



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

José Manuel Marques Luís

**ANIQUILAÇÃO DO POSITRÃO NA
CARACTERIZAÇÃO DO VOLUME LIVRE NUMA
RESINA DE EPÓXIDO E A SUA RELAÇÃO COM
O MECANISMO DE TRANSPORTE E
RELAXAÇÃO MOLECULAR**

Tese no âmbito do doutoramento em Física, Física Nuclear e das Partículas, orientada pelo Doutor Paulo Manuel Antunes Mendes Gordo e pelo Doutor Marco Paulo Duarte Naia e apresentada ao departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2022



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

**Aniquilação do positrão na
caracterização do volume livre numa
resina de epóxido e a sua relação com
o mecanismo de transporte e
relaxação molecular**

José Manuel Marques Luís

**Tese no âmbito do doutoramento em Física, Física Nuclear e das
Partículas, orientada pelo Doutor Paulo Manuel Antunes Mendes
Gordo e pelo Doutor Marco Paulo Duarte Naia e apresentada ao
departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra**

Coimbra, 2022

Esta cópia da tese é fornecida na condição de que quem a consulte reconheça que os direitos de autor pertencem ao autor da tese e à Universidade de Coimbra e que nenhuma citação ou informação obtida a partir dela pode ser publicada sem a respetiva referência apropriada.

This copy of the thesis is provided on the condition that whoever consults it acknowledges that its copyright belongs to the author and with the University of Coimbra and that no citation of the thesis and no information derived from it may be published without the respective proper reference.

Resumo

Os epóxidos, dentro da classe dos polímeros, estão entre os materiais mais versáteis, com características de desempenho superiores, combinadas com excelente adaptabilidade na sua formulação e custos razoáveis. Estes atributos trouxeram a esses materiais uma ampla aceitação, tornando o seu uso extensivo em vários domínios e aplicações. No entanto, os epóxidos apresentam também alguns inconvenientes, entre os quais se destaca o facto de serem geralmente higroscópicos, deteriorando as suas propriedades com a incorporação de humidade. Com efeito, a humidade incorporada plastifica o sistema epóxido, induz tensões de dilatação diferenciais e, em geral, degrada as suas propriedades físicas. Ao longo dos últimos anos, foram realizados múltiplos estudos envolvendo epóxidos, com o objetivo de explicar o processo de incorporação/remoção de humidade nestes materiais. No entanto, os mecanismos exatos que estão subjacentes ao processo de incorporação de água induzida pela concentração de humidade, e a difusão das moléculas de água no interior destes materiais ainda não são completamente conhecidos. Na comunidade científica admite-se, todavia, que a incorporação/remoção de humidade pelo/do epóxido, está intimamente relacionada com as propriedades do seu volume livre. Neste contexto, este trabalho discute várias técnicas experimentais para estudar a incorporação/remoção de humidade assim, como o envelhecimento físico, num epóxido vítreo comercial, constituído pela resina SR 1500 e o endurecedor SD 2503 da Sicomin. Para identificar a estrutura química e comprovar a incorporação de humidade neste epóxido, utilizou-se a espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) e a

espectroscopia de Raman. A espectroscopia de tempos de vida da aniquilação do positrão (PALS) mostrou ser uma técnica da maior relevância para medir diretamente o volume livre. De facto, a espectroscopia PALS tem sido utilizada para caracterizar volumes livres, desde que foi descoberto que o tempo de vida do positrão, em especial o tempo de vida do *orto*-Positronium, é muito sensível à presença de defeitos ou outro tipo de heterogeneidades em materiais poliméricos, zeólitos e outros. A difusão de humidade no referido epóxico foi estudada através de gravimetria e da espectroscopia PALS. Os dados PALS foram ainda utilizados para explicar o envelhecimento físico do epóxico. As medidas realizadas com espectroscopia PALS permitiram caracterizar o volume livre do epóxico, evidenciando que: i) o ganho/perda de massa pelo epóxico, quando exposto a ambientes com humidades relativas diferenciadas, pode ser obtido fazendo uso dessa técnica e do modelo proposto; ii) o envelhecimento físico também pode ser adequadamente descrito e explicado através do conceito de volume livre. O estudo aqui apresentado é discutido à luz dos modelos mais citados na literatura, aplicados para descrever a difusão de humidade em epóxidos e faz-se uso de um novo modelo, baseado no conceito de volume livre.

Palavras-chave: Aniquilação do positrão, epóxico, incorporação/remoção de humidade, relaxação molecular, volume livre.

Abstract

Epoxies are one of the most all-purpose classes of polymers with superior performance characteristics, coupled with outstanding formulating variability and reasonable costs. These features have brought those materials wide acceptance, making their use extensive across multiple domains and applications. However, epoxies present some inconveniences and one of the most relevant drawbacks is they are generally hygroscopic, which will eventually deteriorate their properties through the incorporation of moisture. The incorporated moisture plasticizes the epoxy system, inducing differential swelling stresses that generally degrades the physical properties of the epoxy. Thus, over the last few years, several studies have been carried out involving epoxies with the aim of explaining the process of moisture sorption/desorption in these materials. However, the exact mechanisms that govern humidity-induced water uptake and diffusion of water molecules within this type of material are not still completely known. It is generally accepted by the scientific community that moisture sorption/desorption is closely related to the free volume properties of the epoxy. In this context that the present work uses several experimental techniques to study moisture sorption/desorption and the physical aging on one commercial glassy epoxy, made up of Sicomin's SR 1500 resin and SD 2503 hardener. In order to investigate chemical structure and prove moisture incorporation on this epoxy was used Fourier-Transform Infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) proved to be an important technique in this type of research. In fact, PALS spectroscopy has been used for evaluating free volumes, since it was discovered that the positron lifetime, especially the

ortho-Positronium lifetime, is very sensitive to the presence of defects or other type of heterogeneities in polymeric materials, zeolites and others. Moisture diffusion in said epoxide was studied by gravimetry and PALS. The measurements carried out with PALS allowed the characterization of the free volume of the epoxide showing that: i) the gain/loss of mass by the epoxide exposed to environments with different relative humidity can be obtained using this technique; ii) physical aging can also be adequately described and explained through the concept of free volume. The study presented here discusses at the light of the most cited models in the literature, applied to describe the diffusion of moisture on epoxies, and we use a new model, based on free volume concepts.

Keywords: Epoxy, free volume, moisture sorption/desorption, molecular relaxation, positron annihilation.

*To
My family*

Agradecimentos

A redação da presente tese de doutoramento implicou um intenso trabalho de pesquisa e investigação, bem como de inúmeras horas em laboratório.

Apesar do lado solitário envolvido num projeto desta envergadura, a sua concretização não seria possível sem a contribuição e o apoio de várias pessoas.

Pela sua disponibilidade, permanente incentivo e presença constante, a todas elas agradeço de modo muito especial, pois foram e são pessoas excepcionais, sendo-lhes, por isso, devida uma palavra de particular reconhecimento e gratidão.

Agradeço aos meus orientadores Doutor Paulo Manuel Antunes Mendes Gordo e Doutor Marco Duarte Naia, pela partilha do seu vasto conhecimento, pela sua disponibilidade, pelas opiniões dadas, assim como pela forma como me ajudaram a ser crítico com o meu próprio trabalho, cabendo um agradecimento particular ao Doutor Paulo Manuel Antunes Mendes Gordo, pelas horas passadas em laboratório e ao longo das quais muitas ideias e opiniões foram trocadas e discutidas.

Agradeço ao Doutor José Joaquim Lopes Morais (UTAD) pela cedência das amostras do epóxido estudado e dos dados gravimétricos, assim como, pela pronta disponibilidade com que sempre respondeu às várias solicitações.

Recordando todo o caminho que precedeu a conclusão de mais uma etapa do meu percurso académico, não poderia deixar de agradecer a todos os professores que me permitiram granjear o conhecimento necessário e sem o qual não teria sido possível chegar até aqui.

Por último, agradeço de forma muito particular à minha família, em especial à minha esposa e às minhas filhas.

Índice geral

Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xvii
Siglas, acrónimos e outras abreviaturas	xix
Capítulo 1 – Introdução	1-1
1.1 – Descrição geral	1-1
1.2 – Objetivos	1-3
1.3 – Organização da tese	1-4
Capítulo 2 – Difusão da água e envelhecimento físico	2-1
2.1 – Resinas de epóxico	2-2
2.2 – Propriedades dos epóxidos	2-9
2.3 – Resistência dos epóxidos à temperatura	2-12
2.4 – Difusão da água em epóxidos	2-15
2.5 – Modelos utilizados no estudo da dinâmica da difusão	2-23
2.5.1 – Modelo clássico ou de Fick	2-26
2.5.2 – Modelo de Shen e Springer	2-33
2.5.3 – Modelo de Langmuir ou de dupla fase	2-34
2.5.4 – Modelo de difusão acoplado com reação reversível	2-37
2.6 – Simulação do processo de difusão em epóxidos	2-39
2.7 – Envelhecimento físico de epóxidos	2-41
2.8 – Modelos utilizados no envelhecimento físico	2-45
2.8.1 – Modelo de volume livre	2-45
2.8.2 – Modelo de difusão das cavidades (FVHD)	2-51
2.8.3 – Modelo TNM e modelo KAHR	2-54
2.9 – Simulação do processo de envelhecimento físico	2-56
2.10 – Aplicações para epóxidos	2-60
Capítulo 3 – Espectroscopia do positrão	3-1
3.1 – Introdução histórica	3-1
3.2 – Características básicas do e^+ e sua interação com o e^-	3-4
3.3 – Formação de positrónio	3-10
3.4 – Implantação do positrão na matéria	3-16
3.5 – Observáveis	3-24
3.6 – Produção de positrões	3-33

Capítulo 4 – Métodos e materiais	4-1
4.1 – Técnicas experimentais.....	4-1
4.2 – Espectroscopias FTIR e Raman	4-2
4.3 – Gravimetria	4-9
4.4 – Espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do e^+	4-12
4.4.1 – Tempo de vida do o -Ps e o volume livre.....	4-20
4.4.2 – Modelo baseado no conceito de volume livre.....	4-23
4.5 – Epóxido utilizado	4-27
Capítulo 5 – Estudo do envelhecimento físico	5-1
5.1 – Delineamento do estudo	5-1
5.2 – Rejuvenescimento das amostras	5-2
5.3 – Aquisição dos espectros com PALS	5-4
5.4 – Resultados experimentais	5-6
5.5 – Discussão dos resultados	5-9
Capítulo 6 – Estudo da dinâmica da difusão de humidade	6-1
6.1 – Estudo da difusão de humidade no epóxido	6-1
6.2 – Caracterização com FTIR e Raman	6-3
6.3 – Dinâmica da difusão com gravimetria.....	6-7
6.3.1 – Modelo clássico ou modelo de Fick	6-10
6.3.2 – Modelo de Shen e Springer.....	6-20
6.3.3 – Modelo de Langmuir.....	6-23
6.3.4 – Modelo de difusão acoplado com reação reversível (Cotugno).....	6-27
6.4 – Dinâmica da difusão com PALS	6-29
6.4.1 – Modelo baseado em volume livre	6-34
6.5 – Discussão dos resultados	6-42
6.6 – Interações da água com a matriz do epóxido	6-46
Capítulo 7 – Conclusões e perspectivas futuras	7-1
7.1 – Contributos principais.....	7-1
7.2 – Discussão dos contributos e conclusões.....	7-2
7.2.1 – Estrutura do epóxido	7-2
7.2.2 – Difusão de humidade	7-3
7.2.3 – Envelhecimento físico	7-6
7.3 – Perspetivas futuras.....	7-7
Glossário	G-1
Referências bibliográficas	R-1
Anexo A – Rotina informática, modelo de Fick	A-1

Índice de figuras

Figura 2.1 – Grupo epóxido.....	2-2
Figura 2.2 – Produção da molécula de DGEBA	2-3
Figura 2.3 – Abertura do anel do grupo epóxido	2-4
Figura 2.4 – Estrutura de um epóxido, após cura, de uma resina de epóxido (a preto) com uma amina (a vermelho).....	2-5
Figura 2.5 – Estados de cura para resinas de epóxido	2-6
Figura 2.6 – Fotodegradação da matriz epóxica	2-11
Figura 2.7 – Valores de $\ln v_h$ e de $\ln V$ em função da temperatura das amostras	2-13
Figura 2.8 – Volume médio das cavidades v_h em função da temperatura	2-14
Figura 2.9 – Possíveis tipos de ligação do hidrogénio do grupo hidroxilo	2-15
Figura 2.10 – Molécula de água ligada ao epóxido por ligação de hidrogénio.....	2-17
Figura 2.11 – Volume livre disponível para transporte	2-19
Figura 2.12 – Coeficientes de difusão encontrados para epóxidos com diferentes valores de ductilidade.....	2-20
Figura 2.13 – Mecanismos de remoção de humidade em epóxidos, em função do tempo	2-22
Figura 2.14 – Representação esquemática da difusão a uma dimensão, de um material exposto, em ambas as faces, a humidade	2-26
Figura 2.15 – Curvas típicas para a incorporação de uma substância.....	2-27
Figura 2.16 – Curvas típicas das categorias de difusão.....	2-28
Figura 2.17 – Determinação da difusividade pelo segundo método	2-29
Figura 2.18 – Curvas comparativas Fick vs Shen	2-33
Figura 2.19 – Deslocamentos quadráticos médios em função do tempo	2-40
Figura 2.20 – Ilustração da contração ao equilíbrio, envelhecimento físico	2-42

Figura 2.21 – Diagrama fechado para explicar a redução do volume livre com o tempo de envelhecimento físico.....	2-45
Figura 2.22 – Ilustração do envelhecimento físico	2-47
Figura 2.23 – Taxas de recuperação do volume	2-48
Figura 2.24 – Taxas de relaxação para a permeabilidade do oxigénio em função da espessura da amostra.....	2-49
Figura 2.25 – Permeabilidade do oxigénio em função do tempo de envelhecimento físico para amostras com espessuras diferentes	2-52
Figura 2.26 –Tempo de vida do <i>o</i> -Ps e fração do volume livre / intensidade do <i>o</i> -Ps em função do tempo de envelhecimento	2-53
Figura 2.27 – Ilustração do modelo de provetes digitais	2-57
Figura 2.28 – Ilustração do processo de relaxação molecular	2-57
Figura 2.29 – Gráfico do volume reduzido ($V(t)/V(0)$) e da correspondente taxa de relaxação, em função do tempo da simulação (Monte Carlo step – MCS).....	2-58
Figura 2.30 – Taxa de relaxação estrutural vs temperatura reduzida.....	2-58
Figura 2.31 – Utilização de resinas de epóxico por setor, em %	2-60
Figura 2.32 – Consumo mundial de resinas de epóxico por região em 2017	2-62
Figura 3.1 – Trajetória de um e^+ numa câmara de Wilson	3-2
Figura 3.2 – Diagrama de Feynman da aniquilação do e^+ com um e^- , com emissão de dois fótons gama anticolineares.....	3-5
Figura 3.3 – Diagramas para os vários mecanismos de aniquilação do e^+ com o e^-	3-7
Figura 3.4 – Níveis de energia para o Ps.....	3-11
Figura 3.5 – Comparação entre o átomo de hidrogénio e o átomo de Ps	3-15
Figura 3.6 – Termalização, difusão e aprisionamento do e^+	3-16
Figura 3.7 – Implantação do e^+ na matéria	3-17
Figura 3.8 – Formação de Ps.....	3-19
Figura 3.9 – Formação de Ps de acordo com o modelo de Spur.....	3-20
Figura 3.10 – Termalização, difusão e aprisionamento do Ps	3-21

Figura 3.11 – Tempos de vida típicos do e^+ e do Ps	3-23
Figura 3.12 – Desvio Doppler na radiação de aniquilação do e^+	3-27
Figura 3.13 – Configuração típica para medidas de desvio Doppler	3-27
Figura 3.14 – Espectro típico para medidas de desvio Doppler.....	3-28
Figura 3.15 – Desvio Doppler na radiação de aniquilação do e^+ com geometria 2D-ACAR	3-29
Figura 3.16 – Esquema de funcionamento de um sistema 2D-ACAR	3-30
Figura 3.17 – Princípio de funcionamento de um sistema PALS	3-31
Figura 3.18 – Decaimento simplificado do radioisótopo ^{22}Na	3-34
Figura 3.19 – Espectro típico de energia para e^+ emitidos por uma fonte radioativa.....	3-35
Figura 3.20 – Fonte de ^{22}Na utilizada em estudos de tempos de vida da aniquilação do e^+	3-36
Figura 4.1 – Esquema genérico para um dispositivo FTIR	4-2
Figura 4.2 – Espectrómetro FTIR utilizado	4-3
Figura 4.3 – Esquema genérico de um espectrómetro Raman.....	4-5
Figura 4.4 – Espectro típico completo de Raman.....	4-5
Figura 4.5 – Espectrómetro Raman utilizado.....	4-7
Figura 4.6 – Espectro de transmissão FTIR (A) e de Raman (B)	4-7
Figura 4.7 – Balança de Gast, produzida pela Sartorius	4-10
Figura 4.8 – Balança analítica utilizada	4-11
Figura 4.9 – Esquema do sistema utilizado	4-12
Figura 4.10 – Detetor de radiação gama utilizado	4-13
Figura 4.11 – Fontes de alta tensão utilizadas	4-14
Figura 4.12 – CFDD's utilizados.....	4-14
Figura 4.13 – Sinal à saída do ânodo de um dos dois detetores. Pormenor das duas janelas de energia utilizadas	4-15
Figura 4.14 – TAC utilizado.....	4-15
Figura 4.15 – MCA utilizado	4-16

Figura 4.16 – Desconvolução do espectro de tempo de vida do e^+	4-18
Figura 4.17 – Sistema experimental utilizado	4-19
Figura 4.18 – Confinamento do o -Ps	4-21
Figura 4.19 – Barreira de potencial utilizado no modelo de Tao-Eldrup	4-21
Figura 4.20 – Volume específico vs temperatura	4-23
Figura 4.21 – Estrutura do monómero bisfenol A	4-27
Figura 4.22 – Estrutura do monómero bisfenol F	4-27
Figura 4.23 – Estrutura das poliaminas que constituem o endurecedor SD 2503..	4-28
Figura 4.24 – Imagem de dois provetes utilizados	4-30
Figura 5.1 – Amostras preparadas para rejuvenescimento.....	5-2
Figura 5.2 – Detetores e conjunto em análise	5-4
Figura 5.3 – Parâmetro $\tau_{1,2}$ (Envelhecimento físico).....	5-6
Figura 5.4 – Tempo de vida do o -Ps (Envelhecimento físico).....	5-7
Figura 5.5 – Intensidade do o -Ps (Envelhecimento físico)	5-7
Figura 5.6 – Fração do volume livre (Envelhecimento físico).....	5-8
Figura 6.1 – Imagem FTIR do epóxido seco.....	6-4
Figura 6.2 – Incorporação de humidade pelo epóxido - FTIR.....	6-5
Figura 6.3 – Incorporação de humidade pelo epóxido - Raman	6-6
Figura 6.4 – Determinação do parâmetro n	6-7
Figura 6.5 – Determinação dos declives das retas para a incorporação de humidade	6-10
Figura 6.6 – Determinação dos declives das retas para a remoção de humidade.	6-11
Figura 6.7 – Coeficientes de difusão vs humidade relativa, modelo de Fick	6-12
Figura 6.8 – Ganho de massa pelo epóxido. Gravimetria vs modelo de Fick.....	6-13
Figura 6.9 – Perda de massa pelo epóxido. Gravimetria vs modelo de Fick.....	6-13
Figura 6.10 – Desvios para a incorporação de humidade. Gravimetria vs modelo de Fick	6-14

