio, R., Gentile, G., Avella, M., Carfagna, C., Errico, M. E., *Polymer–filler interactions in PET/CaCO₃ nanocomposites: Chain ordering at the interface and physical properties*. *European Polymer Journal*, 2013. **49**: p. 419-427.
26. Scheirs, J.a.L., *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. 2003, Australia: John Wiley & Sons.
27. Ed de Jong, A.H., Patrick Walsh, Maria Wellisch, *Value Added Products from Biorefineries*. *Bio-based Chemicals*.
28. Coates, J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. 1 ed. 2000, USA: John Wiley & Sons.
29. Barata, I., et al., *Insights into the thermo-mechanical properties of films cast from emulsion terpolymers*. *Progress in Organic Coatings*, 2014. **77**(4): p. 790-797.
30. Gabbott, P., *Principles and Applications of Thermal Analysis*. 1 ed. 2008, UK: Blackwell Publishing

Anexos

A. Determinação do valor ácido

Na determinação do valor ácido (AV) foram preparadas duas soluções: uma de fenolftaleína 1% (m/v) e uma de 1M de KOH. A solução de fenolftaleína foi preparada com 0.25g de indicador para 25 mL de etanol. Para a solução de KOH foi utilizada 1g de KOH para um volume de 100 mL de etanol.

Para a determinação do AV dos UP começou por se determinar o branco, onde se utilizou um volume de 50 mL de etanol e 1 mL da solução de fenolftaleína. Com uma bureta, foi adicionada a solução de KOH até que a solução mudasse de cor (de transparente para roxo), registando-se o valor de solução de KOH utilizado que, neste caso, corresponde a V_{branco} . Na determinação de AV da amostra o procedimento é o mesmo, adicionando-se também 1 g de amostra (m_{amostra}) antes da adição da solução de KOH (V_{KOH}). O valor foi calculado de acordo com a Equação (3).

$$AV = \frac{(V_{\text{KOH}} - V_{\text{branco}}) \times M_{\text{KOH}} \times 56.1}{m_{\text{amostra}}} \quad (3)$$

B. Modificação das nanopartículas Na-MMT

Foi realizada a modificação das nanopartículas Na-MMT. Dispersou-se 20g de Na-MMT em 1,25 L de água destilada (80°C) utilizando-se um homogeneizador. Dissolveu-se 7,8g de *stearyl amine* e HCl concentrado (3 mL) em água destilada (80°C) e adicionou-se esta solução à mistura água + Na-MMT, sob agitação forte durante 5 minutos, utilizando o homogeneizador. Durante esta fase formou-se um precipitado. O precipitado foi recolhido, lavado com água quente (80°C) e liofilizado. Após liofilização, foi guardado num exsiccador sob vácuo.

C. FTIR

- Reagentes

De acordo com estrutura dos dióis (PDO, PG) pretende identificar-se principalmente nos espectros de FTIR a elongação da banda correspondente o grupo hidroxilo (ν - OH – 3200-3600 cm^{-1}), visível nos espectros apresentados.

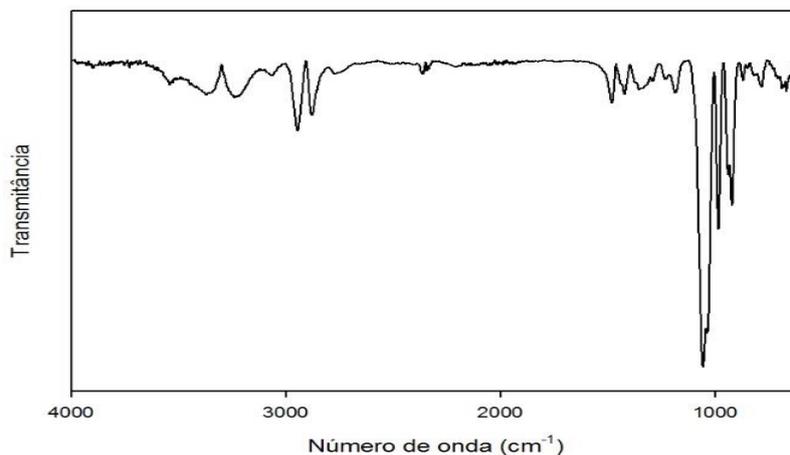


Figura 56. Espectro de FTIR do 1,3 – Propanodiol.

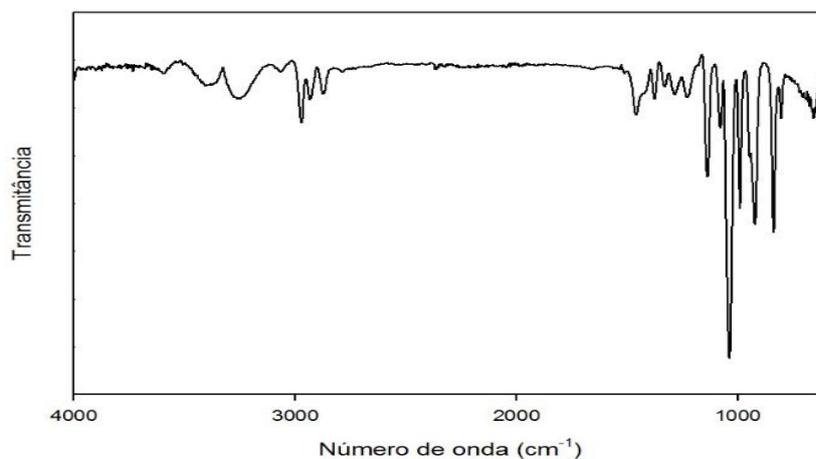


Figura 57. Espectro de FTIR do Propilenoglicol.

Para os ácidos saturados, pretende-se identificar o grupo carbonilo (ν - C=O, 1700-1725 cm^{-1}). Para o ácido insaturado (FA), pretende-se identificar grupos carbonilo (tal como nos ácidos saturados) e a ligação dupla (ν - C=C, 1600-1680 cm^{-1}). Analisando os seguintes espectros, os grupos referidos são identificados

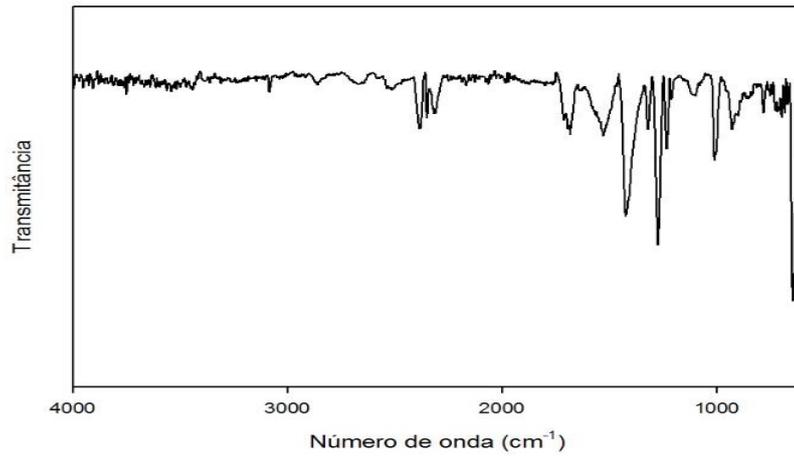


Figura 58. Espectro de FTIR do Ácido Fumárico.

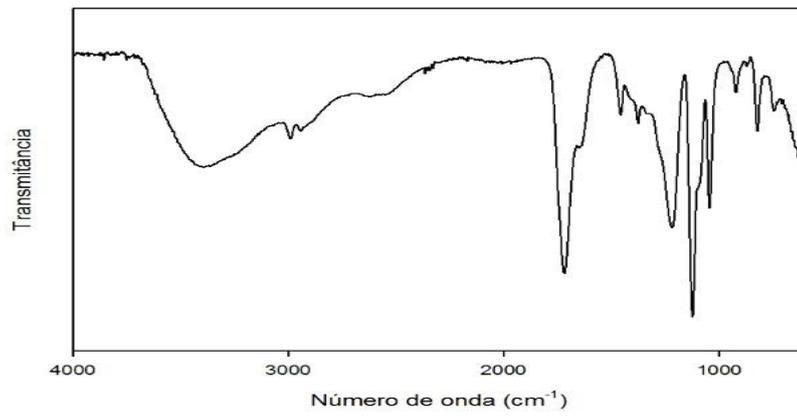


Figura 59. Espectro de FTIR do Ácido Láctico.

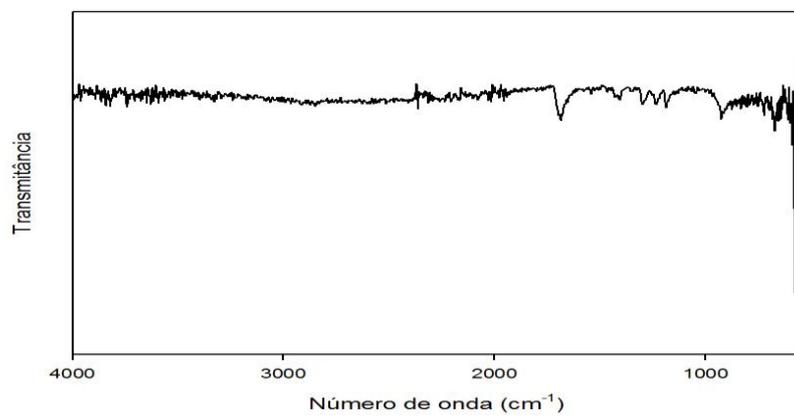


Figura 60. Espectro de FTIR do Ácido Sebáico.

