

Poliéster hiperramificado: síntese por uma rota simples, caracterização e avaliação como modificador de impacto de uma resina epóxi

B. H. S. Miranda¹, A. P. P. Alves², G. G. Silva², A. R. Sousa^{1*}

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Departamento de Engenharia de Materiais

²Universidade Federal de Minas Gerais – Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes, Departamento de Química
*CEFET MG, DEMAT, CEP 30421 – 169, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

(Recebido em 26/09/2015; revisado em 29/10/2015; aceito em 26/12/2015)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Dois poliésteres hiperramificados foram sintetizados a partir do glicerol e ácido adípico, caracterizados por ressonância magnética nuclear ¹³C (RMN ¹³C) para determinação do grau de ramificação, por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) para determinação da massa molar e por análise termogravimétrica (TGA) para determinação da estabilidade térmica. Os poliésteres obtidos foram adicionados à resina epóxi, em um percentual de 10%, para avaliação das propriedades mecânicas, impacto e tração, e térmicas (transição vítrea - Tg). Os resultados mostraram que ao aumentar o tempo de síntese de 6 para 15,5 horas o grau de ramificação, a massa molar e a estabilidade térmica dos poliésteres hiperramificados aumentaram. A adição dos poliésteres hiperramificados não modificou as propriedades mecânicas da resina epóxi significativamente, mas a Tg foi reduzida

Palavras-chave: Ácido adípico; glicerol; poliéster hiperramificado; resina epóxi.

Abstract:

Two hyperbranched polyesters were obtained using glycerol and adipic acid as monomers, they were characterized through nuclear magnetic resonance (¹³C NMR) to branching degree determination, size exclusion chromatography to molar mass obtention and thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate the thermal stability. The polyesters synthesized were added to epoxy resin, at 10% by weight, to evaluate the implication on mechanical properties, impact and stress strain, and thermal (glassy transition temperature - Tg). We observed that rising the synthesis time from 6 to 15,5 hours the degree of branching, molar mass and thermal stability of the polyester increased. The addition of hyperbranched polyesters didn't change the mechanical properties of epoxy resin significantly, but the Tg was reduced.

Keywords: Adipic acid; glycerol; hyperbranched polyester; epoxy resin.

1. Introdução

Os polímeros dendríticos são conhecidos há muitas décadas a partir dos trabalhos de Kienle e Hovey [1], Flory [2-4], entre outros autores, que desenvolveram a teoria referente a tais materiais. A característica estrutural mais importante de um polímero dendrítico é o grau de ramificação muito elevado, podendo suas moléculas serem classificadas como um quarto tipo de estrutura, sendo as outras três a linear, a ramificada e a reticulada [5]. Além dos dendrímeros, entre os diversos tipos de polímeros com alto grau de ramificação destacam-se também os hiperramificados, que possuem estrutura mais heterogênea devido ao menor controle durante a síntese. Os polímeros hiperramificados apresentam grau de ramificação menor em relação aos dendrímeros, porém mostram algumas vantagens importantes, como a maior facilidade de síntese, mantendo desempenho similar aos primeiros [6].

As propriedades importantes apresentadas pelos polímeros hiperramificados que os diferenciam dos de cadeia linear ou com menos ramificações, ou seja, os tradicionais, são a menor viscosidade para uma mesma massa molar, por causa da ausência de pontos de contato moleculares ou emaranhados, o que os tornam adequados como modificadores reológicos [6,7]; a alta quantidade de grupos terminais reativos por molécula, exatamente por causa do alto percentual de ramificações, o que faz com que sejam usados como modificadores de superfície e na composição de tintas; a possibilidade de conciliar diferentes naturezas químicas na estrutura, como parte interna apolar e extremidade polar e reativa por causa da alta quantidade de grupos terminais, sendo assim usados como surfactantes [8,9]. Outras aplicações para tais polímeros são: como modificadores de impacto de resinas termofixas, verificada nos trabalhos de Boogh et al. [10] e Dhevi et al. [11] que observaram melhoria na resistência ao impacto da resina epóxi ao adicionar um

*Email: rangel@deii.cefetmg.br (A. R. Rangel)

poliéster hiperramificado; como agente de liberação de fármacos [6] e como constituinte de espumas [12].

Apesar do número relativamente grande de trabalhos sobre polímeros hiperramificados [5,13] vê-se que há espaço para o desenvolvimento de rotas mais simples de síntese, para um maior entendimento da estrutura de tais polímeros e a relação com as condições de síntese, além da busca de outras aplicações. Diante disso, este trabalho tem como objetivos sintetizar um poliéster hiperramificado a partir do glicerol e ácido adípico (síntese do tipo A₂ + B₃) por meio de uma rota simples, caracterizar os polímeros obtidos em diferentes condições de síntese e por fim verificar a influência da adição dos poliésteres sintetizados nas propriedades mecânicas e térmicas da resina epóxi.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Os monômeros glicerol e ácido adípico foram adquiridos da Sigma Aldrich e Labsynth, respectivamente. O catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) foi fornecido pela empresa Datiquim. A resina epóxi utilizada, à base de diglicidil éter de bisfenol-A, foi a SQ-2001 e o endurecedor foi o SQ-3154, uma amina cicloalifática modificada, adquiridos da empresa Redelease. Todos os reagentes foram usados como adquiridos.