Figura 6.11 – Desvios para a remoção de humidade. Gravimetria vs modelo de Fick	6-14
Figura 6.12 – Ganho de massa pelo epóxico. Gravimetria	6-15
Figura 6.13 – Perda de massa pelo epóxico. Gravimetria	6-16
Figura 6.14 – Desvios para a incorporação de humidade. Gravimetria	6-16
Figura 6.15 – Desvios para a remoção de humidade. Gravimetria.....	6-17
Figura 6.16 – Coeficientes de difusão vs humidade relativa	6-18
Figura 6.17 – Modelação da massa de equilíbrio vs humidade relativa	6-19
Figura 6.18 – Ganho de massa pelo epóxico. Gravimetria vs modelo de Shen.....	6-20
Figura 6.19 – Perda de massa pelo epóxico. Gravimetria vs modelo de Shen.....	6-20
Figura 6.20 – Desvios para a incorporação de humidade. Gravimetria vs modelo de Shen.....	6-21
Figura 6.21 – Desvios para a remoção de humidade. Gravimetria vs modelo de Shen	6-21
Figura 6.22 – Coeficientes de difusão vs humidade relativa, modelo de Shen	6-22
Figura 6.23 – Ganho de massa pelo epóxico. Gravimetria vs modelo de Langmuir	6-23
Figura 6.24 – Perda de massa pelo epóxico. Gravimetria vs modelo de Langmuir	6-24
Figura 6.25 – Desvios para a incorporação de humidade. Gravimetria vs modelo de Langmuir.....	6-24
Figura 6.26 – Desvios para a remoção de humidade. Gravimetria vs modelo de Langmuir.....	6-25
Figura 6.27 – Coeficientes de difusão vs humidade relativa, modelo de Langmuir	6-26
Figura 6.28 – Coeficientes de difusão da água livre vs humidade relativa	6-28
Figura 6.29 – Tempo de vida do <i>o</i> -Ps.....	6-30
Figura 6.30 – Tempo de vida do <i>e</i> ⁺ livre e do <i>p</i> -Ps no maciço do epóxico.....	6-31
Figura 6.31 – Variação da intensidade do <i>o</i> -Ps. Incorporação de humidade	6-32
Figura 6.32 – Variação da intensidade do <i>o</i> -Ps. Remoção de humidade.....	6-32
Figura 6.33 – Ganho de massa pelo epóxico (RH 30,5%). Gravimetria vs PALS..	6-35

Figura 6.34 – Ganho de massa pelo epóxido (RH 45,8%). Gravimetria vs PALS..	6-35
Figura 6.35 – Ganho de massa pelo epóxido (RH 74,4%). Gravimetria vs PALS..	6-36
Figura 6.36 – Ganho de massa pelo epóxido (RH 84,8%). Gravimetria vs PALS..	6-36
Figura 6.37 – Ganho de massa pelo epóxido (RH 95,8%). Gravimetria vs PALS..	6-37
Figura 6.38 – Perda de massa pelo epóxido (RH 30,5%). Gravimetria vs PALS...	6-38
Figura 6.39 – Perda de massa pelo epóxido (RH 45,8%). Gravimetria vs PALS...	6-38
Figura 6.40 – Perda de massa pelo epóxido (RH 74,4%). Gravimetria vs PALS...	6-39
Figura 6.41 – Perda de massa pelo epóxido (RH 84,8%). Gravimetria vs PALS...	6-39
Figura 6.42 – Perda de massa pelo epóxido (RH 95,8%). Gravimetria vs PALS...	6-40
Figura 6.43 – Coeficientes de difusão reais e da água livre vs humidade relativa, PALS	6-45

Índice de tabelas

Tabela 3.1 – Características fundamentais do e^- e do e^+	3-4
Tabela 3.2 – Comparação entre algumas das propriedades atômicas do hidrogénio e do Ps.....	3-15
Tabela 3.3 – Radioisótopos emissores β^+ mais utilizados.....	3-33
Tabela 4.1 – Propriedades do epóxido utilizado	4-29
Tabela 6.1 – Soluções salinas utilizadas para criar os vários ambientes húmidos diferenciados	6-2
Tabela 6.2 – Números de onda característicos.....	6-5
Tabela 6.3 – Valores calculados para o parâmetro n	6-8
Tabela 6.4 – Modelos para a difusão	6-9
Tabela 6.5 – Coeficientes de difusão determinados através do método dois.....	6-11
Tabela 6.6 – Parâmetros D e $M_\infty\%$ determinados através do método computacional	6-17
Tabela 6.7 – Parâmetros D e $M_\infty\%$ determinados pela equação do modelo de Shen e Springer	6-22
Tabela 6.8 – Parâmetros D e $M_\infty\%$ determinados através da equação do modelo de Langmuir.....	6-25
Tabela 6.9 – Coeficientes de difusão para a água livre.....	6-28
Tabela 6.10 – Coeficientes de difusão determinados por ajuste aos dados obtidos pelo modelo baseado em volume livre, para o regime de incorporação (I) e de remoção (R) de humidade.....	6-41
Tabela 6.11 – Coeficientes de difusão reais e da água livre para a difusão de humidade, PALS.....	6-45
Tabela 6.12 – Bandas de interação água/epóxido.....	6-46

Siglas, acrónimos e outras abreviaturas

1D-ACAR – *One-Dimensional Angular Correlation of Annihilation Radiation* / Distribuição Angular Unidimensional da Radiação de Aniquilação

2D-ACAR – *Bi-Dimensional Angular Correlation of Annihilation Radiation* / Distribuição Angular Bidimensional da Radiação de Aniquilação

CFDD – *Constant Fraction Differential Discriminator* / Discriminador Diferencial de Fração Constante

CPT – *CPT theorem* / Teorema CPT

DBS – *Doppler Broadening Spectroscopy* / Espectroscopia de alargamento de Doppler

DGEBA/BADGE – *Bisphenol A Diglycidyl Ether* / Éter Diglicidílico de Bisfenol A

DGEBF/BFDGE – *Bisphenol F Diglycidyl Ether* / Éter Diglicidílico de Bisfenol F

DMA – *Dynamic Mechanical Analysis* / Análise Mecânico-Dinâmica

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* / Calorimetria Diferencial de Varrimento

e⁻ – *Electron* / Elétron

e⁺ – *Positron* / Positrão

FTIR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* / Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier

FVHD – *Free Volume Holes Diffusion model* / Modelo FVHD

HPGe – *High Purity Germanium* / Detetor de Germânio Puro

KAHR – *Kovacs, Aklonis, Hutchinson & Ramos model* / Modelo KAHR

LT – *LifeTime software* / Programa informático para determinação de Tempos de Vida

MCA – *Multichannel Analyzer* / Analisador Multicanal

MCS - *Monte Carlo step* / Passo do processo aleatório de Monte Carlo

MD – *Molecular Dynamics* / Dinâmica Molecular

MIT – *Massachusetts Institute of Technology* / Instituto de Tecnologia de Massachusetts

MR – *Magnetic Resonance* / Ressonância Magnética

NIST – *National Institute of Standards and Technology* / Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

o-Ps – *ortho-Positronium* / orto-Positrônio

PALS – *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy* / Espectroscopia de Tempo de Vida da Aniquilação do Positrão

p-Ps – *para-Positronium* / para-Positrônio

Ps – *Positronium* / Positrônio

PVT – *Pressure, Volume and Temperature* / Pressão, Volume e Temperatura

QED – *Quantum Electrodynamics* / Teoria da Eletrodinâmica Quântica

TAC – *Time to Amplitude Converter* / Conversor Tempo Amplitude

T_g – *Glass Transition Temperature* / Temperatura de Transição Vítreas

TMA – *Thermo-mechanical Analysis* / Análise Termo-Mecânica

TNM – *Tool, Narayanaswamy and Moynihan model* / Modelo TNM

VLDL – *Very-Low-Density Lipoprotein* / Lipoproteína de Muito Baixa Densidade

VTF – *Vogel, Fulcher and Tammann equation* / Equação VTF

WLF – *Williams-Landel-Ferry equation* / Equação WLF

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Descrição geral

A utilização de materiais leves e resistentes, em particular das resinas de epóxico, tem vindo a aumentar a nível mundial ao longo dos anos. Este aumento deve-se a um conjunto alargado de características que lhes são reconhecidas.

Com efeito e de um modo geral, as resinas de epóxico, antes do processo de cura, não apresentam propriedades de grande relevância, tanto mecânicas como químicas, incluindo a resistência ao calor.

Após a cura, e devido às reticulações formadas neste processo, as resinas de epóxico produzem, na maior parte dos casos, um polímero termoendurecível amorfo (sistema epóxico ou simplesmente epóxico) com diversas propriedades importantes das quais se destacam: ausência de emissões voláteis; baixa contractibilidade; boa estabilidade estrutural.

As vantagens apresentadas pelos sistemas epóxicos proporcionam a sua utilização numa vasta gama de aplicações, indo dos revestimentos até aos adesivos, passando pela eletrónica, sistemas elétricos, tintas, construção, aeronáutica, indústria automóvel e outros.

Todavia, muitos destes sistemas epóxicos são, também, higroscópicos e essa característica pode levar a quebras e alterações na sua estrutura, as quais permitem a absorção de maiores quantidades de água. A incorporação de água pode, ainda, ter como consequência um aumento na mobilidade das macromoléculas do epóxico, reduzindo a temperatura de transição vítrea do material. Em muitos sistemas epóxicos, a incorporação de humidade modifica, ainda, as suas propriedades mecânicas e dielétricas.

Devido ao seu uso alargado em muitas das aplicações, os sistemas epóxicos são sujeitos de forma prolongada a ambientes variáveis e não controlados, nomeadamente, a ambientes húmidos. Estes ambientes diferenciados podem comprometer a sua estabilidade estrutural a longo prazo.

Com efeito, em muitas situações, o sistema epóxico é exposto a ambientes com variações acentuadas na sua humidade relativa, fazendo com que o material fique sujeito a processos cíclicos de incorporação e remoção de

humidade. A contínua incorporação/remoção/reincorporação de humidade, devida ao ambiente ao qual é exposto, pode provocar-lhe, em muitas situações, danos irreversíveis, devido aos fatores *supra* citados.

O transporte de humidade é o fator associado à grande maioria das falhas funcionais em sistemas epóxicos e o seu estudo é fundamental para a compreensão do comportamento do epóxido em ambientes húmidos, sendo, por este motivo uma área de pesquisa com elevado interesse.

Apesar de a incorporação/remoção de água em sistemas epóxicos ser estudada há alguns anos, o mecanismo de incorporação de moléculas de água na estrutura do material é ainda objeto de discussão. No entanto, nos últimos anos, tem havido uma tendência na comunidade científica em associar este fenómeno ao conceito de volume livre.

Da mesma forma que para a incorporação de humidade, o conceito de volume livre tem sido utilizado para explicar a relaxação estrutural em sistemas epóxicos, processo normalmente designado por envelhecimento físico.

Vários estudos sobre o envelhecimento físico em sistemas epóxicos mostraram que o estado vítreo é instável e o volume específico do epóxido no estado vítreo sofre, geralmente, uma contração muito lenta na aproximação ao equilíbrio. Este comportamento indica que, mesmo abaixo da temperatura de transição vítrea, a mobilidade molecular não é nula. O processo envolve apenas alterações físicas ou químicas reversíveis na estrutura do material e é uma característica comum a todos os epóxidos vítreos, pois o seu comportamento é sempre similar. De acordo com o conceito de volume livre, o envelhecimento físico está diretamente relacionado com a relaxação do volume não ocupado pelas cadeias poliméricas.

Assim, o conceito de volume livre é transversal aos dois fenómenos *supra* citados: a difusão de humidade e o envelhecimento físico.

No presente estudo, efetua-se uma análise a um sistema epóxico comercial curado, no seu estado vítreo, tendo como objetivo uma explicação dos mecanismos que estão na origem dos processos de incorporação/remoção de humidade e de envelhecimento físico. Fazendo uso do conceito de volume livre, conceptualiza-se, ainda, um modelo simples, capaz de determinar o ganho/perda de massa do sistema epóxico quando este é exposto a ambientes húmidos diferenciados.

1.2 – Objetivos

No presente estudo procede-se à análise de um sistema epóxico comercial, no seu estado curado, vítreo, tendo como objetivos:

- caracterizar o sistema epóxico, dando particular atenção à avaliação do seu volume livre ao nível nanométrico;
- explicar os mecanismos que estão na origem do envelhecimento físico;
- explicar os mecanismos que estão na origem da incorporação/remoção de humidade pelo sistema epóxico, quando este é exposto a ambientes com humidades relativas diferenciadas;
- modelar a difusão de humidade no sistema epóxico, para os vários ambientes diferenciados onde este é exposto, fazendo uso dos modelos mais adequados, referenciados na literatura;
- validar um modelo simples, baseado em teorias de volume livre, capaz de quantificar o ganho/perda de massa do sistema epóxico quando este é sujeito a ambientes com humidades relativas diferenciadas.

Para a concretização dos objetivos referidos, utilizaram-se várias técnicas experimentais: a espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier; a espectroscopia de Raman; a gravimetria; a espectroscopia de tempos de vida da aniquilação do positrão.

Os resultados experimentais combinados possibilitam evidenciar, no sistema epóxico em estudo, o papel do volume livre ao nível atómico ou molecular e o seu papel, nos processos da difusão de humidade e do envelhecimento físico, permitindo, ainda, validar o modelo apresentado no âmbito deste trabalho.

1.3 – Organização da tese

Esta tese está organizada em sete capítulos.

O capítulo primeiro, aborda o material, expõe os objetivos e estabelece a organização da tese fazendo uma introdução do trabalho.

No capítulo segundo, apresenta-se uma classe de materiais com importância crescente em múltiplas áreas, os sistemas epóxicos. Mostra-se como estes sistemas são criados a partir dos seus componentes: as resinas de epóxido e os endurecedores, bem como as suas qualidades e desvantagens. Referem-se as propriedades deste tipo de materiais e os problemas associados à sua utilização. Abordam-se, também, os processos da difusão de humidade e do envelhecimento físico em sistemas epóxicos, através de uma revisão de literatura, apresentando-se os modelos mais referidos para explicar e modelar estes processos. Apresenta-se, ainda, um modelo novo baseado no conceito de volume livre.

No capítulo terceiro, apresenta-se a técnica principal utilizada para caracterizar o material, a espectroscopia de tempos de vida do positrão. Primeiro faz-se uma exposição dos observáveis obtidos através da radiação de aniquilação do par positrão-eletrão: 1D-ACAR e medidas de alargamento de Doppler; 2D-ACAR; tempo de vida. Explicita-se, ainda, o princípio básico dos sistemas utilizados neste tipo de espectroscopia, bem como as configurações típicas utilizadas para a obtenção de informação.

No capítulo quarto, expõem-se as diferentes técnicas experimentais utilizadas no âmbito deste trabalho, explicitando os princípios básicos de cada uma delas, bem como a informação que pode ser extraída com cada uma.

No capítulo quinto, apresentam-se os primeiros dados experimentais obtidos com a espectroscopia PALS e faz-se o estudo do envelhecimento físico do sistema epóxico através da caracterização do seu volume livre.

No capítulo sexto, apresentam-se os dados experimentais para a incorporação de humidade obtidos através das várias técnicas referidas no capítulo quarto, e uma reflexão sobre os resultados. Comparam-se, ainda, os resultados experimentais obtidos através da gravimetria com os valores obtidos através do modelo conceptualizado neste estudo, baseado no conceito de volume livre.

Finalmente, no capítulo sétimo, expõem-se as conclusões principais: para o envelhecimento físico; para a difusão de humidade e para a validação do modelo conceptualizado neste trabalho. Apresentam-se, ainda, perspectivas para futuros estudos nesta área.

Capítulo 2 – Difusão da água e envelhecimento físico

O mercado mundial regista uma procura crescente por materiais leves e resistentes ou que satisfaçam requisitos específicos, para utilização em múltiplas áreas de aplicação. Nesse mercado podem distinguir-se os epóxidos, ou sistemas epóxicos, uma classe de materiais formados através da cura de uma resina de epóxido com um endurecedor (cf. Ellis, 1993).

Estes materiais têm registado um aumento global de utilização devido às suas assinaláveis propriedades mecânicas, excelente adesão, alta resistividade elétrica e elevada estabilidade, sendo aplicados extensivamente em vários setores, desde revestimentos e pintura, até aos compósitos na indústria aeroespacial.

Apesar das qualidades referidas, os epóxidos apresentam também algumas desvantagens, nomeadamente a incorporação de água em ambientes húmidos e outras (*e.g.*, baixa resistência à radiação ultravioleta). Com efeito, os epóxidos são geralmente, hidrofílicos, degradando-se com a incorporação de humidade, devido a alterações na sua estrutura. A longo prazo essa degradação conduz, em muitas situações, a falhas funcionais.

Neste contexto, é da máxima importância o estudo da incorporação de humidade pelos epóxidos, pois este processo modifica as características do material, particularmente a sua estabilidade a longo prazo. Também é importante o estudo do seu envelhecimento físico, que modifica algumas das suas propriedades mecânicas, tornando-os, em geral, mais frágeis e menos elásticos.

2.1 – Resinas de epóxido

As resinas de epóxido ou poliepóxidos[*]¹ constituem uma classe de pré-polímeros[*] e polímeros[*] reativos que contêm dois ou mais grupos epóxido (*vide* figura 2.1). Ao reagir podem formar um sistema termoendurecível (Ellis, 1993). As resinas epóxicas são, pois, por definição, polímeros sem ligações cruzadas, constituídas por cadeias simples de monómeros[*] ou oligómeros[*], contendo o grupo epóxido.

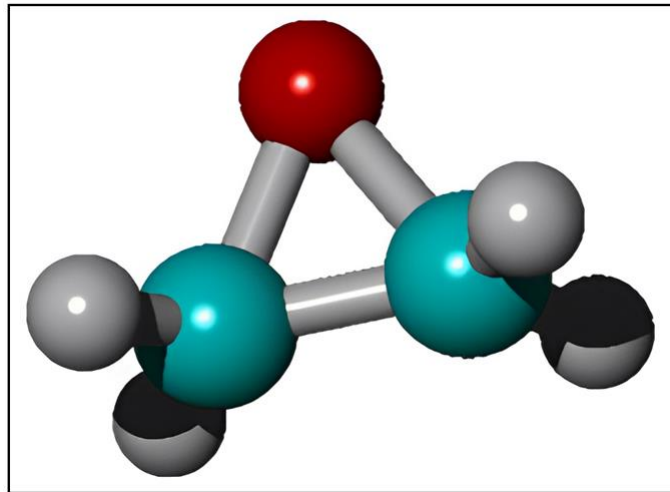


Figura 2.1 – Grupo epóxido (González *et al.*, 2012).

Estas resinas podem, em princípio, reagir com qualquer molécula que ataque o grupo epóxido, os quais podem reagir entre si ou com diversos correagentes, incluindo, aminas[*], amidas[*], fenóis[*], álcoois[*], ácidos e tióis[*] (Pham *et al.*, 2004).

Estes correagentes são normalmente referenciados como endurecedores ou agentes de cura.

O grupo epóxido (*vide* figura 2.1) que caracteriza estas resinas é um éter cíclico, constituído por um anel de três átomos: um átomo de oxigênio (representado a vermelho) ligado a dois átomos de carbono (representados a verde), também eles unidos entre si. Este anel, também designado oxirano[*], forma, aproximadamente, um triângulo equilátero, em que num dos vértices está o oxigênio, O, e nos outros dois estão os dois átomos de carbono, C (Ellis, 1993). Os átomos de carbono no grupo epóxido são muito reativos, em parte, devido ao

¹ [*] – Ao longo deste trabalho esta notação remete para o glossário.

facto de a tensão no anel oxirano se soltar, libertando a respetiva energia, quando este é atacado por um nucleófilo[*].

As resinas de epóxido comerciais contêm grupos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos[*] e encontram-se disponíveis numa vasta gama de massas moleculares, desde algumas centenas até dezenas de milhar de $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Pham *et al.*, 2004). As resinas mais utilizadas e de maior importância comercial são as produzidas combinando a epicloridrina[*] e o bisfenol A[*] na presença de hidróxido de sódio, para se obter a resina de epóxido, éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA - *bisphenol A diglycidyl ether*). Esta resina representa mais de 75% das vendas totais de resinas epóxicas (Pham *et al.*, 2004).