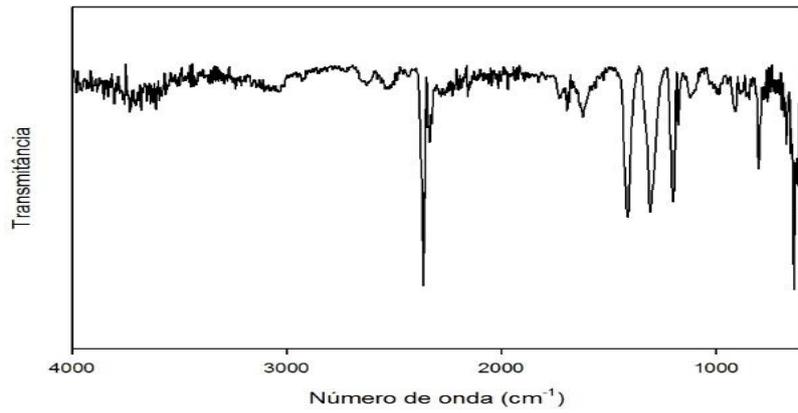


Figura 61. Espectro de FTIR do Ácido Sucínico.

O IA foi utilizado na modificação dos poliésteres-polióis, fornecendo as ligações duplas, dando origem aos reticulantes de base natural.

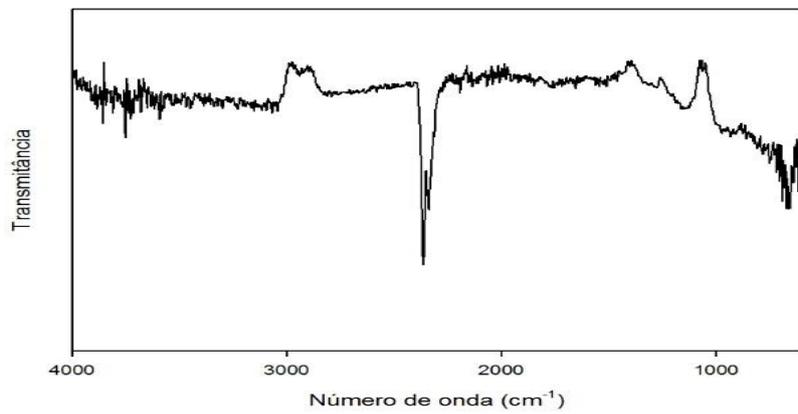


Figura 62. Espectro de FTIR do Anidrido itacônico.

- Poliésteres-polióis de base natural

A análise FTIR realizada aos poliésteres-polióis é análoga à realizada no desenvolvimento do trabalho.

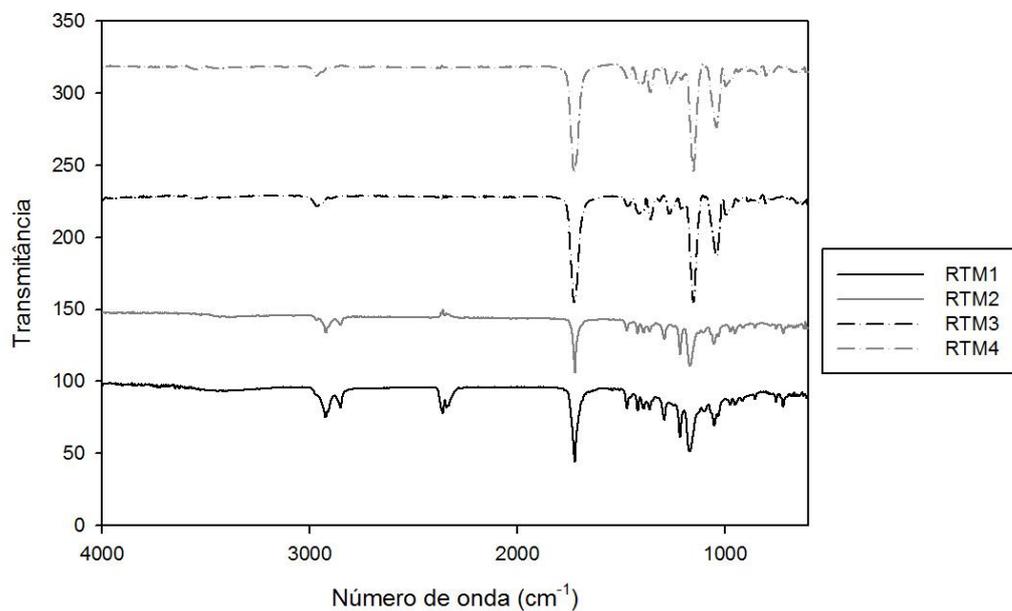


Figura 63. Espectros de FTIR dos poliésteres-polióis RTM.

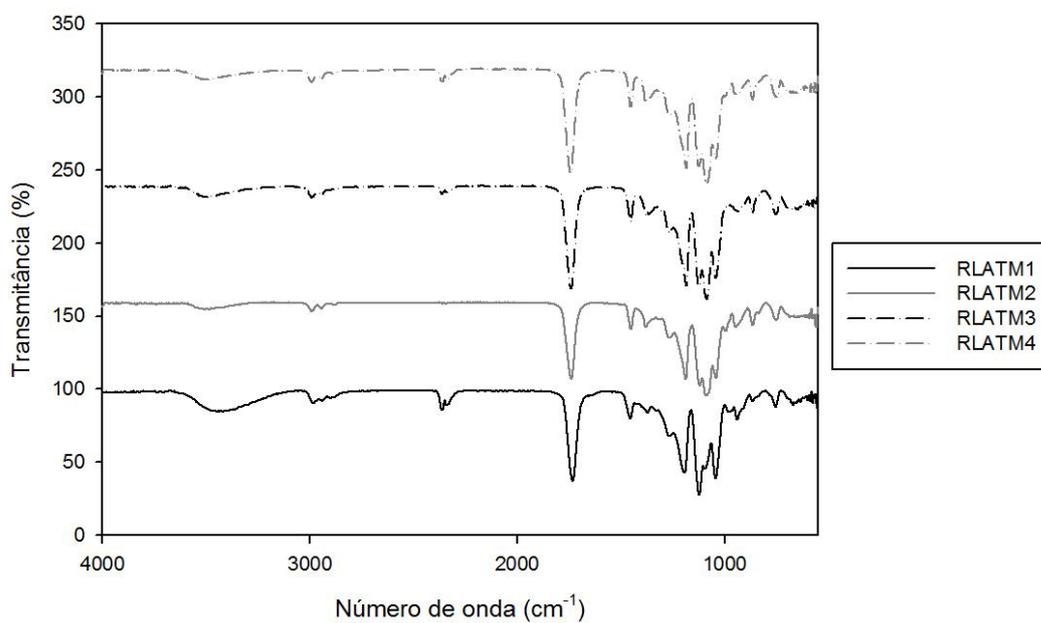


Figura 64. Espectros de FTIR dos poliésteres-polióis RLATM.

- Reticulantes

Nos reticulantes, pretende-se identificar o pico relativo às ligações duplas (ν - C=C, 1600-1680 cm^{-1}), o que se verifica em todos os espectros apresentados.

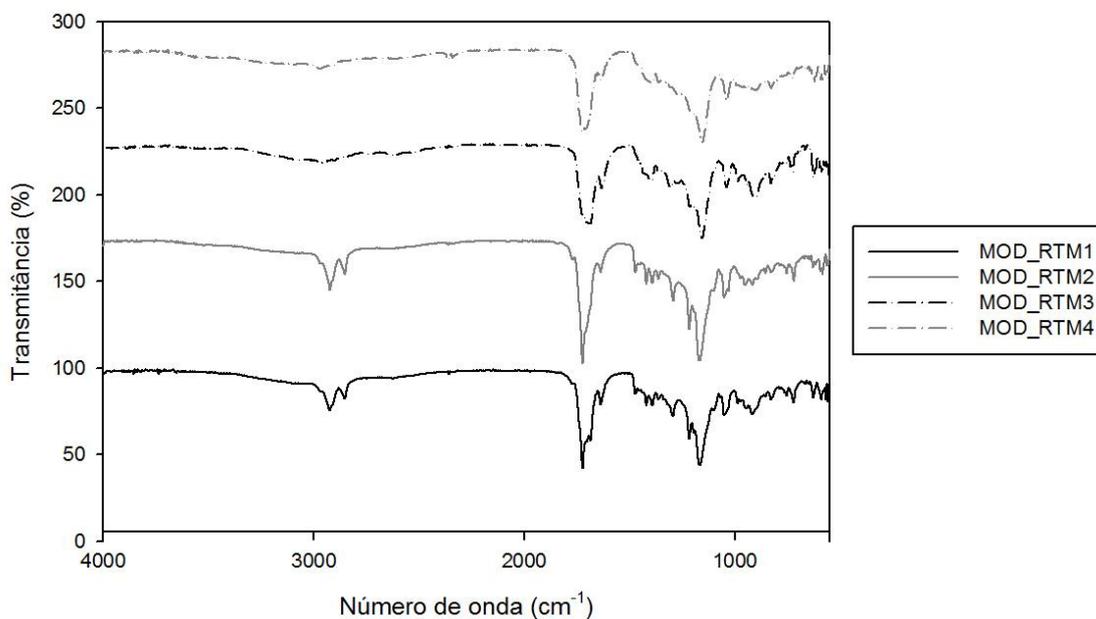


Figura 65. Espectros de FTIR dos reticulantes MOD_RTM.

