

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**ESTUDO PARA A OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE  
FORMULAÇÕES DE RESINA FENÓLICA APLICADA À MATERIAL DE  
FRICÇÃO**

*Albertina Artmann*

Caxias do Sul,  
2008

Albertina Artmann

Estudo para a otimização do processamento de formulações de resina fenólica aplicada à material de fricção.

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Mestre em Materiais, com a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina Célia Reis Nunes, e com a co-orientação do Prof. Dr. Marcos Roberto Farias Soares.

Caxias do Sul,  
2008

Albertina Artmann

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do título de Mestre em Materiais, com a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina Célia Reis Nunes, e com a co-orientação do Prof. Dr. Marcos Roberto Farias Soares.

“DISSERTAÇÃO APROVADA EM 4 DE SETEMBRO DE 2008:”

Prof<sup>a</sup>.Dr<sup>a</sup>. Regina Célia Reis Nunes, IMA/UFRJ

Prof. Dr. Marcos Roberto Farias Soares, Fras-le

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leila Yuan Visconte, IMA/UFRJ

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janete Eunice Zorzi, UCS

## ARTIGO ENVIADO PARA PUBLICAÇÃO EM 2008

Periódico: Polymer Testing

Título: Rheokinetic investigations on the thermal cure of novolac resins

Autores: Albertina Artmann, Otávio Bianchi, Marcos Roberto Soares, Regina Célia Reis  
Nunes

## APRESENTAÇÃO EM CONGRESSO

Congresso: Simpósio Latinoamericano y Congreso Iberoamericano de Polímeros (SLAP 2008), 2008, Lima — Peru.

Título: Determinação dos Parâmetros de cura de resinas fenólicas Novolaca

Autores: Albertina Artmann, Otávio Bianchi, Marcos Roberto Soares, Regina Célia Reis  
Nunes

Dedico esta dissertação a toda a minha  
família, em especial ao meu marido  
Paulo Laércio Brandt.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, fonte de minha existência, pela realização desta dissertação.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Regina Célia Reis Nunes agradeço, não apenas a orientação desta dissertação, mas principalmente a amizade, a paciência, e por ser um exemplo de pessoa e profissional. Ficam aqui registrados meu respeito, minha admiração e meu orgulho como sua orientada.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Marcos Roberto Soares os ensinamentos e o apoio que tornou possível a realização desta dissertação.

Ao diretor de tecnologia da empresa Fras-le, Gilberto Crosa e ao Gerente Paulo Emilio Varante por tornarem possível a realização desta dissertação.

Ao aluno de doutorado da UFRGS, Otávio Bianchi, a parceria, os estudos e os conhecimentos adquiridos.

Ao Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol, a competência na coordenação deste curso de pós-graduação.

À Margarida, secretária do mestrado em materiais, pela amizade e dedicação.

A todos os professores do curso de Mestrado em Matérias os conhecimentos adquiridos.

À coordenação e aos funcionários dos Laboratórios de Polímeros e de Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, que propiciaram a execução de diversos ensaios, para que este trabalho fosse possível.

Ao Sr. Flávio Rosso, da empresa Reichhold, o apoio no fornecimento das amostras utilizadas nesta dissertação, bem como a execução de alguns ensaios.

A todos meus colegas da Fras-le que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e elaboração deste trabalho, a minha gratidão.

## RESUMO

Materiais de fricção são compósitos cuja matriz polimérica é, usualmente, a resina fenólica novolaca. Os requisitos de desempenho dos materiais de fricção demandam um rígido controle das condições de processamento, na formação de ligações cruzadas da resina fenólica com hexametilenotetramina (HMTA), que definem as propriedades do produto final. Nesta dissertação, resinas fenólicas novolaca pó, com teores de 7, 9 e 11% do agente de cura hexametilenotetramina (HMTA), foram caracterizadas quanto ao peso molecular, à distribuição de peso molecular, além da determinação do comportamento térmico e reológico, objetivando sua aplicação como matriz polimérica em materiais de fricção. Os resultados obtidos, principalmente em função das taxas reacionais obtidas das caracterizações reométricas, indicaram a resina fenólica novolaca com 9% de HMTA, como a melhor para o processamento do material de fricção típico.

**Palavras-chaves:** Resina fenólica novolaca. Material de fricção.

## **ABSTRACT**

Friction materials are composites the polymer matrix of which is usually a novolak phenolic resin. Performance requirements of friction materials demand a steep control of the processing conditions, during crosslinking development of the phenolic resin with hexamethylene tetramine (HMTA), which define the end product properties. In this Dissertation, aiming at applying these materials as a polymer matrix in friction materials, powdered novolak phenolic resins having 7, 9 and 11wt% of hexamethylene tetramine (HMTA) curing agent were characterized as for molecular weight, molecular weight distribution, besides the determination of thermal and rheological behavior. Obtained data based rate of reaction mainly on rheological characterization indicate the 9wt% HMTA novolak phenolic resin for the processing of a typical friction material.

**Key-words:** Novolak phenolic resin. Friction material.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
<b>2.1 Materiais de fricção.....</b>	<b>20</b>
<i>2.1.1 Histórico.....</i>	<i>20</i>
<i>2.1.2 Compósito de matriz polimérica.....</i>	<i>20</i>
<i>2.1.3 Componentes fundamentais do material de fricção.....</i>	<i>21</i>
2.1.3.1 Materiais estruturais.....	21
2.1.3.2 Modificadores de atrito.....	22
2.1.3.3 Cargas.....	22
2.1.3.4 Aglomerantes.....	22
<i>2.1.4 Processos de fabricação.....</i>	<i>23</i>
<i>2.1.5 Propriedades.....</i>	<i>24</i>
<b>2.2 Resinas fenólicas.....</b>	<b>25</b>
<i>2.2.1 Cinética de cura.....</i>	<i>29</i>
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>37</b>
<i>3.1.1 Formulações de resina/HMTA.....</i>	<i>37</i>
<b>3.2 Métodos de caracterização de formulações de resina/HMTA.....</b>	<b>38</b>
<i>3.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....</i>	<i>38</i>
<i>3.2.2 Cromatografia de exclusão por tamanho.....</i>	<i>38</i>
<i>3.2.3 Análise granulométrica.....</i>	<i>40</i>
<i>3.2.4 Teor de umidade.....</i>	<i>40</i>
<i>3.2.5 Ponto de fusão.....</i>	<i>40</i>
<i>3.2.6 Tempo de cura.....</i>	<i>41</i>

3.2.7	<i>Índice de fluidez</i> .....	41
3.2.8	<i>Teor de hexametilenotetramina (HMTA)</i> .....	42
3.2.9	<i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i> .....	42
3.2.10	<i>Reometria de placas paralelas</i> .....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	Propriedades físico químicas das formulações de resina/HMTA.....	45
4.1.1	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	45
4.1.2	<i>Cromatografia de exclusão por tamanho</i> .....	47
4.1.2	<i>Propriedades físico-químicas</i> .....	48
4.2	Propriedades térmicas e reométricas das formulações de resina/HMTA .....	50
4.2.1	<i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i> .....	50
4.2.2	<i>Reometria de placas paralelas</i> .....	52
4.2.2.1	Tempo de gel – metodologia $G' = G''$ .....	52
4.2.2.2	Tempo de gel – metodologia evolução da viscosidade complexa.....	55
4.2.2.3	Cinética de cura.....	59
5	CONCLUSÕES.....	67
6	REFERÊNCIAS.....	69

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação bidimensional da cura de resinas termorrígidas.....	24
Figura 2: Precursores aromáticos da reação com grupos metilênicos na formação da resina fenólica.....	26
Figura 3: Estágios de formação da resina fenólica .....	27
Figura 4: Reação de formação de hexametenotetramina – HMTA.....	28
Figura 5: Processo de cura de resina fenólica tipo novolaca. ....	29
Figura 6: Etapas da reação fenol-formaldeído segundo Freeman e Lewis .....	30
Figura 7: Evolução esquemática do estado de equilíbrio das propriedades mecânicas de um termorrígido em função de tempo de reação ou conversão.....	30
Figura 8: Formulações de resinas /HMTA.....	37
Figura 9: Curva típica de distribuição do peso molecular de um polímero.....	39
Figura 10: Ensaio de ponto de cura.....	41
Figura 11: Ensaio de índice de fluidez .....	42
Figura 12: Exemplo de um termograma de DSC.....	43
Figura 13: Reômetro de placas paralelas, modelo MCR 101, Anton Paar .....	44
Figura 14: Espectros de infravermelho das formulações de resina/HMTA.....	46
Figura 15: Curvas de SEC das formulações de resina/HMTA.....	47
Figura 16: Propriedades físicas das formulações de resina/HMTA.....	48
Figura 17: Propriedades químicas das formulações de resina/HMTA.....	49
Figura 18: Termogramas de DSC (1ª corrida) das formulações de resina/HMTA, fluxo 50 ml/min. em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento 30º/min.....	50
Figura 19: Termogramas de DSC (2ª corrida) das formulações de resina/HMTA, fluxo 50 ml/min. em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento 30ºC/min.....	51

Figura 20: Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) em função do tempo de reação na temperatura de 140°C para as amostras: a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11.....	52
Figura 21: Gráfico de Arrhenius utilizado na determinação da energia de ativação de gelificação.....	54
Figura 22: Viscosidade complexa em função do tempo de reação até o tempo de gel para as amostras: a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11.....	55
Figura 23: Gráfico de Arrhenius utilizado na determinação da energia de ativação para a constante reológica.....	58
Figura 24: Módulo de armazenamento em função do tempo de reação para as amostras: a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11.....	59
Figura 25: Conversão de reação em função do tempo de reação para as amostras a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11.....	61
Figura 26: Taxa de reação em função do tempo de reação para as amostras a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11.....	63
Figura 27: Gráfico de Arrhenius utilizado na determinação da energia de ativação para a constante K.....	66

## TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do material de atrito.....	24
Tabela 2 – Propriedades do hexametenotetramina (HMTA).....	28
Tabela 3 – Principais absorções dos espectros de FTIR das formulações de resina/HMTA....	46
Tabela 4 – Valores relativos à distribuição das massas molares das três formulações.....	47
Tabela 5 – Propriedades físicas das formulações de resina/HMTA.....	48
Tabela 6 – Propriedades químicas das formulações de resina/HMTA.....	49
Tabela 7 – Resultados de DSC das formulações de resina/HMTA.....	51
Tabela 8 – Tempos de gelificação ( $G'=G''$ ) para as formulações de resina/HMTA em diferentes temperaturas.....	54
Tabela 9 – Viscosidade complexa inicial ( $\eta_{0}^*$ ) e constante cinética reológica ( $k_{\eta}$ ) estimada para diferentes condições isotérmicas de reação.....	57
Tabela 10 – Constante de velocidade (K) e as constantes reológicas de auto-aceleração (c e n) estimada para diferentes condições isotérmicas de reação. Constante de velocidade (K) e as constantes reológicas de auto-aceleração (c e n) estimada para diferentes condições isotérmicas de reação.....	65

## SIGLAS E ABREVIATURAS

PMC – compósito de matriz polimérica

MMC – compósito de matriz metálica

CMC – compósito de matriz cerâmica

CCC – compósito de matriz carbono-carbono

ISO – *International Organization for Standardization*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

SAE – *Society of Automobile Engineers*

P/F – fenol-formaldeído

HMTA – hexametilenotetramina

pH – parâmetro de alcalinidade e acidez

g/cm<sup>3</sup> – gramas por centímetro cúbico

g – gramas

°C – graus Celsius

Ks — constantes de velocidade

η – viscosidade

G' – módulo de armazenamento

G'' – módulo de perda

tan δ – fator de perda

DSC – calorimetria diferencial de varredura

% – percentual

FTIR – espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

GPC – cromatografia de exclusão de tamanho

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

cm<sup>-1</sup> – centímetros

g/cm<sup>3</sup> – gramas por centímetros cúbicos

% – percentual

mm – milímetros

$f$  – fator de calibração

m – umidade de massa

V – volume

°C/min – graus Celsius por minuto

mg – miligramas

ml/min – mililitros por minuto

T<sub>g</sub> – temperatura de Transição Vítrea

DPM – distribuição de massa molecular

$\overline{M}_n$  – massa molecular numérica média

$\overline{M}_w$  – massa molecular ponderal média

$\overline{M}_w / \overline{M}_n$  – polidispersão

E – energia específica

N — número de rotações por minuto

TTQ<sub>f</sub> – torque totalizado da fusão

TTQ<sub>c</sub> – torque totalizado da cura

rpm – rotações por minuto

T – tensão cisalhamento

$\gamma$  – taxa de cisalhamento

$\eta^*$  – viscosidade complexa

t<sub>gel</sub> – tempo de gel

Pa – Pascal

Hz – hertz

DMA – análise termo-dinâmico-mecânica

m – massa da amostras medida nas condições normais (ar)

m<sub>a</sub> – massa da amostra medida imersa na água

$\mu\text{m}$  – micrometros

s – segundos

min. – minutos

mm – milímetros

$\Delta H$  – calor reação (entalpia)

J/g – Joule por grama

N.m – *Newton*.metros

J – Joule

$G' = G''$  – ponto gel

Log – logaritmo

r – índice de correlação

$\eta$  – viscosidade cinemática

$\eta_0^*$  – viscosidade complexa inicial

$k\eta$  – constante elástica

$G_e$  – módulo cisalhamento sob equilíbrio

$\beta$  – fator de conversão da cura

$G(t)$  – módulo instantâneo

$G_0$  – módulo inicial

$G_\infty$  – módulo de armazenamento no final do processo de cura.

$K_0$  – fator de frequência

R – constante dos gases

$E_a$  – energia de ativação

$T_{gel}$  – tempo de gel

$\sigma$  – tensão

$\varepsilon$  – deformação

$\sigma_0$  – tensão dentro do regime linear

$\varepsilon_0$  – deformação correspondente à tensão senoidal

$d\beta/dt$  – taxa de conversão

$k(T)$  – constante de velocidade

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais de fricção pertencem à classe dos compósitos de matriz polimérica (PMC), em que a fase contínua é um polímero termorrígido, reforçado por uma ou mais fases descontínuas, compostas por fibras e/ou partículas. Durante a manufatura, com o auxílio de temperatura e pressão, a matriz polimérica reage quimicamente (reação de cura), transformando-se num compósito termorrígido com propriedades específicas [1, 2].

As propriedades dos compósitos, como os materiais de fricção, estão diretamente relacionadas às características de seus componentes e ao processo de manufatura. Dessa maneira, é de fundamental importância o conhecimento de todas as características das matérias-primas que causarão um maior impacto no desempenho do produto final a ser projetado [3].

Dentre todos os componentes usados em uma formulação para materiais de fricção, é comprovada a importância do conhecimento das características da matriz polimérica, e do controle na formação das ligações cruzadas destas, durante o processamento, para o desempenho do artefato final [4].

Assim, correlacionar propriedades da resina, parâmetros de processo, buscando antecipar o desempenho do material de fricção, tem sido a motivação da equipe de Pesquisa & Desenvolvimento da empresa Fras-le, no sentido de desenvolver materiais que atendam às exigências ditadas pelos avanços tecnológicos.

Esta dissertação de Mestrado tem por objetivo o estudo das características térmicas e reológicas das formulações de resina/HMTA, utilizadas na produção de materiais de fricção, para correlacionar essas características com os parâmetros de processamento.

Como objetivos específicos têm-se: (a) caracterizar o comportamento térmico e reológico das formulações de resina/HMTA; b) utilizar os parâmetros obtidos na caracterização da resina, para avaliar as condições de processamento de formulações de resina fenólica (temperatura e tempo).

Esta dissertação apresenta seis capítulos, sendo o primeiro capítulo relativo à Introdução do assunto, à apresentação dos objetivos e à estrutura do trabalho.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica, objetivando dar fundamento e unidade aos conceitos relativos ao material de fricção, suas propriedades, seu processo, seus componentes, focalizando prioritariamente a matriz polimérica.

O terceiro capítulo é destinado ao tema materiais e métodos. Nele são apresentadas as amostras em estudo e os métodos utilizados para suas respectivas caracterizações.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos, inicialmente com relação às propriedades físico-químicas de controle de qualidade, seguidas das caracterizações que auxiliem na definição de parâmetros de processamento de uma formulação típica de material.

O quinto capítulo apresenta as conclusões da dissertação.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Materiais de fricção**

#### **2.1.1 Histórico**

Originalmente, o controle de movimentos e a consequente parada de máquinas e veículos eram efetuados por dispositivos feitos de madeira e couro, que atuavam contra as rodas ou em outras partes móveis de máquinas. Herbert Froad, em 1897, desenvolveu a primeira lona de freio formada por cintas de cabelo e algodão embebidos em betume [1]. A limitação em relação à temperatura levou ao rápido desenvolvimento dos primeiros tecidos trançados de asbestos, que forneciam maior resistência térmica, e que podem ser definidos como a primeira geração de material de fricção. A subsequente evolução fez uso de fibras curtas de amianto, embebidas em resinas líquidas, formando os primeiros materiais moldados [1]. A utilização de resinas deu origem às misturas secas, o que proporcionou a utilização de uma série de outros componentes nas formulações. Paralelamente, foram desenvolvidas formulações a base de borracha, pelo processo de extrusão. No final de década de 70, com a proibição do uso de amianto em muitos países (principalmente na Europa) e em países como o Brasil e a Índia, surgiu uma nova geração de materiais de fricção, utilizando fibras alternativas, como fibra de vidro, fibras minerais, fibras orgânicas e fibras metálicas [1-5].