Aumentando o rácio entre o bisfenol A e a epicloridrina durante o processo de fabrico, produzem-se resinas de epóxido DGEBA com massa molecular mais elevada, devido à repetição de n unidades de bisfenol A polimerizadas. Tipicamente, o número de unidades polimerizadas repetidas pode variar entre 0 e 25, *vide* figura 2.2 (Ellis, 1993).

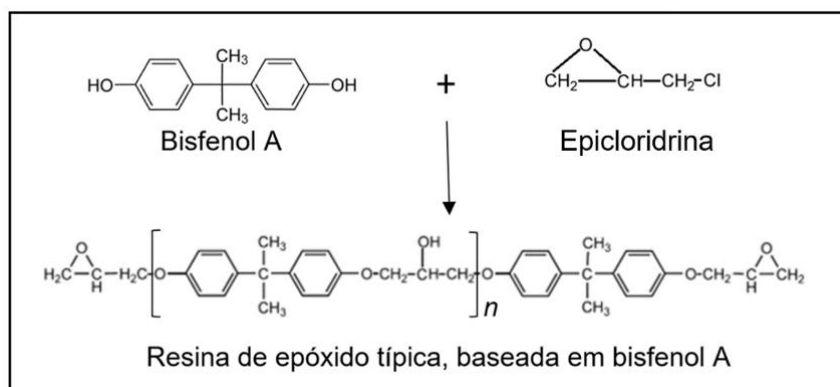


Figura 2.2 – Produção da molécula de DGEBA. Adaptado a partir de Ellis (1993).

Do mesmo modo, podem obter-se resinas de epóxido combinando a epicloridrina com o bisfenol F[*], a partir dos quais se obtém a resina de epóxido, éter diglicidílico de bisfenol F (DEGBF - *bisphenol F diglycidyl ether*).

Existem no mercado outras resinas de epóxido, destacando-se a Novolac[*]. A química destas resinas é muito semelhante à DGEBA, e foram criadas formulações para melhorar a densidade de ligações cruzadas. Efetivamente, elas formam redes poliméricas altamente reticuladas, com resistência química e temperatura elevadas, mas com baixa flexibilidade (Gardziella *et al.*, 2000).

De um modo geral, o anel oxirano, presente em todas as resinas de epóxido, abre-se, pela reação com o endurecedor, através do ataque de um nucleófilo (*vide* figura 2.3).

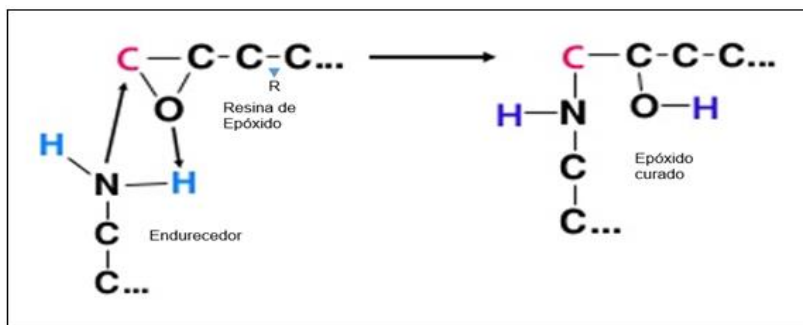


Figura 2.3 – Abertura do anel do grupo epóxido. Adaptado a partir de Sienel *et al.* (2000).

Como explicita a mesma figura, o anel oxirano abre-se pelo ataque do azoto no grupo amina[*], ligando-se com um carbono do grupo epóxido. Este mecanismo dá origem, ainda, à ligação do hidrogénio do grupo amina com o oxigénio do grupo epóxido, originando um grupo hidroxilo pendente, ou “livre”² (Masoumi *et al.*, 2016).

O radical R presente nas resinas de epóxido, esquematizado na figura 2.3, pode representar uma cadeia alifática, aromática ou cicloalifática (Ellis, 1993, Sienel *et al.*, 2000).

Como descrito anteriormente (cf. *supra*, pp. 2-2), as resinas de epóxido reagem, quando misturadas com um endurecedor, processo designado por cura. Da vasta gama de endurecedores existentes, os mais frequentemente utilizados são as aminas e as amidas.

No mecanismo de cura, o grupo amina reage com o anel oxirano da resina de epóxido abrindo-o (*vide* figura 2.3). Quando o anel oxirano se abre, pelo ataque do nucleófilo, os monómeros reagem criando ligações lineares entre eles, *i.e.*, polimerizam. Formam-se macromoléculas lineares, com ou sem ramificações. Conjuntamente com o processo anterior formam-se ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, *i.e.*, reticulações. É o conjunto dos processos de polimerização e reticulação que se designa por cura (*vide* figura 2.4).

² A designação de grupo hidroxilo “livre”, neste caso, tem a ver com o facto de estes grupos hidroxilos poderem formar ligações com outras moléculas ou átomos, apesar de estarem ligados às moléculas do polímero.

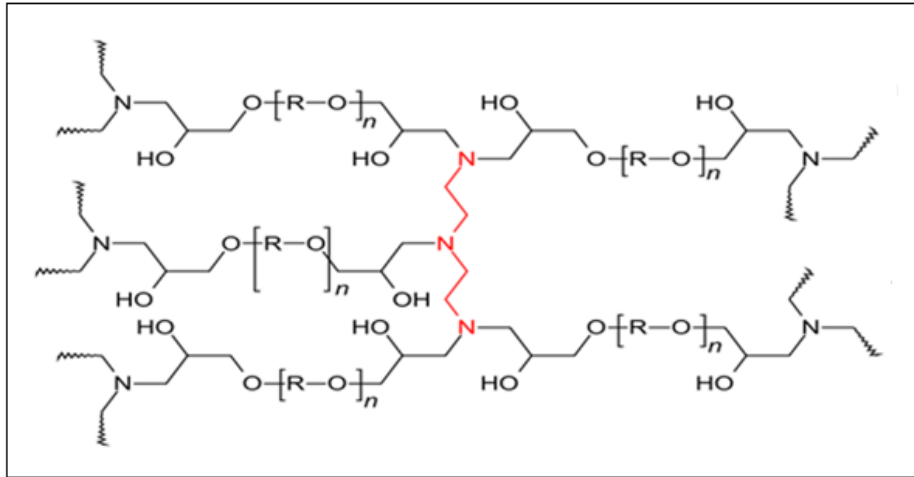


Figura 2.4 – Estrutura de um epóxico, após cura, de uma resina de epóxico (a preto) com uma amina (a vermelho). Adaptado a partir de Hakiki *et al.* (2015).

No processo de cura, considera-se, normalmente, o valor de conversão, para representar o estado (de cura) do sistema. Sistemas completamente curados têm, assim, um valor de conversão igual a um, enquanto um sistema em fase inicial de cura, tem um valor de conversão nulo (Choi, 2011). A cura de uma resina de epóxico é, então, uma reação de polimerização complexa, na qual as moléculas da resina formam ligações cruzadas tridimensionais entre o grupo epóxico e o agente de cura (Hakiki *et al.*, 2015). As cadeias longas, formadas durante a polimerização, ficam ligadas entre si por pequenas pontes, tornando-as resistentes a movimentos vibracionais ou rotacionais (Romão *et al.*, 2004). A rede tridimensional formada no processo, é insolúvel e infusível. Ela depende da resina, do agente de cura e do ambiente existente na sua formação e define as características e propriedades físicas finais do epóxico (Costa, 1998).

Para que a polimerização ocorra, os monómeros da resina de epóxico têm de ter, pelo menos, dois grupos epóxidos por molécula, definindo-se a funcionalidade de um monómero como o número de ligações que o mesmo cria com os outros monómeros. Monómeros com uma funcionalidade igual a um conduziriam a uma terminação na cadeia e, por isso, não podem ser utilizados. No caso de monómeros com funcionalidade igual a dois, formam-se polímeros lineares, que dão origem a um epóxico termoplástico. Monómeros com grupos funcionais superiores a dois, levam a ramificações no polímero formado, criando ligações cruzadas entre as suas cadeias, devidas às ramificações, que formam

uma matriz tridimensional e, conseqüentemente, um epóxico termoendurecível (Nič *et al.*, 2009).

Do mesmo modo, as moléculas do endurecedor têm de ter também, pelo menos em cada uma das suas terminações, um nucleófilo, para reagir com o anel oxirano das resinas. Analogamente, a funcionalidade dos endurecedores é definida pelo número de nucleófilos reativos. Também, neste caso, a funcionalidade, no mínimo, tem de ser igual a dois, para que as macromoléculas formadas se possam interligar. Teoricamente e, na maioria dos casos, a matriz epóxica é obtida através de uma estequiometria equimolar entre a resina de epóxico e o agente de cura, embora possa variar até uma razão de 10:1 (D'Almeida *et al.*, 1998).

Como explicitam as figuras 2.3 e 2.4, quando o endurecedor reage com o anel oxirano da resina, abre-o. O grupo epóxico deixa de estar disponível no polímero resultante, formando-se vários grupos hidroxilos “livres”. Os sistemas epóxidos formados deste modo são altamente reticulados, com boas propriedades adesivas e criam uma boa barreira, mesmo à difusão de pequenas moléculas (Salame *et al.*, 1974, Salame, 1986, Pham *et al.*, 2004).

Estes sistemas são, na classe dos polímeros, os mais versáteis, tendo as aplicações mais diversas, como: revestimentos, primários para pintura automóvel, proteção de circuitos impressos, encapsulamento de semicondutores, ligantes e compostos para a indústria aeroespacial (Ellis, 1993).

O processo de cura de uma resina de epóxico é uma reação complexa e envolve uma sucessão de quatro etapas, que se ilustram na figura 2.5, e identifica de seguida:

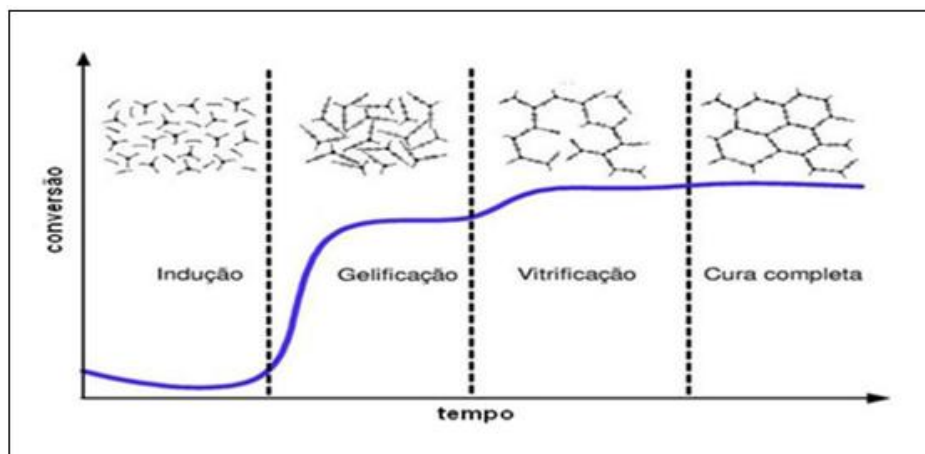


Figura 2.5 – Estados de cura para resinas de epóxico. Adaptado a partir de Shigue *et al.* (2004).

- i) Indução - Fase inicial de mistura, onde ocorre a difusão[*] das moléculas da resina de epóxido e do agente de cura (Shigue *et al.*, 2004);
- ii) Gelificação - Fase em que ocorre formação da cadeia polimérica e que corresponde à produção de uma estrutura gigante, macromolécula, através da ligação dos monómeros. Macroscopicamente, esta transição é caracterizada pela passagem de um estado líquido viscoso para um estado sólido, borrachoso. Neste estado, a viscosidade[*] do sistema cresce rapidamente, tendendo para infinito. Dá-se, no final desta fase, o estágio pós-gelificação, caracterizado pelo aumento da densidade das ligações cruzadas criadas, dando origem ao comportamento viscoelástico do fluido (Cadenato *et al.*, 1997, Costa *et al.*, 1999);
- iii) Vitrificação - Esta fase ocorre quando a temperatura de transição vítrea[*], T_g , supera ou iguala a temperatura da reação de cura, T . Esta fase, quando $T_g \geq T$, pode ser alcançada, tanto por mecanismos isotérmicos[*] como não isotérmicos, antes ou depois da gelificação. O sistema, neste estado, apresenta uma estrutura rígida por causa da reticulação total das cadeias, decorrente do aumento na densidade de reticulações após a gelificação. Assim, o material pode ser armazenado de forma segura, desde que o valor $T_g - T$ seja suficientemente elevado, de forma a evitar progressões significativas na reação de polimerização (Van Assche *et al.*, 1997, Lionetto *et al.*, 2004);
- iv) Cura – A fase de cura, no estado vítreo, torna-se extremamente lenta, e o processo químico reativo é controlado por difusão (Van Assche *et al.*, 1997, Lionetto *et al.*, 2004, Hong *et al.*, 1991).

Apesar de muitos sistemas de resina de epóxido/endurecedor curarem à temperatura ambiente, alguns necessitam de calor, sendo comum, consoante os sistemas, temperaturas até 150 ou 200 °C. Temperaturas mais baixas do que o necessário, durante a cura, resultam em epóxidos com deficiências na rede, devido à polimerização incompleta na fase de gelificação e, conseqüentemente, com redução nas suas propriedades mecânicas, químicas e de resistência ao

calor. A temperatura de cura deve aproximar-se da temperatura de transição vítrea do epóxido, de modo a obter-se a otimização das suas propriedades (Sinclair, 1992).

Geralmente, as resinas de epóxido, antes do processo de cura, não apresentam propriedades de grande relevância, tanto mecânicas como químicas e térmicas. Após cura, e devido às reticulações formadas, as resinas de epóxido, na maior parte dos casos, dão origem a um material termoendurecível amorfo com excepcionais propriedades mecânicas (*i.e.*, tensão limite e do módulo de elasticidade elevados), excelente resistência química contra a humidade e a corrosão, boas propriedades térmicas, boa capacidade de adesão a outros materiais, boas propriedades dielétricas, ausência de emissões voláteis, uma baixa contractibilidade e boa estabilidade estrutural.

Para além destas propriedades, pode-se acrescentar a possibilidade de usar e combinar diferentes tipos de monómeros, por forma a obter epóxidos para necessidades específicas, bem como a possibilidade de introduzir modificadores para condicionar as propriedades óticas (*e.g.*, a dispersão de gotas de cristais líquidos na matriz epóxica) ou outras (Ellis, 1993).

Estes materiais possuem, ainda, um elevado grau de coesão intramolecular, ou seja, apresentam uma forte ligação entre as cadeias poliméricas, conduzindo, por isso, a uma diminuição do volume livre[*] dentro do epóxido e, conseqüentemente, criando uma boa barreira à absorção, mesmo para pequenas moléculas, tais como os gases atmosféricos.

Não obstante o contexto favorável apresentado, é necessário referir, também, alguns cuidados relativamente ao uso destes materiais. Devem destacar-se os riscos associados para a saúde humana e para o ambiente. Os endurecedores baseados em aminas são, em geral, corrosivos, mas também podem ser tóxicos, carcinogénicos ou mutagénicos. As aminas aromáticas são conhecidas por poderem ser (eventualmente) carcinogénicas; em contrapartida, as aminas alifáticas ou cicloalifáticas são, normalmente, mais seguras e, por isso, as mais utilizadas atualmente. As resinas de epóxido líquidas, no seu estado não curado, são irritantes para a pele e olhos humanos e tóxicas para os organismos aquáticos (HSE, 2003). Pelos motivos assinalados, a manipulação destes componentes para a produção de epóxidos deve ser objeto de medidas de proteção adequadas.

2.2 – Propriedades dos epóxidos

No mercado existem várias substâncias com a designação de resina de epóxido, às quais se juntam também diversos endurecedores. Alterando os componentes do sistema resina de epóxido/endurecedor podem criar-se epóxidos com propriedades distintas, de forma a satisfazerem a maioria dos requisitos necessários para funções específicas. Todavia, muitas das características básicas estão sempre presentes, nomeadamente:

- a reação de polimerização não liberta produtos voláteis;
- excelente adesão à maioria dos substratos devido à existência de muitos grupos hidroxilos polares presentes na estrutura;
- excelente resistência à fratura e à fadiga;
- excelente rigidez;
- dureza baixa, que pode ser favorável em algumas formulações;
- boa estabilidade térmica;
- elevada resistência elétrica, que faz destes materiais excelentes isoladores elétricos;
- resistência moderada à incorporação de água;
- boa resistência a solventes;
- resistência baixa ou moderada à radiação ultravioleta;
- flexibilidade na escolha de monómeros e comonómeros, o que possibilita a obtenção de produtos variados, desde borrachas com temperatura de transição vítrea baixa, até materiais rígidos com temperatura de transição vítrea alta;
- possibilidade de usar e combinar diferentes substâncias para obter materiais específicos;
- muito baixa contração durante a formação do epóxido, podendo ser completamente eliminada em certas formulações;
- possibilidade de introdução de modificadores;
- nenhum outro material plástico tem uma resistência mecânica tão elevada como um epóxido bem formulado;
- possibilidade de variar as propriedades do epóxido, permitindo criar epóxidos resistentes à maioria das substâncias químicas.

Deste vasto conjunto de características resultam importantes propriedades associadas a estes materiais. Assim, as pequenas dimensões das cavidades, aliadas à existência de vários grupos hidroxilos “livres” existentes ao longo das cadeias poliméricas e que podem ligar-se às moléculas incorporadas, permitem um bloqueio muito eficaz às moléculas incorporadas (Salame *et al.*, 1974, Salame, 1986). A excelente aderência à maioria das substâncias, desde o aço ao alumínio, é também consequência da existência destes grupos hidroxilos pendentos nas longas cadeias do epóxido depois da cura (Pham *et al.*, 2004).

Este tipo de epóxidos, quando curados e para temperaturas abaixo de T_g , são materiais geralmente bastante rígidos, com valores de ductilidade baixos. As outras propriedades mecânicas podem ser bastante diversificadas, dependendo da formulação do sistema utilizado (Pham *et al.*, 2004).

As excelentes propriedades que os epóxidos adquirem depois da cura, a versatilidade na formulação e os custos reduzidos, trouxeram a estes materiais uma ampla aceitação em múltiplas aplicações adesivas, estruturais e de revestimento, sendo utilizados extensivamente em vários domínios.

Estes epóxidos muito reticulados têm alguns inconvenientes. Um dos mais relevantes é serem, geralmente, higroscópicos, o que pode deteriorar as suas propriedades pela incorporação de água (Li *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2011). Em muitas aplicações, o epóxido é exposto a ambientes húmidos e a altas temperaturas, podendo, nessas circunstâncias, ocorrer degradações no epóxido. Todavia, a estrutura aromática[*] das resinas epóxicas proporciona, nos epóxidos curados, um bom desempenho hidrofóbico.

A baixa resistência à radiação ultravioleta é também um fator importante, especialmente em revestimentos que estão sujeitos a exposição solar, como os que são utilizados na indústria automóvel e marítima. Nestes casos, deve-se evitar o uso de resinas baseadas em bisfenol A, devido à sua baixa resistência a este tipo de radiação (Mailhot *et al.*, 2005). Os autores mostraram que a formação de produtos resultantes da incidência de radiação ultravioleta está associada a quebras na cadeia polimérica. Também Monney *et al.* (1998) mostraram que nas resinas de epóxido DGEBA são possíveis várias reações induzidas por radiação ultravioleta que levam à formação de fotoprodutos, em particular, peróxidos[*] e hidroperóxidos, os quais, por sua vez, contribuem para

o início de algumas reações de oxidação. Na figura 2.6, mostra-se o mecanismo de fotodegradação.