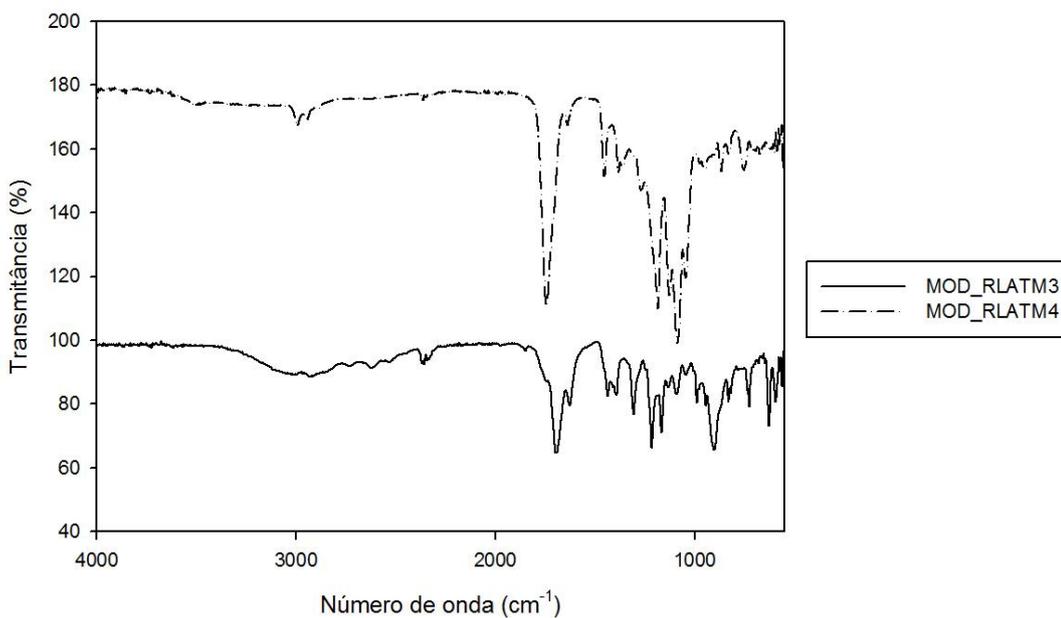


Figura 66. Espectros de FTIR dos reticulantes MOD_RLATM.

D. RMN

- Anidrido itacónico

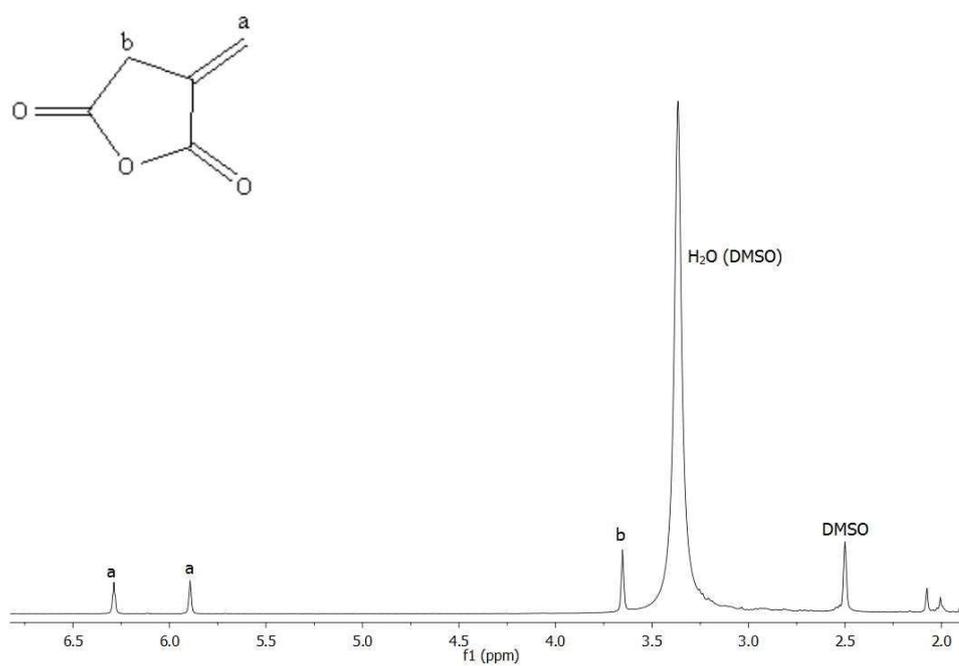


Figura 67. Espectro de ^1H RMN do anidrido itacónico.

- Poliésteres-poliésteres-polióis de base natural

A análise de RMN realizada ao poliéster-poliól RTM1 é similar à análise já realizada ao RTM2, identificando-se os mesmos desvios químicos. Do mesmo modo, a análise realizada ao RTM4 é similar à já realizada ao RTM3.

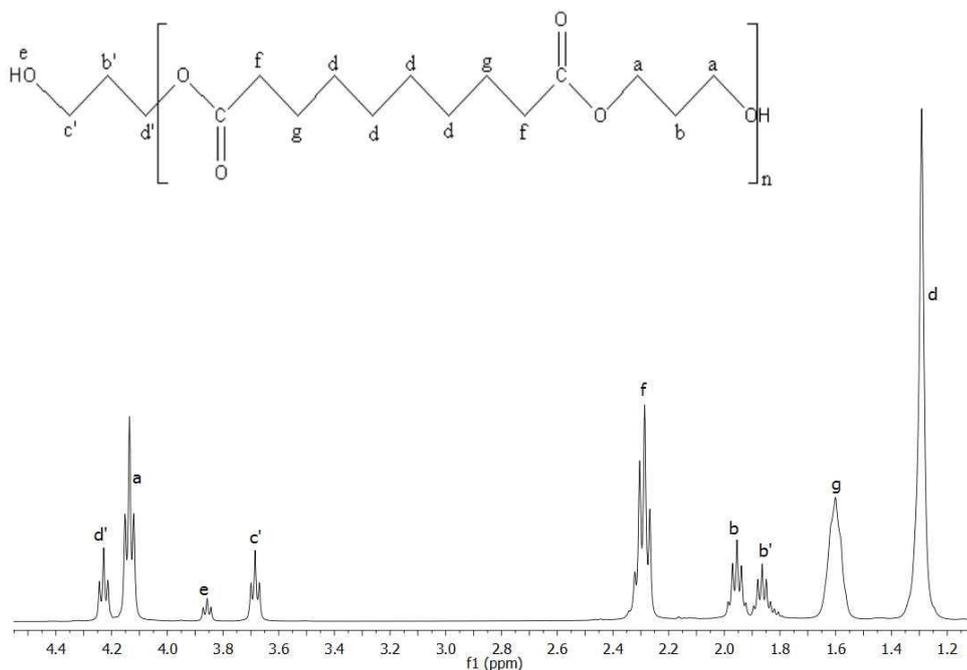


Figura 68. Espectro de ¹H RMN do poliéster-poliól RTM1.

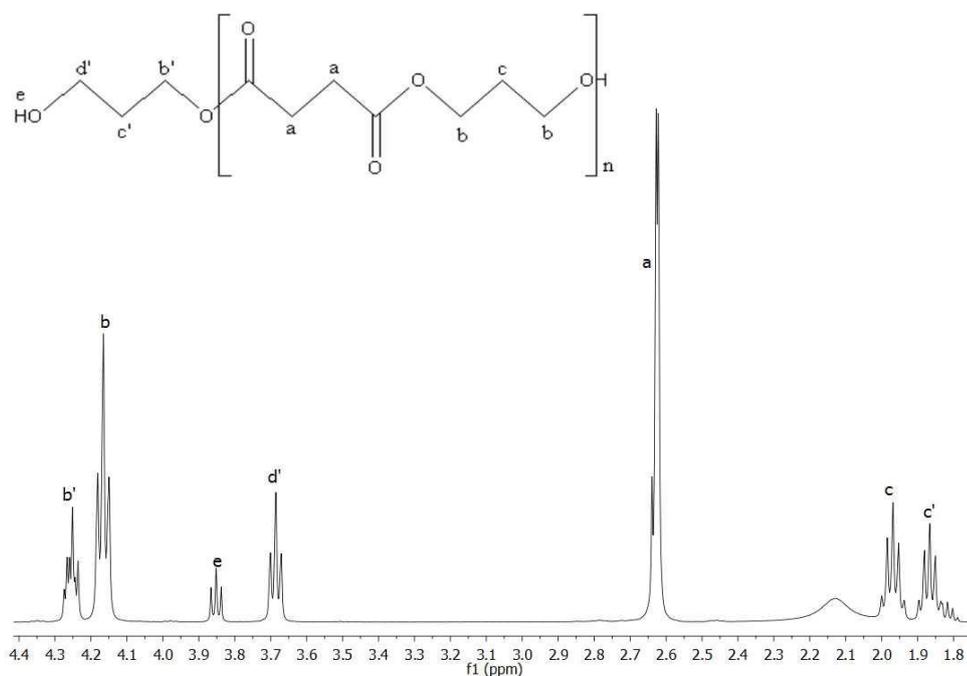


Figura 69. Espectro de ¹H RMN do poliéster-poliól RTM4.

O mesmo se aplica aos poliésteres-polióis desenvolvidos a partir de ácido láctico. A análise já realizada ao poliéster-poliol RLATM1 é similar à do RLATM3, do mesmo modo que a do RLATM2 à do RLATM4.

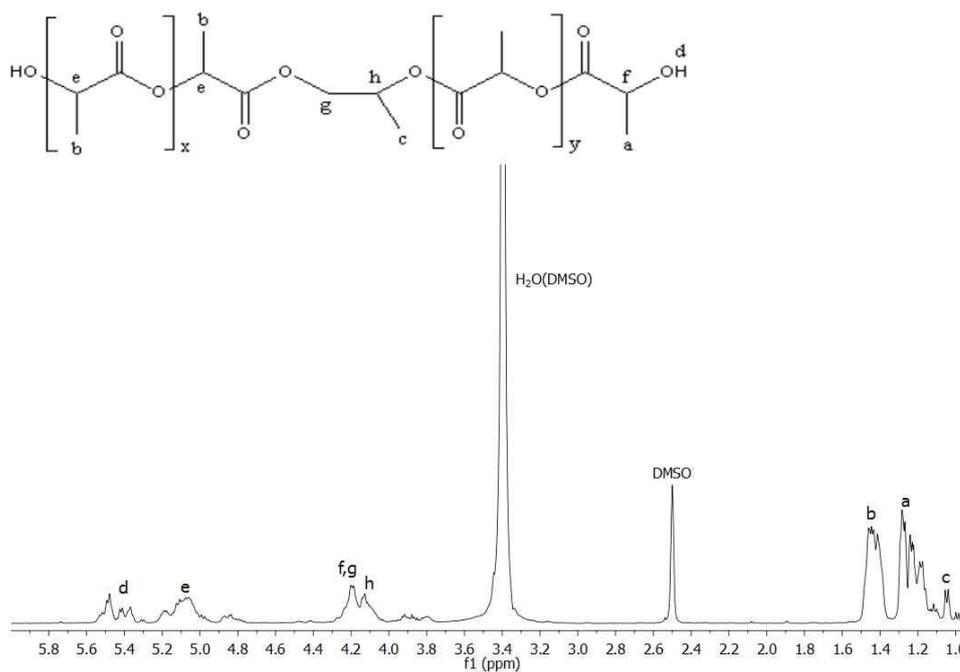


Figura 70. Espectro de ¹H RMN do poliéster-poliól RLATM2.