2.2. Síntese dos poliésteres hiperramificados

Em um balão imerso em banho de silicone, na temperatura de 140°C, foram colocados o glicerol e o ácido adípico numa razão molar entre os monômeros de 1:0,75, resultando numa razão molar entre hidroxilas (OH) e grupos ácido carboxílico (COOH) de 2:1. Das três saídas do balão usado para síntese dos poliésteres, uma foi acoplada ao N₂ para proporcionar um ambiente inerte e promover a saída da água gerada durante a reação entre os grupos ácido e hidroxilas, a segunda saída foi acoplada a um tubo em U, o qual foi preenchido parcialmente com cloreto de cálcio, um sal altamente higroscópico, para aumentar a eficiência de remoção de água e a terceira saída ficou vedada. Após a fusão dos reagentes, foi adicionado cerca de 0,5% do catalisador DBTDL em relação à massa total dos monômeros no balão, e o meio de reação foi mantido sob agitação constante. Dois poliésteres hiperramificados foram obtidos: o primeiro, denominado de HB6, resultante de um tempo total de reação de 6 horas; o segundo, denominado de HB15.5, resultante de 15,5 horas de reação. Ao completar o tempo de reação o balão foi resfriado em gelo e os polímeros armazenados em recipientes de vidro, sem qualquer procedimento para remoção de monômeros não reagidos.

2.3. Caracterização dos poliésteres hiperramificados

O percentual de ramificações dos poliésteres hiperramificados sintetizados foi determinado por ressonância magnética nuclear (RMN ¹³C – 1D), em um espectrômetro

Varian, Mercury 300. As amostras poliméricas foram previamente dissolvidas em dimetilssulfóxido deuterado (DMSO-d₆). A partir dos espectros obtidos foram determinadas as áreas dos picos referentes ao glicerol e aos produtos resultantes de sua reação, na faixa de deslocamento químico (δ) entre 58 e 78 ppm, em seguida foram determinados o grau de ramificação de cada poliéster, a partir da equação desenvolvida por Frey et al. [14] (Equação 1), e o percentual de glicerol não reagido (Equação 2) nos polímeros.

$$\% \text{ de Ramificação} = 100 \times \left(\frac{2D}{2D+L} \right) \quad (1)$$

$$\% \text{ de Glicerol} = 100 \times \left(\frac{G}{G+D+L+T} \right) \quad (2)$$

Em que: D, L, G e T são as áreas dos picos referentes aos diferentes carbonos, as quais serão melhor explicadas na seção 3.1 dos resultados.

A massa molar dos poliésteres foi determinada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) em um equipamento Shimadzu, equipado com detector de índice de refração diferencial (RID-20A) e coluna Shim-Pack GPC-803, adequada para análise de polímeros de massa molar baixa. A concentração da solução de amostra foi de 0,1% (p/v) e o volume de injeção de 20 µl. A vazão utilizada foi de 1,0 mL/min. Para obtenção da curva de calibração, foram utilizados padrões monodispersos de poliestireno (PS). O eluente empregado foi o tetrahidrofurano (THF) à temperatura ambiente. Os dados obtidos nesse ensaio foram as massas molares numérica média (M_n) e ponderal média (M_w) e o índice de polidispersidade, dado pela razão entre M_w e M_n.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada no equipamento Q5000 modelo SDT 2960 para comparar a estabilidade térmica dos poliésteres em função do tempo de síntese. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, da temperatura ambiente até 800°C, em atmosfera de N₂, com fluxo de 25 mL/min. As perdas de massa associadas a cada evento foram fornecidas pelo software do equipamento.

2.4. Adição dos poliésteres hiperramificados à resina epóxi

Corpos de prova de tração e impacto Izod da resina epóxi pura e aditivada com 10%, em massa, com HB6 e HB15.5 foram obtidos para avaliar a influência da adição dos poliésteres hiperramificados sintetizados nas propriedades mecânicas da resina epóxi. A mistura de cada poliéster com a resina foi feita na temperatura de 60°C por uma hora sob agitação constante, após a qual fez-se o resfriamento da mistura até a temperatura ambiente. Em seguida, o endurecedor foi adicionado na dosagem recomendada pelo fornecedor, fez-se a homogeneização, e o produto foi despejado nas cavidades do molde de silicone no formato de corpos de prova de tração (ASTM D 638) e impacto Izod (ASTM D 256). Para a resina pura foi realizado o mesmo procedimento de aquecimento utilizado para as misturas. Após um período de 24 horas de cura na temperatura ambiente os corpos de prova foram submetidos a uma cura

final por 4 horas a 135°C em uma prensa hidráulica Solab, mas sem aplicação de pressão. Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento Shimadzu na velocidade de alongamento de 50 mm/min, obtendo-se os dados de tensão e deformação na ruptura. Os corpos de prova de impacto Izod foram entalhados (tipo A, 2mm de profundidade em um entalhador manual) e ensaiados em um equipamento Chenda XJ 25-Z, usando um martelo de 1J. Para cada ensaio foram utilizados 10 corpos de prova.