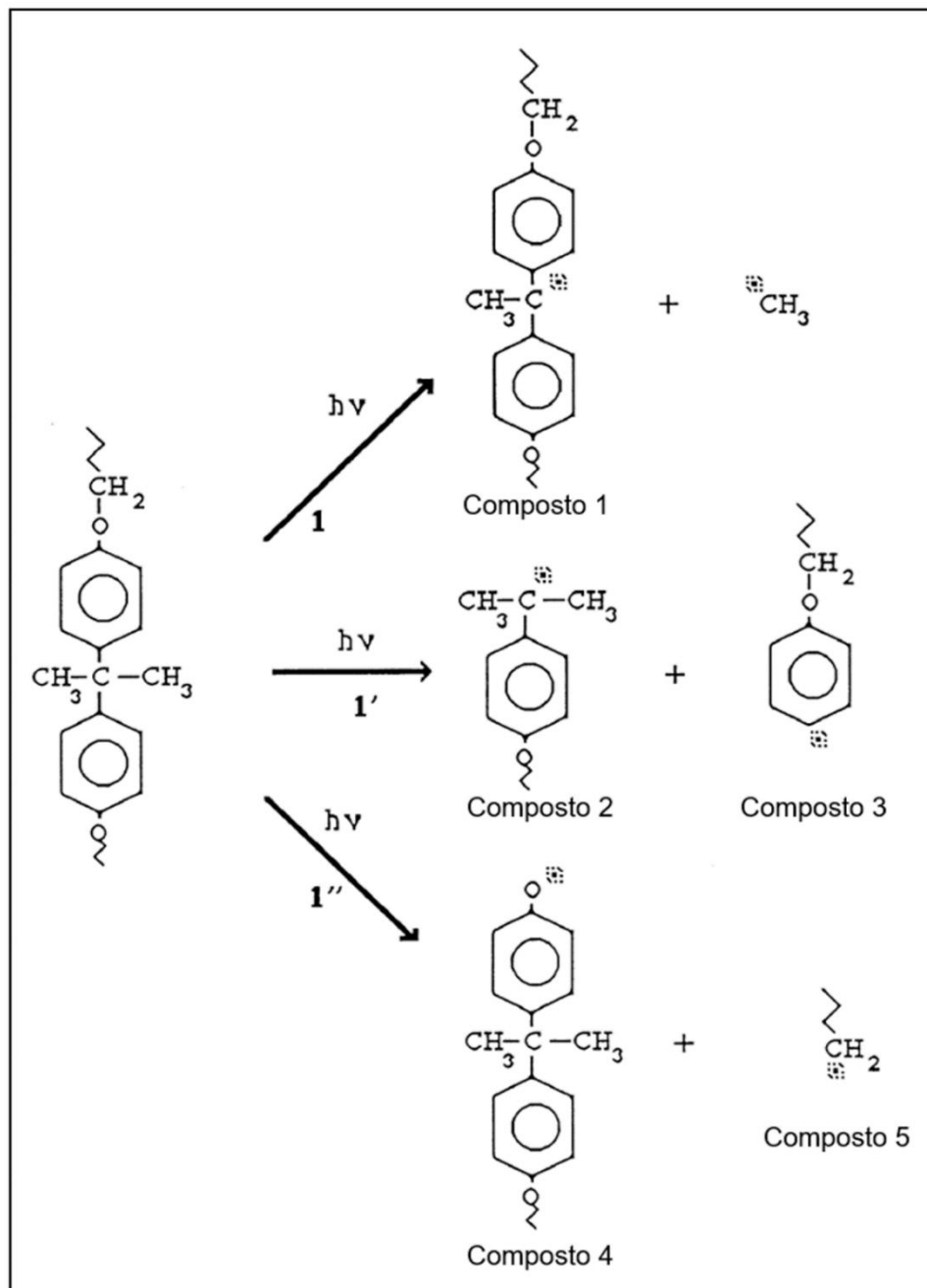


Figura 2.6 – Fotodegradação da matriz epóxica. Adaptado a partir de Monney *et al.* (1998).

2.3 – Resistência dos epóxidos à temperatura

Vários estudos do comportamento mecânico de epóxidos, estático e dinâmico, demonstraram que muitos deles apresentam mais do que uma transição térmica, quando investigados numa escala de temperatura ou tempo alargado. Contudo, a transição térmica mais importante num epóxido, é a transição vítrea, T_g (Mazurin, 2007).

Esta transição é observada quando as cadeias moleculares do epóxido adquirem energia térmica, para superar as barreiras energéticas necessárias à rotação das ligações. Assim, acima de T_g , o material passa para o estado borrachoso, caracterizado por uma maleabilidade limitada. Quando a temperatura diminui, a maleabilidade das cadeias moleculares reduz-se e, para temperaturas abaixo de T_g , o material torna-se rígido ou, com mais rigor, vitrificado. Abaixo de T_g , a relaxação da estrutura vítrea não varia da mesma forma que para temperaturas acima desse valor. O coeficiente de expansão térmico[*] também é diferente, acima e abaixo de T_g . No estado vitrificado o coeficiente de expansão térmico é, *grosso modo*, equivalente ao de um sólido cristalino, e o epóxido comporta-se como um sólido quebradiço (Wetton *et al.*, 1991).

Apesar das mudanças nas suas propriedades físicas, esta alteração não é uma transição de fase de primeira ordem[*]. A determinação desta transição térmica pode ser realizada através de vários métodos experimentais, tais como a calorimetria diferencial de varrimento (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*), a análise mecânico-dinâmica (DMA - *Dynamic Mechanical Analysis*), a análise termo-mecânica (TMA - *Thermo-mechanical Analysis*) e a espectroscopia de tempo de vida de aniquilação do positrão (PALS - *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*), entre outros. A determinação do valor desta transição depende das taxas de aquecimento/arrefecimento do epóxido e, também, do método utilizado para a sua determinação. Deste modo, existem definições diferentes para T_g aceites como padrões científicos (Mazurin, 2007).

Goyanes *et al.* (2004) verificaram, nos seus estudos, que a relação Pressão-Volume-Temperatura (PVT), incluindo os coeficientes de expansão e de compressão isotérmicos e o comportamento cristalino e borrachoso em polímeros, está diretamente relacionada com a sua composição e estrutura. Os

mesmos estudos revelaram a existência de uma relação direta entre as características macroscópicas e microscópicas das estruturas epóxicas. Os dados obtidos apresentam uma boa correlação entre o volume a nível macroscópico e a estrutura a nível microscópico, demonstrando que a estrutura molecular do endurecedor é a responsável pelo empacotamento das cadeias moleculares que constituem a estrutura do epóxido. Estas observações mostraram, pela primeira vez, que as variações de volume, a nível macroscópico, são totalmente dependentes da variação do tamanho médio do volume livre das cavidades nanométricas (*holes*) e que este volume é determinado pela estrutura química do endurecedor. Também Somoza *et al.* (2007) verificaram que o volume específico, V , determinado pela evolução dos parâmetros de pressão, volume e temperatura está relacionado com o tamanho das cavidades nanométricas, v_h , determinados pela espectroscopia PALS, *vide* figura 2.7.

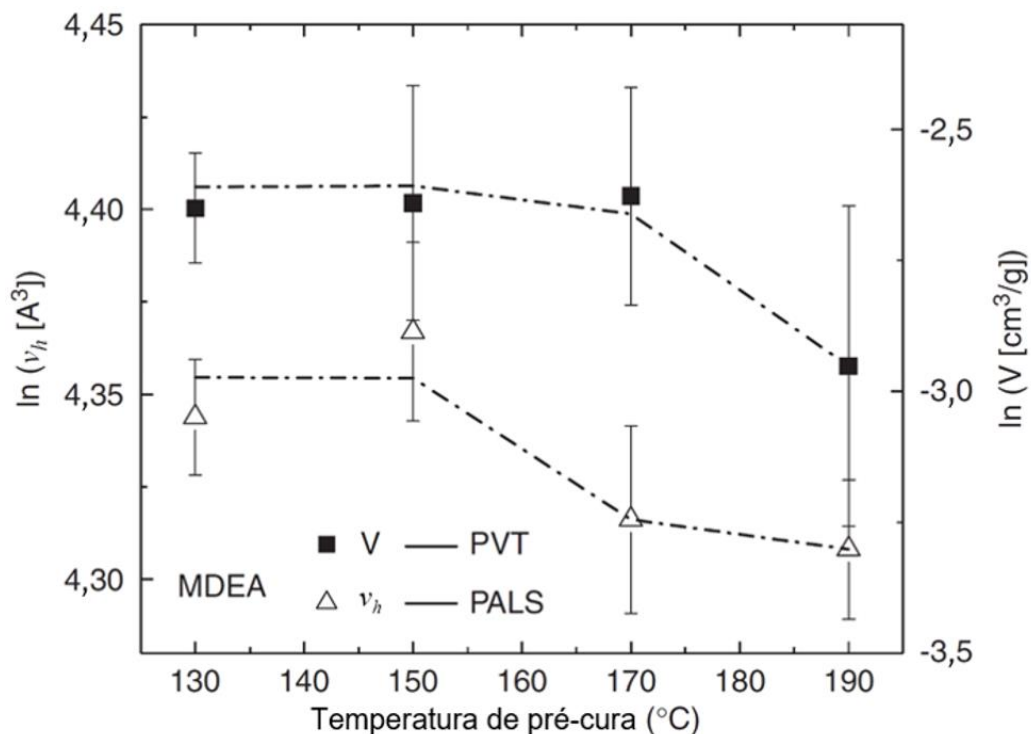


Figura 2.7 – Valores de $\ln v_h$ e de $\ln V$ em função da temperatura das amostras.

Adaptado a partir de Somoza *et al.* (2007).

Desta forma, a seleção do endurecedor, *i.e.*, do agente de cura, é tão importante como a seleção da resina de epóxido. Dado que estes agentes de cura se tornam parte da rede estrutural do epóxido através da reticulação, têm de ser observados alguns cuidados especiais, além de afetarem a viscosidade e

a reatividade da formulação, determinam também as ligações químicas criadas, bem como a funcionalidade das ligações cruzadas, que se formam no processo de cura.

Estudos realizados por Dlubek *et al.* (2003), através da técnica PALS, mostraram que a densidade de cavidades não se altera, nem com a temperatura, nem com a quantidade de plasticizante introduzido no epóxico, e que a variação do volume livre específico depende somente da variação do volume médio das cavidades ao nível nanométrico. Os mesmos estudos mostraram, ainda, que a temperatura de transição vítrea se altera de forma significativa com a percentagem de plasticizante introduzido no epóxico, *vide* figura 2.8.

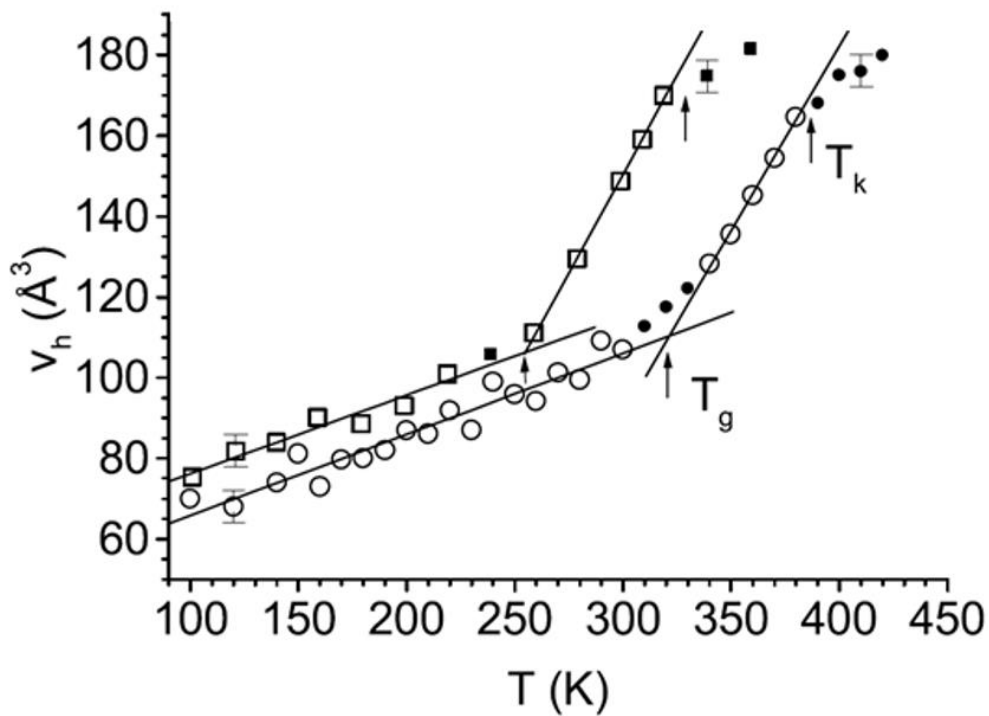


Figura 2.8 – Volume médio das cavidades V_h em função da temperatura.

Adaptado a partir de Dlubek *et al.* (2003).

2.4 – Difusão da água em epóxidos

A incorporação de água nos epóxidos está associada à existência de volumes livres e à formação de grupos polares, hidroxilos e aminas, durante o processo de polimerização. Este processo tem sido exaustivamente estudado devido ao impacto na estabilidade estrutural do material (Li *et al.*, 2009, Wang *et al.*, 2011, Hill *et al.*, 2020).

Num epóxido seco, são possíveis vários tipos de ligações intramoleculares covalentes com o grupo hidroxilo, *vide* figura 2.9.

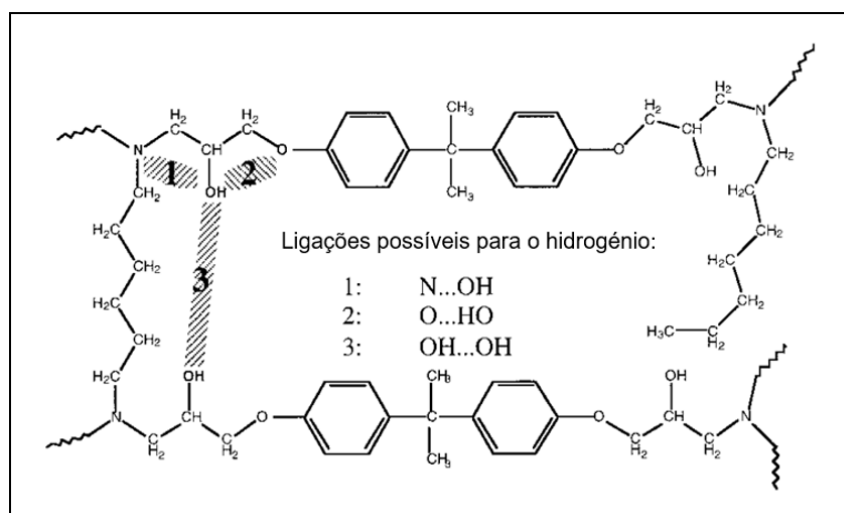


Figura 2.9 – Possíveis tipos de ligação do hidrogênio do grupo hidroxilo.

Adaptado a partir de Soles *et al.* (2000).

Como explicita a figura 2.9, uma das ligações possíveis, indicada na figura como **1**, é formada quando o grupo hidroxilo se estende para trás e se liga com o azoto responsável pela reticulação; outra das ligações possíveis, identificada como **2**, é formada entre o grupo hidroxilo e o oxigênio do grupo éter mais próximo; por último, pode ainda formar-se uma ligação entre dois grupos hidroxilos, legendada como **3** na figura. Podem, ainda, formar-se ligações similares entre moléculas vizinhas, criando ligações intermoleculares, embora, num epóxido, não exista uma distinção, em sentido estrito, entre intramolecular e intermolecular (Soles *et al.*, 2000).

Quando o material epóxido incorpora humidade, existem evidências de que as moléculas de água incorporadas se ligam aos grupos hidroxilos polares, ficando capturadas nas nanocavidades do material. Vários estudos envolvendo

espectroscopia de infravermelho, caracterização dielétrica e ressonância magnética (MR - *Magnetic resonance*), suportam estas evidências (Netravali *et al.*, 1984, Garden *et al.*, 2017, Hayward *et al.*, 1997, Fuller *et al.*, 1979).

A literatura científica distingue várias formas de interação entre a molécula de água e os materiais epóxidos. Apicella *et al.* (1984) identificaram três modos de interação:

- i) adsorção[*], em centros hidrofílicos que definem as cavidades do epóxido;
- ii) condensação, dentro das cavidades do epóxido;
- iii) absorção, difusão e eventual ligação com os grupos polares pendentes da rede polimérica do epóxido.

Estes investigadores descobriram que a incorporação de água pode alterar de forma irreversível a estrutura da rede polimérica, mas isso apenas ocorre a temperaturas elevadas ou quando a polimerização da matriz é incompleta. No entanto, como a difusão de uma molécula pequena no polímero pode ser descrita por saltos da molécula entre as cavidades criadas pelas flutuações térmicas da cadeia polimérica, então o salto depende da energia necessária para que as cadeias que circundam a molécula difundida criem o espaço suficiente à passagem da molécula para outra cavidade. No caso da água, significa que a água poderá estabelecer pontes de hidrogénio com os centros polares quando as flutuações térmicas rompem as pontes de hidrogénio estabelecidas entre as cadeias.

De facto, Moy *et al.* (1980) encontraram indícios de interações fortes entre as moléculas de água e a primeira camada da superfície do epóxido, relativamente às interações de camadas subsequentes com moléculas de água. Este resultado é consistente com a hipótese de as moléculas de água formarem pontes de hidrogénio com centros hidrofílicos, dentro do epóxido. Assim, em 1980, Adamson propôs que a água, inicialmente, entraria nas cavidades do epóxido e, depois, poderia difundir no interior do mesmo, onde formaria ligações de hidrogénio. Jelinsky *et al.* (1985) concluíram que dentro do epóxido as moléculas de água não são totalmente livres, pois algumas não podem movimentar-se por se encontrarem fortemente ligadas pelas pontes de hidrogénio aos centros polares. Woo *et al.* (1987), utilizando os resultados

obtidos através de métodos dielétricos, confirmaram que a água também forma agrupamentos, mas não estão fortemente ligados com o epóxido.

A investigação sobre os processos de incorporação e remoção de água em diferentes tipos de epóxidos, permitiu que Zhou *et al.* (1999) estabelecessem que as interações polares entre as moléculas de água e o epóxido têm grande influência na incorporação de água. Assim, quanto maior for a polaridade do epóxido, maior será a sua capacidade de incorporação de água. Baseados nos resultados obtidos, propuseram que existem dois tipos de ligação entre a molécula de água e o epóxido, que designaram por água de tipo I e de tipo II.

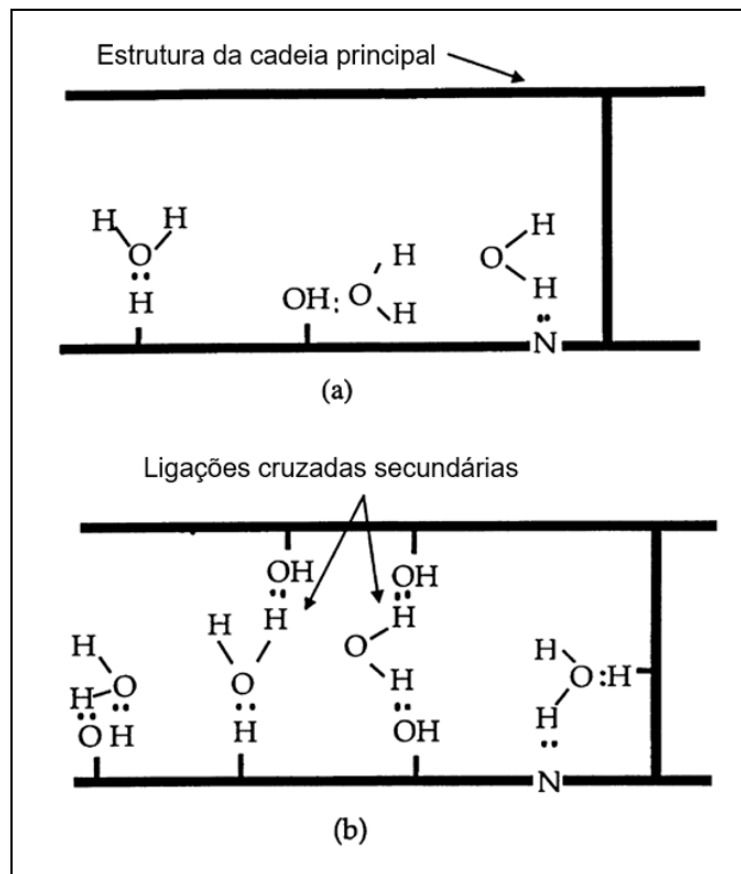


Figura 2.10 – Molécula de água ligada ao epóxido por ligação de hidrogênio.