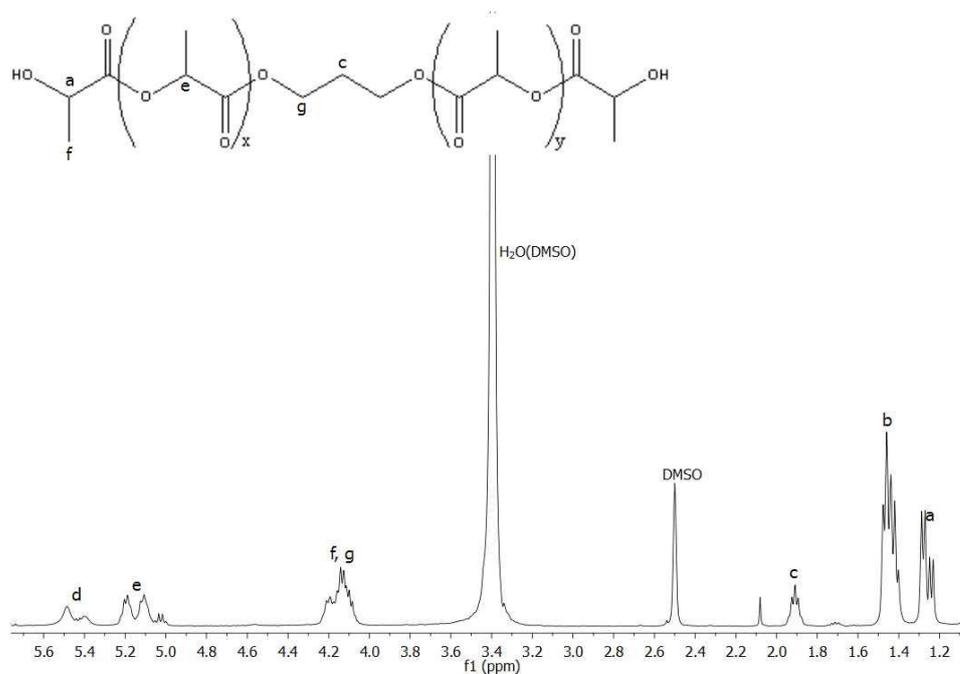


Figura 71. Espectro de ¹H RMN do poliéster-poliól RLATM3.

- Reticulantes

Nos reticulantes, pretendem-se identificar picos de absorção entre os 6 e os 6.5 ppm provenientes das ligações duplas do anidrido itacónico. Analisando os espectros ^1H RMN dos reticulantes desenvolvidos, são visíveis picos nesta zona de absorção correspondentes a estas ligações.

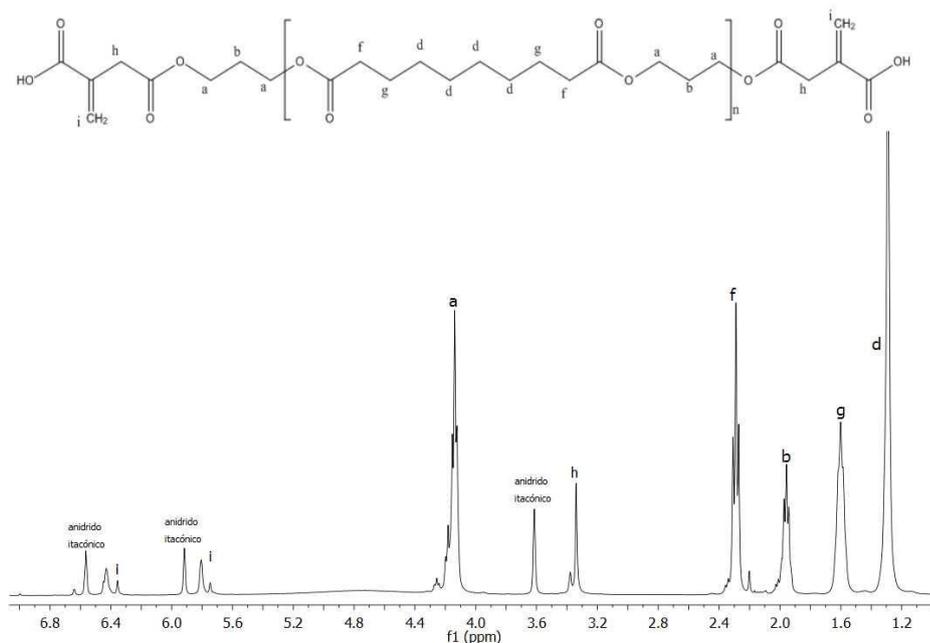


Figura 72. Espectro de ^1H RMN do reticulante MOD_RTM1.

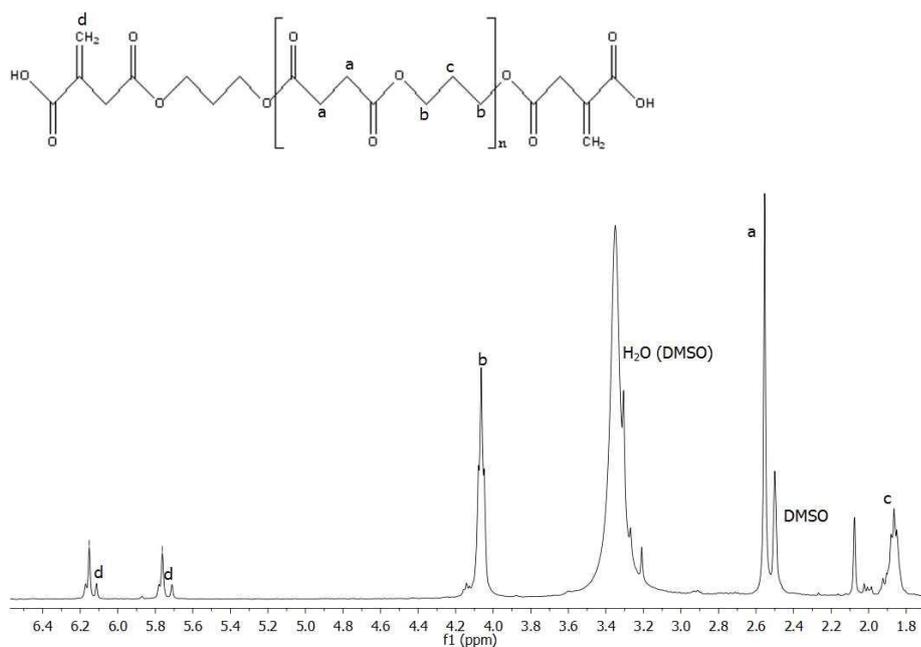


Figura 73. Espectro de ^1H RMN do reticulante MOD_RTM3.

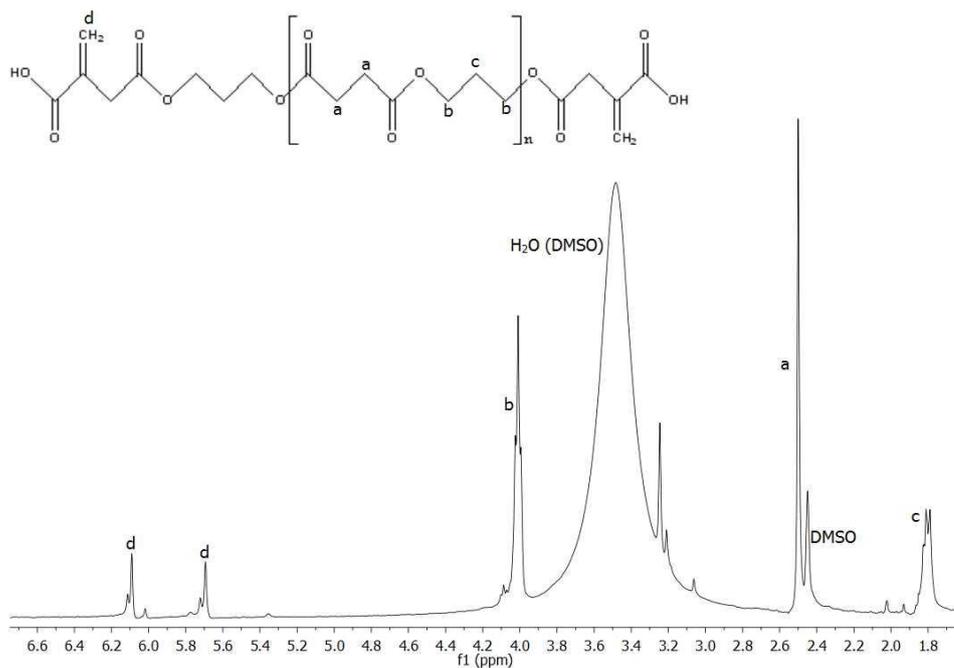


Figura 74. Espectro de ¹H RMN do reticulante MOD_RTM4.