Amostras retiradas dos corpos de prova ensaiados por tração da resina epóxi pura e das misturas com poliéster hiperramificado foram submetidas ao ensaio de calorimetria diferencial exploratória (DSC), para determinação da temperatura de transição vítrea (Tg). Os ensaios foram realizados em um equipamento Shimadzu DSC-60, sob atmosfera de N₂, mediante o seguinte procedimento: aquecimento da temperatura ambiente até 150°C seguido de resfriamento até a temperatura ambiente, ambos numa taxa de 20°C/min; segundo aquecimento da temperatura ambiente até 150°C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min. O valor de Tg para cada composição foi obtido a partir do segundo aquecimento.

3. Resultados e Discussão

Ao fim da reação de polimerização e resfriamento do balão foi observado que um material viscoso foi formado, com aspecto transparente, para as duas condições de síntese. A metodologia adotada no atual trabalho, similar a utilizada por Zhang et al. [15], foi mais simples do que a utilizada por outros pesquisadores na síntese de poliésteres hiperramificados [16,17], podendo ser reproduzida com facilidade em escalas maiores. As seções seguintes apresentam os resultados das caracterizações e dos demais ensaios realizados.

3.1. Caracterização do polímero hiperramificado

A Figura 1 mostra o espectro de RMN ¹³C do poliéster hiperramificado, os picos mostrados foram observados para as duas condições de síntese, mas as intensidades foram diferentes, o que possibilitou a quantificação do percentual de ramificação para cada polímero, descrita a seguir. Ainda na Figura 1 está destacada a região entre 58 e 78 ppm, a qual se refere aos carbonos do glicerol e seus produtos. Tal região foi utilizada na determinação do grau de ramificação [15,16] dos poliésteres sintetizados.

O glicerol possui 3 carbonos, enumerados na Figura 2 (a) como 1 (CH₂), 2 (CH) e 3 (CH₂), sendo a posição 2 considerada menos reativa e um espectro de RMN ¹³C do glicerol indicará dois picos, um para o carbono da posição 2 (CH) e um para os dois carbonos 1 e 3 (CH₂), já que estes dois últimos estão em um mesmo ambiente químico. Os dois picos foram denominados de G. Novos picos surgem para o carbono quando o glicerol reage com o ácido adípico durante a síntese do poliéster, devido a mudança do ambiente químico, após a reação acontecer. Caso o glicerol reaja em uma só posição e ela seja a R₁ ou a R₃ (Figura 2(b)) três picos novos surgem, um

para cada carbono, todos denominados de T_G. Se a reação ocorre na posição R₂ há um pico correspondente ao carbono da posição 2 (CH) e um pico para os dois outros carbonos (CH₂), todos denominados de T_{1,3}. Se o glicerol reage em dois pontos com o ácido adípico são formados cinco novos picos: se as hidroxilas reagidas forem as das posições R₁ e R₃, um pico será referente ao carbono da posição 2 (CH) e um para os carbonos das posições 1 e 3, todos denominados L_{1,3}. Se as hidroxilas reagidas forem as das posições R₁ e R₂ ou R₂ e R₃, os três picos correspondentes são referentes a cada um dos carbonos do glicerol e denominados de L_{1,2}. Por fim, caso uma molécula de glicerol tenha reagido com moléculas de ácido adípico nas 3 posições R₁, R₂ e R₃, o que proporciona a formação de ramificações, dois picos novos são formados, sendo um para o carbono da posição 2 (CH) e um para os carbonos das posições 1 e 3 (CH₂), denominados de D. Portanto, na faixa de deslocamento químico entre 58 e 78 ppm para os polímeros hiperramificados obtidos, referente ao glicerol e seus produtos de reação, podem ser encontrados catorze picos [15].