#### **2.1.2 Compósito de matriz polimérica**

O objetivo principal de desenvolver compósitos é combinar características desejáveis de dois ou mais componentes em um artefato multifásico [6]. Materiais estruturais e a grande maioria dos biológicos encontrados na natureza são compósitos, isso porque nenhum material de fase única disponível poderia preencher, de maneira satisfatória, as várias demandas

requeridas pela aplicação. Por essa razão, os materiais de atrito dos sistemas de freios dos automóveis, dos caminhões, dos ônibus, dos trens e de aviões se enquadram nesse grupo.

Os compósitos classificam-se de acordo com sua matriz, podendo ser de matriz polimérica (PMC), de matriz metálica (MMC), de matriz cerâmica (CMC) e os de matriz carbono-carbono (CCC) [6].

### **2.1.3 Componentes fundamentais do material de fricção**

Os materiais de atrito para freios automotivos são usualmente compósitos de matriz polimérica (PMC), formados pela compactação à quente de diferentes pós, com variadas granulometrias, incluindo diferentes aditivos (tipicamente entre 10 e 20) [1, 9].

Nos materiais de atrito, são utilizadas todas as classes de materiais, tais como: cerâmicos, metálicos, minerais e poliméricos. As diferentes matérias-primas utilizadas têm variadas funcionalidades no desempenho do material compósito [1-5, 10]. Em termos de funcionalidades, as mesmas são agrupadas em: fase dispersa, composta de materiais estruturais e modificadores de atrito, como lubrificantes, abrasivos e cargas, e a matriz, composta de resina e borrachas [5, 8-10].

#### **2.1.3.1 Materiais estruturais (fibras)**

Esses materiais promovem a resistência mecânica ao compósito. Normalmente é empregado mais de um tipo de fibra, com o intuito de que propriedades complementares para o compósito possam ser obtidas. Dentre as fibras mais usadas, citam-se: fibra inorgânica (fibra de vidro), fibras orgânicas (fibras de poliamida aromática, fibra acrílica, fibra de celulose), fibras cerâmicas e fibras metálicas [1-5, 8, 11, 12].

### **2.1.3.2 Modificadores de atrito**

Os modificadores de atrito são componentes adicionados com a função de estabilizar o atrito e as taxas de desgastes nas diferentes faixas de aplicação. Esses materiais são classificados em duas categorias distintas: lubrificantes e abrasivos [1-5]. Os lubrificantes são usados com o objetivo de reduzir o coeficiente de atrito e estabilizar taxas de desgaste, pela formação de filmes na superfície de atrito do material, do disco ou do tambor de freio. São empregados materiais de dureza extremamente baixa, tais como: grafites naturais e sintéticos, coques de petróleo e sulfetos metálicos [1-5, 8, 13]. Os abrasivos são materiais com a função de aumentar o nível de atrito dos compósitos. São empregados normalmente pós de alta dureza, tais como: óxido de alumínio fundido e calcinado, silicato de zircônio, óxido de zircônio e óxido de magnésio. [1-5, 8].

### **2.1.3.3 Cargas**

Essas matérias-primas são adicionadas aos materiais de atrito para melhorar a processabilidade; controlar a densidade específica do produto final, bem como reduzir o custo geral. São formadas basicamente por diferentes minerais, como sulfato de bário, carbonato de cálcio, mica, vermiculita e caulins [1-5].

### **2.1.3.4 Aglomerantes**

O propósito deste grupo de matérias-primas é manter a integridade estrutural do material de atrito sob a carga térmica ou mecânica, como agente ligante das fibras e partículas, devido às suas características coesivas e adesivas. Dentre a classe dos polímeros termorrígidos, as resinas fenólicas são comumente utilizadas em função de sua estabilidade

dimensional, suas propriedades mecânicas, sua estabilidade térmica e sua resistência química [9, 14, 15].

#### **2.1.4 Processos de fabricação**

Associado à formulação, o processo de fabricação assume papel relevante nas propriedades finais do produto. Segundo Nicholson [1], os processos de manufatura de materiais de fricção podem ser agrupados em três categorias: i) misturas secas, nas quais todos os ingredientes que compõem a formulação são misturados no estado sólido na forma de pó, particulados e fibras. Para esse tipo de mistura, normalmente é utilizada a conformação a quente por prensagem; ii) misturas úmidas em que as fibras e particulados são envolvidos por uma resina líquida e/ou solução de borracha. Para a conformação em produto final, utiliza-se a conformação a quente e/ou a frio, sob pressão; iii) tecidos, fabricação de fios ou tecidos impregnados com resina líquida e outros componentes [1].

A etapa inicial de fabricação de materiais de fricção de freio é a etapa de **Mistura**, na qual todas as matérias-primas são adicionadas e homogeneizadas segundo uma ordem e um tempo pré- estabelecido em um misturador/ intensificador.

A etapa seguinte é denominada **Pré-prensagem**, na qual a mistura é prensada a frio com geometria semelhante a da peça acabada. A pré-prensagem forma compactados que facilitam o manuseio, além de diminuir a altura das cavidades das prensas da etapa posterior (conformação), que acarreta menor perda de energia ao processo.

A **Conformação** é a etapa seguinte, e está relacionada ao processo de aglomeração das matérias-primas sob pressão e temperatura. Os compactados obtidos na pré-prensagem são colocados em matrizes, nas quais são compactados com pressão e temperatura específicas. Durante o processo, são feitas aberturas na prensa para eliminação dos gases produzidos pelo aquecimento.

Na etapa de **Tratamento térmico**, o produto obtido na prensagem é submetido a um ciclo de temperatura, para que complete a reação de cura e, conseqüentemente, a estabilidade dimensional.

No **Beneficiamento**, são feitos: cortes, lixamento, usinagem e furação, para que o material de fricção tenha as dimensões exatas, como raios de curvatura corretos, os chanfros adequados e os furos de rebitação e fixação.

### 2.1.5 Propriedades

Os materiais de atrito são desenvolvidos para resistir a “altas demandas” mecânicas. As propriedades mecânicas dos materiais de atrito influenciam o conforto e o desempenho do sistema de freio [1-5].

A escolha do material de atrito é baseada nas propriedades físicas, químicas e mecânicas, que são apropriadas para os requisitos da aplicação [1-5]. Para avaliação das propriedades, são utilizadas metodologias de institutos nacionais (ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas) ou internacionais (ISO – *International Organization for Standardization*) e (ASTM – *American Society for Testing and Materials*), (SAE – *Society of Automobile Engineers*).

A tabela 1 lista algumas das principais características dos materiais de atrito.

Tabela 1 – Propriedades dos materiais de atrito [2-4]

<b>Propriedades físicas</b>	<b>Propriedades mecânicas</b>
Densidade	Dureza
Condutividade térmica	Compressibilidade
Calor específico	Resistência ao impacto
Coefficiente de dilatação	Resistência à tração
	Resistência à compressão
	Resistência à flexão
	Resistência ao cisalhamento
	Rigidez

## 2.2 Resinas fenólicas

Os polímeros termorrígidos diferem dos polímeros termoplásticos porque a reação de cura está incluída na obtenção final do artefato [6, 7, 15]. A cura é complexa e envolve várias etapas, como ilustrado na figura 1 [18].

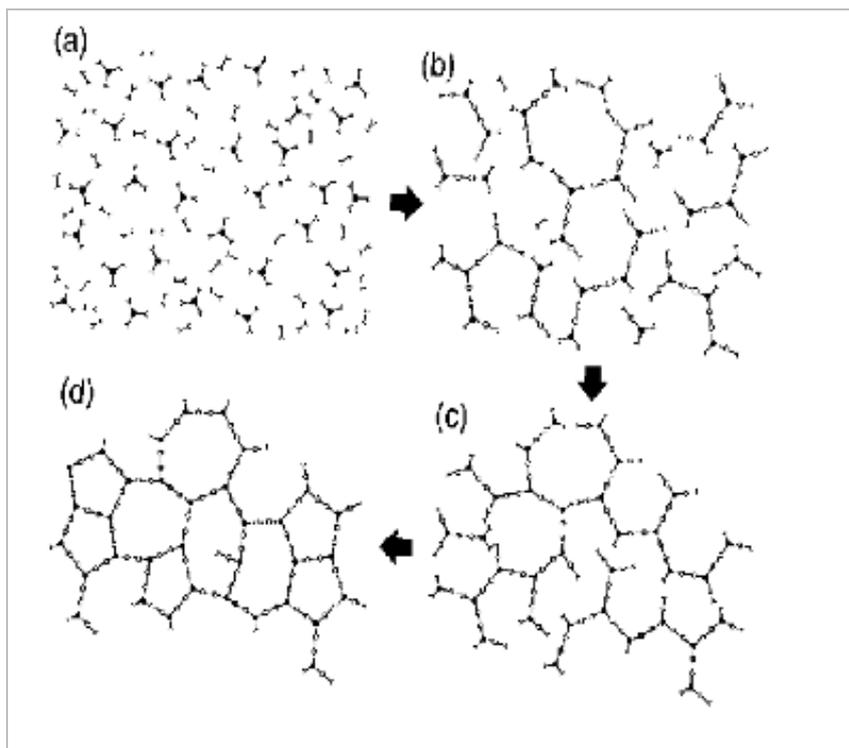


Figura 1: Representação bidimensional da cura de resinas termorrígidas.  
 a) iniciando a partir de um monômero; b) crescimento linear e início da cura;  
 c) aumento considerável da cura atingindo o ponto gel; d) cura [17]

As resinas fenólicas constituem um importante grupo de polímeros termorrígidos, formados por cadeias, com grupamentos fenólicos intercalados por grupo metilênicos [7, 15]. Essas cadeias são formadas pela reação de condensação entre o fenol e o formaldeído, com a eliminação de água, podendo ocorrer ligações cruzadas de grupamentos metilênicos entre as cadeias, caso exista um excesso de formaldeído, também acompanhadas por eliminação de água [7, 15, 19, 21]. O grupo metilênico pode reagir nas posições orto ou para do anel aromático, que pode apresentar-se com diferentes funcionalidades químicas, conforme pode ser observado na figura 2 [15, 21]. Esses diferentes tipos de reações, ocasionados pela variedade de possíveis posições dos grupos metilênicos, explicam os vários tipos de resinas

disponíveis comercialmente. Além disso, diferentes posições podem causar produtos com diferentes graus de cura [16, 17, 21].

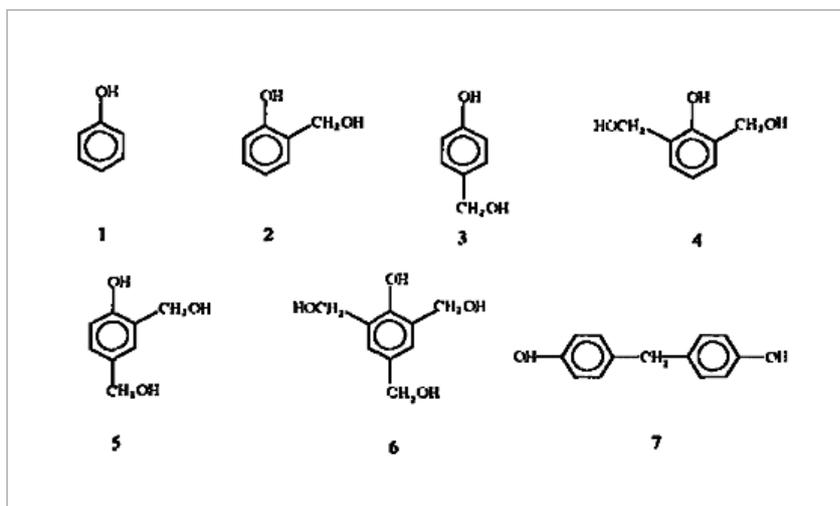


Figura 2: Precursores aromáticos da reação com grupos metilênicos na formação da resina fenólica [16]

Resinas fenólicas podem ser produzidas por processos de um ou dois estágios. No processo em um estágio, o fenol é reagido com formaldeído em excesso, até que a razão fenol-formaldeído (P/F) seja menor que 1 (tipo resol). A mistura é aquecida na presença de catalisadores alcalinos, como hidróxido de sódio ou amônia [7, 15, 17].

Para o processo em dois estágios (resina fenólica novolaca), é inicialmente introduzida uma menor quantidade de formaldeído, tornando a razão P/F maior do que 1 [16, 27].

No processo de dois estágios, a reação é interrompida logo no início, de tal forma que o grau de policondensação ocorra até que a resina alcance os estágios de cura A e B (figura 3).

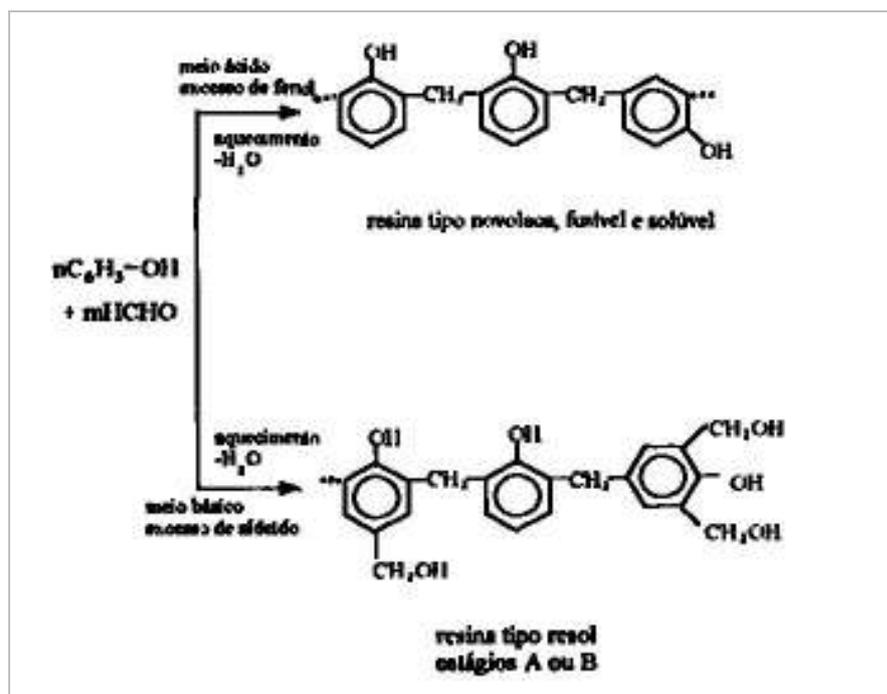


Figura 3: Estágios de formação da resina fenólica [22]

A resina no estágio A é um polímero de baixo peso molecular, completamente solúvel em solução alcalina [16, 21, 22].

A resina no estágio B é um polímero preferencialmente de maior peso molecular, insolúvel em soluções alcalinas. Os dois estágios podem ocorrer tanto em resinas do tipo resol quanto nas do tipo novolaca [16, 21, 22].

Quando resfriadas, as resinas tornam-se duras e quebradiças; porém, quando aquecidas, essa característica desaparece. Um aumento excessivo de ligações cruzadas pode surgir se as do tipo resol são aquecidas a temperaturas mais elevadas ( $\sim 180^\circ\text{C}$ ), ou então pela adição de um agente de cura, para tipo novolaca, formando um sólido rígido, infusível e insolúvel, atingindo o estágio final de cura, chamado estágio C [15, 19-21].

O agente de cura mais usado em resinas fenólicas novolaca é o hexametilenotetramina (HMTA), obtido mediante reação de formaldeído e amônia, como mostrada na figura 4. A reação de formação de HMTA é reversível e decompõe a elevadas temperaturas, geralmente acima de  $160^\circ\text{C}$ . Entretanto, um meio ácido favorece a decomposição em temperaturas mais baixas, aproximadamente a  $100^\circ\text{C}$ . Este é totalmente

solúvel em água, relativamente fácil de dissolver em clorofórmio e menos solúvel em metanol ou etanol. A solução aquosa mostra uma fraca ação alcalina com um pH na faixa de 7 – 8 [7, 15, 23].

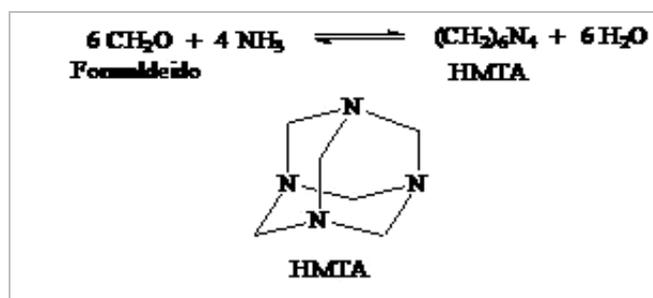


Figura 4: Reação de formação de hexametilenotetramina – HMTA [7,23]

O HMTA é adicionado fisicamente à resina durante o processo de moagem, que é conduzido em condições controladas de temperatura, para evitar reações de cura preliminares [7, 15, 23]

Tabela 2 – Propriedades do hexametilenotetramina – HMTA [23]

Propriedades	Valor
Massa molar	140,2g/mol
Peso específico	1,4g/cm <sup>3</sup>
Comportamento por aquecimento	Sublimação a 270-280°C
Solubilidade em 100g H <sub>2</sub> O/ 20°C	87,4g
Solubilidade em 100g H <sub>2</sub> O/ 60°C	84,4g

As propriedades da resina fenólica estão diretamente relacionadas à sua estrutura reticulada, formada pela reação exotérmica entre o fenol-formaldeído (polímero) e o hexatetilenotetramina – HMTA, fornecedor das pontes metilênicas [24-26].