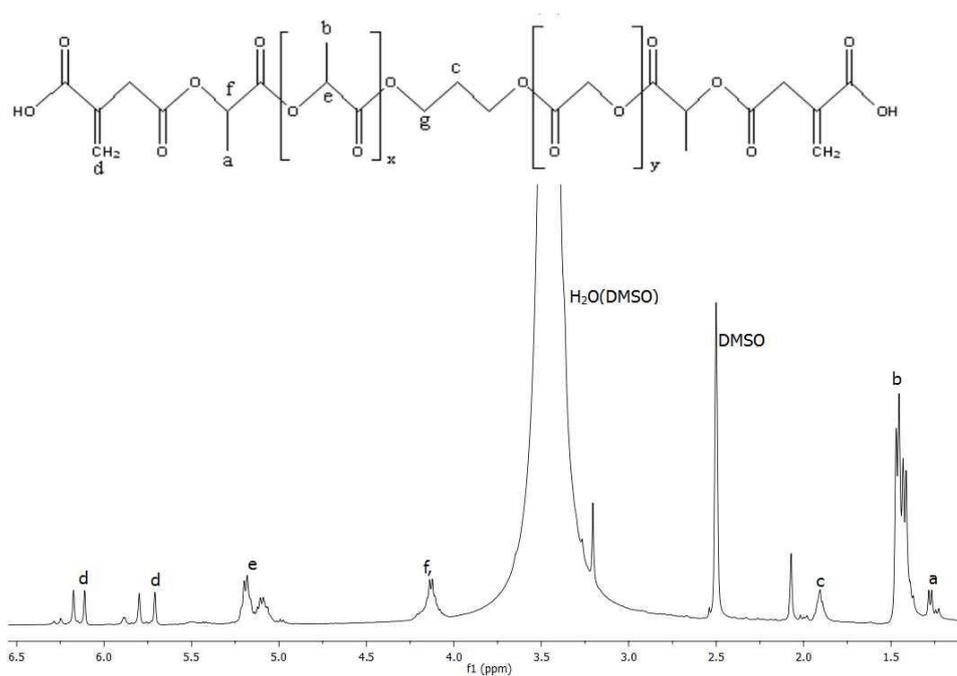


Figura 75. Espectro de ¹H RMN do reticulante MOD_RLATM3.

E. Pesos moleculares

Foram calculados os pesos moleculares (PM) dos poliésteres-polióis desenvolvidos. Estes valores foram obtidos tendo por base a razão entre os integrais dos prótons do grupo terminal e os integrais dos prótons da unidade de repetição dos poliésteres-polióis. Estes valores são comparados com os valores teóricos. Para os RTM, tentou-se controlar o PM através da razão diol/diácido de modo a obter valores entre 600-1000 g/mol. Na Tabela 29 encontram-se os pesos moleculares obtidos.

Tabela 29. Pesos moleculares calculados para os poliésteres-polióis sintetizados.

Poliésteres-polióis	PM_t (g/mol)	PM_c (g/mol)
RTM1		611,26
RTM2		767,63
RTM3	600-1000	364,67
RTM4		336,48
RLATM1	500	151,28
RLATM2	500	602,88
RLATM3	2000	369,92
RLATM4	2000	1654,80

Analisando a Tabela 29, verifica-se que para alguns poliésteres-polióis os valores de PM_c são um pouco diferentes do valor teórico, observando-se uma maior discrepância no valor de RLATM3. Tendo em conta que estes valores foram obtidos com base nos integrais do espectro ¹H RMN das formulações, estas diferenças podem dever-se a erros na quantificação dos mesmos.

F. DMTA

- **Poliésteres-polióis e reticulantes**

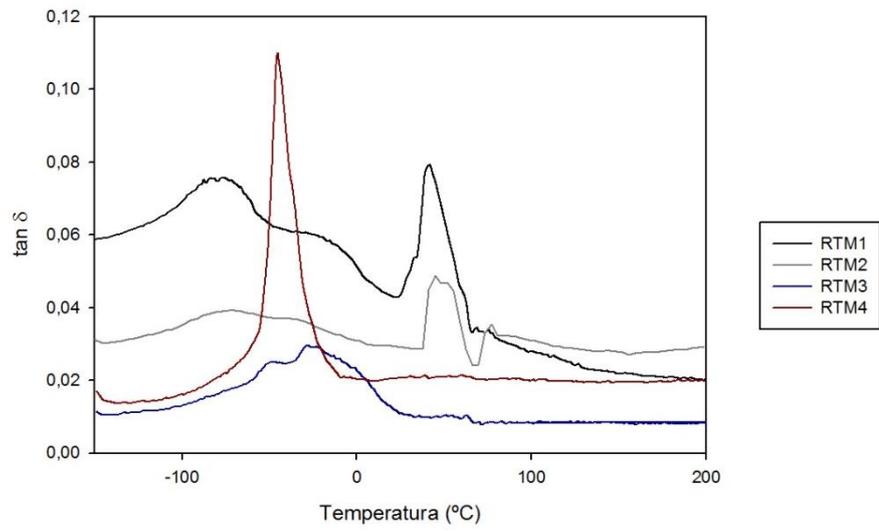


Figura 76. Termograma para dos poliésteres-polióis RTMs.

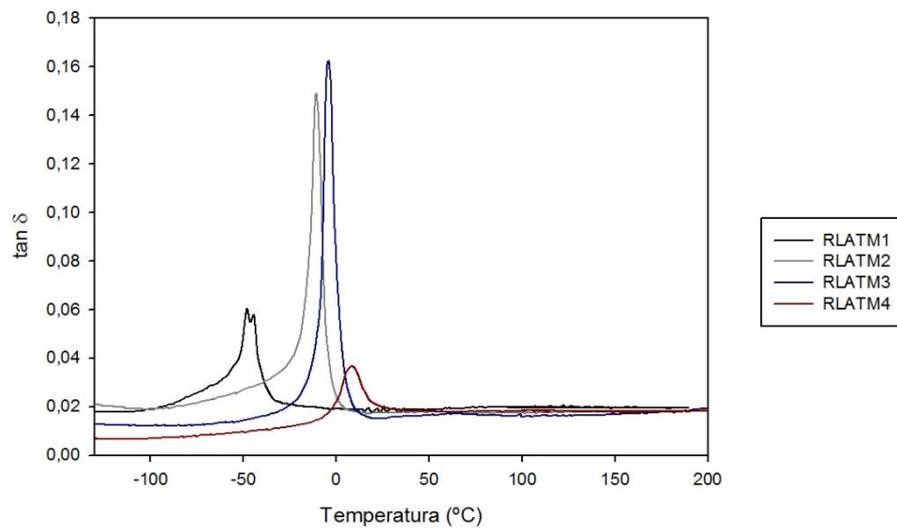


Figura 77. Termograma dos poliésteres-polióis RLATMs.

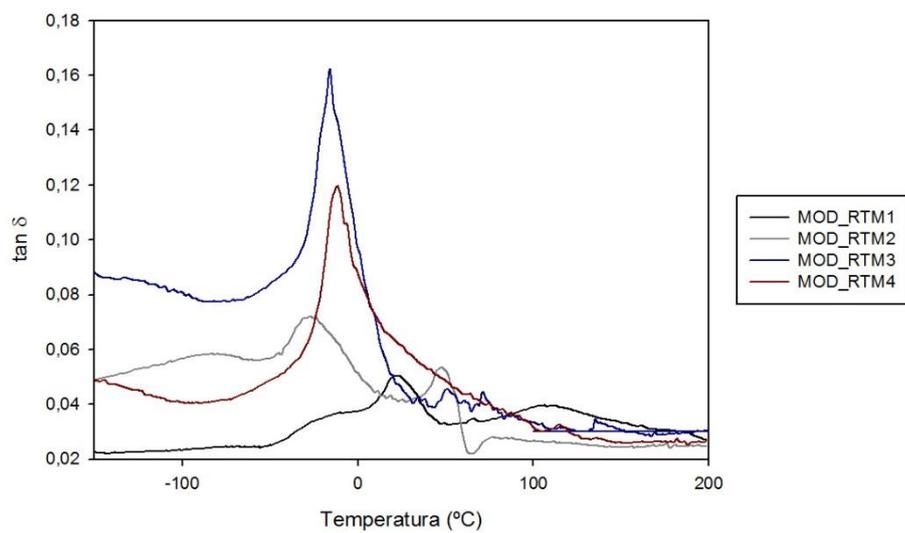


Figura 78. Termograma dos reticulantes MOD_RTMs.

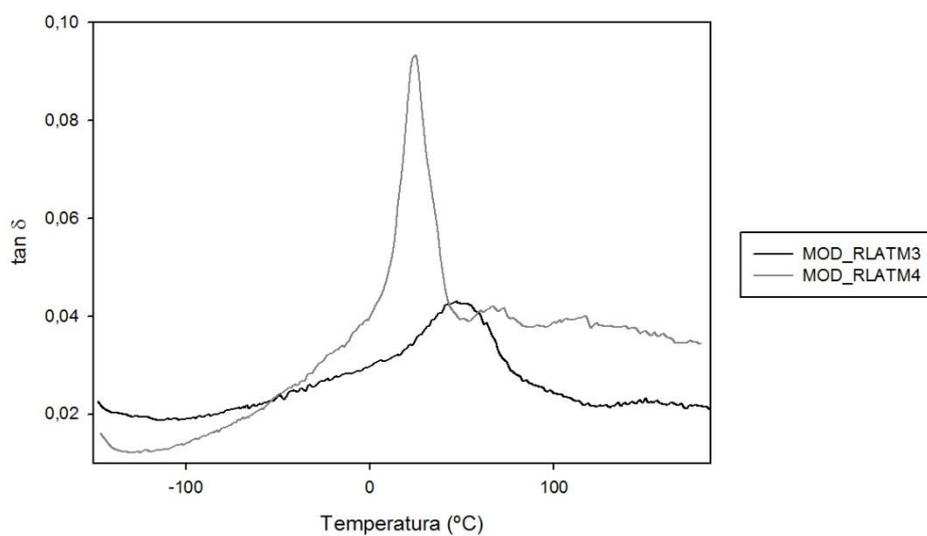


Figura 79. Termograma dos reticulantes MOD_RLATMs.