Imagem retirada de Zhou *et al.* (1999).

A água de tipo I corresponde à molécula de água que forma uma única ligação de hidrogênio com o epóxido (*vide* figura 2.10 (a)). Este tipo de ligação com a molécula de água possui uma energia de ativação para a sua remoção de, aproximadamente, $9,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e perturba as forças de Van der Waals[*] entre as cadeias poliméricas, aumentando a mobilidade destes segmentos poliméricos, ou seja, a água atua como um plasticizante.

A água do tipo II é resultado de a molécula da água formar múltiplas ligações de hidrogénio com o epóxido (*vide* figura 2.10 (b)). Esta ligação possui, por isso, uma energia de ativação para a sua remoção mais elevada, aproximadamente igual a $15,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

As ligações de tipo I serão mais fáceis de remover do que as ligações de tipo II. Segundo estes investigadores, a água do tipo I parte as ligações de hidrogénio ao longo dos segmentos da cadeia polimérica ($\approx 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e é responsável pelo inchamento (*swelling*) do epóxido. A água do tipo II aumenta, no epóxido, com o tempo de exposição deste à humidade e também com a temperatura. Para estes autores, a água passa de uma ligação de hidrogénio com um único centro hidrofílico para ligações de hidrogénio com dois centros. Concluíram, assim, que a água do tipo II reverteria alguns dos inchamentos e, conseqüentemente, não iria plastificar o epóxido. Do total de água incorporada, a água do tipo I seria a dominante e a água do tipo II dependeria fortemente do tempo de exposição e da temperatura. Os espectros MR realizados também permitiram concluir que, aparentemente, a água interage com o epóxido através de ligações de hidrogénio.

Como consequência da incorporação de água pelo epóxido, e devido às ligações de hidrogénio formadas entre as moléculas da água e os grupos funcionais polares existentes na estrutura epóxica, a estabilidade térmica da estrutura é modificada. Observa-se um aumento no volume do epóxido e um decréscimo na temperatura de transição vítrea do mesmo, devido ao efeito plasticizante da água (*i.e.*, ao aumento na mobilidade das macromoléculas).

O efeito conhecido como envelhecimento físico[*] do epóxido pela ação da água e temperatura, causa plasticização do epóxido (um efeito físico) e, eventualmente, quebras nas cadeias poliméricas (um efeito químico), acompanhadas pela degradação do agente de cura (De'Nève *et al.*, 1993).

Os efeitos ambientais decorrentes da temperatura e da humidade relativa do ar podem ser efetivamente irreversíveis devido à afinidade da água com os grupos funcionais polares, provocando a quebra das ligações entre as cadeias do epóxido (Zhou *et al.*, 1999). A redução do seu desempenho em ambiente hostil é, necessariamente, uma preocupação inerente à utilização destes materiais, já que o ciclo contínuo de exposição alternada a ambiente seco e húmido e o conseqüente processo de expansão/contração, estimula a formação

de micro fendas que fragilizam o epóxico e facilitam a incorporação de mais água no mesmo (Sobrinho, 2005). Collings, Harvey e Dalziel (1993) referem que o aumento da água incorporada tem efeito muito similar ao do aumento da temperatura. Nos seus estudos experimentais, mostraram que um aumento de 70 °C na temperatura produz um efeito análogo ao da incorporação de água, tanto na resistência à compressão como na tração e na quebra das cadeias poliméricas.

Por outro lado, tanto a topologia como os centros polares dos epóxidos afetam o transporte de água no seu interior (Soles *et al.*, 2000). Deste modo, outro fator importante na incorporação de água é a configuração geométrica espacial na molécula da resina, que pode resultar numa estrutura mais aberta, favorecendo a incorporação de água pelo epóxico dentro dos interstícios da estrutura molecular. Por isso define-se um volume livre intrínseco, presente para 0 K, e um volume livre dinâmico, que aumenta com a temperatura, criado devido aos movimentos moleculares e vibrações térmicas. Na figura 2.11 representa-se o volume livre total encontrado por estes autores, para vários epóxidos maleáveis, com diferentes valores de ductilidade. O volume livre total, para transporte das moléculas de água dentro do epóxico, será então a soma do volume intrínseco e do volume dinâmico. Pode entender-se o volume livre total como um conjunto de canais estreitos, “túneis”, formados através de séries de cavidades ligadas.

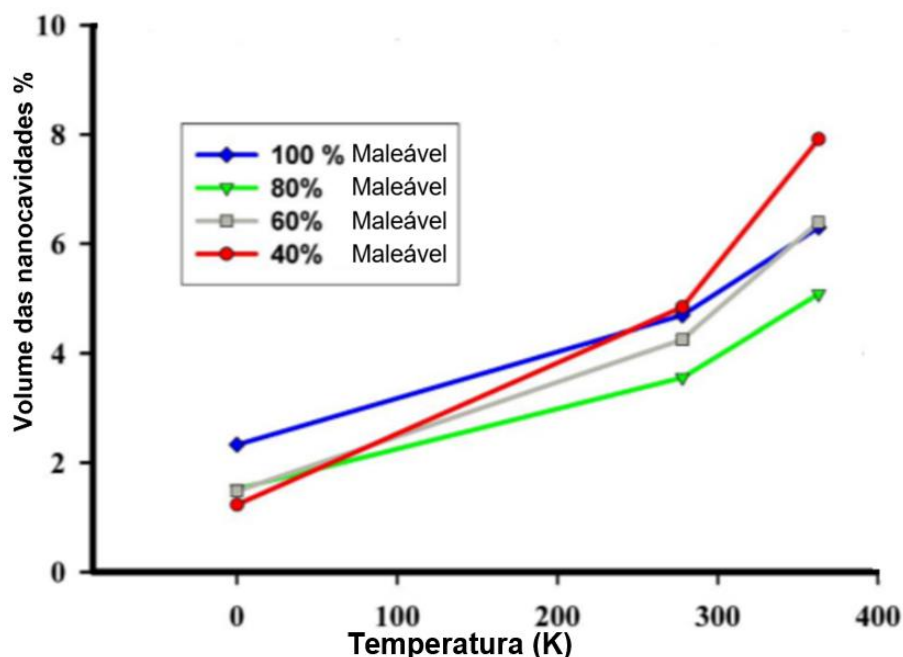


Figura 2.11 – Volume livre disponível para transporte. Adaptado a partir de Soles *et al.* (2000).

Estudos realizados através da espectroscopia PALS obtiveram as dimensões médias destas cavidades. Os valores encontrados para o diâmetro médio das cavidades foram de 5 a 6 Å (Soles *et al.*, 2000). Estes investigadores determinaram, também, os valores para o coeficiente de difusão de água nos vários epóxidos, concluindo que são similares. Verificaram que estes exibem uma dependência da temperatura similar à encontrada por Ball *et al.* (2003) para o coeficiente de difusão de água em Amerlock 400 (PPG, 2015), representado na figura 2.12.

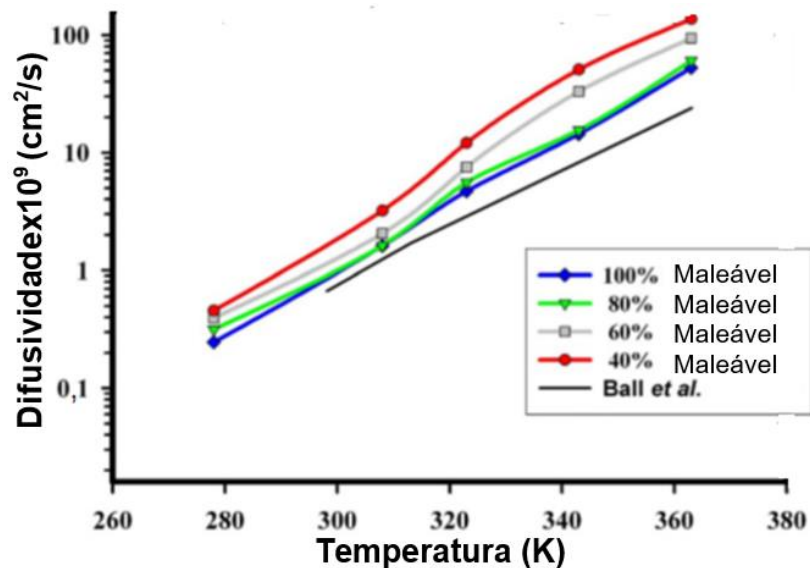


Figura 2.12 – Coeficientes de difusão encontrados para epóxidos com diferentes valores de ductilidade. Adaptado a partir de Soles *et al.* (2000).

O volume da cavidade afeta o fluxo inicial de água no epóxido; posteriormente não se regista nenhuma correlação entre a incorporação de água e o volume da cavidade (Soles *et al.*, 2000). Esta evidência, foi interpretada como indicadora de que a água altera o seu caminho de difusão no epóxido. A limitação na incorporação de água foi atribuída à ligação da molécula de água através das ligações do hidrogénio com os centros polares, ao longo das passagens estreitas ou nanoporos. A incorporação de água total pelo epóxido está, assim, relacionada com a concentração de centros polares no epóxido, um comportamento anómalo, não fickiano, que não é completamente descrito apenas pelo processo de difusão.

Pode, então, correlacionar-se a incorporação de água com o volume livre existente dentro da molécula. Desta forma, epóxidos com um arranjo molecular compacto são mais eficazes na resistência à entrada de água (Zhou *et al.*, 1999).

Neste contexto, o conceito de volume livre é importante para explicar e entender o comportamento físico, químico e mecânico dos epóxidos. A teoria dos volumes livres foi primeiramente desenvolvida por Henry Eyring *et al.* (1955) para tentar explicar os fenômenos da viscosidade, plasticidade e difusão. Segundo esta teoria, o movimento molecular, no material, depende da presença de cavidades, *i.e.*, de volumes livres. Entende-se que o movimento molecular e, subsequentemente, muitas das propriedades físicas que os epóxidos exibem, não podem ocorrer sem a presença desses volumes livres.

Apesar dos vários estudos sobre o transporte de água em epóxidos, o mecanismo exato que governa a incorporação de água e a sua difusão no material continua sem uma descrição completa capaz de descrever todos os processos de incorporação e difusão de água nestes materiais (Li *et al.*, 2009, Sindhu *et al.*, 2021). Contudo, na bibliografia especializada, regista-se o papel atribuído ao volume livre, para explicar o comportamento do epóxido, tanto na incorporação e difusão da água, como também no aumento de volume, ou inchamento.

A formação de microfendas e fendas num epóxido pode ser facilitada pela presença de água, pois esta provoca alterações na tensão superficial e no pH, promovendo falhas, designadamente fendas, na interface (D'Almeida *et al.*, 1998). Os agentes ambientais têm, assim, uma grande influência nos processos de criação de fendas em epóxidos (Osswald *et al.*, 2012). Num ambiente com água ou ar húmido, o epóxido com microfendas ou fendas irá incorporar mais água do que um epóxido sem fendas (Zhou *et al.*, 1995). Neste caso, o epóxido terá um aumento de massa, perda de rigidez e uma eventual degradação de outras propriedades (Rosu *et al.*, 2002).

A remoção de água em epóxidos não tem sido tão extensivamente estudada como a incorporação. No entanto, os estudos realizados mostraram que a incorporação de água muda os coeficientes de difusão no epóxido e que, mesmo para longos períodos de remoção, alguma humidade fica retida no material, sendo apenas removível com temperaturas superiores a 100 °C (Moy *et al.*, 1980).

Os estudos de Zhou *et al.* (1999) descrevem que a taxa de remoção de água em epóxidos é elevada no início, mas diminui com o tempo. E, mesmo para longos tempos de remoção, concretamente, quando superiores a 1450 horas,

alguma água residual fica retida nas amostras. Verificaram, também, que a água residual no epóxico somente é removida quando a temperatura do sistema é de 120 °C.

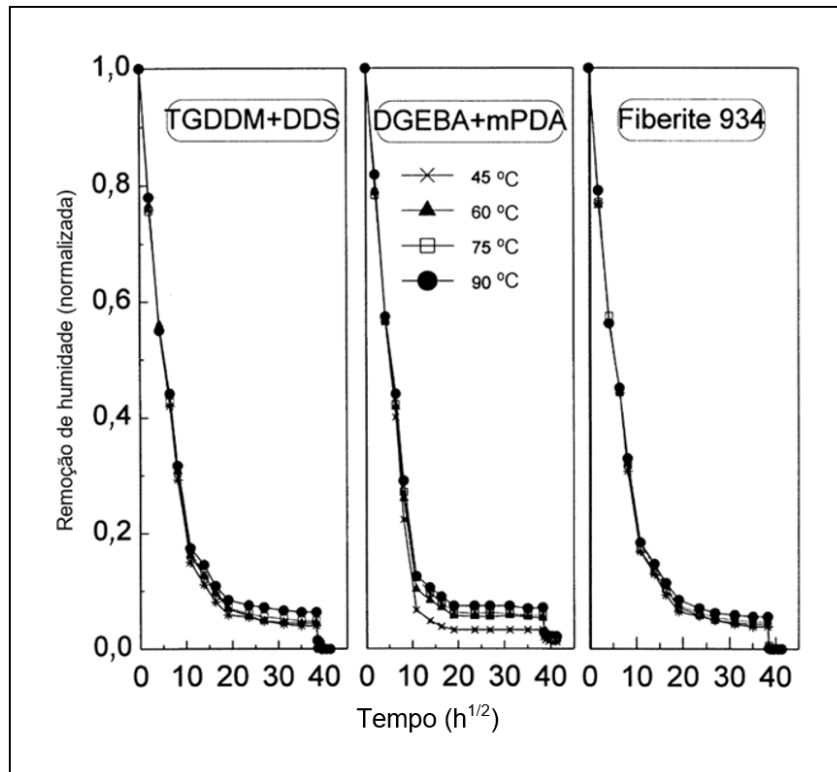


Figura 2.13 – Mecanismos de remoção de umidade em epóxicos, em função do tempo.

Adaptado a partir de Zhou *et al.* (1999).

Como ilustra a figura 2.13, a remoção de umidade do epóxico é muito elevada nas primeiras 100 horas, diminui significativamente a partir desse período, e alcança um patamar às 1450 horas. Esse valor só é reduzido quando se aumenta a temperatura para 120 °C e se mantém a remoção por mais 240 horas a esta temperatura. Apenas por esta via a umidade residual do sistema é removida.

Soles *et al.* (2000) observaram que a degradação do epóxico associada à incorporação de água afeta o coeficiente de difusão do processo de remoção da mesma. Verificaram que o coeficiente de difusão para a remoção de água é superior ao encontrado para a incorporação, e que exposições prolongadas a ambientes saturados de água, conduzem a danos irreversíveis no epóxico. Os estudos sobre remoção de água confirmaram que a água, dentro do epóxico, se encontra ligada de formas diferentes.

2.5 – Modelos utilizados no estudo da dinâmica da difusão

O termo difusão deriva do verbo latino “diffundere” (Casteleiro, 2001) que significa espalhar, e existem duas abordagens para o conceito: a fenomenológica e a física ou atômica (Philibert, 2005). Na abordagem fenomenológica ou clássica, que se iniciou com as leis de difusão de Fick e as suas implicações matemáticas (Fick, 1855), o processo da difusão é caracterizado pelo simétrico do gradiente[*] da concentração da espécie que se difunde, sem que haja movimento do conjunto; do ponto de vista físico ou atômico (Einstein, 1905) a difusão é considerada como resultado de um passeio aleatório[*] das partículas difundidas. Do ponto de vista físico ou atômico, Einstein apresenta uma descrição física do movimento Browniano, verificado experimentalmente mais tarde por Perrin, em 1909.

Estatisticamente, é possível calcular-se a distância média percorrida num dado intervalo de tempo, mas é impossível prever-se qual a direção que uma determinada molécula irá tomar num determinado instante. Pode, assim, definir-se o fluxo difusivo[*], J , de uma substância difundida num epóxido, como a quantidade desta substância que atravessa um plano (superfície) de unidade de área normal à direção do fluxo da substância difundida por unidade de tempo, independente do estado de agregação do epóxido. Ou seja,

$$J = Q/(At) \quad (eq.2.1),$$

onde Q representa a quantidade total da substância difusiva que atravessou a área A por unidade de tempo t .

Baseando-se na analogia entre a difusão, a transferência de calor por condução e a transferência de cargas elétricas, Fick postula que a transferência de matéria por difusão pode ser expressa como proporcional ao simétrico do gradiente da concentração[*] da substância difusiva, C , em qualquer ponto ou plano do meio onde a difusão ocorre. Matematicamente, pode-se expressar esta relação, enunciada empiricamente em 1855, e designada como primeira lei de Fick[*], através de

$$J_x = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (eq.2.2),$$

onde x representa a coordenada espacial normal ao plano de referência e D representa uma constante de proporcionalidade que descreve a interdifusão dos componentes, expressa em unidades de comprimento ao quadrado e o inverso do tempo (e.g., $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e é comumente designada como coeficiente de difusão ou simplesmente difusividade (Fick, 1855, Fick, 1855^a). Esta equação pode ser aplicada diretamente na difusão em regime estacionário, *i.e.*, quando o valor da concentração da substância difundida não varia com o tempo, $\partial C / \partial t = 0$, variando somente com as coordenadas espaciais.

A segunda lei de Fick[*] para a difusão, *vide* equação 2.3, permite descrever regimes não estacionários, *i.e.*, sistemas em que a concentração da substância difundida varia com as coordenadas espaciais e temporais e pode ser deduzida da primeira lei de Fick, expressa pela equação 2.2 e da lei de conservação da massa[*], na sua expressão diferencial, na ausência de reações químicas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} = 0 \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (eq.2.3).$$

Esta expressão (*vide* equação 2.3) é conhecida como a segunda lei de Fick unidimensional. Assumindo o coeficiente de difusão D constante e, generalizando para três dimensões, obtém-se

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (eq.2.4).$$

A difusividade, porém, pode ser uma função do valor espacial da concentração da substância difundida e, em alguns casos, das coordenadas espaciais e/ou do tempo de incorporação. Quando a difusão depende da concentração da substância difusiva e, portanto, da sua localização, a segunda lei de Fick, pode ser escrita na forma mais geral

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} C) \quad (eq.2.5).$$

A equação 2.5, tem muito poucas soluções rigorosas; todavia, algumas aproximações e simplificações podem ser adequadas para a resolução de sistemas específicos (Crank, 1975). Uma destas aproximações surge manipulando a equação 2.5, de maneira a tomar a forma expressa por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C + \left[\frac{\partial D}{\partial C} \right] (\vec{\nabla} C)^2 \quad (eq.2.6).$$

Da análise da equação 2.6, pode verificar-se que, se forem realizadas experiências com intervalos suficientemente pequenos de C , tais que $\partial D / \partial C$ seja pequeno quando comparado com D , o segundo termo da equação pode ser desprezado, reduzindo-se à equação 2.4.

2.5.1 – Modelo clássico ou de Fick

A descrição mais clássica e simples do transporte de humidade é feita com um coeficiente de difusão constante e consiste na aplicação direta da lei de Fick (*vide* equação 2.4).

O sistema consiste numa folha fina de um material, inicialmente com uma concentração uniforme de uma substância difusiva C_0 , que é mergulhada num banho desta substância com uma concentração nas faces da folha, que é também constante e estabelecida imediatamente C_1 (*vide* figura 2.14).