Vários pesquisadores [25, 26] estudaram a reação de cura da resina novolaca com HMTA e verificaram que o processo de cura ocorre em dois estágios:

- formação de intermediários, tais como benzoxazinas e benzil amina;
- decomposição, oxidação e reações dos intermediários com outros compostos, por exemplo: aminas/imidas, metil-fenol e sítios ativos do polímero, entre outros.

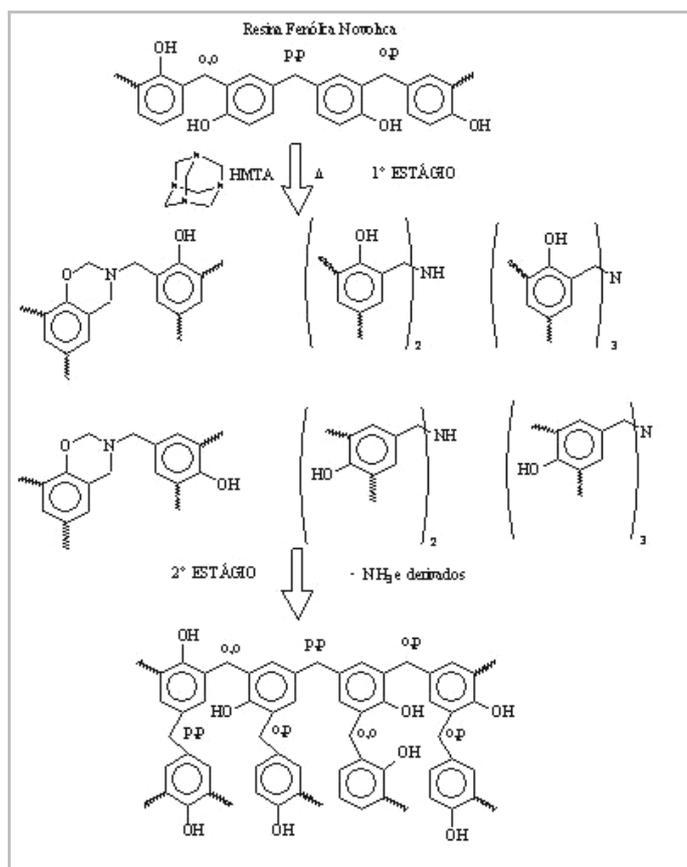


Figura 5: Processo de cura de resina fenólica tipo novolaca [26]

Em trabalho anterior, avaliando os vapores liberados, foi comprovado, por análise termogravimétrica (TGA), acoplada à espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), os eventos associados à reação de cura da resina novolaca, mostrando a seguinte seqüência de emissão de voláteis: até 120°C são liberados vapores de água e fenol; na faixa de 120°C a 150°C detecta-se a liberação de HMTA, acima de 170°C e é verificada a presença de vapores da amônia, produto da reação de cura da resina [27].

### 2.2.1 Cinética de cura

A determinação de cinética de reação, via medidas reológicas, é uma ferramenta que pode ser utilizada na evolução da estrutura da rede tridimensional, formada a partir de uma reação de cura, devido às propriedades viscoelásticas, como módulo de perda ( $G''$ ); módulo de armazenamento ( $G'$ ), e fator de perda ( $\tan \delta$ ), apresentarem sensibilidade à mudança de

microestrutura do material. Essas mudanças são reflexos do aumento de massa molecular, do surgimento de estruturas gelificadas e dos entrelaçamentos entre cadeias poliméricas [30-33].

Freeman e Lewis realizaram um dos estudos mais completos (figura 6) quanto à cinética da reação de formação de ligações cruzadas, ou cura, de resinas fenólicas [15, 21]. O estudo é complexo devido à necessidade de um controle de temperatura de reação, da razão molar entre fenol e formaldeído, do tipo e da quantidade de catalisador e do tipo e da quantidade de agente de cura a ser utilizado [15, 21, 27, 30]. Os diferentes valores para as constantes da velocidade de reação ( $k_s$ ) indicam que a velocidade de reação é diferenciada, dependendo do caminho reacional seguido [15, 21].

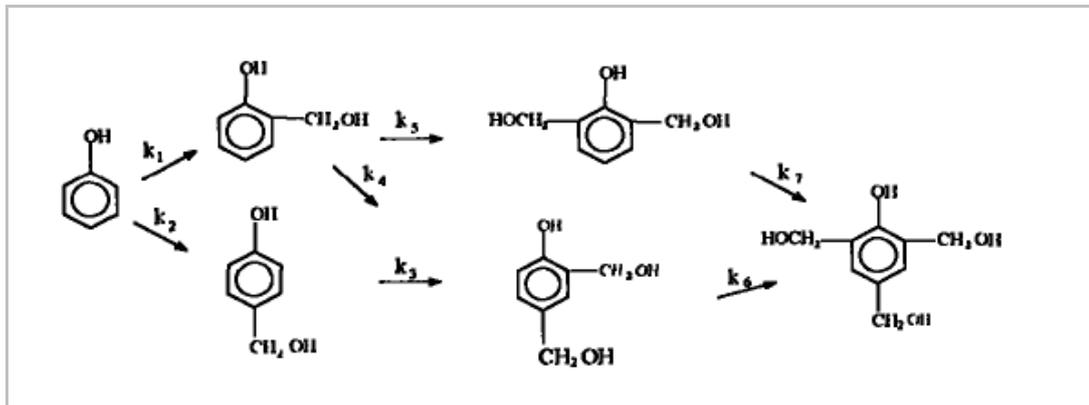


Figura 6: Etapas da reação fenol-formaldeído segundo Freeman e Lewis [16]

De acordo com a teoria da gelificação [28], a cura é governada pela reatividade do polímero, pela funcionalidade e concentração do agente de cura. As reações de reticulação são caracterizadas pela transição do estado líquido para o estado sólido, por meio do aumento de peso molecular. Essa transição de estado é caracterizada por um ponto, o ponto de gel. A partir desse ponto, a viscosidade, como comentado anteriormente, tende a ser infinita, e o módulo no equilíbrio assume um valor que tende a ser o mesmo durante um intervalo infinito. Após esse ponto de transição, as reações químicas, devido ao aumento de peso molecular, são governadas principalmente pela difusão molecular [17, 30].

As moléculas gelificadas adquirem mobilidade reduzida, devido a essa conectividade molecular entre elas e, como resultado para uma rede ideal, tem-se que a sua temperatura de

transição vítrea pode ser definida como um limite que tende ao infinito. Essa rede formada torna-se insolúvel e infusível, ou seja, normalmente antes que ocorra o escoamento promovido pelo aumento da temperatura, as ligações moleculares rompem-se, pois a energia fornecida sob forma de calor é maior que a energia envolvida na ligação [17, 30].

A gelificação e a vitrificação são os dois fenômenos macroscópicos mais importantes que ocorrem durante a reação [17, 29]. A gelificação corresponde à formação inicial de uma rede de peso molecular infinita, cuja viscosidade e taxa de cisalhamento igual a zero se tornam infinitas. O sistema passa de um líquido viscoso a um gel elástico, como mostrado na figura 7. O aumento da viscosidade da formulação delimita seu processamento, fazendo com que a morfologia seja congelada. Após a gelificação, o processo de cura continua lentamente, porque a mobilidade do sistema fica bastante restrita, devido ao aumento das ligações cruzadas. Esse aumento no número de ligações cruzadas provoca um aumento na temperatura de transição vítrea e nas propriedades mecânicas do material. A vitrificação ocorre quando a temperatura de transição vítrea do sistema supera a temperatura de reação da cura [17, 29].

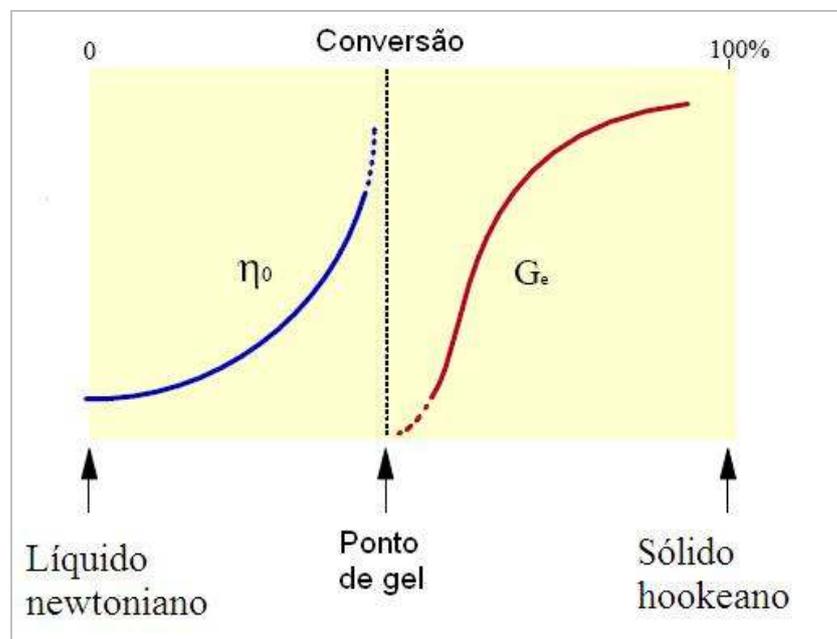


Figura 7: Evolução esquemática do estado de equilíbrio das propriedades mecânicas de um polímero termorrígido em função do tempo de reação ou conversão. Propriedades representativas do estado de equilíbrio da fase líquida (viscosidade crescente) com o estado sólido [17]

Um dos requisitos para a formação de redes tridimensionais insolúveis e infusíveis é que as moléculas devem possuir funcionalidade igual a dois. A presença desses pontos reacionais é um requisito para que, nos instantes iniciais, por ação de agentes químicos ou até mesmo em alguns casos por ação de forças mecânicas (cisalhamento), moléculas unam-se dando origem a um polímero ramificado. A união desses múltiplos pontos reacionais repercute no aumento de massa molecular, tornando materiais, como resinas poliéster, resina fenol-formaldeído, e alguns termoplásticos, com frações insolúveis e infusíveis. Como consequência desse aumento de peso molecular, as propriedades viscoelásticas e de escoamento são alteradas ( $G'$ ,  $G''$ ) [30, 31].

O tempo de gel é uma das mais importantes características do processo de cura, visto que é o responsável pela conversão da resina do estado líquido para o estado gel [29, 30]. De acordo com Winter e Chambon, o ponto de gel pode ser determinado segundo diferentes critérios [30, 31].

O ponto de gel é definido como sendo o tempo em que o valores de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e de módulo de perda ( $G''$ ) são iguais, o que corresponde ao fator de perda ( $\tan \delta$ ) igual a um. Esse limite de transição foi marcado como sendo o último ponto em que a contribuição elástica é a mesma que a viscosa, pois, a partir desse ponto, devido à formação da rede tridimensional, o material possui características que se assemelham as de um sólido ideal [32].

A determinação do ponto de gel também pode ser realizada em medidas de viscosidade cinemática, por meio de uma curva da razão da viscosidade inicial por viscosidade instantânea, em função do tempo de reação. A determinação é realizada através da extrapolação matemática, cuja ordenada é igual a zero. Nesse ponto, a viscosidade pode ser definida como um limite que tende ao infinito e, portanto, a razão da ordenada tende a zero [33].

A evolução da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e cinemática ( $\eta$ ) em um processo de cura ou polimerização pode ser descrita por meio de uma relação exponencial [34]:

$$\eta^* = \eta_0^* e^{k_\eta t} \quad (\text{Equação I})$$

Onde  $\eta_0^*$  é a viscosidade complexa no início da cura, e  $k_\eta$  é a uma constante reológica. A viscosidade inicial é levemente dependente da temperatura, enquanto a constante reológica é fortemente dependente da temperatura. Esse tipo de lei exponencial também pode ser utilizado para descrever o módulo sob cisalhamento no equilíbrio ( $G_e$ ) e outras propriedades viscoelásticas [35]. A viscosidade complexa é estimada por relações entre a parte real e imaginária de uma oscilação mecânica dada por:

$$\eta^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\sin\delta - i\cos\delta) = \eta' - i\eta'' \quad (\text{Equação II})$$

$$\eta' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \sin\delta = \frac{G''}{\omega}$$

$$\eta'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \cos\delta = \frac{G'}{\omega}$$

O qual,  $\sigma$  é a tensão,  $\varepsilon$  é a deformação,  $\sigma_0$  refere-se ao valor de tensão dentro do regime linear adotado, e  $\varepsilon_0$  é a deformação, e correspondem à tensão senoidal ou cossenoidal aplicada. As componentes  $\eta'$  e  $\eta''$  estão defasadas 90 graus quando estão em fase; mas, em função de os materiais poliméricos apresentarem comportamento viscoelástico, essas componentes encontram-se defasadas por um fator  $\delta$ , que representa o quão longe o material se comporta em relação a um sólido ideal [36-38].

As propriedades finais dos materiais termorrígidos dependem fortemente de suas condições de processamento [39]. O controle e o conhecimento de propriedades, como a viscosidade e a cinética de reação, tornam-se úteis na minimização de reações não desejáveis

e na maximização de propriedades mecânicas e térmicas. A determinação de cinética de reação de resinas, do tipo novolaca, tornou-se interesse de muitos grupos de pesquisa, por essa resina estar presente em muitos ramos da indústria [24, 25, 28, 33-35, 39, 40].

Markovic e et al.[40] encontraram valores de módulo de armazenamento acima de  $10^8$  Pa para resinas novolacas fenol-formaldeído, em seu estudo cinético via análise dinâmico-mecânica a  $180^\circ\text{C}$ . Nesse estudo, para uma amostra contendo a relação de fenol: formaldeído 1:0,8 com teor de fenol livre de 2,52% e massa molecular estimada via RMN de aproximadamente 492 g/mol, foi observado que os módulos de armazenamento, no final do processo a  $180^\circ\text{C}$ , foi de aproximadamente  $6,99 \times 10^8$  Pa, utilizando um experimento de torção em formas retangulares de resina impregnada em um tecido (*cotton*).

As propriedades viscoelásticas são comparáveis em suas grandezas quando são utilizadas geometrias e condições de experimento semelhantes [18].

Para resinas novolacas do tipo fenol-formaldeído, com teores de HMTA de 2 a 10%, os valores dos módulos de armazenamento, na transição vítrea, são da ordem de  $2 \times 10^{10}$  dinas/cm<sup>2</sup> ( $\approx 2 \times 10^9$  Pa) [41]. Portanto, os valores dos módulos encontrados no final do período de cura são diferentes de módulos encontrados na região vítrea, mas são semelhantes a valores encontrados na região do *plateau* elástico.

Uma possibilidade de expressar o grau de cura ( $\beta$ ) de uma resina, por meio de medidas viscoelásticas (DMA ou reometria), é mediante monitoramento do módulo de armazenamento ( $G'$ ), durante o período do processo reacional. Normalmente, essas medidas são realizadas em condições isotérmicas segundo a relação [34, 40]:

$$\beta = \frac{G(t) - G_0}{G_{\infty} - G_0} \quad (\text{Equação III})$$

Onde  $G(t)$  é o módulo instantâneo monitorado durante a etapa reacional a uma dada frequência específica,  $G_0$  é o módulo inicial e  $G_{\infty}$  é o módulo de armazenamento no final do processo de cura.

Uma regra geralmente adotada, para a determinação dos valores do grau de cura, é que, no caso específico de  $G_0$  muito menor  $G_{\infty}$ , a equação IV pode ser aproximada como [34, 40]:

$$\beta = \frac{G(t)}{G_{\infty}} \quad (\text{Equação IV})$$

Os processos cinéticos, baseados em teoria de reações de estado sólido, descrevem o comportamento da curva de conversão *versus* tempo para condições isotérmicas e *versus* temperatura para condições não isotérmicas, como sendo composto por quatro regiões bem definidas [42].

O primeiro instante do processo cinético se refere ao tempo de indução da reação. Esse tempo também é comumente utilizado como parâmetro de segurança do processo, já que ainda não ocorreu a formação de estruturas gelificadas.

No segundo período, inicia-se a união das cadeias nesse contexto, mas poderia ser através de macrorradicais, se fosse o caso de cinéticas radicalares [43]. Esse segundo período é conhecido como período de aceleração.

Após esse período, as moléculas tendem a apresentar aumento linear na conversão, ou seja, a velocidade de aumento da massa molecular é praticamente a mesma.

E, por fim, decorrente de efeitos difusionais, há a redução de mobilidade molecular causada, principalmente, pelo crescimento das cadeias poliméricas e pela formação da rede tridimensional, e observa-se o período de desaceleração.