- **Nanocompósitos desenvolvidos sem reticulante**

Nos termogramas das Figuras 80, 81, 82, 83 e 84 é analisada a influência da quantidade de nanopartículas nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos.

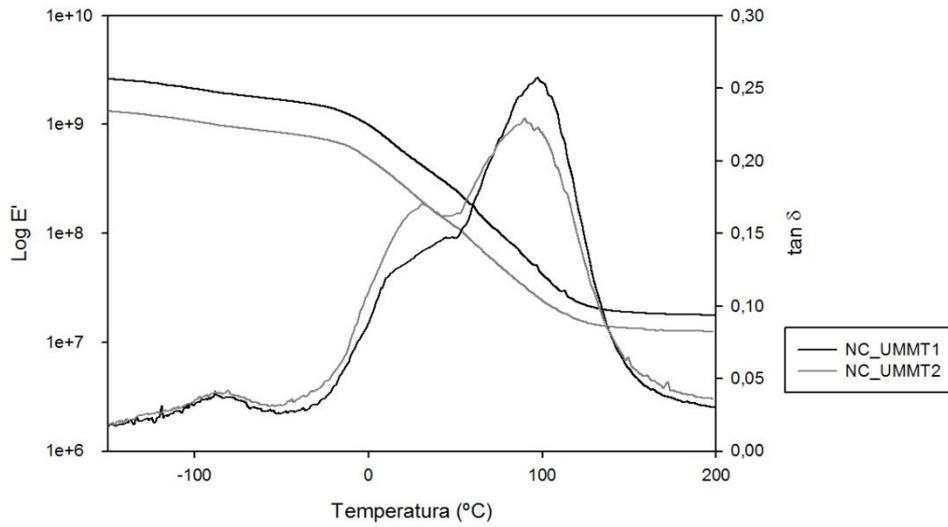


Figura 80. Termograma dos nanocompósitos NC_UMMT1 e NC_UMMT2.

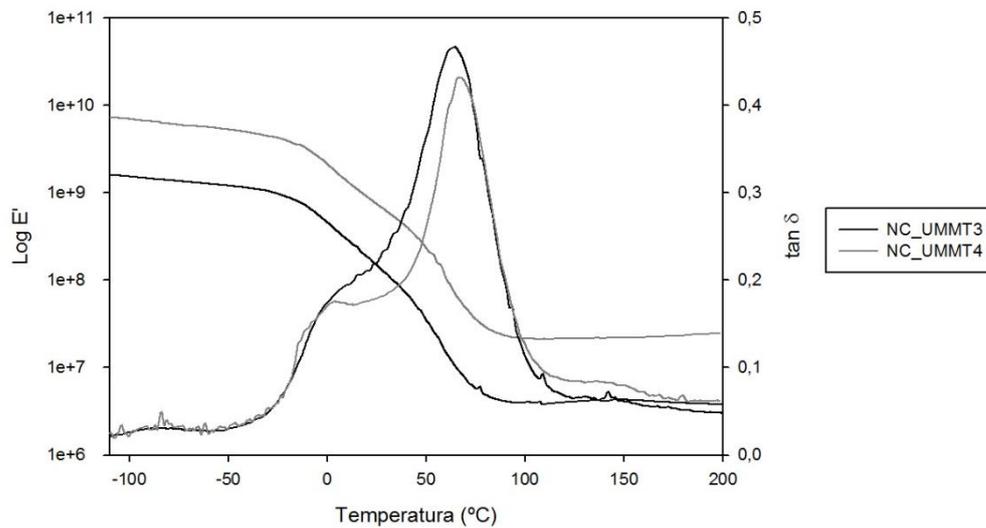


Figura 81. Termograma dos nanocompósitos NC_UMMT3 e NC_UMMT4.

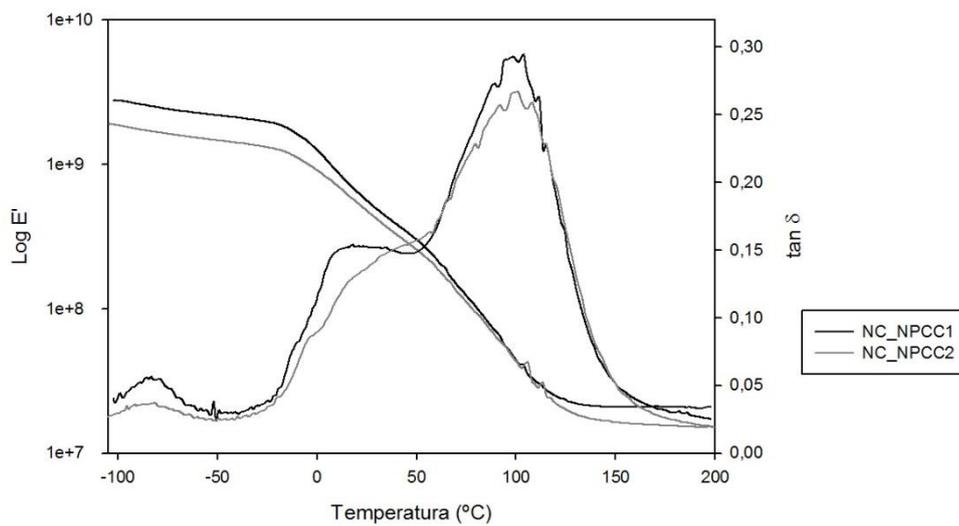


Figura 82. Termograma dos nanocompósitos NC_NPCC1 e NC_NPCC2.

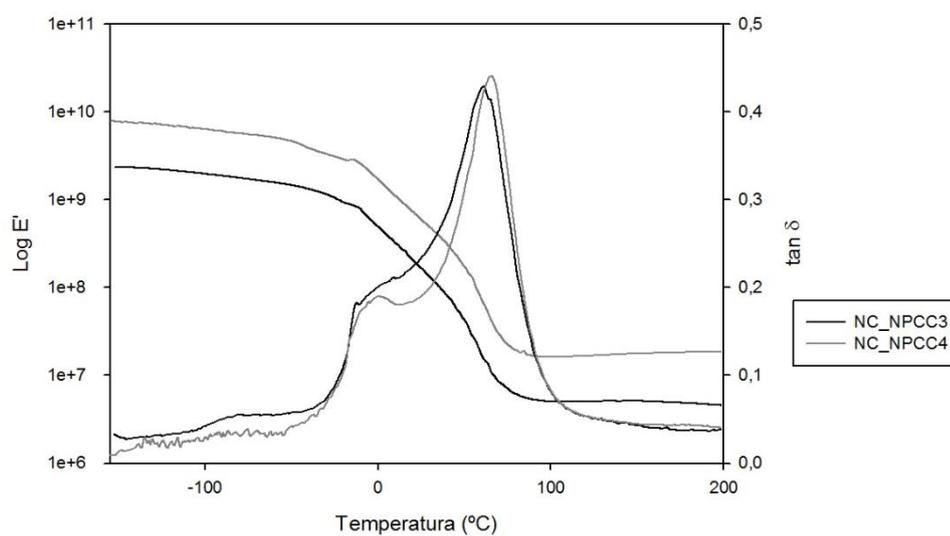


Figura 83. Termograma dos nanocompósitos NC_NPCC3 e NC_NPCC4.

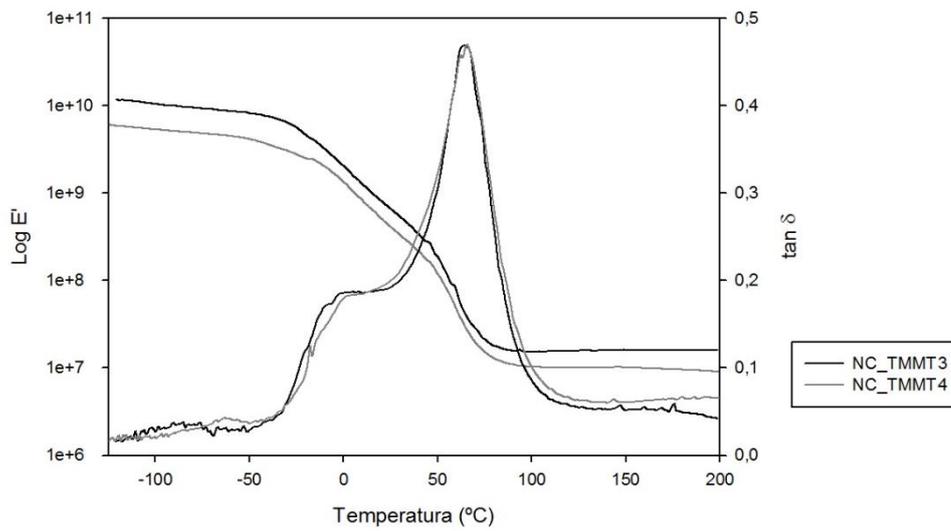


Figura 84. Termograma dos nanocompósitos NC_TMMT3 e NC_TMMT4.

Nos termogramas das Figuras 85, 86, 87, 88 e 89 é analisada a influência da utilização dos diferentes UPTs nas propriedades termomecânicas dos nanocompósitos.