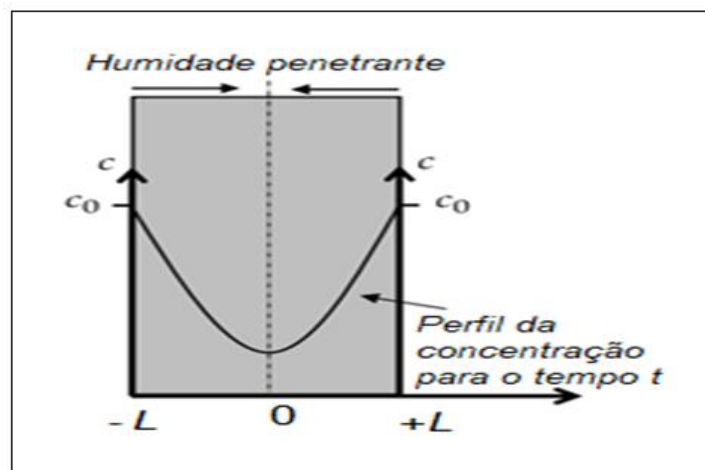


Figura 2.14 – Representação esquemática da difusão a uma dimensão, de um material exposto, em ambas as faces, a humidade (Crank, 1975).

Neste modelo, assume-se que a incorporação de humidade ocorre somente por difusão e, para o estado não estacionário, a segunda lei de Fick é integrável (*vide* equação 2.4) e pode calcular-se, como resultado dessa integração, o ganho de massa da folha em função do tempo de exposição através de

$$g(t) = \frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2} \right)} \quad (eq.2.7)$$

ou, equivalentemente, pela equação

$$g(t) = \frac{M(t)}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} + \frac{8}{L} (Dt)^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierf} \left(\frac{nL}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad (eq.2.8).$$

Para a implementação deste modelo é necessária a determinação de dois parâmetros: o coeficiente de difusão, D e o valor da massa para tempo infinito, M_∞ (Crank, 1975).

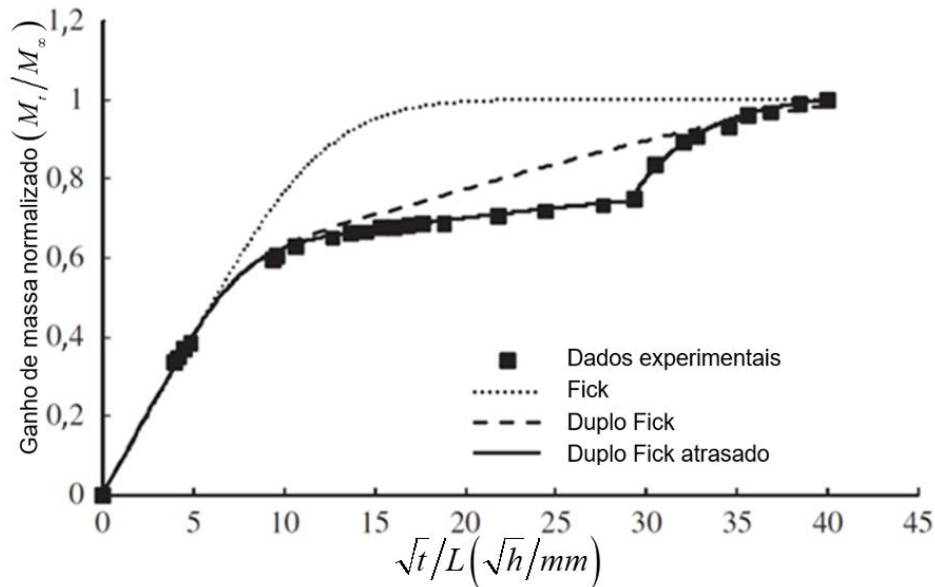


Figura 2.15 – Curvas típicas para a incorporação de uma substância (Mubashar *et al.*, 2009).

Apesar de equivalentes, a equação 2.7 converge rapidamente para tempos longos, enquanto a equação 2.8 converge rapidamente para tempos curtos. Assim, os primeiros termos das equações 2.7 e 2.8 proporcionam uma boa aproximação às correspondentes séries infinitas; a primeira para tempos suficientemente longos e a segunda para tempos relativamente curtos (Balik, 1996).

Para tempos muito curtos, tipicamente para valores de $Dt/L^2 < 0,5$, a equação 2.8 pode ser reduzida ao seu primeiro termo. Para tempos longos, valores de $Dt/L^2 > 0,5$, a equação 2.7 também se reduz ao primeiro termo. O erro, em ambos os casos, é negligenciável, mas aumenta significativamente, quando fora dos intervalos indicados.

Assim, para tempos curtos, pode usar-se

$$g(t) \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2} \approx D^{1/2} \frac{4}{L\sqrt{\pi}} t^{1/2} \quad (eq.2.9)$$

enquanto que, para tempos longos, pode usar-se

$$g(t) \approx 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{\left(-D\pi^2 \frac{t}{L^2} \right)} \Rightarrow \ln(1 - g(t)) \approx \ln\left(\frac{8}{\pi^2} \right) - D\pi^2 \frac{t}{L^2} \quad (eq.2.10).$$

Na ausência de comportamentos complexos na taxa de relaxação do polímero, os gráficos de $g(t)$ em função de $t^{1/2}/L$ são tipicamente lineares, desde a sua origem até 50% ou mais, do seu ganho de massa (*vide* figura 2.15 e equação 2.9). Acima da parte linear, as curvas são côncavas em relação ao eixo dos tempos e não apresentam inflexões. As curvas de ganho de massa construídas desta maneira são independentes da espessura da folha. Este comportamento típico, designa-se por comportamento fickiano (Crank, 1975).

Sistemas que apresentam um comportamento diferente, designam-se como não fickianos ou anómalos, em correspondência com a classificação que Alfrey *et al.* (1966) estabeleceram para o processo de difusão em polímeros vítreos. Nessa classificação, quando a taxa de difusão é muito inferior à taxa de relaxação da matriz epóxica, a difusão é designada como difusão de Fick ou Caso I; se a taxa de difusão é muito superior à taxa de relaxação da matriz epóxica, a difusão é classificada como Caso II; e, nas situações em que a estrutura da matriz epóxica reage com a molécula difundida, é classificada como anómala ou não fickiana (Alfrey *et al.*, 1966).

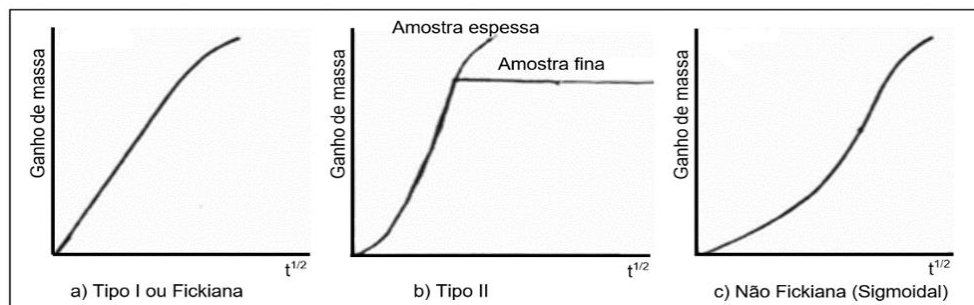


Figura 2.16 – Curvas típicas das categorias de difusão (Alfrey *et al.*, 1966).

A distinção entre aquelas categorias é feita comparando-se o formato da curva de ganho de massa $g(t)$ em função da raiz quadrada de t , com a expressão

$$g(t) = kt^n \Leftrightarrow \log(g(t)) = \log(k) + n \log(t) \quad (eq.2.11),$$

onde k é uma constante que depende das características estruturais do polímero e da sua interação com a substância difusiva e n um valor que determina o modo de transporte.

Quando $n = 1/2$, a difusão obedece à lei de Fick e classifica-se como Caso I ou difusão fickiana; quando $n = 1$, a difusão classifica-se como sendo do Caso II;

quando $1/2 < n < 1$, tem-se uma difusão anômala ou não fickiana, *vide* a), b) e c) da figura 2.16 (Masaro *et al*, 1999).

Esta classificação foi revista de forma a incluir a difusão para valores de $n < 1/2$ e dividir o Caso II em duas categorias. Assim, quando $n < 1/2$, a difusão designa-se por pseudofickiana; se $n > 1$, designa-se como superfickiana; se $n = 1$, designa-se simplesmente como Caso II (Sperling, 2006).

Para o processo fickiano (Caso I), a determinação do coeficiente de difusão faz-se, preferencialmente, através de três métodos (abaixo explicitados) e o valor da massa para tempo infinito é obtido, geralmente, por medição direta.

- No primeiro método, mede-se o tempo de meia vida da incorporação/remoção, *i.e.*, o valor de t/L^2 para o qual $g(t) = 0,5$. Fazendo uso da equação 2.7, o valor de t/L^2 é, aproximadamente, igual a

$$\frac{t}{L^2}_{(g(t)=0,5)} \approx -\left(\frac{1}{\pi^2 D}\right) \ln \left[\left(\frac{\pi^2}{16}\right) - \left(\frac{1}{9}\right) \left(\frac{\pi^2}{16}\right)^9 \right] \quad (eq.2.12),$$

com um erro de 0,001% (Crank, 1975). Rearranjando a equação 2.12 e resolvendo, obtém-se para o coeficiente de difusão médio,

$$\bar{D} = 0,04939 / \left(t/L^2\right)_{|g(t)=0,5} \quad (eq.2.13).$$

- O segundo método, adequado quando existem medidas em número suficiente para $g(t) < 0,5$, faz uso da expressão aproximada para o ganho de massa, equação 2.9 e o coeficiente de difusão pode ser determinado através do declive da reta, H , obtida na região linear da curva de incorporação/remoção, como se ilustra na figura 2.17.

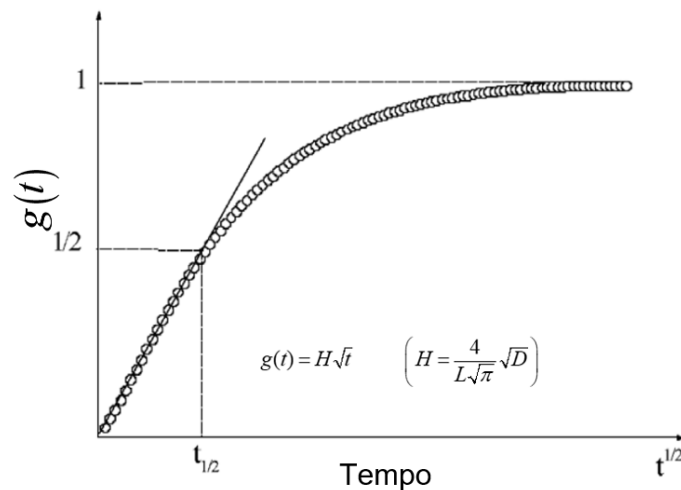


Figura 2.17 – Determinação da difusividade pelo segundo método (Choudalakis *et al.*, 2009).

- Finalmente no terceiro método, mede-se o declive limite do gráfico de $\ln(1-g(t))$ em função de t e faz-se uso da equação 2.10 em detrimento da equação 2.7. Este método utiliza-se em estudos de difusão com tempos exceccionalmente longos, em que podem não existir dados suficientes para $g(t) \leq 0,5$.

O erro associado aos dois últimos métodos é similarmemente negligenciável e inferior a 0,1% (Bonniau *et al.*, 1981, Fieldson *et al.*, 1993).

Quando a aproximação ao equilíbrio é extremamente lenta, é difícil a determinação de M_∞ e pode usar-se uma aproximação numa versão diferencial do último método. Diferenciando a equação 2.10 em ordem ao tempo, tem-se

$$\ln\left(\frac{\partial M(t)}{\partial t}\right) = \ln\left(\frac{8DM_\infty}{L^2}\right) - \frac{D\pi^2}{L^2}t \quad (eq.2.14).$$

Através deste método pode determinar-se o valor do coeficiente de difusão através do declive da reta de $\ln(\partial M(t)/\partial t)$ em função de t , sem determinar M_∞ .

Um outro método é ainda referido na literatura (Felder *et al.*, 1980), obtendo-se o valor do coeficiente de difusão através da equação 2.15, e o cálculo do integral da referida equação por integração numérica

$$D = \frac{L^2}{12 \int_0^{+\infty} \left(1 - \frac{M(t)}{M_\infty}\right) dt} \quad (eq.2.15).$$

Os três primeiros métodos são os mais utilizados pela comunidade científica devido à simplicidade de aplicação. No entanto, sofrem, tal como este último, da incerteza em relação ao intervalo de tempo em que podem ser aplicados, e usam somente uma parcela da informação dos gráficos de incorporação/remoção. Neste último método, apesar de se usar toda a informação, o cálculo diferencial numérico é afetado por erros de arredondamento e truncatura.

O cálculo dos parâmetros do modelo pode, ainda, ser realizado utilizando métodos de ajuste, fazendo uso de programa informático que otimiza os parâmetros da equação matemática do modelo (*vide* equação 2.7) aos dados experimentais, através de regressão não linear[*].

É de realçar que as soluções encontradas para o cálculo da difusão baseadas nas equações de continuidade para as condições iniciais e de fronteira, se aplicam, unicamente, a sistemas homogêneos, bicomponente, nos quais os volumes específicos parciais dos componentes são independentes da pressão e da composição. Estas condições descrevem uma mistura incompressível, sem alteração de volume, condições que muitas vezes não são realistas, mas correspondem, somente, a uma aproximação para sistemas reais que envolvem modos de incorporação concorrentes ou sequenciais. Com efeito, o comportamento para a dissolução e difusão em sistemas com fases diferentes pode ser extremamente complexo e o seu tratamento matemático rigoroso, completamente inabordável (Petropoulos *et al.*, 1967, Petropoulos *et al.*, 1968, Petropoulos *et al.*, 1969, Frisch *et al.*, 1971). O valor da massa em equilíbrio, M_{∞} , obtém-se quando já não existem variações sensíveis na massa durante um intervalo de tempo equivalente ao necessário para obter inicialmente aquele valor, e determina-se experimentalmente como o teor de humidade máximo incorporado/removido pelo/do epóxido.

Alguns sistemas, com tempos de relaxação muito longos, apresentam um segundo estágio de incorporação, depois do quase equilíbrio obtido na incorporação inicial. Por esse motivo, é necessário algum cuidado na determinação do valor de M_{∞} . O segundo estágio é caracterizado pelo facto de a incorporação ocorrer sem que exista um gradiente de concentração mensurável. Neste caso, o aumento de massa é obtido através da taxa de relaxação do polímero (inchamento) como resposta à tensão imposta ao sistema pelo material incorporado.

A literatura científica faz referência a várias expressões que permitem modelar o valor de M_{∞} em função da humidade relativa do ambiente onde a amostra é colocada, ϕ , destacando-se as seguintes:

- lei de Henry (Henry, 1803), na qual a massa total incorporada é proporcional à humidade relativa,

$$M_{\infty} \propto \phi \quad (eq.2.16a);$$

- lei de potência,

$$M_{\infty} = a\phi^b \quad (eq.2.16b),$$

onde a e b são valores empíricos determinados por ajuste aos valores experimentais (Shirrell, 1978);

- lei de BET (Brunauer, Emmett e Teller),

$$M_{\infty} = \frac{M_1 c \phi}{(1 - k\phi)[1 + (c-1)k\phi]} \quad (eq.2.16c),$$

onde c é um parâmetro de ajuste que está relacionado com a variação da entalpia da primeira monocamada e M_1 representa o valor da capacidade da monocamada (Brunauer *et al.*, 1938);

- lei de GAB (Guggenheim, Anderson e de Boer),

$$M_{\infty} = \frac{M_1 c k \phi}{(1 - k\phi)[1 + (c-1)k\phi]} \quad (eq.2.16d),$$

onde k é um parâmetro de ajuste novo que está ligado à variação da entalpia da segunda monocamada (Timmermann, 2003).

A lei de GAB é um melhoramento da lei de BET, possuindo uma maior versatilidade devido à introdução do parâmetro k na expressão do modelo, *vide* equação 2.16d.

Apesar de tanto a lei de Henry como a lei de BET representarem um marco fundamental na interpretação de curvas de incorporação/remoção de humidade para sistemas poliméricos, não conseguem modelar estes sistemas em toda a gama de humidades relativas $0 \leq \phi \leq 1$ (Shirrell, 1978, Timmermann, 1989).

2.5.2 – Modelo de Shen e Springer

O modelo de Shen e Springer (1976) baseia-se numa aproximação à equação 2.7 (vide figura 2.18) e, conseqüentemente, os pressupostos e os parâmetros do modelo são iguais aos do modelo de Fick.

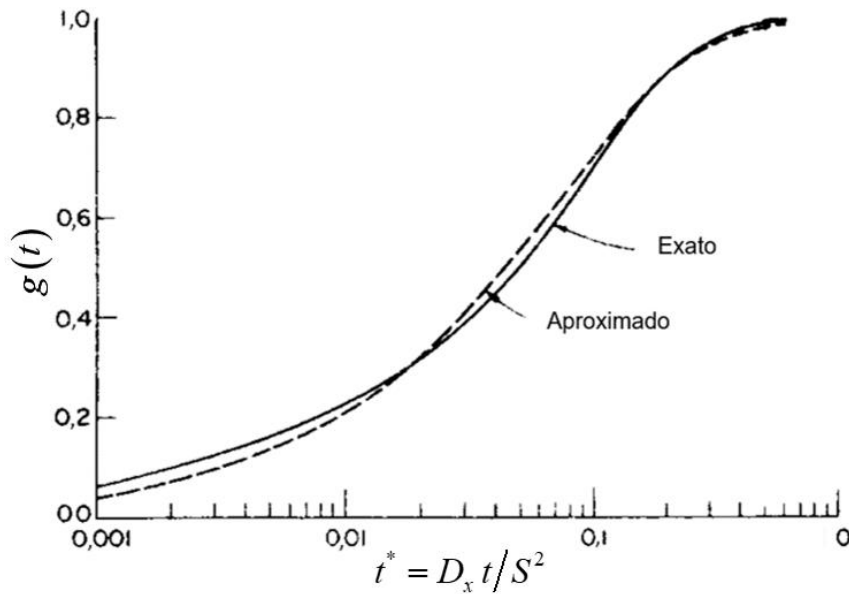


Figura 2.18 – Curvas comparativas Fick vs Shen (Shen *et al.*, 1976).

A equação que representa o aumento de massa do absorvente em função do tempo de exposição ao absorvido, expressa-se pela equação

$$g(t) = 1 - e^{\left[-7,3 \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{0,75} \right]} \quad (\text{eq. 2.17}).$$

O modelo, expresso pela equação 2.17, necessita de dois parâmetros para a sua implementação que podem ser estimados através de regressão não linear, por ajuste das curvas gravimétricas obtidas experimentalmente à equação do modelo. O valor da massa para tempo infinito também pode, se necessário, ser determinado diretamente através de métodos gravimétricos.

2.5.3 – Modelo de Langmuir ou de dupla fase

Neste modelo, considera-se que as moléculas de água podem existir em dois estados: livre, em que as moléculas podem mover-se no epóxido; ligado, onde as moléculas estão adsorvidas à superfície de uma cavidade sem poder difundir. Pressupõe-se que a incorporação é feita em monocamadas, considerando-se estas camadas planas, paralelas à superfície em contacto com a humidade, tendo as cavidades, dentro da mesma camada, energia equivalente (*i.e.*, a probabilidade de a molécula de água ligar-se numa cavidade é igual para todas as cavidades dessa camada) (Carter *et al.*, 1978, Bonniau *et al.*, 1981). Assume-se, ainda, que a superfície do epóxido contém um determinado número de cavidades, proporcionais à área da superfície do epóxido em contacto com a humidade e somente uma molécula de água pode ser aprisionada, não existindo interações entre as moléculas aprisionadas.

No epóxido, para um determinado ponto (x,t) existem c_l moléculas de água livres que podem difundir com um coeficiente de difusão D , ou ficar aprisionadas com uma probabilidade β . Da mesma forma, vão existir, no epóxido c_a , moléculas de água aprisionadas por unidade de volume que podem tornar-se livres, com uma probabilidade α .