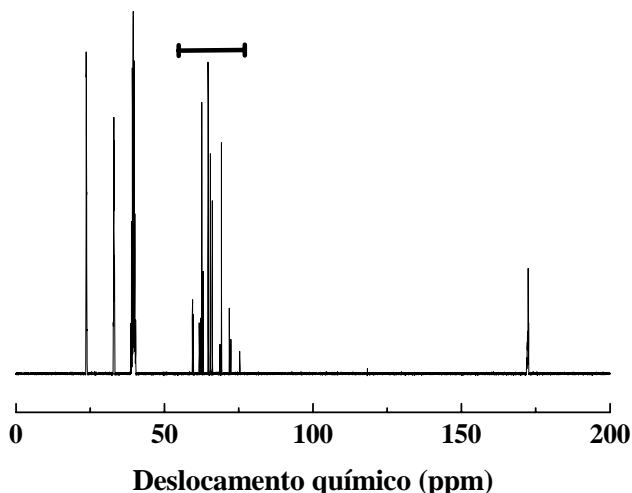


Figura 1. Espectro de RMN ¹³C do poliéster hiperramificado

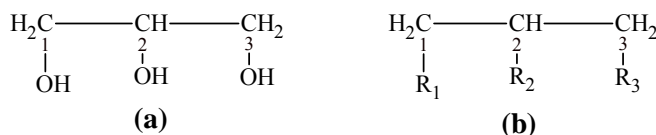


Figura 2. (a) Molécula de glicerol e (b) as respectivas posições de reação

A Figura 3 é uma ilustração da estrutura do poliéster hiperramificado obtido a partir do ácido adípico e glicerol, e o quadro em destaque mostra que as moléculas de glicerol ao reagirem com o ácido adípico resulta na mudança de ambiente químico dos átomos de carbono das moléculas de glicerol, assim formando novos picos.

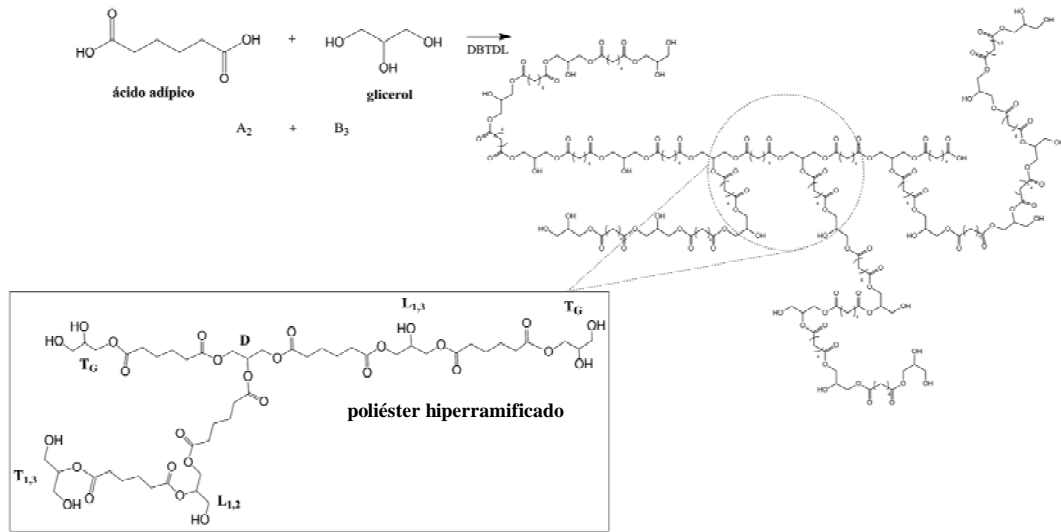


Figura 3. Ilustração da estrutura do poliéster hiperramificado

A Figura 4 mostra a região de deslocamento químico dos espectros de RMN ¹³C entre 58 e 78 ppm para os poliésteres hiperramificados sintetizados e as respectivas identificações. Os valores de deslocamento químico para cada carbono foram muito próximos aos encontrados em outros trabalhos [15,17].

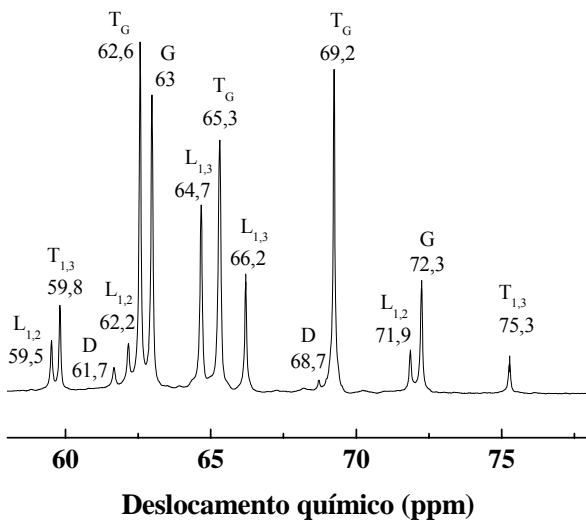


Figura 4. Espectros de RMN ¹³C do poliéster hiperramificado entre 58 e 78 ppm e as respectivas identificações. As intensidades dos picos variam com a condição de síntese

As áreas dos picos mostrados na Figura 4 foram determinadas para os dois polímeros sintetizados (HB6 e HB15.5), os resultados são mostrados na Tabela 1. A partir das áreas obtidas para o carbono 2, foi possível determinar a quantidade de glicerol não reagida para os dois polímeros, considerando que cada um de tais carbonos corresponde a

uma molécula de glicerol. Os valores obtidos foram 15,2 e 4,5% para os polímeros HB6 e HB15.5, respectivamente. Vê-se que ao aumentar o tempo de síntese reduz o glicerol não reagido. Wyatt [18] determinou a quantidade de glicerol residual por meio de cromatografia gasosa ao sintetizar poliésteres hiperramificados a partir do glicerol e ácidos como o glutárico, succínico e azeláico, ao variar a temperatura de síntese e concentrações de reagentes. Ele também verificou que a quantidade de glicerol reduziu ao aumentar o tempo de síntese, mas houve uma dependência com a estequiometria da reação.