A expressão geral que descreve a taxa de reação, como uma função de temperatura, é descrita por [14]:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(T) \cdot f(\beta) \quad (\text{Equação V})$$

Onde  $\frac{d\beta}{dt}$  é taxa de conversão e  $f(\beta)$  é uma função que descreve a evolução da conversão da reação ou o tipo de mecanismo cinético [44];  $k(T)$  é a constante de velocidade,

que é uma função da temperatura de reação. Neste trabalho foi considerado que esta constante assumia o comportamento baseado na equação de Arrhenius:

$$k(T) = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Equação VI})$$

Na equação VI, o termo  $k_0$  é conhecido como fator de frequência, R é a constante dos gases e  $E_a$  é a energia de ativação.

Em reações de polimerização em condições isotérmicas, é possível identificar dois tipos básicos de mecanismos de reação: a que utiliza ordem de reação n e a autocatalítica [14].

A taxa de reação baseada no mecanismo de ordem n pode ser representada como sendo:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(T) \cdot (1 - \beta)^n \quad (\text{Equação VII})$$

Malkin e Kulichikchin propuseram um modelo matemático generalizado, baseado em reações cinéticas, que eram ativadas por temperatura. Inicialmente, esse modelo foi concebido fenomenologicamente, a partir da cura de resinas fenol-formaldeído. Essas investigações concluíram que esses sistemas eram mais bem descritos, quando fosse considerado um termo de auto-aceleração (c). A equação cinética é descrita como [34, 40]:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(T) (1 + c\beta) (1 - \beta)^n \quad (\text{Equação VIII})$$

A ordem de reação em uma reação auto-acelerada (autocatalítica) é determinada pela soma do expoente n mais a ordem no termo c. O termo k pode ser determinado no limite de  $\beta$  tendendo a zero. Essa cinética de reação no trabalho também foi analisada como sendo de ordem um na auto-aceleração e de ordem dois no expoente n, resultando em uma reação global de terceira ordem [40].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem por objetivo a descrição das amostras e a discussão dos métodos experimentais utilizados para as caracterizações das formulações resina/HMTA.

Todas as caracterizações foram feitas em triplica, buscando uma maior confiabilidade nos resultados obtidos.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Formulações de resina/HMTA

Foram utilizadas resinas fenólicas tipo novolaca com teores de 7, 9 e 11% de agente de cura hexametilenotetramina (HMTA), com pureza de 99,5%, formuladas pelo fornecedor Reichhold do Brasil, Mogi Mirim – SP – Brasil.



Figura 8: Formulação de resina/ HMTA

## **3.2 Métodos de caracterizações de formulações de resina/HMTA**

### **3.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de FTIR foi utilizada com o objetivo de caracterizar a estrutura química das três formulações resina/HMTA como recebidas. A aplicação da técnica de espectrofotometria de infravermelho consiste em incidir radiação eletromagnética correspondente à faixa do infravermelho ( $4000 - 400\text{cm}^{-1}$ ) na amostra. A energia associada a esses comprimentos de onda, uma vez absorvida pela molécula, converte-se em energia de rotação-vibração molecular. Esse fenômeno de absorção é dependente dos grupamentos químicos que estão presentes na amostra. Portanto, a análise e interpretação do espectro de infravermelho mostram os grupamentos químicos e conseqüentemente sua estrutura [45-47].

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Spectrum 2000 da Perkin Elmer. Os espectros foram obtidos com leitura na faixa de comprimento de onda de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução igual a  $4\text{ cm}^{-1}$ , com 32 varreduras. Para a análise, as amostras foram incorporadas a pastilhas de brometo de potássio (KBr) .

### **3.2.2 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)**

A cromatografia de exclusão por tamanho em gel permite a separação das frações de diferentes pesos moleculares de um polímero, em função de seu volume molecular em solução. A fase estacionária das colunas de separação é constituída por géis com tamanhos de poros controlados. Nesse tipo de cromatografia, as moléculas com volumes menores percolam em tempos maiores, tendo uma passagem pela coluna dificultada. Portanto, as maiores apresentam um menor tempo de retenção nas colunas cromatográficas [46-48].

Um exemplo de curva típica da distribuição do peso molecular para um polímero comercial é ilustrado na figura 9.

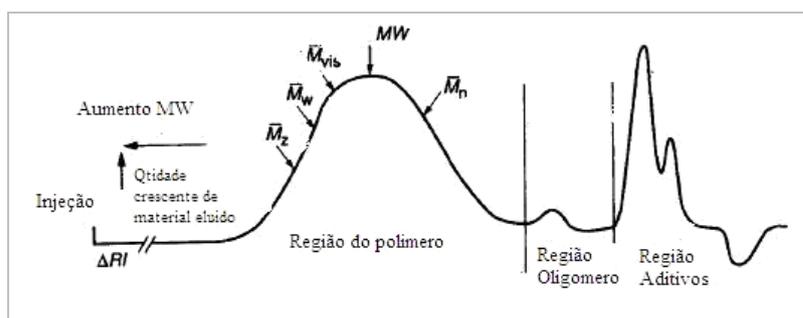


Figura 9: Curva típica de distribuição do peso molecular de um polímero [9]

A distribuição de massa molecular (DPM) é um parâmetro que indica a dispersão das massas moleculares. Normalmente, é representada por uma curva correlacionando massa molar *versus* número de moléculas por faixa de massa. Os valores da massa molecular numérica média ( $\overline{M}_n$ ) e da massa molar ponderal média ( $\overline{M}_w$ ) são calculados. A relação  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ , chamada polidispersão, define o quão larga é a curva e o tipo processo de obtenção do polímero.

Como os polímeros não são substâncias monodispersas, mas misturas de moléculas de diferentes massas molares e com diferentes estruturas que dependem das condições de polimerização, torna-se importante conhecer a curva de distribuição dessas massas moleculares e a massa molecular média do produto [47, 48]. Paralelamente a esse aumento, podem ser esperados aumentos na viscosidade de suas soluções, no ponto de amolecimento, e na resistência à tração, entre outros [28, 35, 36].

Para a análise cromatográfica de resinas fenólicas, foi utilizado um conjunto de três colunas, o solvente empregado foi o tetrahidrofurano. A amostra de resina diluída no solvente é injetada (volume injeção 100 $\mu$ l) e impulsionada por meio de bombas (de fluxo constante e sob pressão), por intermédio da fase móvel. O sistema de colunas e o detector, foram mantidos a 40°C, cada fração molar é detectada por um detector, e a separação é registrada [15, 47]. Os ensaios foram realizados no equipamento modelo *Breeze*. O sistema foi calibrado com padrão poliestireno monodisperso, com intervalo de peso molecular padrão de 2 milhões a 162 g/mol.

### 3.2.3 Análise granulométrica

O conhecimento do tamanho das partículas das resinas em pó é fundamental, pois quanto menor o tamanho das partículas, maior a reatividade, pois, para um mesmo volume, a área superficial é maior. Os ensaios para a determinação da granulometria (retenção na malha 75  $\mu\text{m}$ ) foram realizados segundo norma ABNT – MB-3508 [15, 49].

### 3.2.4 Teor de umidade

Para a determinação de pequenas quantidades de água, Karl Fischer (1935) propôs um reagente preparado pela ação do dióxido de enxofre sobre uma solução de iodo, em uma mistura de piridina e metanol, ambos anidros [15]. A determinação do teor de umidade das amostras foi executada conforme norma ABNT MB-3608 [50], no equipamento Karl Fischer.

A porcentagem de umidade é dada por

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{f \cdot v}{m \cdot 10}$$

onde  $f$  é um fator de calibração do equipamento;  $m$  é a massa em gramas da amostra de resina;  $V$  é o volume de solução Karl Fischer em ml, consumida até o equilíbrio do sistema.

### 3.2.5 Ponto de fusão

Esse procedimento foi realizado em um fusiômetro, no qual a resina pulverizada é colocada em um capilar, que se encontra em um banho de silicone com controle de temperatura. A temperatura é aumentada gradativamente, a partir da temperatura ambiente, até a determinação da temperatura inicial de amolecimento. Os ensaios foram realizados conforme norma ABNT MB-868 [15, 51].

### 3.2.6 Tempo de cura

Nesse teste, conforme ilustrado na figura 10, uma quantidade predefinida de resina é colocada sobre uma chapa de aço inox, que se encontra à temperatura de 154°C. Com o auxílio de uma espátula metálica, inicia-se o processo de espalhamento e verificação de formação de fios; ao cessar o tempo é anotado, indicando a cura do material. O ensaio segue a norma ABNT MB-3404 [15, 52].

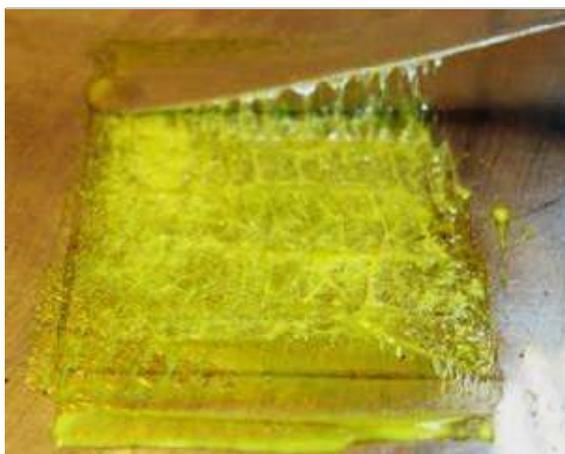


Figura 10: Ensaio do tempo de cura (resina em estado de gel)

### 3.2.7 Índice de fluidez

A fluidez é um indicativo da extensão da reatividade e reação de policondensação (avaliada pela viscosidade), proporcionando um entendimento quanto às características de processamento e cura, assim como propriedades de impregnação e fusão. Nesse ensaio, inicialmente a resina funde, e o fluxo do fundido cessa quando a resina fenólica estiver completamente curada.

A quantidade de 0,5 gramas de resina é moldada sem temperatura, sob pressão, para a formação de uma pastilha com diâmetro de 12,0mm e 6mm de altura. Essa pastilha é colocada sobre uma placa de vidro preaquecido, e levada a estufa a 125°C. Após 3 minutos, por meio de uma alavanca externa, essa placa é inclinada em um ângulo de 60° e mantida por 20 minutos. A resina flui ao longo da placa de vidro. O resultado de fluidez é o comprimento

final desenvolvido pelo escoamento, medido em milímetros, conforme ilustrado na figura 11. Os ensaios para a determinação do índice de fluidez foram realizados segundo norma ABNT NBR-12164 [15, 53].

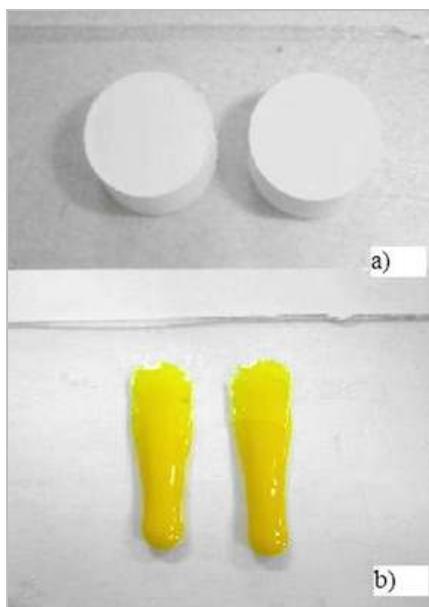


Figura 11: Ensaio de índice de fluidez: a) pastilha inicial da resina; b) resina no final do ensaio

### 3.2.8 Teor de hexametenotetramina (HMTA)

Para a determinação desse teor, é usado o método de titulação com ácido perclórico, para expressar a porcentagem do agente de cura (HMTA), presente na formulação da resina fenólica tipo novolaca. A norma utilizada para esses ensaios foi a ABNT MB-3607 [16, 54].

### 3.2.9 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isso constitui a base da técnica conhecida como calorimetria exploratória diferencial [14, 46-48]. A técnica de DSC pode ser utilizada para várias determinações: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cura, temperatura de

fusão, temperatura de cristalização, entre outras [18, 46-48]. Um termograma típico está ilustrado na figura 12.

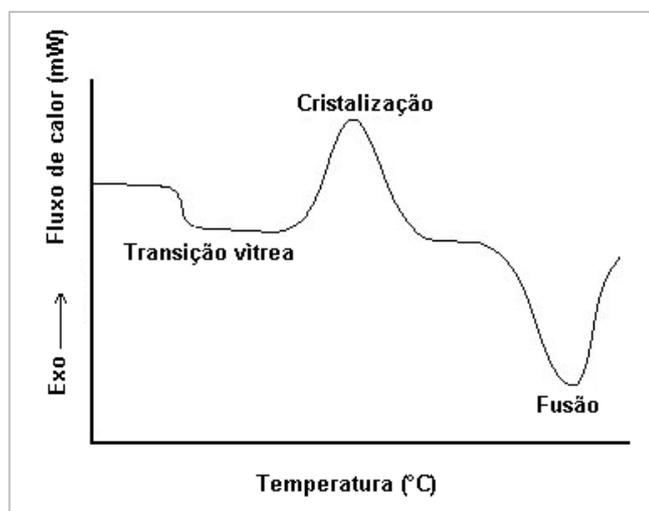


Figura 12: Exemplo de um termograma de DSC [18]

Foram analisadas formulações de resina fenólica com teores de 7%, 9% e 11% de agente de cura (HMTA). As condições experimentais: massa de amostra de 7mg; taxa de aquecimento e resfriamento de 30°C/min; e gás de arraste N<sub>2</sub>, com fluxo de 50 ml/min.

### 3.2.10 Reometria de placas-paralelas

As análises reológicas foram realizadas em um reômetro de pratos paralelos, ilustrado na figura 13. Nessa técnica, a amostra é colocada sobre a placa inferior, que controla a temperatura do ensaio. Essa placa é submetida a sucessivas taxas de cisalhamento oscilatórias ou rotacionais pela ação do movimento da placa superior [55, 56].

Os ensaios reológicos foram realizados nas formulações resina/HMTA 93/7, 91/9 e 89/11 com temperaturas de isotermas de 120°C, 130°C, 140°C, 150°C e 160°C. Os ensaios foram realizados dentro do regime viscoelástico linear, com tensão controlada (50Pa), utilizando uma frequência de 1Hz e distância entre placas de 0,5mm em atmosfera de Ar sintético.

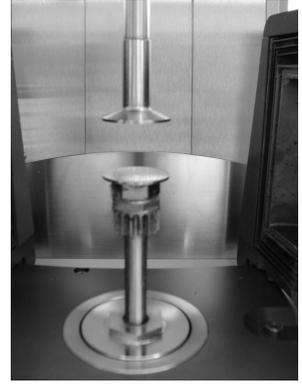


Figura 13: Reômetro de placas paralelas, modelo MCR 101, Anton Paar

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Este capítulo apresenta os resultados obtidos ao longo do trabalho, e foi dividido em três seções: propriedades físico-químicas das formulações de resina/HMTA, propriedades térmicas e reométricas das formulações de resina/HMTA. Todas as caracterizações foram feitas em triplicata, buscando uma maior confiabilidade nos resultados obtidos.

### **4.1 Propriedades físico-químicas das formulações de resina/HMTA**

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos das caracterizações executadas como controle de qualidade. São análises rápidas, eficientes e de baixo custo, normalmente utilizadas na indústria, indicando com muita confiabilidade as principais características das formulações de resina/HMTA, pois as mesmas foram obtidas em dias e em escala de produção distintos: a formulação resina/HMTA 91/9 foi sintetizada em escala industrial (tonelada), e as outras duas formulações resina/HMTA 93/7 e 89/11 foram obtidas, respectivamente, em escala-piloto (quilogramas).

#### **4.1.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A figura 14 ilustra os espectros das formulações de resina/HMTA 93/7, 91/9 e 89/11. As principais absorções registradas se referem aos grupamentos químicos característicos e estão mostradas na tabela 3.

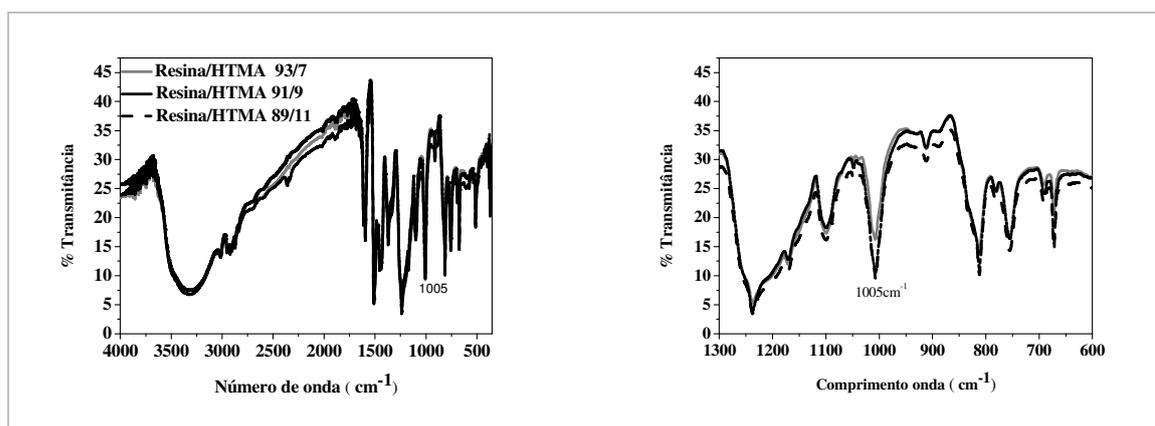


Figura 14: Espectros de infravermelho das formulações de resina/HMTA

Tabela 3 – Principais absorções dos espectros de FTIR das formulações de resina/HMTA [45, 60-61]

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Movimento característico do grupamento químico
3337 $\text{cm}^{-1}$ (larga)	Estiramento OH
3004 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento de CH aromático
2937 e 2907 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento $\text{CH}_2$ alifático assimétrico e estiramento simétrico de $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ alifático
1604 e 1600 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento do anel aromático
1502 e 1434 $\text{cm}^{-1}$	Estiramento semicírculo anel aromático
1369 $\text{cm}^{-1}$	OH, e estiramento $\text{CH}_3$
1228 $\text{cm}^{-1}$	OH, e C-O estiramento
1171 $\text{cm}^{-1}$	Substituições anel aromático (2, 4)
1101 $\text{cm}^{-1}$	Deformação do anel aromático no plano (1, 2,4)
1005 $\text{cm}^{-1}$	$\text{CH}_3$ acoplado ao anel aromático
881 $\text{cm}^{-1}$	Substituição no anel aromático (1, 2,4)
811 e 752 $\text{cm}^{-1}$	Deformação fora do plano do anel aromático (1, 2, 4) e (1, 2, 6)
672 $\text{cm}^{-1}$	Mono substituição do anel benzeno

Observou-se que o conjunto de absorções obtidas para as três amostras de resina analisadas são similares às de um espectro típico de FTIR, de uma resina fenólica novolaca encontrada na literatura; porém, foi percebida uma alteração na intensidade da absorção em  $1005 \text{ cm}^{-1}$  correlacionada às vibrações características do agente de cura (HMTA) [61-62]. Portanto, a técnica se mostrou sensível ao identificar as intensidades das bandas diferenciadas relativas ao percentual de HMTA.