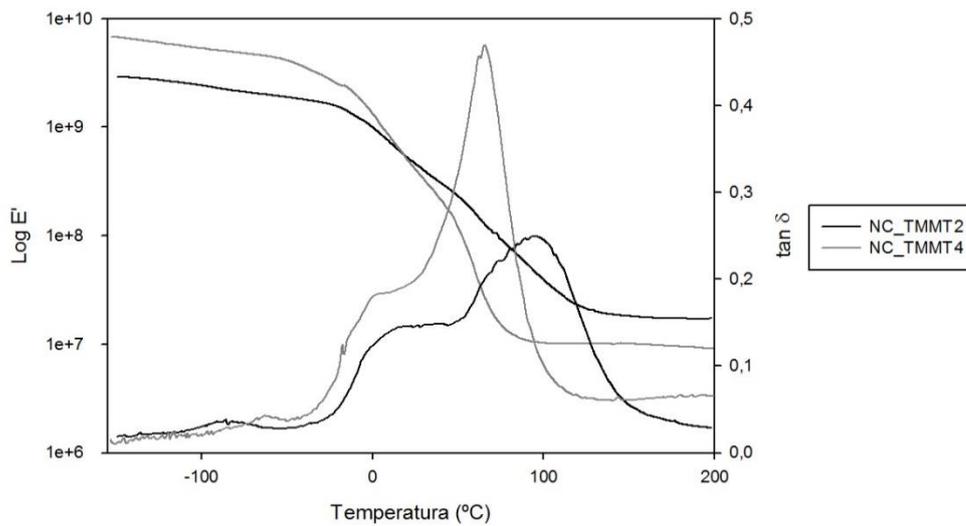


Figura 85. Termograma dos nanocompósitos NC_TMMT2 e NC_TMMT4.

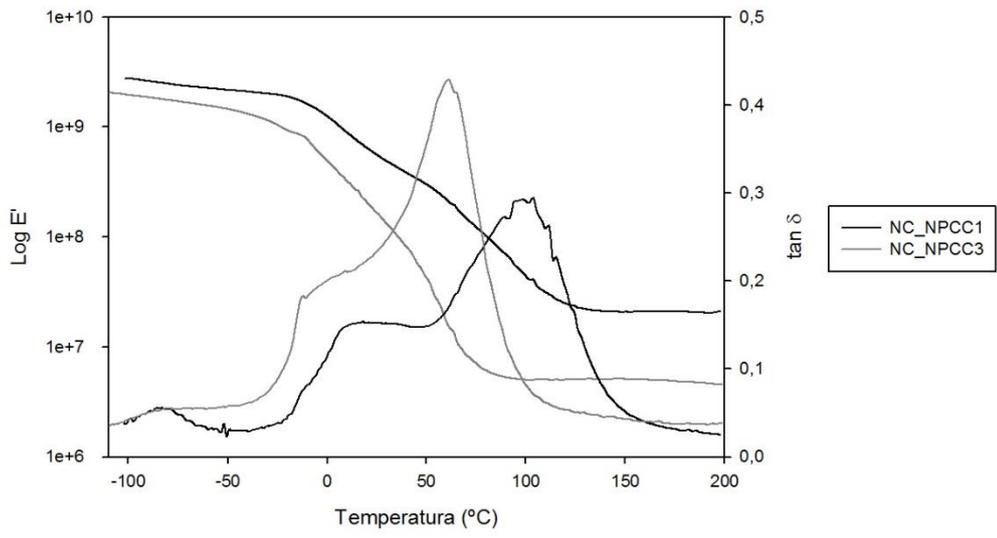


Figura 86. Termograma dos nanocompósitos NC_NPCC1 e NC_NPCC3.

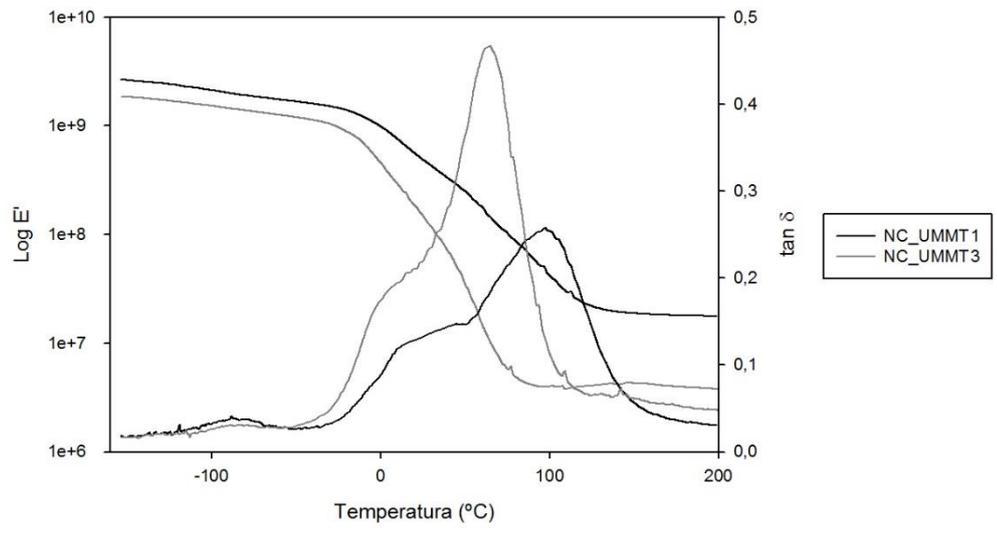


Figura 87. Termograma dos nanocompósitos NC_TMMT1 e NC_TMMT3.

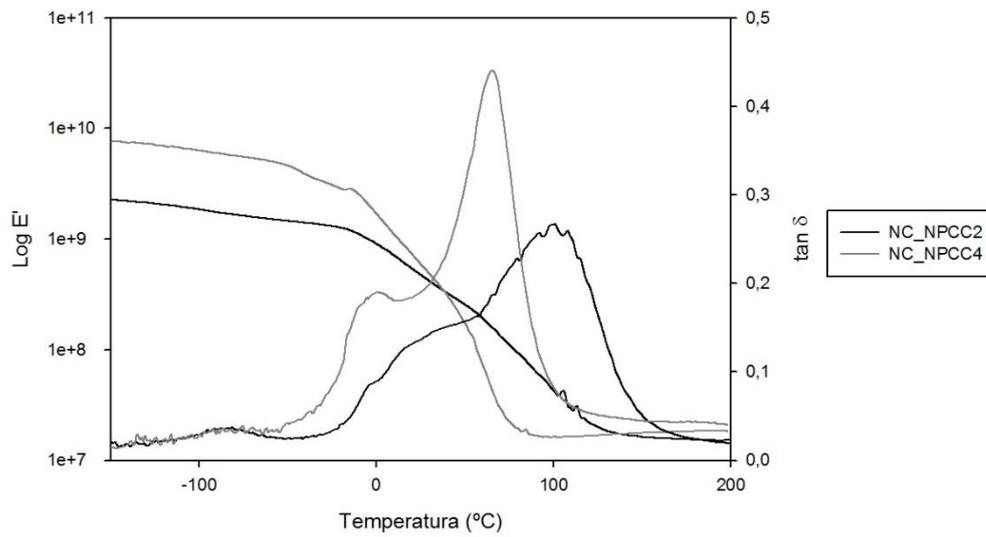


Figura 88. Termograma dos nanocompósitos NC_NPCC2 e NC_NPCC4.

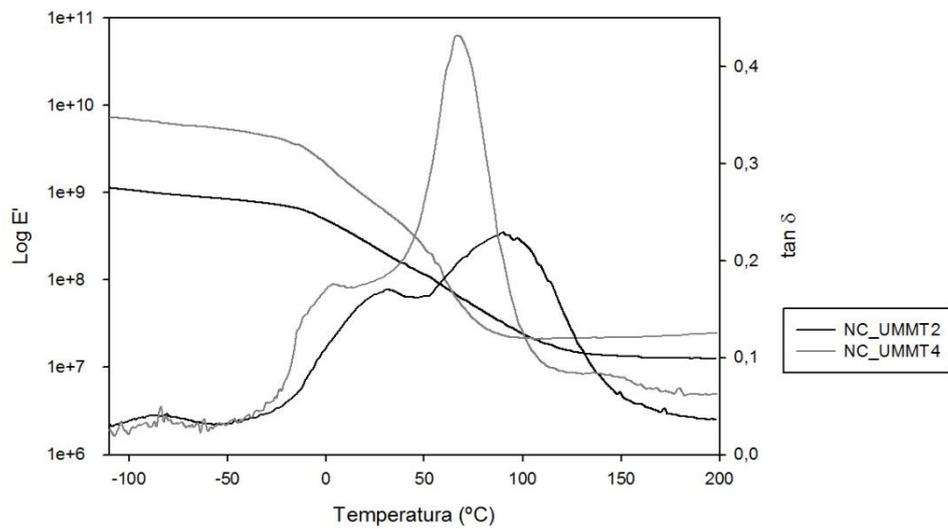


Figura 89. Termograma dos nanocompósitos NC_UMMT2 e NC_UMMT4.

- Nanocompósitos desenvolvidos com o RTM2

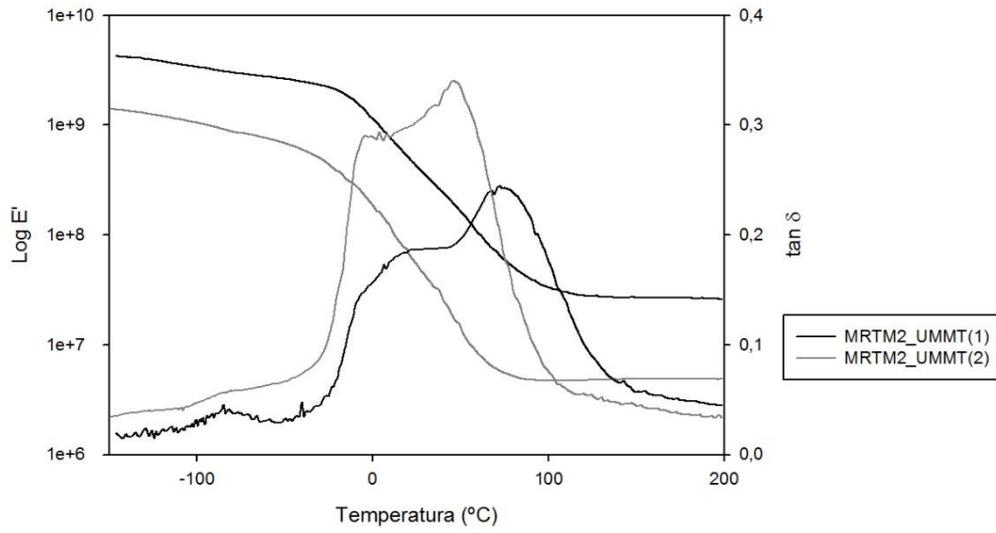


Figura 90. Termograma dos nanocompósitos MRTM2_UMMTs.