Tabela 1. Áreas dos picos dos espectros de RMN ¹³C dos poliésteres hiperramificados

δ (ppm); (grupo)	Carbono	Área do pico × 10 ³ (u.a.)	
		HB6	HB15.5
59,5; 62,2 (L _{1,2})	1; 3	8,555; 7,244*	12,721; 11,292*
59,8 (T _{1,3})	1 e 3	13,814	8,678
61,7 (D)	1 e 3	4,341	11,747
62,6; 65,3 (T _G)	1; 3	66,849; 71,839*	38,978; 36,435*
63 (G)	1 e 3	62,168	13,345
64,7 (L _{1,3})	1 e 3	43,584	58,193
66,2 (L _{1,3})	2	27,094	28,727
68,7 (D)	2	1,332	5,635
69,2 (T _G)	2	79,046	31,111
71,9 (L _{1,2})	2	7,265	11,068
72,3 (G)	2	21,977	3,727
75,3 (T _{1,3})	2	8,006	2,848

* Teoricamente, os valores deveriam ser iguais, mas devido ao erro experimental, observa-se alguma diferença entre as áreas calculadas.

A partir das áreas apresentadas na Tabela 1, foram determinados os graus de ramificação por meio da Equação 1 e os resultados são mostrados na Tabela 2, tanto para o carbono do tipo 2 quanto para os carbonos 1 e 3. Para 15,5 horas de síntese o polímero obtido apresentou um grau de ramificação relativamente alto, de aproximadamente 22%.

Tabela 2. Percentual de ramificação dos poliésteres hiperramificados

Polímero	% de ramificação		Média
	Carbono 2	Carbonos 1 e 3	
HB6	7,2	12,76	9,98
HB15.5	22,1	22,2	22,15

Zhang et al. [15], ao utilizarem a mesma razão estequiométrica do atual estudo, obtiveram valores de grau de ramificação um pouco maiores, para 6 horas o grau de ramificação encontrado foi de 18% e para 11,5 horas, ou seja, 4 horas a menos, do que a utilizada na síntese do HB15.5, o grau de ramificação encontrado foi de 23%. Ao manter o tempo de síntese constante e reduzir a razão molar entre grupos hidroxilas e grupos ácido carboxílico de 2,16 para 1,52 eles observaram que o grau de ramificação aumentou de 24 para 36. Stumbé e Bruchmann [16] usando os mesmos monômeros do atual estudo obtiveram um grau de ramificação de 48%, porém a razão molar entre os reagentes foi diferente da usada no atual estudo, eles usaram mais ácido adípico do que glicerol. Wyatt et al. [17] obtiveram polímeros com grau de ramificação superior a 80%, eles destacaram a importância do uso de um solvente durante a polimerização, possibilitando a obtenção de polímeros hiperramificados de massa molar e grau de ramificação maiores.

Os dois tempos diferentes de síntese, 6 horas e 15,5 horas, implicaram em poliésteres hiperramificados com massas molares diferentes, como mostrado na Figura 5, em que são apresentadas as curvas de SEC, em duplicata. Observa-se que o aumento do tempo de síntese resultou na geração de frações de massa molar bem superiores, até maiores do que 3000 g/mol, enquanto que para o tempo de síntese menor as frações de massa molar maior não ultrapassaram 2000 g/mol.

A Tabela 3 resume os dados de massa molar e índice de polidispersidade obtidos no ensaio de SEC. Ao aumentar o tempo de síntese de 6 para 15,5 horas foi observado que a massa molar numérica média (M_n) aumentou mais de 100% e a massa molar ponderal média (M_w) aumentou quase 200%. Houve também o aumento do índice de polidispersidade de 1,53 para 1,99. Os valores de massa molar indicam que os poliésteres obtidos se enquadram melhor na classificação de oligômeros e que ao aumentar o tempo de síntese, em estudos posteriores, pode-se atingir a faixa de tamanho polimérico. O ponto importante é encontrar um tempo de síntese que proporcione massas molares maiores, porém sem a ocorrência de gelificação, o que tende a acontecer em sínteses do tipo $A_2 + B_3$ [13].

Wyatt e colaboradores [17,18] mostraram que ao usar um solvente durante a síntese de poliésteres hiperramificados, consegue-se atingir massas molares maiores, sem formação de

gel. Considerando uma mesma estequiometria dos reagentes e mesmo tempo de síntese, as massas molares e os graus de polidispersidade do atual estudo foram inferiores aos obtidos por Zhang et al. [15], embora eles tenham usado outro tipo de catalisador, o óxido de dibutil estanho, enquanto que no atual estudo foi utilizado o dibutil dilaurato de estanho (DBTDL). A utilização do sal higroscópico para aumentar a eficiência de remoção de água não indicou melhoria quanto a possibilidade de gerar produtos de massas molares maiores para um mesmo tempo de síntese.