#### 4.1.2 Cromatografia de exclusão por tamanho – SEC

A evolução das massas moleculares (MV) em função do tempo de retenção das três formulações de resina/HMTA, está ilustrada na figura 15. Na tabela 4, estão os valores das massas molares correspondentes.

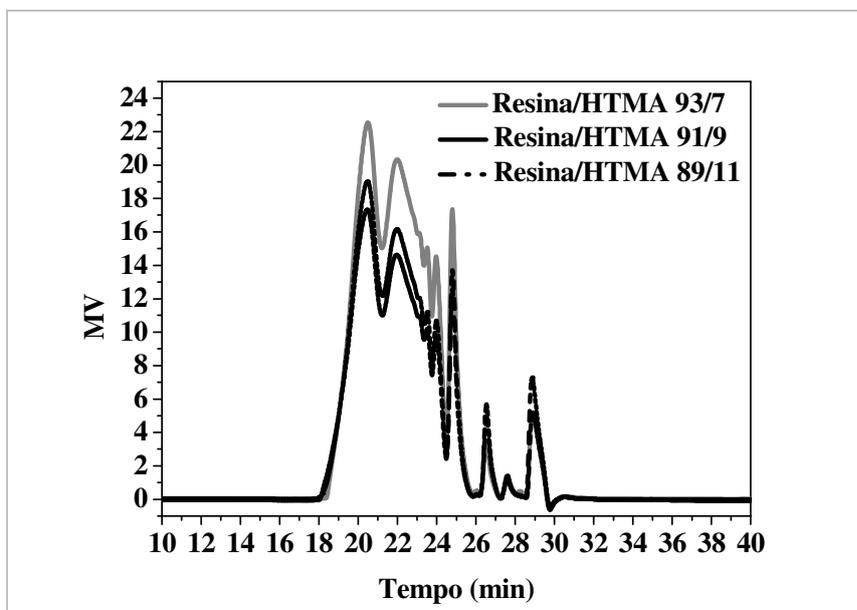


Figura 15: Curvas de GPC das formulações de resina/HMTA

Tabela 4 – Valores relativos à distribuição das massas molares das três formulações de resina/HMTA

Propriedades	Resina/ HMTA 93/7	Resina/ HMTA 91/9	Resina/ HMT 89/11
$\overline{M}_n$	1072	1142	1130
$\overline{M}_w$	4117	4913	4647
Polidispersão ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ )	3,8	4,3	4,1

Os cromatogramas ilustram que as três amostras apresentam tempos de eluição semelhantes (faixa de 18 a 26 minutos), que são utilizados para a distribuição de massa molecular; o pico em 26 minutos são os oligômeros não reagidos, e o pico em 29 minutos é característico do fenol livre [15]. Os valores das massas molares  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  e da polidispersão ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ), obtidos dos cromatogramas das três amostras de resinas, são equivalentes e indicam que as condições usadas no processo de polimerização foram semelhantes, e que as

propriedades podem ser comparadas em função dos teores diferentes do agente de cura em estudo.

#### 4.1.3 Determinação das propriedades físico-químicas

A figura 16 e a tabela 5 apresentam os resultados das análises físicas de controle de qualidade realizadas para as amostras das formulações de resina/HMTA.

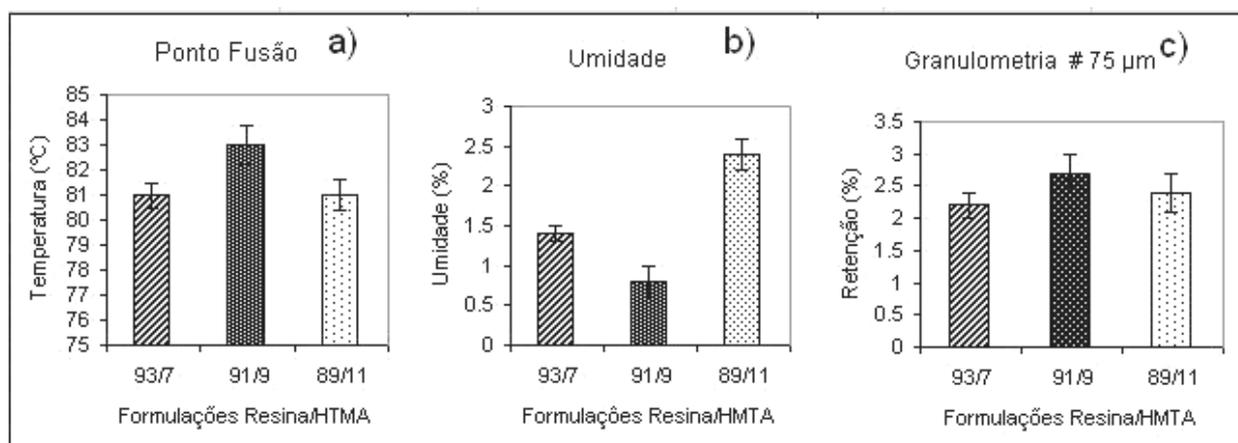


Figura 16: Propriedades físicas das formulações de resina/ HMTA a) ponto de fusão; b) umidade; c) granulometria

Tabela 5 – Propriedades físicas das formulações de resina/HMTA

Propriedades	Resina/HMTA	Resina/HMTA	Resina/HMTA
	93/7	91/9	89/11
Ponto de fusão (°C)	81 ± 0,5	83 ± 0,8	81 ± 0,0
Umidade (%)	1,4 ± 0,1	0,8 ± 0,2	2,4 ± 0,2
Granulometria # 75 μm	2,2 ± 0,2	2,7 ± 0,3	2,4 ± 0,3

Os resultados da figura 16 e da tabela 5 comprovam que o processo de obtenção das formulações resina/HMTA não interferiu nas propriedades físicas analisadas, pois as resinas apresentaram similaridade: nas temperaturas de fusão, em torno de 80°C; no teor de umidade, inferior a 2% (valor considerado aceitável) e no percentual de partículas, menor do que 75μm, em torno de 97,5%.

Os resultados das propriedades químicas, mostrados na figura 17 e no tabela 6 são ensaios de controle de qualidade, utilizados como indicadores de parâmetros de processamento, e estão relacionados com a reatividade das formulações de resina/HMTA.

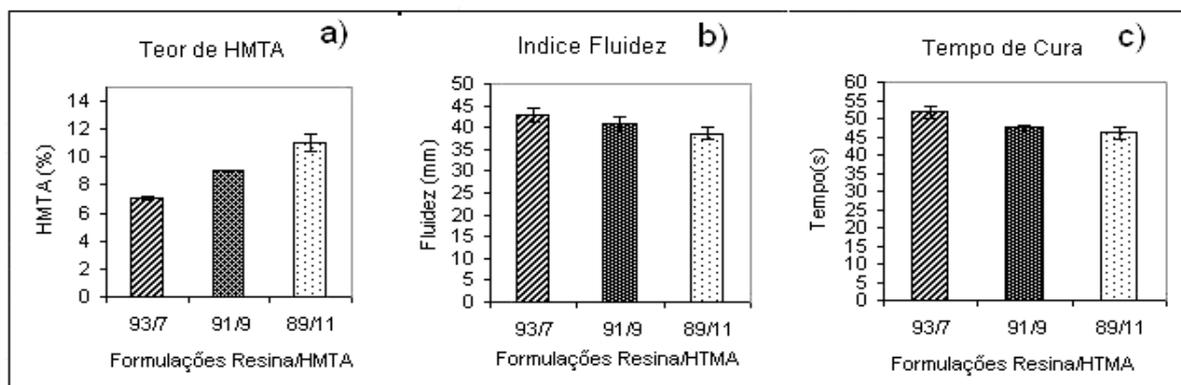


Figura 17: Propriedades químicas das formulações de resina/ HMTA: a) teor de HMTA; b) índice fluidez; c) tempo de cura

Tabela 6 – Propriedades químicas das formulações de resina/HMTA

Propriedades	Resina/HMTA 93/7	Resina/HMTA 91/9	Resina/HMTA 89/11
Teor de HTMA (%)	$7 \pm 0,1$	$9 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,6$
Índice de fluidez (mm)	$43 \pm 1,5$	$41 \pm 1,5$	$39 \pm 1,4$
Tempo de cura (s)	$52 \pm 1,7$	$47 \pm 0,7$	$46 \pm 1,5$

No ensaio do teor de HMTA, foram confirmados os percentuais aproximados de 7, 9 e 11% de hexametilenotetramina das três formulações de resina/HMTA.

Para as amostras em estudo, os valores obtidos nos ensaios de índice de fluidez e do ponto de cura são decrescentes, conforme aumenta o teor de agente de cura.

Os resultados encontrados condizem com o esperado. A maior quantidade de agente de cura afeta as características reativas das formulações, que, por possuir maior quantidade de agente de cura, ocasionam um aumento da viscosidade; portanto, tempo de cura e índice de fluidez menor.

De posse dos resultados obtidos, pode-se afirmar que as propriedades das amostras em estudo podem ser comparadas em função dos teores diferentes do agente de cura.

## 4.2 Propriedades térmicas e reométricas das formulações de resina/HMTA

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises térmicas e reológicas realizadas com as formulações de resina/HMTA. O conhecimento das temperaturas de começo de cura e do pico de cura, associado à análise reológica, permite a escolha das melhores condições de processamento do material de fricção.

### 4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A figura 18 apresenta os resultados de fluxo de calor por DSC, na faixa de 50 a 300°C, das resinas fenólicas novolaca com 7%, 9% e 11% de agente de cura (HMTA), e a tabela 8 mostra os valores médios obtidos para a temperatura de transição vítrea, bem como as temperaturas referentes à reação de cura, considerando-se as realizadas para cada amostra. Para a comprovação das reações de cura, foi realizada a segunda corrida no mesmo experimento, que é apresentada em detalhes na figura 19. Dessa forma, pode-se concluir que a cura foi realizada em um estágio.

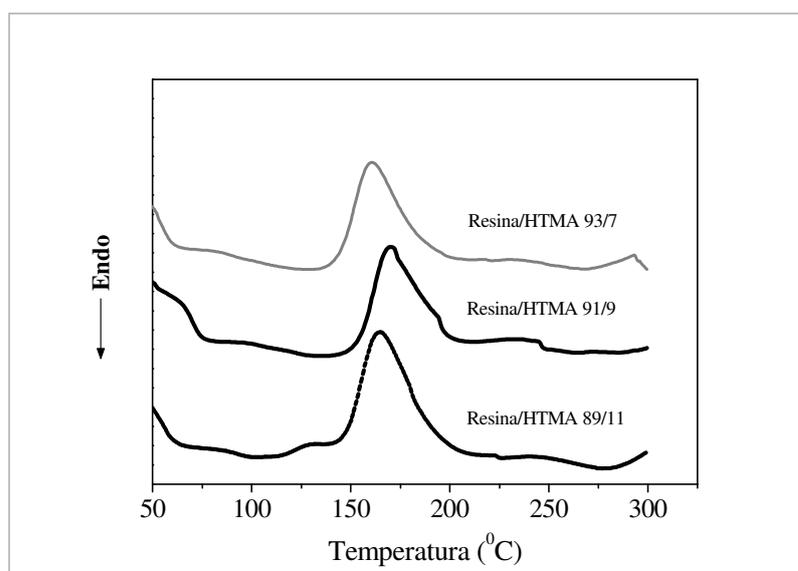


Figura 18: Termogramas de DSC (1ª corrida) das formulações resina/HMTA, fluxo 50 ml/min. em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento 30°C/min

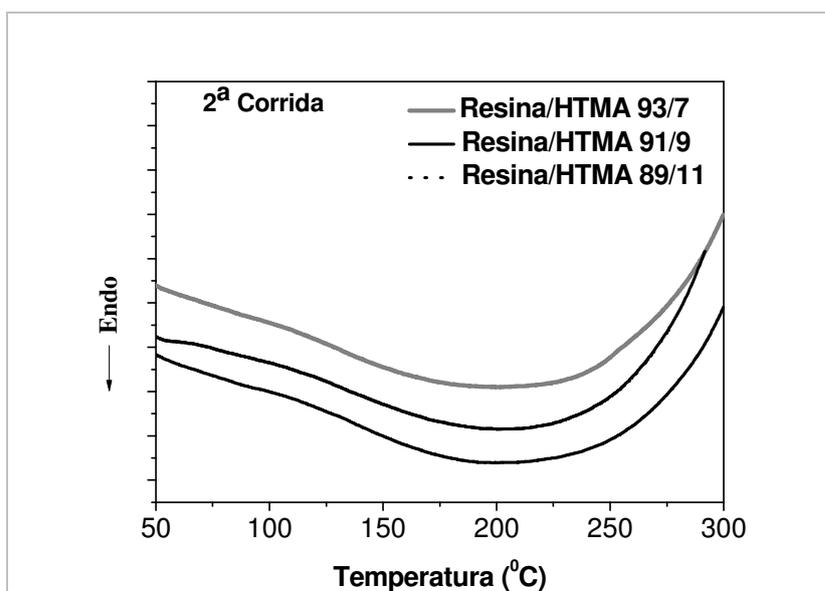


Figura 19: Termogramas de DSC (2ª corrida) das formulações resina/HMTA, fluxo 50 ml/min. em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento 30°C/min.

Tabela 7 – Resultada de DSC das formulações de resina/HMTA

Propriedades	Resina/HMTA 93/7	Resina/HMTA 91/9	Resina/HMT A 89/11
Tg (°C)	67	73	67
Temperatura inicial (°C)	145 ± 2	147 ± 1	146 ± 1
Temperatura pico máximo (°C)	163 ± 1	166 ± 2	165 ± 1
Temperatura final (°C)	191 ± 1	193 ± 1	194 ± 1
Calor da reação (ΔH) (J/g)	45 ± 1	61 ± 1	65 ± 2

Observa-se na tabela 7 que as amostras de resinas apresentam a Tg e as temperaturas de reação próximas. Esse fato era esperado, uma vez que foi comprovado, no item 4.2.2, que as resinas têm massa molar e sua distribuição semelhantes. O que está variando é o calor de reação de cura (ΔH), que é função do teor de HMTA em cada resina.

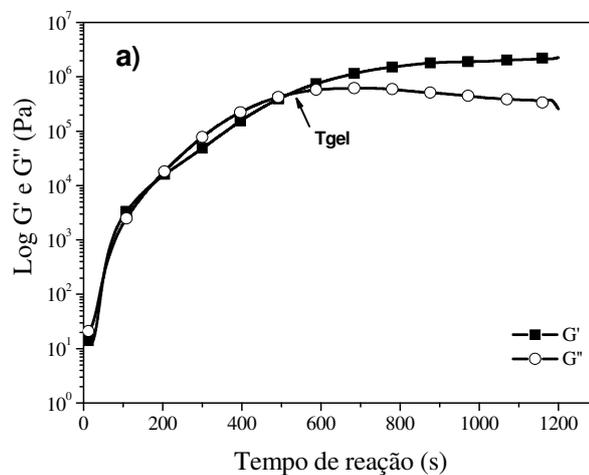
O conhecimento das temperaturas associadas à reação de cura permitiu a escolha das temperaturas utilizadas para os ensaios reométricos das formulações de resina/HMTA.

## 4.2.2 Reometria de placas paralelas

O valor do tempo de gel é uma propriedade que permite não só inferir características sobre a reatividade do sistema, com ser usado no controle de qualidade de resinas termorrígidas. Esse parâmetro, bem como o conhecimento da cinética reacional é ferramenta que contribui à prudente utilização de condições de processamento da resina em materiais de fricção.