No equilíbrio, *i.e.*, para tempo infinito, a concentração de moléculas de água livres e aprisionadas expressa-se através da equação

$$\beta c_l(t = \infty) = \alpha c_a(t = \infty) \quad (eq.2.18).$$

Devido à lei da conservação de massa, a difusão das moléculas de água para este modelo, expressa-se como

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = \frac{\partial J_x}{\partial x} - \frac{\partial c_a}{\partial t} \quad (eq.2.19),$$

em que $J_x(x,t)$ representa, como na difusão clássica, o fluxo de massa. Analogamente ao modelo de Fick, no modelo de Langmuir, o coeficiente de difusão é independente da concentração da substância difundida (no caso, a água).

No caso unidimensional e, para uma determinada espessura (x,t) , a concentração expressa-se através do seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\begin{cases} D \frac{\partial^2 c_l}{\partial x^2} = \frac{\partial c_l}{\partial t} + \frac{\partial c_a}{\partial t} \\ \frac{\partial c_a}{\partial t} = \beta c_l - \alpha c_a \end{cases} \quad (eq.2.20).$$

Este modelo, introduz dois parâmetros novos, α e β , de forma a explicar a incorporação de humidade anómala em epóxidos. Quando ambos são pequenos (*i.e.*, muito menor do que $D\pi^2/L^2$), o sistema de equações 2.20 tem uma solução aproximada (Carter *et al.*, 1978)

$$g(t) = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{-\alpha t} - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t \right]} \quad (eq.2.21).$$

A equação de Fick pode ser recuperada neste modelo, tornando $\alpha = 1$ e $\beta = 0$. Bonniau *et al.* (1981) mostraram: que as probabilidades α e β aumentam com a temperatura; que a probabilidade $\alpha = D/L^2$; que a probabilidade $\beta = \frac{3}{7} \alpha$. Contudo, outros estudos obtiveram melhores correlações entre os dados experimentais e os dados teóricos, para valores de $\beta = \frac{2}{3} \alpha$ (Abdelmola *et al.*, 2018).

Também, neste caso, a série infinita expressa pela equação 2.21 pode ser simplificada para tempos curtos e para tempos longos, respetivamente

$$g(t) \approx \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \quad (eq.2.22)$$

e

$$g(t) \approx 1 - \frac{\beta}{\beta + \alpha} e^{-\alpha t} - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} e^{\left(-\frac{\pi^2 Dt}{L^2} \right)} \quad (eq.2.23).$$

Por esta via, o cálculo do coeficiente de difusão pode realizar-se utilizando a equação 2.22 ou 2.23, dependendo do modelo considerado: para tempos curtos, o gráfico de ganho de massa do epóxido, em função da raiz quadrada do tempo de exposição à humidade, como no modelo de Fick, permite determinar

diretamente o coeficiente de difusão através do declive na região linear inicial; para tempos longos, os parâmetros do modelo podem ser determinados por regressão não linear e ajuste dos dados experimentais.

Os modelos clássicos (vide 2.5.1 e 2.5.2) apresentados podem ser utilizados para ajustar as curvas de absorção de água, no entanto falham a descrição completa de algumas observações experimentais, particularmente na remoção de água tendo sido, por esse motivo, desenvolvido o modelo de dupla fase (vide 2.5.3). No entanto, este modelo de dupla fase bem como outras variantes baseadas no esquema de difusão-reação, são utilizados para explicar comportamentos anómalos irreversíveis, evidenciados no processo de remoção de água. Para sistemas com comportamentos reversíveis, a aproximação com modelos fenológicos tem permitido uma melhor descrição dos resultados experimentais (El Yagoubi *et al.*, 2012). A natureza das interações da água absorvida nas matrizes epóxicas tem sido alvo de debate na literatura há muito tempo. Embora a água incorporada plasticize o meio, o mecanismo exato de interação não é bem compreendido; alguns autores consideram que a água livre permanece nos espaços intersticiais, enquanto outros sugerem que a água absorvida se liga por pontes de hidrogénio. Esta falta de consenso deve-se ao facto de a maioria dos autores não basearem as suas conclusões no espectro vibracional da água (Sindhu *et al.*, 2021).

2.5.4 - Modelo de difusão acoplado com reação reversível

Para descrever os resultados de análises espectroscópicas, a evolução da concentração de água no epóxido pode ser modelada acoplando a difusão com a reação da ligação reversível das moléculas de água, usando uma aproximação análoga à difusão num meio polimérico com centros de ligação dispersos de forma homogénea.

A equação diferencial da concentração de água livre numa dimensão pode ser escrita como

$$\frac{\partial C_{S_0}}{\partial t} = D_{H_2O} \frac{\partial^2 C_{S_0}}{\partial x^2} + r_{S_0} \quad (eq.2.24),$$

onde C_{S_0} representa a concentração local de moléculas de água livres e r_{S_0} a taxa de geração de moléculas de água livres, produzidas pelo processo de ligação reversível devido ao acoplamento do hidrogénio das moléculas de água com a cadeia polimérica.

Assumindo que o processo de acoplamento pode ser modelado por uma expressão do tipo Langmuir, tem-se

$$-r_{S_0} = k_1^F C_{S_0} C_1^0 (1 - \theta_1) - k_1^R C_1^0 \theta_1 + k_2^F C_{S_0} C_2^0 (1 - \theta_2) - k_2^R C_2^0 \theta_2 \quad (eq.2.25),$$

onde k_i^F e k_i^R são as constantes cinéticas k para o processo de acoplamento direto (F) e reverso (R) nos locais onde a água se acopla através de um dos seus hidrogénios ($i=1$) ou através dos dois ($i=2$), C_i^0 representa a concentração total de locais do género i e θ_i a fração de locais ocupados com um determinado tipo de acoplamento, *i.e.*, $\theta_i = C_{S_i} / C_i^0$.

Em condições estacionárias a equação 2.24, pode ser escrita através de

$$\frac{\partial C_{S_0}}{\partial t} = D_{H_2O} \left(1 + C_1^0 K_1 + C_2^0 K_2\right)^{-1} \frac{\partial^2 C_{S_0}}{\partial x^2} \quad (eq.2.26),$$

em que $K_i = k_i^F / k_i^R$, com $i=1, 2$. A equação 2.26 corresponde à formulação clássica de Fick (*vide* eq. 2.4) para a difusão pura num meio homogéneo, se se definir a constante de difusividade efetiva como

$$D = D_{H_2O} \left(1 + C_1^0 K_1 + C_2^0 K_2\right)^{-1} \quad (eq.2.27).$$

Consequentemente, a equação 2.26 pode ter como solução a expressão

$$g(t) = \frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right)} \quad (eq.2.28).$$

Os valores efetivos D podem ser determinados diretamente das curvas de ganho de massa dos dados experimentais e, eventualmente, os dados de espectroscopia permitem avaliar o valor da constante de difusão da água livre D_{H_2O} , pois

$$C_i^0 K_i = \frac{C_{S_i}}{C_{S_0}} \quad (eq.2.29).$$

A relação entre as concentrações relativas da água acoplada nos estados 1 e 2 podem ser determinadas pelas áreas relativas dos respectivos picos no espectro infravermelho ou Raman (Cotugno *et al.*, 2005).

2.6 – Simulação do processo de difusão em epóxidos

Nas duas últimas décadas, várias simulações informáticas baseadas em modelos da dinâmica molecular (MD - *Molecular Dynamics*)[*] têm sido realizadas, na tentativa de proporcionar um melhor entendimento da difusão de humidade em epóxidos (Lin *et al.*, 2005, Fan *et al.*, 2006, Lee *et al.*, 2010, Cui *et al.*, 2017, Masoumi *et al.*, 2016).

Estas simulações podem prever o movimento das moléculas de água no interior de um polímero, bem como na sua interface, permitindo explicar, num nível fundamental, o fenómeno do transporte de moléculas de água em polímeros. No entanto, devido à complexidade das reticulações, a incorporação de humidade por epóxidos não tem sido objeto de muitos estudos.

Nas suas pesquisas, Yarovsky *et al.*, (2002) investigaram o efeito da concentração de água no coeficiente de difusão em epóxidos curados. No entanto, o mecanismo de transporte de humidade para a interface não foi identificado. Nestas simulações, o coeficiente de difusão pode ser obtido pelas trajetórias $r(t)$ das moléculas de água, determinadas pelas simulações do modelo e fazendo uso da relação de Einstein (1905), o coeficiente de difusão para moléculas de água pode ser calculado através dos deslocamentos quadráticos médios, da mediana das moléculas de água em função do tempo, de acordo com

$$s(t) = \langle |r(t) - r(t=0)|^2 \rangle \quad (eq.2.30)$$

e

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(t=0)|^2 \rangle \quad (eq.2.31),$$

onde $r_i(t)$ representa a coordenada do centro de massa da i -ésima molécula de água e N o número de moléculas de água no sistema (Allen *et al.*, 2002).

Na figura 2.19 mostram-se os deslocamentos quadráticos médios para uma razão de massa de moléculas de água/epóxido de 1,7%.

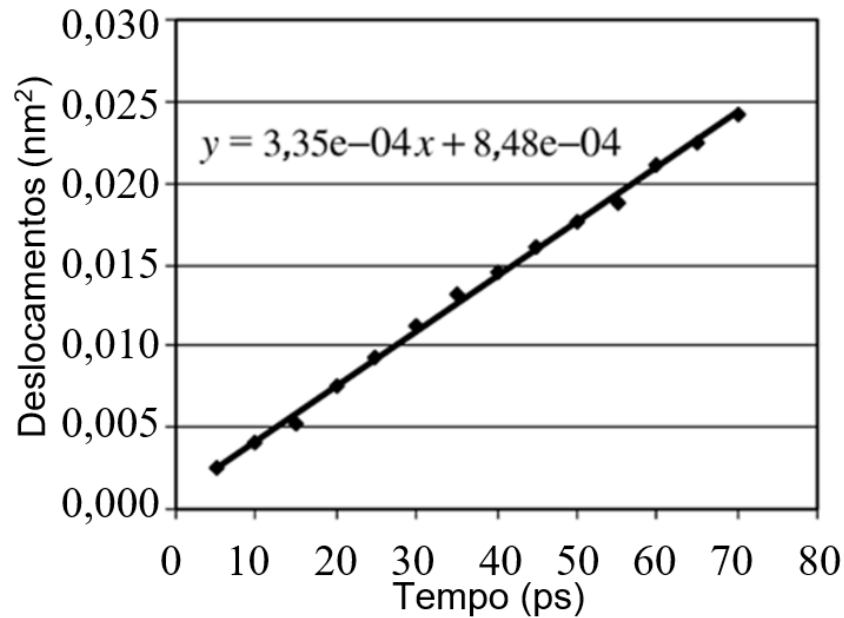


Figura 2.19 – Deslocamentos quadráticos médios em função do tempo (Fan *et al.*, 2006).

Os deslocamentos quadráticos médios foram sujeitos a regressão linear[*] e o declive da reta, H , determinado (Fan *et al.*, 2006). Dado que o valor dos deslocamentos quadráticos médios já são os valores médios de todas as moléculas de água, então

$$H = G/6 \quad (\text{eq.2.32}).$$

Baseado nos declives das retas obtidas por regressão linear para diferentes razões de massa de moléculas de água/epóxico, o coeficiente de difusão, para os diferentes casos, pode ser obtido fazendo uso da equação 2.32.

2.7 – Envelhecimento físico de epóxidos

Simon (1931) reportou que materiais sólidos no seu estado amorfo, não se encontram em equilíbrio térmico para temperaturas abaixo da sua temperatura de transição T_g . Estes materiais podem ser considerados como líquidos superarrefecidos, cujo volume, entalpia e entropia, na fase vítrea, são, com efeito, maiores do que o esperado.

Na realidade, a temperatura de transição vítrea corresponde à passagem de um sistema perfeitamente equilibrado para outro estado, em que o movimento das partículas é tão lento que não se consegue alcançar um estado independente do tempo (Angell, 1996).

Aparentemente este estado vítreo parece ser instável. Estudos de relaxação de materiais em estado vítreo revelaram uma aproximação lenta ao estabelecimento do equilíbrio, indicando que, mesmo abaixo de T_g , a mobilidade molecular não é nula (como explicita a figura 2.20) (Qayyum *et al.*, 1983, Merrill *et al.*, 1972, Su, 1975, Wyzgoski, 1976, Uchidoi *et al.*, 1978, Chow *et al.*, 1982, Kovacs *et al.*, 1979). A aproximação ao equilíbrio afeta algumas propriedades do epóxido no seu estado vítreo. Estas propriedades mudam com o tempo, e o material diz-se envelhecido, sendo geralmente caracterizado por um aumento na sua massa específica e/ou uma diminuição na energia da configuração molecular (Odegard *et al.*, 2011). Para distinguir este tipo de envelhecimento do envelhecimento químico, como a degradação térmica ou outras, Struik (1978) utilizou o termo envelhecimento físico para descrever este processo.

O envelhecimento físico não é mais do que a continuação da formação vítrea do epóxido que ocorre na fronteira de T_g . Este fenómeno tem a ver com as mudanças observáveis nas propriedades dos epóxidos em função do seu tempo de armazenamento a temperatura constante, sem tensão e sem a influência de condições externas. Em geral, o material vítreo endurece e fica mais suscetível de partir, *i.e.*, mais frágil. A sua elasticidade diminui com o envelhecimento físico, bem como as suas taxas de relaxação da tensão e de deformação. Do mesmo modo, a constante dielétrica e a perda dielétrica diminuem com o tempo, durante o envelhecimento físico (Struik, 1978).

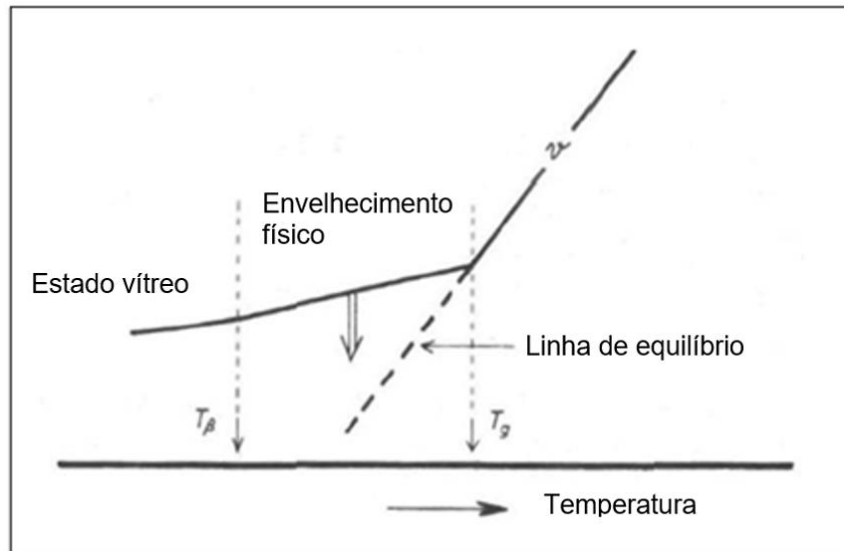


Figura 2.20 – Ilustração da contração ao equilíbrio, envelhecimento físico (Struik, 1978).

Desde o trabalho de Kovacs (1958) até à monografia escrita por Struik (1978), a investigação sobre o envelhecimento físico esteve dirigida para o estudo das macromoléculas lineares. Só a partir do estudo de Ophir *et al.* (1978) é que a investigação se redirecionou para os epóxidos. O afastamento, até este momento, deveu-se à dificuldade em conseguir controlar a densidade das ligações cruzadas, por um lado, e, por outro, à dificuldade no controlo do envelhecimento químico (e.g., controlo na continuação de criação de reticulações no epóxido).

De um modo geral, taxas de arrefecimento mais baixas para temperaturas abaixo de T_g , bem como tempos longos de envelhecimento físico, correspondem a maiores densidades de ligações cruzadas (maior empacotamento das cadeias poliméricas) e menor resistência: à tração; energia de fratura; alongamento; amortecimento mecânico; taxa de deformação e taxa de relaxação da tensão (Chang *et al.*, 1982, Kong, 1981, Struik, 1978).

A perda de ductilidade deste tipo de materiais causada pelo envelhecimento físico, para temperaturas abaixo de T_g , é um fator importante na aplicação de epóxidos e foi confirmado ser termorreversível, submetendo-se o epóxido a um recozimento, a temperaturas acima de T_g (Kong, 1981). Quando submetido a este procedimento, a memória do epóxido é apagada e, em consequência, o mesmo é rejuvenescido.

Para que os epóxidos possam ser utilizados extensivamente, é importante o entendimento deste processo de rejuvenescimento, bem como a magnitude dos seus efeitos.

O envelhecimento físico pode ser explicado, de uma forma direta, através do conceito de volume livre (Bueche, 1962, Struik, 1978, Curro *et al.*, 1981). O pressuposto básico é o de que a mobilidade das macromoléculas, num volume fechado, é determinada, principalmente, pelo grau de empacotamento do sistema, sendo, contudo, inversamente proporcional a este grau de empacotamento. De forma semelhante, a mobilidade pode ser vista como diretamente proporcional ao volume livre. Assim, é de importância fundamental a caracterização do volume livre no epóxido. Tem existido, na comunidade científica, um consenso geral que as mudanças nas propriedades das matrizes epóxicas para o envelhecimento físico resultam de fenómenos de relaxação associados à falta de equilíbrio da fase vítrea. Todavia, apesar dos vários estudos realizados, as mudanças, ao nível molecular, ainda não são totalmente compreendidas (Simha *et al.*, 1984, Chow, 1984, Hutchinson *et al.*, 1984, Moynihan *et al.*, 1984).

A cinemática da relaxação estrutural de polímeros amorfos foi estudada, pela primeira vez, por Kovacs, através da medição, de forma sistemática, da resposta volumétrica de polímeros sujeitos a históricos térmicos variados (Kovacs *et al.*, 1979).

Para estudar a relaxação estrutural, Kovacs rejuvenesceu o polímero e, em seguida, arrefeceu-o para uma temperatura abaixo de T_g , à qual foi armazenado. Verificou que o volume específico do polímero diminuía com o tempo, estabilizando, eventualmente, com a aproximação do equilíbrio e que, para temperaturas de armazenamento mais baixas, maiores tempos de envelhecimento eram necessários para se atingir o equilíbrio (*vide* figura 2.20).

Assim, como já referido, o estado vítreo é instável e vários estudos sobre a relaxação estrutural de materiais no seu estado vítreo mostraram uma aproximação lenta ao estabelecimento do equilíbrio, indicando que, mesmo abaixo de T_g , a mobilidade molecular não era nula. O volume específico do material, no seu estado vítreo, sofre, geralmente, uma contração muito lenta, na aproximação ao equilíbrio (*vide* figura 2.20) (Struik, 1978).

A designação envelhecimento físico foi utilizada para distinguir este tipo de processo do envelhecimento químico (e.g., a foto-oxidação[*]) e do envelhecimento biológico. Esta é uma das características comuns encontradas em todos os epóxidos vítreos (StruiK, 1978, Kovacs *et al.*, 1979, Hutchinson, 1995, Pristley, 2009). Ao contrário do envelhecimento químico e do envelhecimento biológico, em que as mudanças no material são acompanhadas por mudanças irreversíveis na sua estrutura, o envelhecimento físico envolve apenas alterações químicas ou físicas reversíveis ou não permanentes, na estrutura do material (Hutchinson, 1995).

2.8 – Modelos utilizados no envelhecimento físico

2.8.1 – Modelo de volume livre

Foi também Struik, na sua monografia de 1978, utilizando o modelo de volume livre, quem mostrou que o envelhecimento físico estava diretamente relacionado com a relaxação do volume (*vide* figura 2.20).