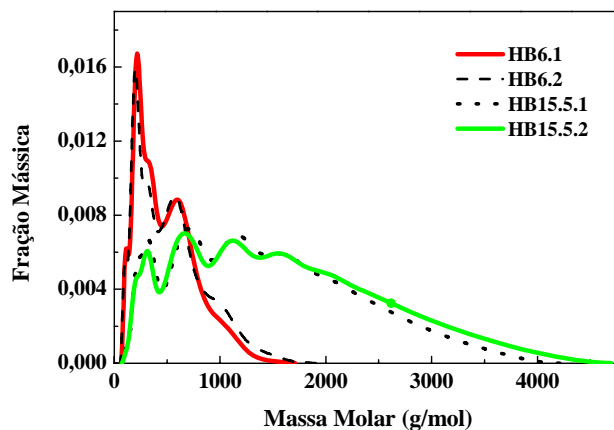


Figura 5. Curvas de SEC, em duplicata, das amostras dos poliésteres hiperramificados HB 6 e HB 15.5

Tabela 3. Dados de M_n , M_w e IP dos poliésteres hiperramificados HB 6 e HB 15.5

Poliéster Hiperramificado	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	IP
HB 6	253 ± 5	388 ± 11	1,53
HB 15.5	578 ± 23	1149 ± 70	1,99

A estabilidade térmica dos dois poliésteres hiperramificados sintetizados foi avaliada por ensaio de TGA e a Figura 6 mostra 3 regiões principais de perda de massa, a partir dos dados da derivada de perda de massa (DTG) em função da temperatura: uma próxima a 190°C; uma próxima a 273°C; e a última próxima a 400°C. As diferenças mais importantes entre os dois polímeros foram as seguintes: na temperatura de 190°C, o evento ocorrido foi mais relevante para o HB6, pode-se atribuir a perda de produtos de massa molar pequena, entre os quais o glicerol, em maior quantidade neste polímero. Ayala et al. [20] ao estudarem a degradação térmica por TGA de filmes de amido aditivados com glicerol, verificaram que a região de decomposição do glicerol corresponde a faixa entre 100 e 230°C.

Cordoba e Pagliuso [21] ao realizarem ensaio de TGA do mesmo composto químico, verificaram que a faixa de temperatura de decomposição térmica foi entre 177 e 230°C; o segundo evento ocorreu praticamente na mesma faixa de temperatura para os dois polímeros, um dos produtos eliminados nesta faixa de temperatura pode ter sido o ácido adípico. Ng et al. [22] ao realizarem um estudo sobre a

influência da moagem na temperatura de fusão, por meio de ensaio de DSC, e no perfil de decomposição, por ensaio de TGA, do ácido adípico, observaram que a decomposição do ácido adípico ocorre na faixa de temperatura entre 150 e 280°C; o último evento, referente a decomposição das cadeias poliméricas, indicou que o pico, que representa o ponto de máxima decomposição, para o HB15.5 ocorreu numa temperatura 11°C superior ao HB6. Esse dado é uma evidência da maior estabilidade térmica do polímero obtido em um tempo de síntese maior, o que pode ser diretamente relacionado a maior massa molar alcançada, como observado em outros trabalhos [11,19].

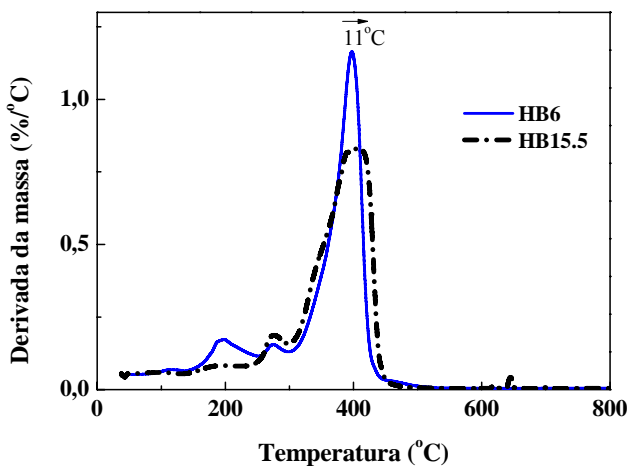


Figura 6. Curvas de DTG para o HB 6 e HB 15.5

A Tabela 4 mostra o percentual de perda de massa para os três eventos principais observados no ensaio de TGA, em que se observa que ao aumentar o tempo de síntese a perda de massa percentual associada às cadeias poliméricas aumenta (evento 3).