### 4.2.2.1 Tempo de gel – metodologia de $G' = G''$

Na figura 20, estão ilustrados os resultados das curvas de módulo de armazenamento e perda, utilizando uma isoterma de 140°C para as resinas com 7, 9 e 11% de HMTA, respectivamente.



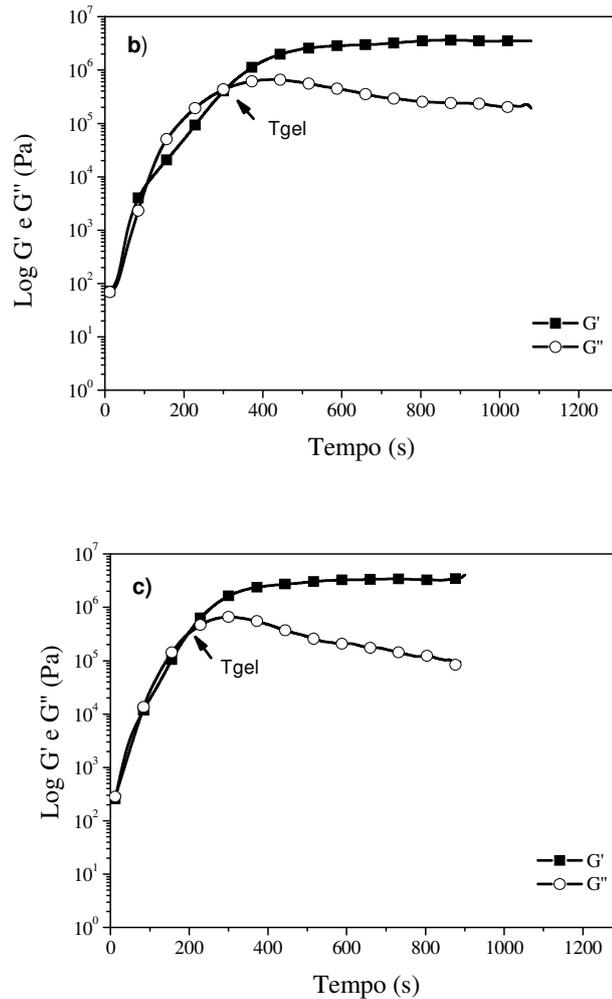


Figura 20: Módulo de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) em função do tempo de reação na temperatura de  $140^\circ\text{C}$  para as amostras: a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11

Os tempos para as resinas atingirem a gelificação são função não só da temperatura da reação, devido à contribuição na cinética e na difusão, mas também da reatividade do sistema [35]. Como esperado, a resina com maior quantidade de HMTA, apresentou menor tempo de gelificação.

A magnitude do aumento mais rápido nas amostras, com maiores quantidades de HMTA, está relacionada com a formação de estruturas mais ramificadas [35].

Os tempos de gelificação para as três amostras de resina, utilizando diferentes quantidades em massa de HMTA, são mostrados na tabela 8. Como comentado anteriormente esses tempos são função da reatividade do sistema.

Tabela 8– Tempos de gelificação ( $G' = G''$ ) para as formulações de resina/HMTA em diferentes temperaturas.

Resina/HMTA	Temperatura (°C)	Tgel ( $G' = G''$ ) (s)	$K(s^{-1})$	$R^2$
93/7	120	926	5413	0,98
	130	606		
	140	429		
	150	309		
	160	268		
91/9	120	855	7850	0,98
	130	514		
	140	311		
	150	224		
	160	130		
89/11	120	751	12043	0,98
	130	354		
	140	180		
	150	104		
	160	41		

A dependência da temperatura com o tempo de gelificação nesse trabalho foi estimada pelo uso da equação de Arrhenius, por meio do gráfico de  $\ln(t_{gel})$  vs.  $1/T$ . A energia de ativação foi calculada pelo coeficiente angular, e o fator de frequência, pelo coeficiente linear, conforme ilustrado na figura 21.

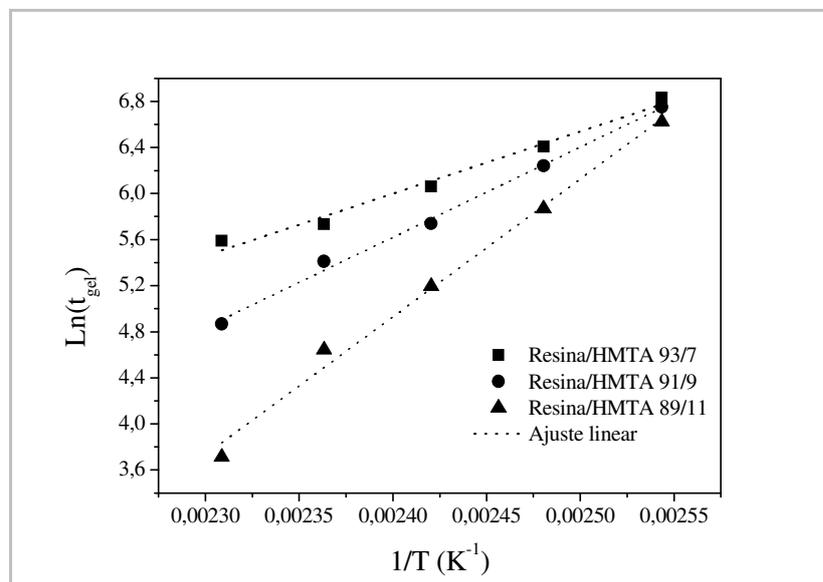


Figura 21: Gráfico de Arrhenius utilizado na determinação da energia de ativação para o processo de gelificação, segundo metodologia  $G' = G''$

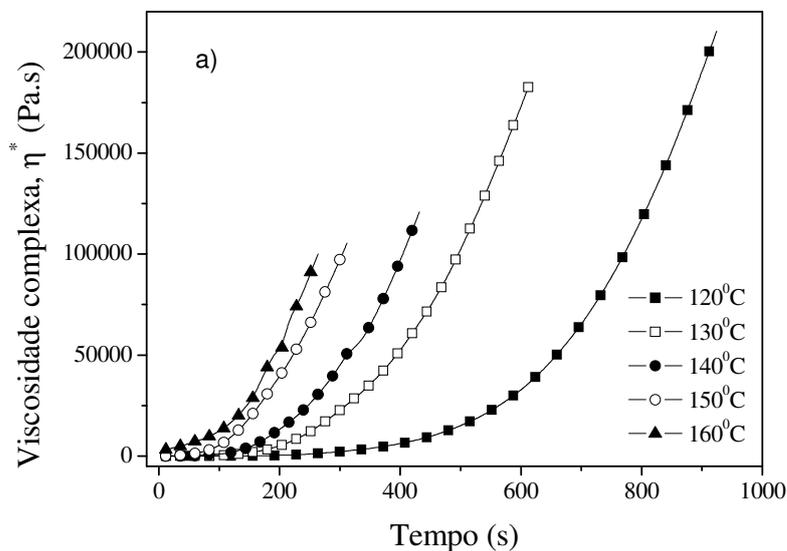
Conforme mostrado na tabela 8 e na figura 21, foi possível observar que, em temperaturas menores, todas as amostras tendem a convergir para um único ponto, ou seja, para uma temperatura na qual o processo de gelificação ocorre de forma mais lenta possível.

Essa temperatura é de aproximadamente 116°C e, nesse ponto, os tempos de gelificação são praticamente os mesmos para todas as amostras, pois essa temperatura está mais próxima da temperatura de transição vítrea da resina. O processo de cura próximo a essa temperatura é muito lento e praticamente só governado pela difusão.

Os valores de energia de ativação, encontrados para a gelificação, foram de 44,8 kJ/mol, 65,1 kJ/mol e 99,5 kJ/mol. A energia foi maior para a amostra com maior quantidade de HMTA, devido, principalmente, ao aumento rápido do peso molecular do sistema, que perde mobilidade mais rapidamente até o ponto de gel.

#### 4.2.2.2 Tempo de gel – metodologia evolução da viscosidade complexa

As curvas de evolução da viscosidade complexa até o ponto de gelificação são apresentadas na figura 22 para as resinas contendo diferentes quantidades de agente de reticulação.



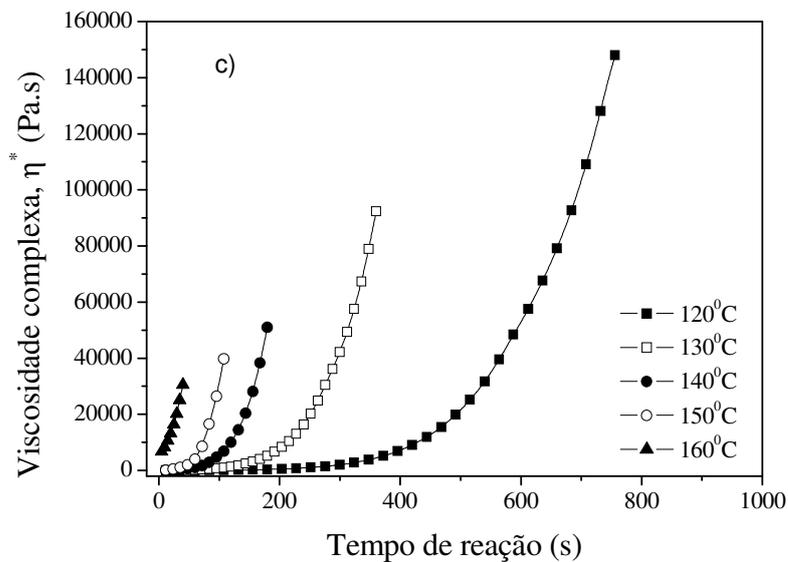
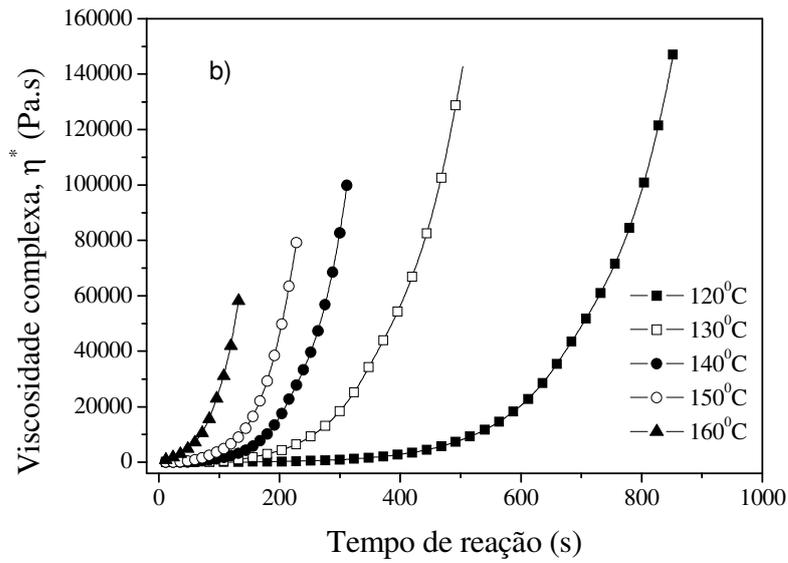


Figura 22: Viscosidade complexa em função do tempo de reação até o tempo de gel para as amostras: a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11

O aumento da temperatura de reação, como é mostrado na figura 22, por meio da viscosidade complexa, pode influir no surgimento de pequenas estruturas gelificadas, devido não somente ao crescimento instantâneo das estruturas, mas também à alta contribuição cinética influenciada pela temperatura.

Uma estimativa da constante cinética e da viscosidade complexa inicial pode ser realizada mediante ajuste linear de uma curva  $\ln \eta^*$  vs.  $\ln t$ . Na tabela 9, são apresentados os

resultados estimados de viscosidade complexa inicial, a constante cinética e o coeficiente de correlação (r). Os valores mostrados na tabela 9 estão representados como sendo a média, e os valores ao lado são o máximo e o mínimo, considerando um intervalo de 95% de certeza.

Tabela 9– Viscosidade complexa inicial ( $\eta_0^*$ ) e constante cinética reológica ( $k_{\eta}$ ) estimada para diferentes condições isotérmicas de reação.

Resina/HTMA	Temperatura (°C)	$\eta_0^*$ (Pa.s)	$k_{\eta}$	r
93/7	120	1152 ± 156	0,0057 ± 0,0001	0,99
	130	3659 ± 634	0,0065 ± 0,0003	0,99
	140	2676 ± 572	0,0089 ± 0,0005	0,99
	150	4177 ± 1168	0,0106 ± 0,0010	0,98
	160	4761 ± 936	0,0117 ± 0,0085	0,99
91/9	120	211 ± 21	0,0076 ± 0,0001	0,99
	130	1058 ± 155	0,0097 ± 0,0003	0,99
	140	610 ± 108	0,0163 ± 0,0005	0,99
	150	548 ± 138	0,0219 ± 0,0008	0,99
	160	1469 ± 265	0,0279 ± 0,0014	0,99
89/11	120	571 ± 86	0,0074 ± 0,0002	0,99
	130	533 ± 94	0,0143 ± 0,0005	0,99
	140	383 ± 74	0,0272 ± 0,0011	0,99
	150	446 ± 245	0,0418 ± 0,0054	0,99
	160	5602 ± 163	0,0425 ± 0,0011	0,99

A viscosidade inicial para cada amostra é praticamente a mesma com o aumento da temperatura, ao se considerar o intervalo de incerteza; porém, a constante reológica é muito mais dependente da velocidade de reação. Portanto, é muito mais sensível a mudanças no meio reacional.

O aumento da quantidade de HMTA alterou a viscosidade inicial, demonstrando que a presença deste, antes de sua ativação, atua apenas como um plastificante para a resina, pois esta é uma substância de massa molecular muito menor que a resina e também por apresentar temperatura de fusão mais baixa que a utilizada nos experimentos

Da mesma forma que para os tempos de gelificação, aqui também foi estimada a energia de ativação, utilizando a relação de Arrhenius para a constante reológica. Os valores de energia de ativação, encontrados por Malkin [34] são da mesma ordem de grandeza, tanto para a energia de ativação de gelificação quanto para a estimada, utilizando a constante reológica. Neste trabalho, porém, o critério para a determinação do tempo de gel foi o

desenvolvido por Makosco [33]. O gráfico de Arrhenius, para a energia de ativação, utilizando a constante reológica, é mostrado na figura 23.

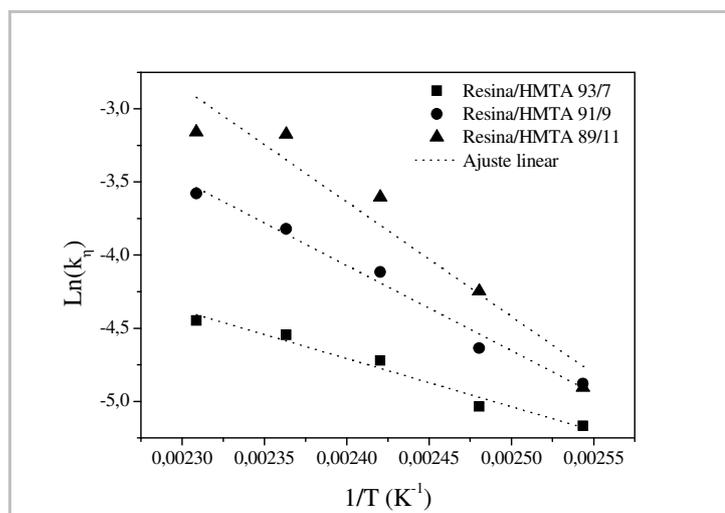


Figura 23: Gráfico de Arrhenius utilizado na determinação da energia de ativação segundo metodologia evolução da viscosidade complexa.

Os valores de energia de ativação calculados para a amostra com 7% de HMTA foi de 27,1 kJ/mol, de 9% HMTA foi de 48,5 kJ/mol e de 11% HMTA foi de 65,1 kJ/mol. A maior diferença encontrada entre os valores de energia de ativação, estimados mediante ponto de gel, e estimados pela constante reológica, situa-se em torno de dois aspectos principais, que são:

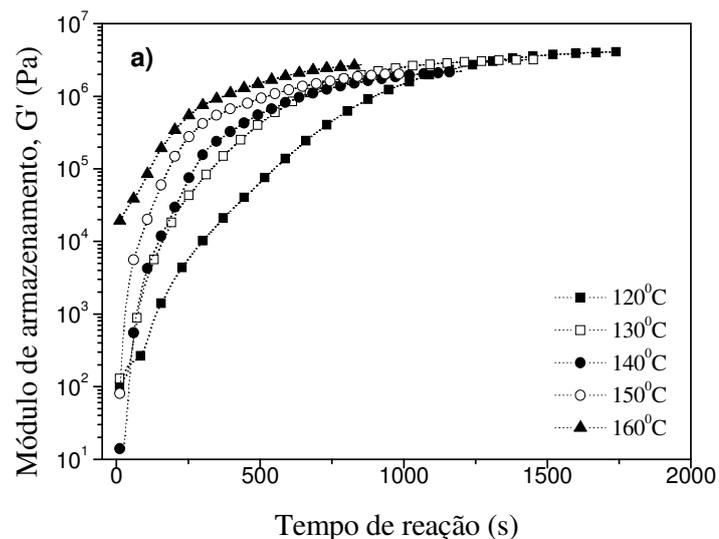
- o critério utilizado para estimar o ponto de gel;
- o valor da constante reológica, que é basicamente o reflexo da forma da curva e descreve a evolução da viscosidade. No início, o aumento lento caracteriza um processo lento da estruturação do sistema; em seguida, a viscosidade aumenta bruscamente; conseqüentemente, a constante é maior. Como esse sistema é relativamente polidisperso, segundo as análises de GPC, o aumento de peso molecular, provocado pela reação de cura, não é tão perfeito a ponto de a viscosidade no ponto de gelificação tender bruscamente ao infinito.