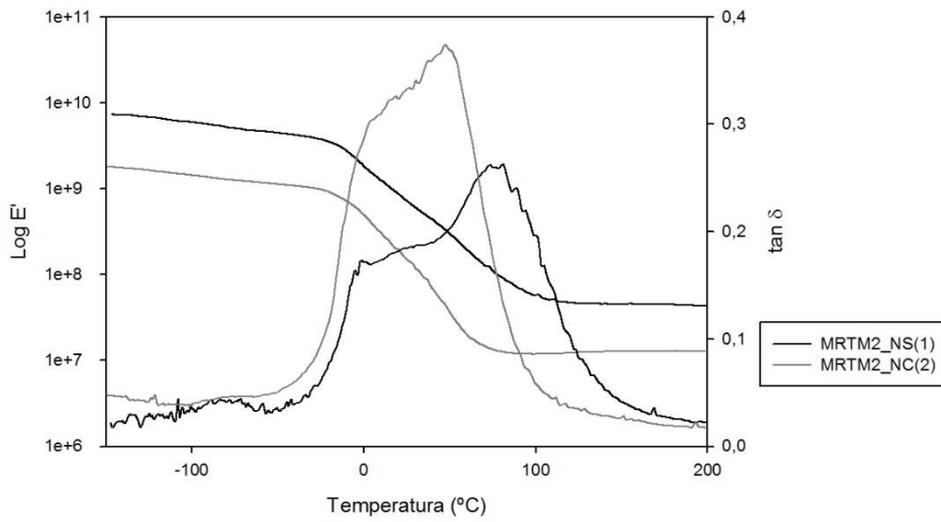


Figura 91. Termograma dos nanocompósitos MRTM2_NC.

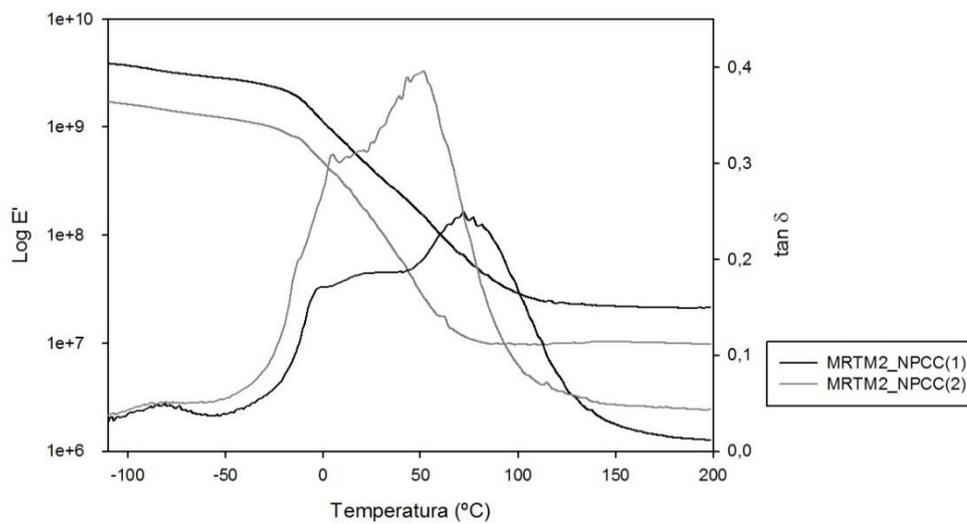


Figura 92. Termograma dos nanocompósitos MRTM2_NPCCs.

- **Nanocompósitos desenvolvidos com o RLATM4**

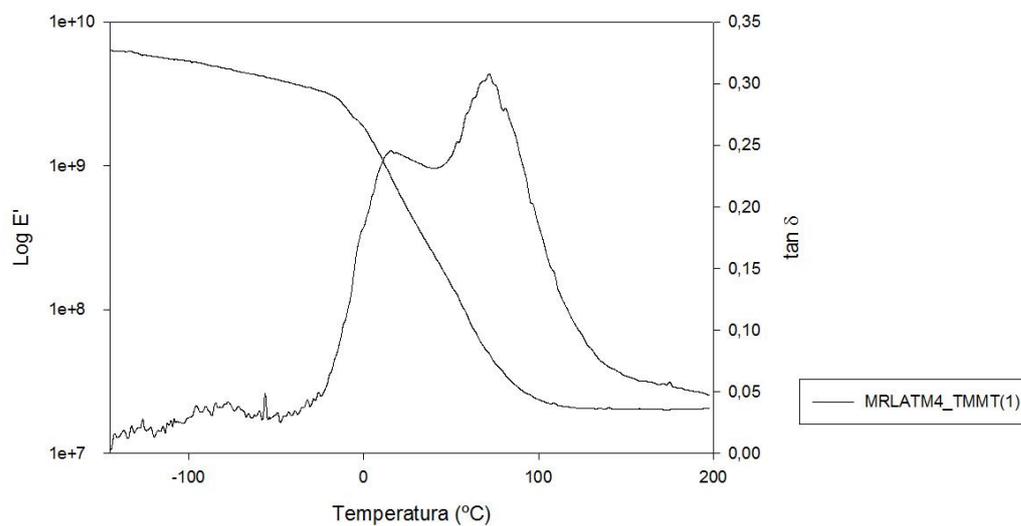


Figura 93. Termograma do nanocompósito MRLATM4_TMMT(1).

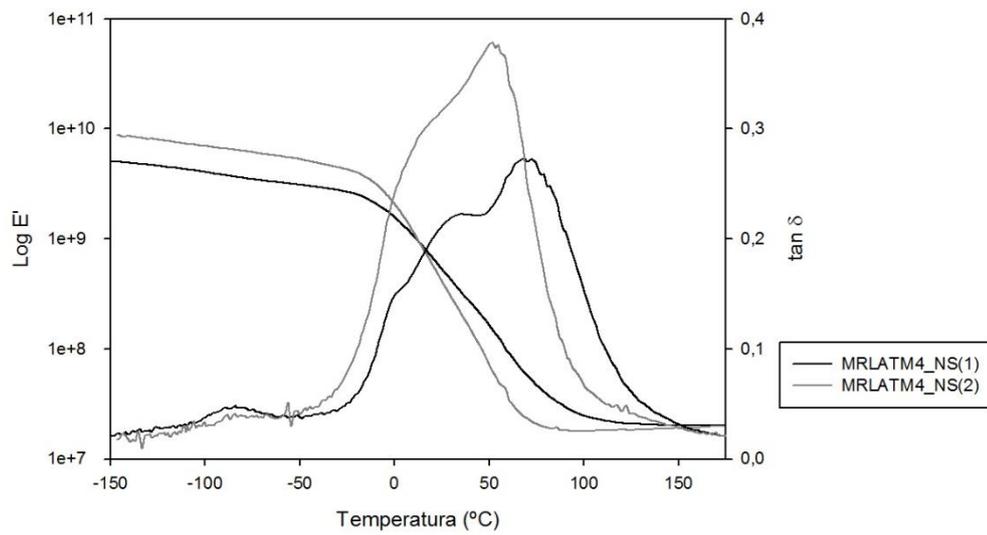


Figura 94. Termograma dos nanocompósitos MRLATM4_NSs.

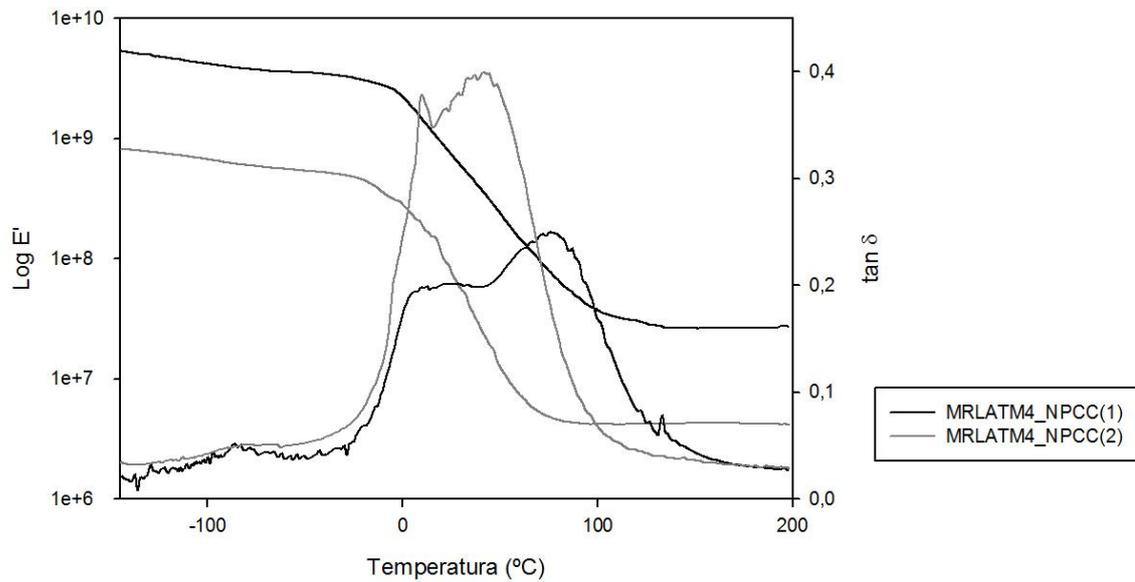


Figura 95. Termograma dos nanocompósitos MRLATM4_NPCCs.