Tabela 4. Dados de massa percentual eliminada nos três eventos principais do ensaio de TGA para os poliésteres hiperramificados

Polímero	Massa percentual eliminada (%)		
	evento 1	evento 2	evento 3
HB 6	15,2	6,6	68,5
HB15.5	8,6	8,8	75,7

3.2. Modificação da resina epóxi com poliéster hiperramificado

Os resultados de resistência ao impacto Izod (R.I.), tensão de ruptura (T. Ruptura) e deformação na ruptura (D. Ruptura) da resina epóxi pura e aditivada com 10%, em massa, de HB6 e HB15.5 são mostrados na Tabela 5. Pode-se concluir que a adição do poliéster hiperramificado não provocou mudanças significativas, embora uma tendência de aumento possa ser observada nas propriedades mecânicas da resina epóxi, mas dentro dos desvio obtidos. Boogh et al. [10] observaram aumento de tenacidade de até seis vezes ao adicionar 5% de

polímero hiperramificado à resina epóxi, mas o polímero hiperramificado continha anéis epóxi terminais, o que proporcionou a reação química com a matriz de epóxi. Dhevi et al. [11] também verificaram aumento da resistência ao impacto ao adicionar um poliéster hiperramificado à resina epóxi. Apesar de não se ter observado aumento significativo das propriedades mecânicas no atual estudo, o resultado obtido pode ser considerado promissor para continuidade da pesquisa, em que se busque na próxima etapa reduzir a quantidade de monômero residual nos polímeros obtidos, atingir massas molares superiores dos poliésteres, e por fim, avaliar a possibilidade de modificação dos grupos terminais, garantindo assim uma interligação com a matriz de epóxi.

Tabela 5. Dados de resistência ao impacto (R.I.), tensão de ruptura (T. Ruptura) e deformação na ruptura (D. Ruptura) para a resina epóxi pura e misturas com poliésteres hiperramificados (HB 6 e HB 15.5)

Polímero	R.I. (KJ/m ²)	T. Ruptura (MPa)	D. Ruptura (%)
Epóxi pura	3,8 ± 1,6	51,8 ± 4,8	11,1 ± 1,5
Epóxi com 10% de HB 6	4,3 ± 2,5	51,4 ± 3,9	9,5 ± 1,2
Epóxi com 10% de HB 15.5	5,5 ± 2,1	54,6 ± 4,1	12,3 ± 1,2

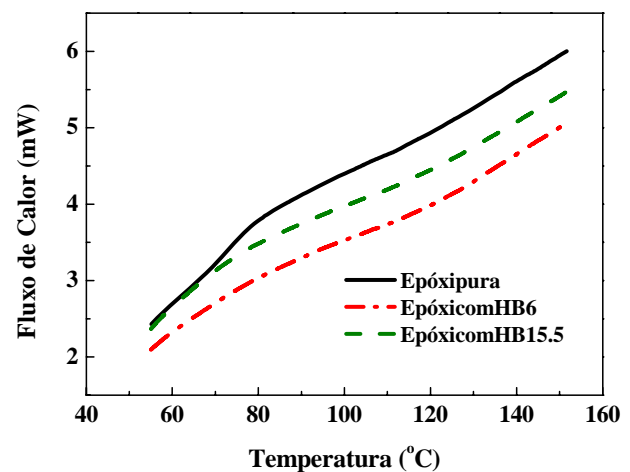


Figura 7. Curvas de fluxo de calor da resina epóxi pura e aditivada com HB 6 e HB 15.5, obtidas por DSC

A partir dos dados de fluxo de calor em função da temperatura obtidos no ensaio de DSC, foram determinadas as temperaturas de transição vítrea para cada composição de epóxi, referentes ao segundo ciclo de aquecimento. A Figura 7 mostra as curvas de DSC para as três composições, epóxi pura e epóxi aditivada com os dois poliésteres, em que se observa uma mudança na linha de base a partir de certo valor de temperatura, o que corresponde a Tg de cada composição. Os valores de Tg obtidos foram os seguintes: 93,5°C para a resina epóxi pura; 83,5°C para a resina epóxi aditivada com HB6 e; 86,5°C para a resina epóxi aditivada com HB15.5. Estes resultados mostram que ao adicionar o polímero

hiperramificado à resina epóxi, a Tg foi reduzida e a maior redução foi causada pelo polímero hiperramificado de massa molar menor. Pesquisas realizadas com o objetivo de tenacificar a resina epóxi tentam sempre evitar que a Tg seja diminuída, pois uma das propriedades mais importantes da resina epóxi é a temperatura de uso elevada [23-25].

O atual estudo indica que aumentar a massa molar do polímero hiperramificado pode ser um caminho para minimizar o efeito de redução da Tg, mas medidas como aumento da interação entre a matriz de epóxi e o polímero hiperramificado podem eliminar tal problema, como a modificação dos grupos hidroxila terminais [26].

4. Conclusões

A rota simples de síntese de poliésteres hiperramificados adotada no atual estudo se mostrou eficaz, pois se verificou uma relação direta entre tempo de síntese, massa molar do poliéster resultante e grau de ramificação. Foi possível sintetizar um poliéster oligomérico com 22% de ramificação para um tempo de síntese de 15,5 horas. A adição dos poliésteres hiperramificados à resina epóxi não modificou significativamente as propriedades mecânicas avaliadas, mas reduziu a Tg em comparação à Tg da resina pura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à empresa Datiquim pela doação da amostra de catalisador e ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida à Ana P.P Alves.