### 4.2.2.3 Cinética de cura

A determinação de cinética de reação, via medidas viscoelásticas, é uma ferramenta que pode ser utilizada na avaliação do desenvolvimento da estrutura da rede tridimensional, formada a partir de uma reação de cura, devido ao módulo de perda ( $G''$ ), módulo de armazenamento ( $G'$ ) e a  $\tan(\delta)$  apresentarem sensibilidade à mudança de microestrutura do material. Essas mudanças são reflexos de aumento de peso molecular, do surgimento de estruturas gelificadas e dos entrelaçamentos entre cadeias poliméricas [34].

As propriedades finais dos materiais termorrígidos dependem fortemente de suas condições de processamento [39]. O controle e conhecimento de propriedades como a viscosidade e a cinética de reação, tornam-se úteis na minimização de reações não desejáveis e na maximização de propriedades mecânicas e térmicas de materiais de fricção [24, 25, 28, 33-35, 39-40].

A dependência do módulo de armazenamento, em função do tempo, é ilustrada na figura 24 para as três composições de resina/HMTA. As medidas de reometria oscilatória foram realizadas em condições isotérmicas (120°C, 130°C, 140°C, 150°C e 160°C).



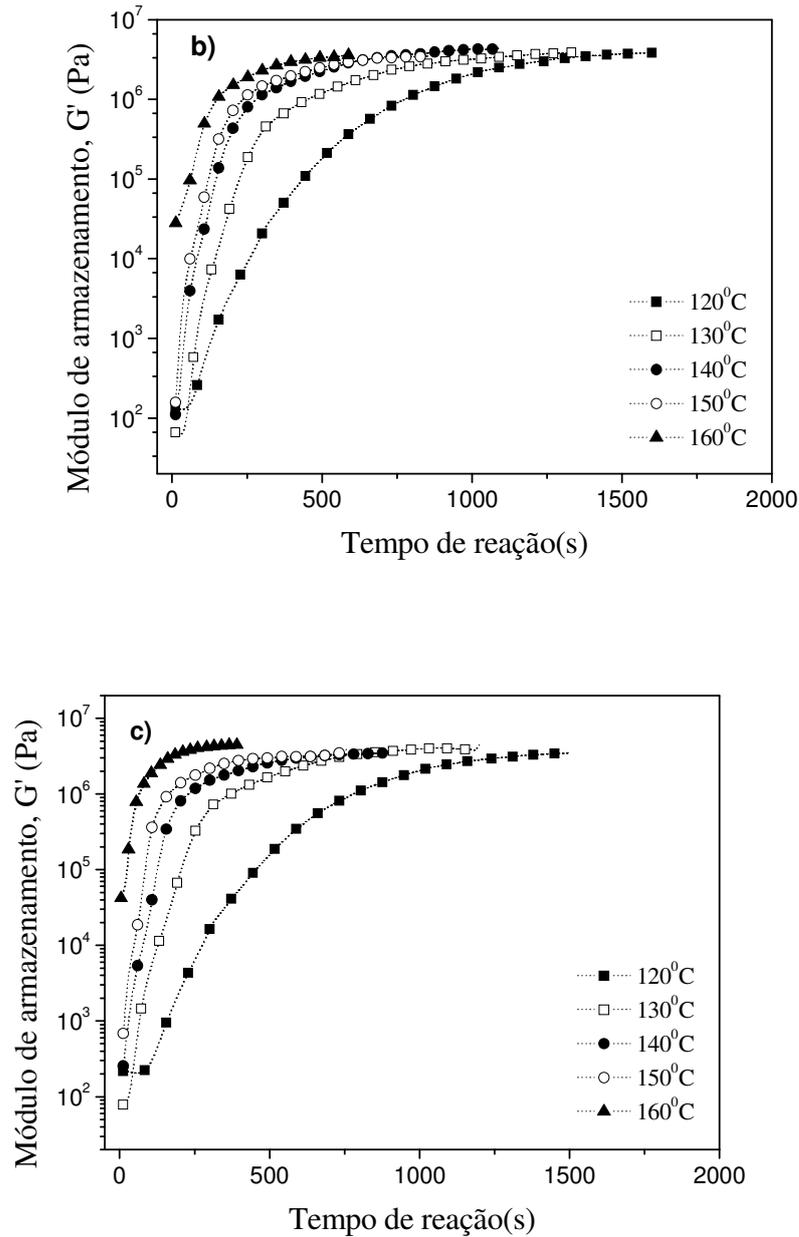
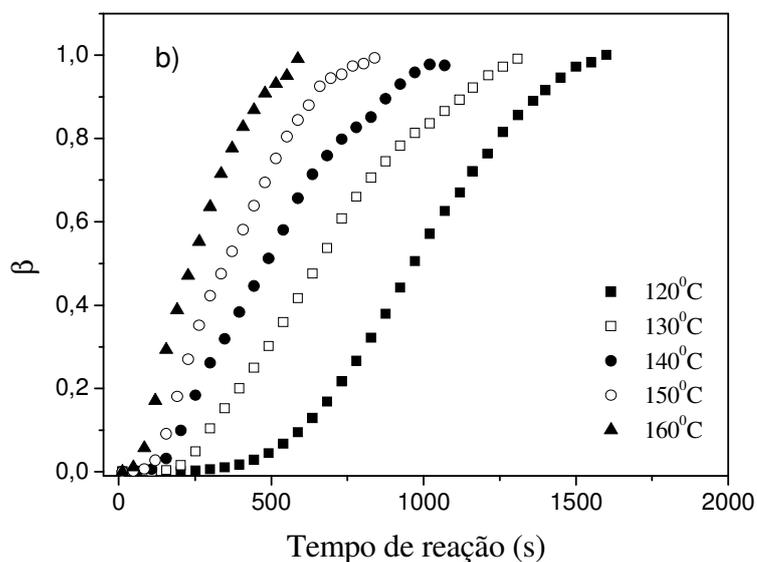
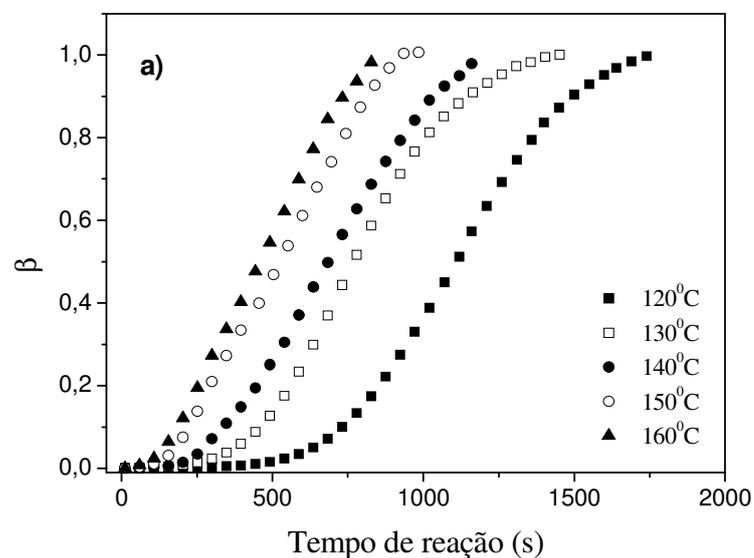


Figura 24: Módulo de armazenamento em função do tempo de reação para as amostras: a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11

Na temperatura de 120°C, foi observado que o tempo de reação é maior para o módulo de armazenamento atingir  $10^6$ Pa; já à condição de 160°C o tempo é significativamente menor. A redução do tempo está associada ao aumento da energia térmica fornecida ao sistema, que causa um aumento na frequência de choques efetivos entre moléculas, se considerarmos a teoria de colisões [42] e, portanto, acaba contribuindo na velocidade de propagação da reação.

Em relação ao aumento da quantidade de agente reticulante, foi notado, como esperado, que a taxa de aumento do módulo aumentou em função do aumento na reatividade do sistema.

Na figura 25, estão mostradas as curvas do grau de conversão, estimadas segundo a utilização da equação IV, para as três amostras de resina na temperatura de 120°C, 130°C, 140°C, 150°C e 160°C. O grau de conversão ( $\beta$ ) mostrou que, para cada temperatura, as resinas apresentam um tempo de indução (intervalo de tempo até o início do aumento do módulo de armazenamento), que diminui com o aumento da temperatura.



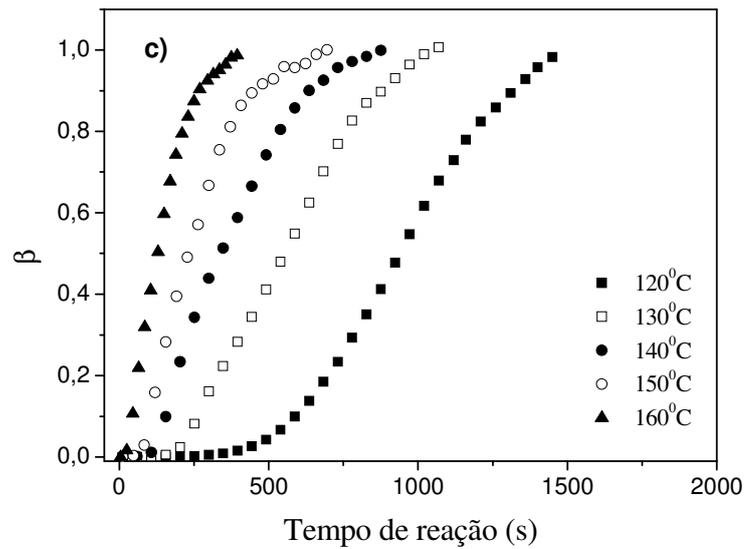
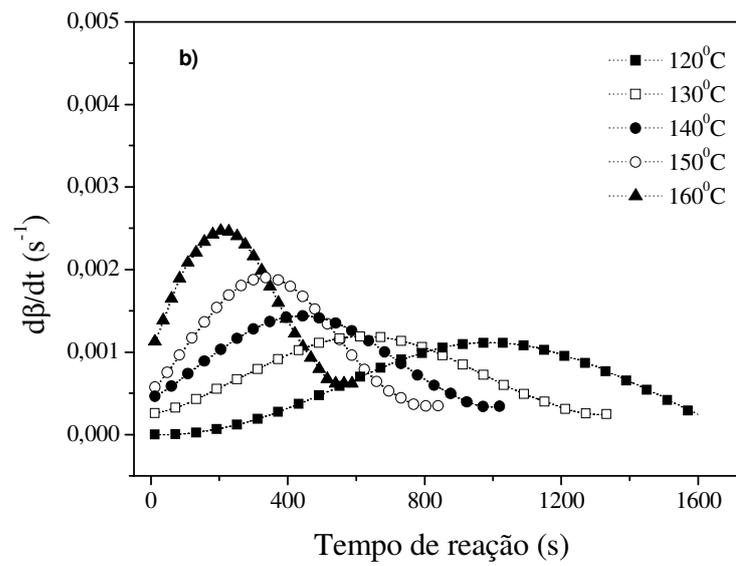
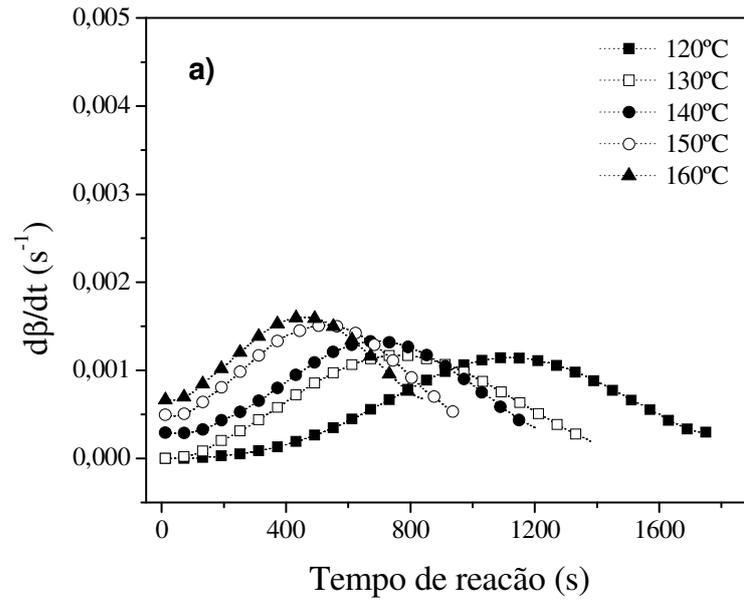


Figura 25: Conversão de reação em função do tempo de reação para as amostras a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11

Assim como no módulo de armazenamento, a conversão de reação apresenta o mesmo tipo de efeito perante o aumento da temperatura e quantidade de HMTA.

As taxas de reação ( $\frac{d\beta}{dt}$ ), em função do tempo de reação para as resinas com 7%, 9% e 11% de HMTA, são mostradas, respectivamente, nas figuras 26. Para as três formulações, observou-se que a máxima evolução de calor, ou máxima taxa de reação, ocorre em torno de 40% da reação total, ou seja, uma conversão  $\beta \neq$  zero. A taxa de reação inicia e atinge a máxima taxa de reação e um máximo de velocidade para todas as temperaturas e quantidades de agente reticulante. Correlacionando com os tempos de gelificação, observou-se que a propagação da reação, após o tempo de gel, é reduzida na razão de  $\frac{d\beta}{dt}$ ; todas as características denotam sistemas autocatalíticos. Os tempos de gelificação em geral ocorreram em valores de  $\beta$ , menores que 0.25.



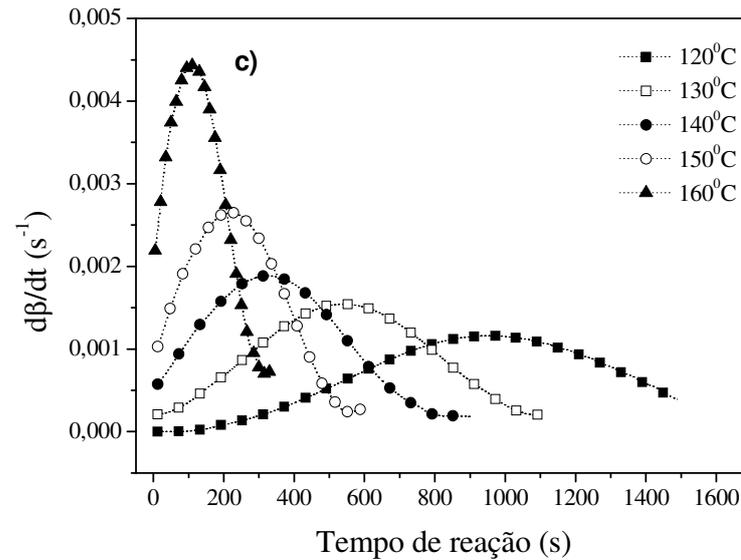


Figura 26: Taxa de reação em função do tempo de reação para as amostras: a) resina/HMTA 93/7; b) resina/HMTA 91/9; c) resina/HMTA 89/11

Foi observado um tempo maior para iniciar o processo de reação (tempo de indução) para as menores temperaturas, assim como na viscosidade complexa e conversão. Para a temperatura de 160°C, esse tempo de indução praticamente não é observado, ou seja, o processo inicia-se desde os primeiros instantes.

A quantidade de HMTA altera a magnitude da taxa de reação e, também, como nas conversões, o processo termina em menores tempos de reação.

Na tabela 10, são apresentados os valores das médias e o máximo e mínimo, considerando um intervalo de confiança de 95%, obtidos pela equação VIII e através do uso da regressão não linear, utilizando o método matemático de Levenber-Marquard. A constante de velocidade K apresentou tendência de aumento, com o aumento da temperatura e da quantidade de HMTA, assim como observado nos valores das constantes reológicas.

Tabela 10 – Constante de velocidade (K) e as constantes reológicas de auto-aceleração (c e n) estimada para diferentes condições isotérmicas de reação.

Resina/ HTMA	Temperatura (°C)	K (s <sup>-1</sup> )	c	n	r
93/7	120	0,00015 ± 0,00002	23,57 ± 5,37	0,73 ± 0,04	0,96
	130	0,00024 ± 0,00003	15,98 ± 3,35	0,80 ± 0,05	0,96
	140	0,00037 ± 0,00002	9,64 ± 0,99	0,70 ± 0,02	0,98
	150	0,00058 ± 0,00005	5,70 ± 1,03	0,60 ± 0,05	0,94
	160	0,00072 ± 0,00004	4,31 ± 0,53	0,56 ± 0,03	0,97
91/9	120	0,00019 ± 0,00003	18,08 ± 4,02	0,70 ± 0,04	0,93
	130	0,00042 ± 0,00003	8,52 ± 0,93	0,90 ± 0,03	0,98
	140	0,00066 ± 0,00004	6,38 ± 0,69	0,96 ± 0,04	0,98
	150	0,00088 ± 0,00006	5,55 ± 0,74	0,85 ± 0,04	0,98
	160	0,00146 ± 0,00011	3,95 ± 0,73	0,85 ± 0,06	0,97
89/11	120	0,00021 ± 0,00004	16,38 ± 3,87	0,67 ± 0,05	0,94
	130	0,00045 ± 0,00004	8,77 ± 1,34	0,75 ± 0,04	0,97
	140	0,00091 ± 0,00005	5,63 ± 0,62	0,89 ± 0,04	0,99
	150	0,00142 ± 0,00016	5,28 ± 1,18	0,96 ± 0,07	0,97
	160	0,00257 ± 0,00010	4,90 ± 0,55	1,02 ± 0,04	0,99

O fenômeno de auto-aceleração contribui basicamente à separação de fases, ou seja, acaba aumentando a concentração de grupos reativos na reação de condensação, resultando em uma estrutura composta por microgéis [55]. O termo de auto-aceleração apresenta redução com o aumento da reatividade do sistema, como observado nas resinas com grande quantidade de ligações orto-orto.