Referências

- [1] Kienle, R. H., Hovey, A.G. The polyhydric alcohol – polybasic acid reaction. I. Glycerol-phthalic anhydride. *Journal of the American Chemical Society*, 51 (2), 509-519, 1929.
- [2] Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation. *Journal of the American Chemical Society*, 63 (11), 3083-3090, 1941.
- [3] Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. II. Trifunctional branching units. *Journal of the American Chemical Society*, 63 (11), 3091-3096, 1941.
- [4] Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. Branched polymers containing A-R-B_{f-1} type units. *Journal of the American Chemical Society*, 74 (11), 2718-2723, 1952.
- [5] Gao, C., Yan, C. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Progress in Polymer Science*, 29 (3), 183-275, 2004.
- [6] Chanda, M. Introduction to polymer science and chemistry. Boca Raton: CRC Press; 2013.
- [7] Fréchet, J. M. J. Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers. *Reactive & Functional Polymers*, 26, 127-136, 1995.
- [8] Mishra, A. K., Jena, K. K., Raju, K. V. S. N. Synthesis and characterization of hyperbranched polyester-urethane-urea/K10-clay hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings*, 64, 47-56, 2009.
- [9] Chen, K., Zhou, X., Wang, X. Synthesis and application of a hyperbranched polyester quaternary ammonium surfactant. *Journal of Surfactants and Detergents*, 17 (6), 1081-1088, 2014.
- [10] Boogh, L., Pettersson, B., Manson, J. A. Dendritic hyperbranched polymers as tougheners for epoxy resins. *Polymer*, 40 (9), 2249-2261, 1999.
- [11] Dhevi, D. M., Jaisankar, S. N., Pathak, M. Effect of new hyperbranched polyester of varying generations on toughening of epoxy resin through interpenetrating polymer networks using urethane linkages. *European Polymer Journal*, 49 (11), 3561-3572, 2013.
- [12] Li, X., Essawy, H. A., Pizzi, A., Delmotte, L., Rode, K., Le Nouen, D., Fierro, D., Celzard, A. Modification of tannin based rigid foams using oligomers of a hyperbranched poly(amine-ester). *Journal of Polymer Research*, 19 (21), 01-09, 2012.
- [13] Voit, B., Lederer, A. Hyperbranched and highly branched polymer architectures – synthetic strategies and major characterization aspects. *Chemical Reviews*, 109, 5924-5973, 2009.
- [14] Frey, H., Holter, D., Burgath, D. Degree of branching in hyperbranched polymers. *Acta Polymer*, 48, 30-35, 1997.
- [15] Zhang, T., Howell, B. A., Dumitrascu, A., Martin, S. J. Synthesis and characterization of glycerol-adipic acid hyperbranched polyesters. *Polymer*, 55, 5065-5072, 2014.
- [16] Stumbé, J. F., Bruchmann, B. Hyperbranched polyesters based on adipic acid and glycerol. *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 921-924, 2004.
- [17] Wyatt, V. T., Strahan, G. D. Degree of branching in hyperbranched poly(glycerol-co-diacid)s synthesized in toluene. *Polymer*, 4, 396-407, 2012.
- [18] Wyatt, V. T. Lewis acid-catalyzed synthesis of hyperbranched polymers based on glycerol and diacids in toluene. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89, 313-319, 2012.
- [19] Vukovic, J., Steinmeier, D., Lechner, M. D., Jovanovic, S., Bozic, B. Thermal degradation of aliphatic hyperbranched polyesters and their derivatives. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1903-1908, 2006.
- [20] Ayala, G., Agudelo, A., Vargas, R. Effect of glycerol on the electrical properties and phase behavior of cassava starch biopolymers. *Dyna*, 171, 138-147, 2012.
- [21] Cordoba, A. Y. M., Pagliuso, J. D. Thermal decomposition behavior of crude glycerin. In 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering (COBEM); 2011 Oct 24-28; Natal, RN. Rio de Janeiro: ABCM; 2011.
- [22] Ng, W. K., Kwek, J. W., Yuen, A., Tan, A., Tan, C. L.,

- Tan, R. Effect of milling on DSC thermogram of excipient adipic acid. *AAPS PharmSciTech*, 11, 159-167, 2010.
- [23] Silva, W. M. Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubo de carbon de paredes múltiplas: preparação, estudo da estrutura, propriedades físico-químicas e mecânicas [tese de doutorado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2014.
- [24] Silva, W.M., Ribeiro, H., Neves, J. C., Sousa, A. R., Silva, G. G. (2015). Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(39), 42587, 2015.
- [25] Flores, M., Fernández-Francos, X., Ferrando, F., Ramis, X., Serra, À. Efficient impact resistance improvement of epoxy/anhydride thermosets by adding hyperbranched polyesters partially modified with undecenoyl chains. *Polymer*, 53, 5232-5241, 2012.
- [26] Foix, D., Yu, Y., Serra, A., Ramis, X., Sala, J. M. Study on the chemical modification of epoxy/anhydride thermosets using a hydroxyl terminated hyperbranched polymer. *European Polymer Journal*, 45, 1454-1466, 2009.