Os valores da ordem de reação (auto-aceleração + ordem n) apresentaram uma leve tendência de aumento com a quantidade de HMTA. Isso reflete basicamente no fato de que a cinética de reação muito rápida resulta na formação de estrutura de domínios mais complexos. A quantidade de HMTA também pode controlar a estrutura final da resina (razão para/orto em relação ao início da reação) [58].

O gráfico de Arrhenius, para a energia de ativação, estimada segundo a aplicação do modelo cinético de Malkin, é mostrado na figura 27.

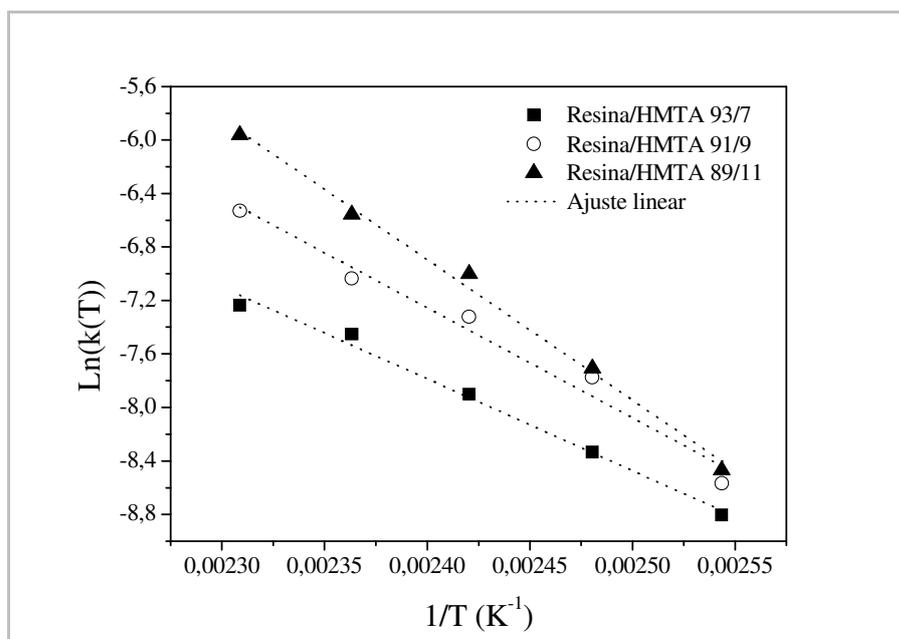


Figura 27: Gráfico de Arrhenius utilizado na determinação da energia de ativação

Os valores de energia de ativação que utilizam princípios semelhantes ao deste trabalho mostram valores da ordem de 33,2 a 60,8 kJ/mol [40], que de fato são valores muito próximos aos encontrados neste trabalho: 57,1 kJ/mol para amostra resina/HMTA 93/7, 68,8 kJ/mol para a resina/HMTA 91/9 e 87,3 kJ/mol para a resina/HMTA 89/11.

Por apresentar características de reações auto-aceleradas, o uso demasiado de agente de cura pode apenas resultar na geração de uma estrutura composta de pequenos géis. Porém, também é desejável que o processo de reação não seja lento a ponto de aumentar os gastos energéticos durante o processamento.

O avanço da frente reacional, por meio de forças motrizes, como temperatura e quantidade de reagente, tem grande importância na compreensão do controle de processo e na aplicação final desses materiais. Levando-se em conta as taxas reacionais dos sistemas obtidas no estudo da cinética, foi possível avaliar que amostra com 9% de HMTA apresenta o melhor balanço cinético.

## 5 CONCLUSÃO

As técnicas de caracterização físico-químicas; as análises espectrométrica, cromatográfica, térmicas e reológicas das formulações de resina/HMTA mostraram-se adequadas ao estabelecimento da metodologia de controle de qualidade e de processamento para resinas fenólicas tipo novolaca.

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas usadas permitem afirmar que as três amostras de resinas são equivalentes, que as condições usadas no processo de polimerização foram semelhantes, e que as propriedades podem ser comparadas em função dos teores diferentes do agente de cura.

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi essencial para estabelecer a faixa de temperatura utilizada (120°C a 160°C) nos ensaios reométricos das diferentes formulações de resina/HMTA.

A avaliação dos parâmetros reológicos com base na reometria de placas paralelas demonstrou ser eficaz na caracterização das propriedades viscoelásticas das formulações de resina/HMTA estudadas.

Na reometria de placas paralelas, duas metodologias foram adotadas para a determinação do tempo de gel, pela intersecção do módulo de armazenamento ( $G'$ ) com o módulo de perda ( $G''$ ) e com a evolução da viscosidade complexa, sendo esta última determinação a mais adequada, corroborando os resultados do fator de correlação de 0,99 obtidos na aquisição.

A reometria de placas paralelas permitiu também quantificar a energia de ativação na formação de ligações cruzadas (tempo de gel), que foi maior para a amostra com maior quantidade de HMTA, devido principalmente ao rápido aumento do peso molecular do sistema, que perde mobilidade mais rapidamente até o ponto de gel.

Foi observado um tempo maior para iniciar o processo de reação (tempo de indução) para a menor temperatura estudada. Os estudos reométricos apontam 150°C como a

temperatura limite para controle e segurança do processo de formação de ligações cruzadas, pois o tempo de indução praticamente não é observado a 160°C, ou seja, o processo de formação de gel inicia-se desde os primeiros instantes. Dessa forma, o fenômeno de auto-aceleração apresenta redução com o aumento da reatividade do sistema.

Levando-se em conta as taxas reacionais dos sistemas, foi possível avaliar que a amostra com 9% de HMTA apresenta o melhor balanço cinético.

Em nosso foco de estudo, as resinas fenólicas novolaca são aplicadas em materiais de fricção; parâmetros de processamento, como tempo de conformação a quente, foram otimizados por meio do conhecimento da cinética de reação da resina, porém estão sob sigilo industrial.

## 6. REFERÊNCIAS

- [1] NICHOLSON, G., **Facts about friction**, Winchester: P&W Price Enterprises, 1995.
- [2] RODERICK, H. M., Composite materials in transport friction applications - a critical industry review. **Materials engineering research laboratory**, 1999.
- [3] CHAN, D., STACHOWIAK, G.W., Review of automotive brake friction materials. Institute Mechanical Engineers. **Journal Automobile Engineering**, v 218, p. 953-966, 2004.
- [4] SASAKI, Y., KUSAKA, S., Development of friction materials for automotive brakes. **11<sup>th</sup> Twaron Symposium**, 1994.
- [5] BLAU, P., Compositions, functions, and testing of friction brake materials and their additives. **Technical Report ORNL/TM-2001/64**, Oak Ridge National Laboratory, Springfield, Virginia, 2001.
- [6] CALLISTER, W.D., **Materials science and engineering introduction**, 5<sup>a</sup> edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [7] MARK, H.F., BIKALES, N.M., OVERBERGER, C.G., MENGES, G., **Encyclopedia of polymer science and engineering**. 2<sup>nd</sup> edition, New York: Wiley- interscience publication, v. 11, 1988.
- [8] GEWEN, Y., YAN, F., Mechanical and tribological properties of phenolic resin - based friction composites filled with several inorganic fillers. **Wear**, 262, 2007.
- [9] ERIKSSON, M., et al., One the nature of tribological contact in automotive brakes. **Wear**, 252, p 26-36, 2002.
- [10] SATAPATHY, B.K., BIJWE, J., Wear data analysis of friction materials to investigate the simultaneous influence of operating parameters and compositions. **Wear**, 256, p 797 -804, 2004.
- [11] CROSA, G.C., BAUMVOL, I.J.R., Tribology of composites used as friction materials, in: Friederich K., Advances in Composite Tribology, **Composite Materials**, Series 8, p 583-625, 1993.

- [12] KIM, S.J., JANG, H., Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp. **Tribology International**, v 33, p 477-484, 2000.
- [13] MELCHER, B., FAULLANT, P., A comprehensive study of chemical and physical properties of metal sulfides. **Society of Automotive Engineers**, 2000.
- [14] KIM, J.S., LEE, Y.J., JANG, H., Effect of humidity on friction characteristics of automotive friction materials. **KSTLE International Journal**, v 2, p150-153, 2001.
- [15] GARDZIELLA, A., PILATO, L.A., KNOP, A., **Phenolic resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology**. 2<sup>nd</sup> edition, Heidelberg, Germany: Springer – Berlin Verlag, 2000.
- [16] MENETRIER, A.R., **Estudo das variáveis de composição e processo para controle da compressibilidade**. 2006. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais) Programa de Pós-Graduação, UCS: Caxias do Sul, Brasil.
- [17] PASCAULT, J.P, SAUTEREAU, H., VERDU, J., WILLIAMS, J.J.R., **Thermosetting polymers**. New York: Marcel Decker AG, 2002.
- [18] TURI, E.A., **Thermal characterization of polymeric materials**. 2<sup>nd</sup> edition, San Diego, Califórnia, USA: Academic Press, p.1380 -1737, 1997.
- [19] COSTA, L., ROSSI DI MONTELERA, L., CAMINO, G., WEIL, D. E., PEARCE, M.E., Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. **Polymer Degradation and Stability**, v 56, 1997.
- [20] WANG, M., WEI, L., ZHAO, T., Cure study of addition-cure-type and condensation-addition-type phenolic resins. **European polymer Journal**, v 41, 2005.
- [21] BOTELHO, E.C., **Estudo reológico de resinas fenólicas e furfurílicas na obtenção de materiais carbonosos**. 1998. Tese (Mestrado em Ciência, no programa especial de físico-química de materiais do curso de física) Divisão de Pós-Graduação do Instituto tecnológico de Aeronáutica, ITA: São Jose dos Campos, Brasil.
- [22] MANO, E.B., **Introdução a polímeros**. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blucher, 1985.

- [23] ROSSO, F. Influência da resina fenólica novolaca nos voláteis de compostos de fricção. **5<sup>o</sup> Colloquium Internacional de Freios & Mostra de Engenharia**, Caxias do Sul, RS, 2001.
- [24] ZHANG, X., LOONEY, M.G., SOLOMON, D.H., WHITTAKER, A. K., The chemistry of novolac Resins: 3. <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N n.m.r. studies of curing with hexaethylenetetramine. **Polymer**, v 38(23), 1997.
- [25] ZHANG, X., SOLOMON, H.D., Chemistry of novolac/furfuryl alcohol resins cured with hexamethylenetetramine: a solid-state NMR study. **American Chemical Society**, v 10, 1997.
- [26] GILSON, S., **Cresol novolac/epoxy networks: synthesis, properties, and processability**. 2001, dissertation doctor of philosophy in chemistry. Faculty of the Virginia Polytechnic institute, Blacksburg, Virginia, USA.
- [27] ARTMANN, A., SOARES, M.R., VASCONSELLOS, M.A.Z., Thermal characterization of phenolic resin using TGA/TF-IR. **58<sup>o</sup> Congresso Anual da associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, Rio de Janeiro, 2003.
- [28] FLORY, P.J., **Principles of polymer chemistry**. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953.
- [29] COSTA, M.L., **Estabelecimento de parâmetros de processamento de compósitos estruturais via análises térmica e viscosimétrica**. 1998. Tese (Mestrado em Ciência, no programa especial de físico-química de materiais do curso de física) Divisão de Pós-Graduação do Instituto tecnológico de Aeronáutica, ITA: São Jose dos Campos, Brasil.
- [30] WINTER, H., CHAMBON, F., Analysis of linear viscoelasticity of a cross linking polymer at the gel point. **Journal of Rheology**, 30(2), p 367-382, 1986.
- [31] CHAMBON, F., WINTER, H., Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry. **Journal of Rheology**, 31(8), p 683-697, 1987.
- [32] SUN, S.F., **Physical chemistry of macromolecules basic principles**. 2<sup>nd</sup> Edition, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [33] GONZALEZ-ROMERO, M.V., MACOSKO, W.C., Viscosity rise during free radical crosslinking polymerization with inhibition. **Journal of Rheology**, 29(3), p259-272, 1985.

- [34] MALKIN, A.Ya., GORBUNOVA, I.Yu., KERBER, M.L., Comparison of four methods for monitoring the kinetic of curing of a phenolic resin. **Polymer Engineering and Science**, 45(1), 2005.
- [35] SAMY, A., MADBOULY, J., OTAIGBE, U., Kinetic analysis of fractal gel formation in waterborne polyurethane dispersions undergoing High deformation flows. **Macromolecules**, 39, p 414-415, 2006.
- [36] BARNES, H.A., HUTTON, J.E., WALTERS, K., **An introduction to rheology**. 3<sup>rd</sup> edition, Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1993
- [37] MALKIN, A., YAKOVLEVICH, A., **Rheology fundamentals**. Canada: ChemTec Publishing, 1994.
- [38] BRINSON, H.F., BRINSON, L.C., **Polymer engineering science and viscoelasticity an introduction**. New York: Springer Science, 2008.
- [39] KENNY, J.M., PISANIELLO, G., FARINA, F., PUZZIELLO, S., Calorimetric analysis of the polymerization reaction of a phenolic resin. **Thermochimica acta**, 269/270, 201, 1995.
- [40] MARKOVIC, S., DUNJIC, B., ZLATANIC, A., DJONLAGIC, J., Dynamic mechanical analysis study of the curing of phenol-formaldehyde novolac resins. **Journal of applied Polymer Science**, v 81, 2000.
- [41] DRUMM, M.F., DODGE, C.W.H., NIELSEN L.E., **Industrial and engineering chemistry**. v.48, 1956.
- [42] HOUSE, E.J., **Principles of chemical kinetics**. 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford: Elsevier Inc., 2007.
- [43] ODIAN, G., **Principles of polymerization**. 4<sup>th</sup> Edition, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [44] HAKATAIAMA, A., TEJADOA, G., KORTABERRIA, A.J., LABIDIA, J.M., ECHEVERRIA, B.I., Isoconversional kinetic analysis of novolaca - type lignophenolic resins cure. **Thermochimica Acta**, 471, p. 80–85, 2008.

- [45] SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3ª edição, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1979.
- [46] BIKALES, M.N., **Characterization of polymers**, 1<sup>st</sup> edition, Canada: Wiley-interscience, 1971.
- [47] CANEVAROLO, S. Jr., **Técnicas de caracterização de polímeros**, 1ª edição, São Paulo: Editora Artliber, 2003.
- [48] LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E., **Caracterização de polímeros – determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro, Brasil: Editora E-papers, 2001.
- [49] ABNT. MB-3506 - **Resina fenólica, tipo novolaca, em pó, para material de fricção - determinação da granulometria**. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 1992.
- [50] ABNT. MB-3508 - **Resina fenólica, tipo novolaca, em pó, para material de fricção – determinação do teor de umidade**. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 1992.
- [51] ABNT. MB-868 - **Determinação do ponto de fusão de uma resina pelo método do tubo capilar**. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 1977.
- [52] ABNT. MB-3504 - **Resina fenólica, tipo novolaca, em pó, para material de fricção - determinação do tempo de cura**. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 1992.
- [53] ABNT. NBR-12164 - **Resina fenólica, tipo novolaca, em pó, para material de fricção - determinação do escoamento**. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 1992.
- [54] ABNT. MB-3507 - **Resina fenólica, tipo novolaca, em pó, para material de fricção – determinação do teor de hexametenotetramina - método de ácido perclórico**. Rio de Janeiro, Brasil: ABNT, 1992.
- [55] MOTHÉ, C.G., CORREIA, D.Z., PETRI, H. M., GONÇALVES, M., CARESTIATO, T., **Reologia e reometria – fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Editora Artliber, 2006.
- [56] BRETAS, R.E.S., D’VILA, M.A., **Reologia de polímeros fundidos**. 2ª edição, São Paulo: Editora Edufscar, 2005.

[57] POUCHERT, C.J., **The aldrich library of infrared spectra**. 2<sup>nd</sup> edition, Milwaukee: Edition Aldrich Chemical Company, 1978.

[58] KRISTKOVA, M., FILLIP, P., WEISS, Z., PETER, R., Influence of Metal on the Phenol-formaldehyde Resin Degradation in Friction Composites. **Polymer Degradation and Stability**, v 84, p 49-60, 2004.

[59] WINTER, H.H., MORGANELLI, P., CHAMBON, F., Stoichiometry effects on rheology of model polyurethanes at the gel point. **Macromolecules**, v 21(2), 1988.