Segundo este modelo, as alterações no volume livre, V_f , surgem devido à redistribuição das cavidades existentes, cavidades responsáveis por esse volume livre. A taxa de variação deste processo, $\frac{dV_f}{dt}$, é determinada pela mobilidade, M , dos segmentos poliméricos. Simbolicamente, e como sugerido por Struik, pode representar-se esse processo através do diagrama da figura 2.21.

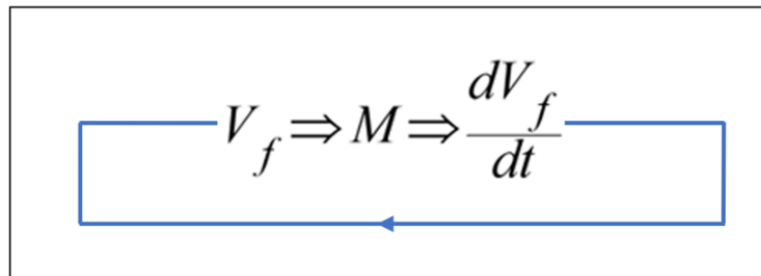


Figura 2.21 – Diagrama fechado para explicar a redução do volume livre com o tempo de envelhecimento físico (Struik, 1978).

Este diagrama é essencial para o entendimento, tanto da transição vítrea T_g , como do envelhecimento físico, e do mesmo se infere que o processo de relaxação do volume é essencialmente não linear, dado que a taxa de relaxação depende do estado momentâneo do sistema (Kovacs, 1964, Struik, 1966). O mesmo diagrama mostra, ainda, que durante o arrefecimento, o volume livre não pode diminuir indefinidamente e que a mobilidade abaixo de T_g não pode ser nula (Struik, 1978).

O estudo generalizado do envelhecimento físico, em amostras finas de epóxidos, começou em 1990, quando experiências realizadas por vários investigadores demonstraram que o transporte de gás, nessas amostras, era fortemente dependente do tempo de exposição do epóxido ao gás (Pfromm *et*

al., 1993, Rezac *et al.*, 1993, Dorkenoo *et al.*, 1999, McCaig *et al.*, 2000, Huang *et al.*, 2004).

Nestes estudos, outros fatores possíveis para a explicação do fenômeno foram considerados, mas também logo excluídos, concluindo-se que o envelhecimento físico teria um papel fundamental. Diferentes técnicas, além do transporte de gás, foram utilizadas (e.g., a elipsometria[*] e a fluorescência[*]). Estes dois últimos métodos foram utilizados em experiências com epóxidos com maior empacotamento (volume livre menor), de forma a contornar a limitação da utilização das medidas de permeabilidade, neste tipo de epóxidos (Baker *et al.*, 2009).

Ao longo dos últimos 40 anos, o envelhecimento físico tem sido estudado em vários materiais poliméricos diferentes, com um vasto conjunto de técnicas: a dilatométrica[*], a PALS, a espectroscopia ESR[*] e a SAXS[*], utilizadas em estudos de relaxação do volume; a calorimetria[*], usada em estudos de relaxação da entalpia; a fluorescência e a refletometria[*], utilizadas em estudos para a relaxação do índice refrativo; diversas outras técnicas, aplicadas por diferentes autores (Kovacs, 1964, Struik, 1966, Hutchinson *et al.*, 1976, Hill *et al.*, 1988, Kobayashi *et al.*, 1989, Liu *et al.*, 1992, Li *et al.*, 1993, Davis *et al.*, 1998, Cangialosi *et al.*, 2003, Cameron *et al.*, 1987, Tsay *et al.*, 1987, Roe *et al.*, 1983, Curro *et al.*, 1984, Müller *et al.*, 1988, Petrie, 1972, Oguni *et al.*, 1990, Takeda *et al.*, 1991, Fujimori *et al.*, 1993, Robertson *et al.*, 1999, Meyer *et al.*, 1990, Royal *et al.*, 1992, Royal *et al.*, 1993, Robertson *et al.*, 1998).

É prática comum, em estudos sobre envelhecimento físico de epóxidos, submeter-se a amostra em estudo a uma determinada temperatura acima de T_g , até esta se encontrar em equilíbrio térmico, arrefecendo-se em seguida, para uma temperatura T_a inferior a T_g (*vide* figura 2.22), à qual essa amostra será mantida durante a relaxação estrutural (Hu *et al.*, 2002). A evolução dinâmica das propriedades mecânicas que acompanham esta relaxação são analisadas ao longo do processo. É crucial que a amostra fique rapidamente em equilíbrio térmico, a esta temperatura T_a (normalmente alcançado em poucos minutos), por forma a que seja apagada toda a memória térmica do polímero. Deste modo, define-se o início temporal para o estudo do envelhecimento físico da amostra (Struik, 1978, Kovacs *et al.*, 1979, Huang *et al.*, 2004^a).

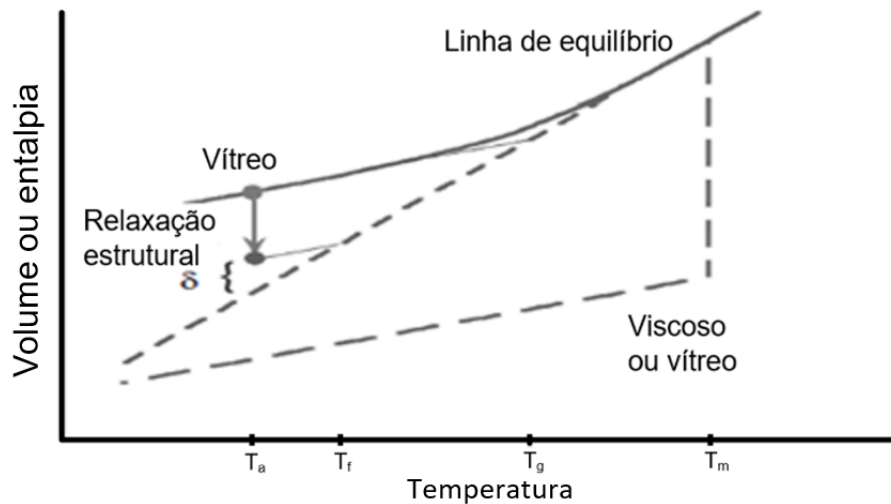


Figura 2.22 – Ilustração do envelhecimento físico (adaptado de Hutchinson, 1995).

O envelhecimento físico de polímeros traduz-se na alteração das suas propriedades (*vide* figura 2.22), a nível macroscópico ou microscópico, em função do tempo de armazenamento, a uma temperatura constante T_a , e com controlo de variáveis externas, *i.e.*, ao abrigo da influência de outros fatores externos, como tensão ou outros. O efeito do envelhecimento físico mais observado é, como descrito acima, a contração de volume.

É comum definir-se, nestes estudos, a contração de volume do polímero a partir do equilíbrio (desvio do equilíbrio), através de

$$\delta(t) = \frac{V(t) - V_\infty}{V_\infty} \quad (\text{eq.2.33}),$$

em que $V(t)$ é o volume do polímero em estudo e V_∞ o seu volume, no equilíbrio (*vide* figura 2.22).

Dado que o envelhecimento físico do polímero está isolado do seu ambiente externo, as mudanças nas suas propriedades devem atribuir-se ao facto de o estado termodinâmico do polímero não se encontrar em equilíbrio.

Assim, o envelhecimento físico depende apenas da diferença entre T_g e a temperatura a que o epóxico é mantido durante o envelhecimento T_a , $\Delta T_a = T_a - T_g$ (Frieberg *et al.*, 2012). A contração do volume do epóxico vítreo conduz, por sua vez, a uma diminuição do volume livre e, conseqüentemente, a uma diminuição na mobilidade das moléculas do polímero (*vide* figura 2.21). Para tempos longos, surgem mudanças significativas nas propriedades mecânicas, óticas e elétricas do epóxico (Kovacs *et al.*, 1979, Hutchinson, 1995).

Uma das medidas mais importantes, neste tipo de estudos, é a taxa de relaxação, β , de um determinado observável, e.g. o índice de refração (Baker *et al.*, 2009). No caso da taxa de relaxação do volume, o seu valor é, geralmente, dado através da equação

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \frac{dV(t)}{d \log(t)} = -\frac{d\left(\frac{V(t)}{V_0}\right)}{d \log(t)} \quad (eq.2.34),$$

onde V representa o volume e t o tempo de envelhecimento (Baker *et al.*, 2009, Tang *et al.*, 2014, Kovacs, 1964, Struik, 1978, Priestley *et al.*, 2005).

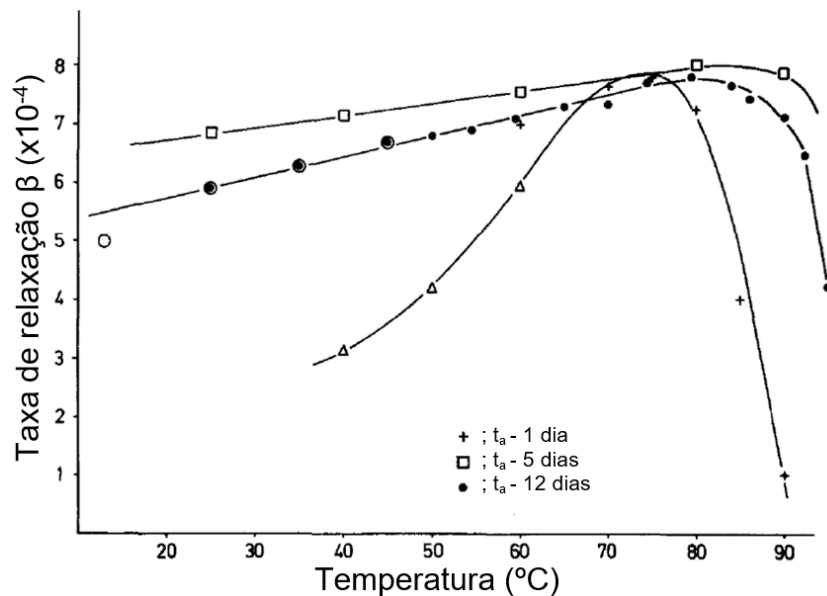


Figura 2.23 – Taxas de recuperação do volume, (Greiner *et al.*, 1984).

Equações semelhantes foram encontradas para outros observáveis (e.g., fluorescência, $r = -\frac{1}{F_0} \frac{dF(t)}{d \log(t)}$) (Priestley *et al.*, 2005).

Este parâmetro utiliza-se para comparar a dinâmica de relaxação do material para temperaturas bem abaixo de T_g (*vide* figura 2.23), e é considerado, tanto em investigação científica como na indústria, um parâmetro crítico, devido à sua forte correlação com o tempo de vida dos epóxidos, nomeadamente, a sua estabilidade e desempenho a longo prazo (Shi *et al.*, 2020).

Dos vários estudos realizados, conclui-se que, em epóxidos, à medida que a temperatura desce abaixo de T_g , a taxa de relaxação aumenta, numa primeira fase, diminuindo depois de passar por um valor máximo (*vide* figura 2.23) (Frieberg *et al.*, 2012, Greiner *et al.*, 1984).

Contudo, vários estudos indicam que com o aumento da espessura das amostras, a taxa de relaxação nos epóxicos tende a diminuir (*vide* figura 2.24) (Huang *et al.*, 2004, Boucher *et al.*, 2012).

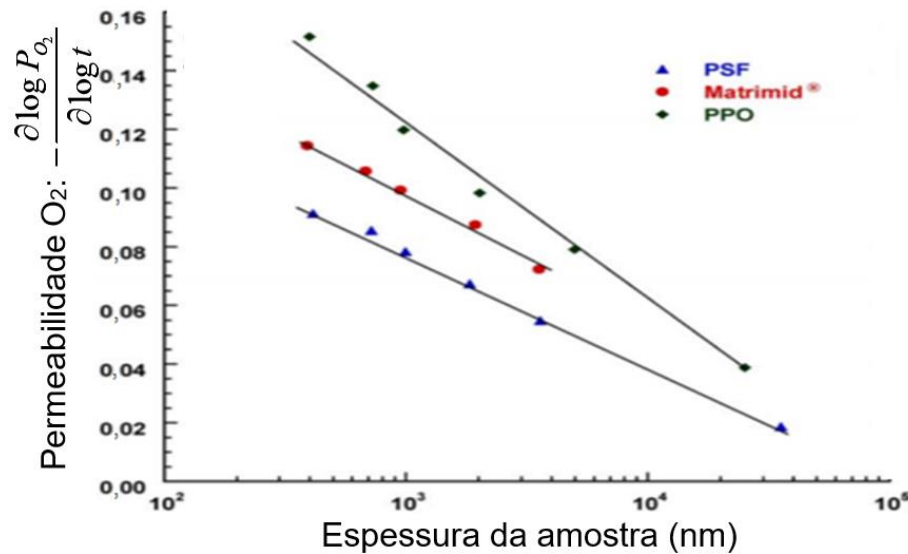


Figura 2.24 – Taxas de relaxação para a permeabilidade do oxigênio em função da espessura da amostra (Huang *et al.*, 2004).

Dado que este comportamento peculiar se verifica em todos os epóxicos vítreos, o envelhecimento físico pode ser adequadamente explicado através do conceito de volume livre, como proposto por Struik, “*This is the basic and rather obvious idea that the transport mobility of particles in a closely packed system is primarily determined by the degree of packing of the system or by its inverse measure, viz. the free volume*” (Struik, 1978).

Este conceito de volume livre teve origem nas várias tentativas de descrever a variação de viscosidade acima de T_g . Inicialmente, este conceito serviu de base à apresentação de várias equações empíricas.

Uma dessas equações, designada por VTF, foi proposta por Vogel, Fulcher e Tammann (Fulcher, 1925, Tammann *et al.*, 1926, Ikeda *et al.*, 2010). Ela relaciona a dependência do coeficiente de viscosidade, η , com a temperatura, e é habitualmente traduzida pela expressão

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{eq.2.35}),$$

em que A e B são constantes independentes da temperatura e T_0 uma constante, cujo valor é, aproximadamente, $T_g - 50$ K.

Mais tarde, em 1955, Williams *et al.* propuseram uma outra expressão simples, conhecida como equação WLF, para descrever a dependência, em relação à temperatura, não só da viscosidade, mas também de todos os processos de relaxação mecânicos ou elétricos, em polímeros amorfos.

Assim, a equação WLF pode ser aplicada para prever o comportamento das propriedades viscoelásticas de polímeros, para todas as temperaturas, e pode ser justificada através de argumentos da teoria de volume livre, se se assumir uma dependência linear para a fração de volume livre. A equação relaciona o fator a_T (normalmente designado por fator de mudança) de qualquer relaxação mecânica ou da viscosidade à temperatura T , com o seu valor à temperatura de referência. Estes investigadores entenderam, de acordo com as teorias existentes na época, que os fatores de mudança refletiriam a dependência da mobilidade em relação à temperatura.

A equação WLF tem a forma

$$\log a_T = \log \left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} \right) = \frac{-C_1 (T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (eq.2.36),$$

sendo C_1 e C_2 parâmetros de ajuste dependentes do polímero e T_s , a temperatura de referência.

Em 1951, Doolittle, partindo do princípio de que a mobilidade seria controlada pelo volume livre, propôs uma equação para descrever a dependência do coeficiente de viscosidade η relativamente à temperatura,

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{V_0}{V_f} = \ln A + B \frac{V_0}{V - V_0} \quad (eq.2.37),$$

em que A e B são constantes, V_f o volume livre, V_0 o volume extrapolado para zero absoluto e V o volume para qualquer temperatura ($V_f = V - V_0$).

2.8.2 – Modelo de difusão das cavidades (FVHD)

Também Alfrey *et al.*, em 1943, propuseram que o envelhecimento isotérmico abaixo de T_g poderia ser atribuído à difusão de cavidades existentes no interior dos polímeros para a superfície dos mesmos, onde desapareceriam, fazendo diminuir, desta forma, o volume livre. Com base neste pressuposto, foi desenvolvido um modelo de difusão das cavidades responsáveis pelo volume livre, designado FVHD (*Free Volume Holes Diffusion*) (Curro *et al.*, 1982).

Neste modelo, a fração de volume livre, FF_V , é descrita pela equação de difusão

$$\frac{\partial FF_V}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla FF_V) \quad (eq.2.38),$$

em que D representa o coeficiente de difusão das cavidades e $FF_V = V(t) - V(t=0) / V(t) = V_f(t) / V(t)$.

A equação 2.38 sugere que o gradiente do volume livre deverá ser a força responsável pela difusão das cavidades e, conseqüentemente, pela relaxação estrutural.

Usando este modelo, a equação de Doolittle[*] (equação 2.37) pode ser reescrita, obtendo-se, para a difusão das cavidades,

$$D = D_0 e^{\left(\frac{B}{FF_{V_0}} - \frac{B}{FF_V} \right)} \quad (eq.2.39),$$

sendo B uma constante relacionada com o material em estudo, D_0 o coeficiente de difusão anterior à relaxação e FF_{V_0} e FF_V , a fração de volume livre antes da relaxação e durante a relaxação, respetivamente. Para uma história térmica específica, podem obter-se soluções para as equações 2.38 e 2.39, desde que sejam definidas condições fronteira apropriadas. Deste modo, a evolução do volume livre durante o envelhecimento físico, pode ser prevista.

Este modelo foi utilizado em estudos de relaxação de volume de acetato de polivinilo e mostrou estar de acordo com os principais fenómenos observados para este material (Kovacs *et al.*, 1963).

Um melhoramento do modelo anterior foi apresentado por McCaig *et al.*, em 2000. Neste aperfeiçoamento, foi introduzido o mecanismo de contração da

rede para explicar estudos de permeação de gás, em amostras finas de polímeros entre 0,25 e 33 μm , *vide* figura 2.25 (McCaig *et al.*, 2000, 2000^a). Os resultados destes estudos mostraram que a contração da rede é o principal fator do envelhecimento físico, em amostras cuja espessura é superior a 2,5 μm . Para espessuras inferiores a este valor, o envelhecimento físico é determinado, principalmente, pelo processo difusivo do volume livre.

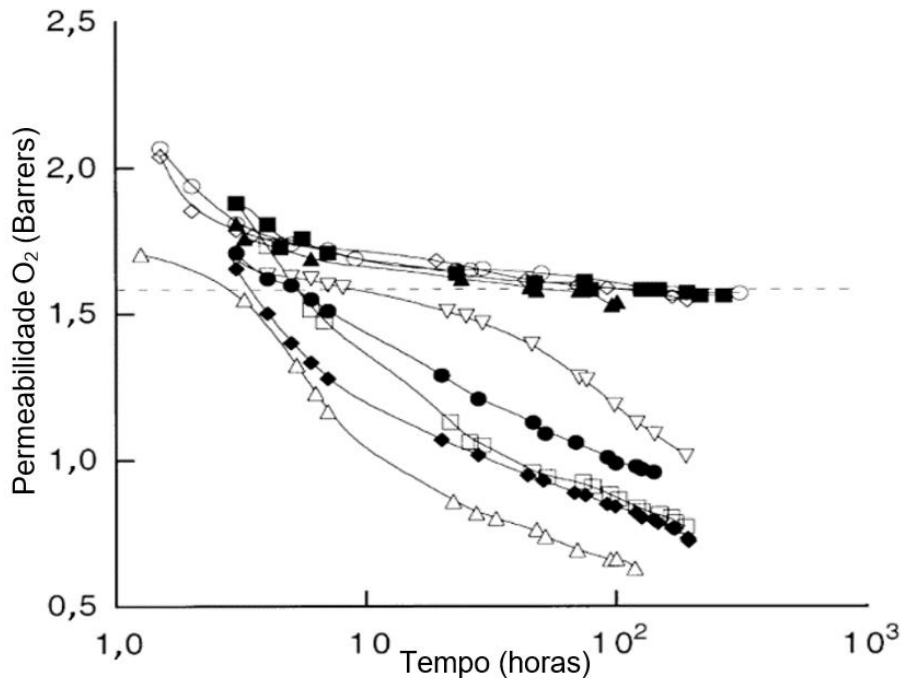


Figura 2.25 – Permeabilidade do oxigênio em função do tempo de envelhecimento físico para amostras com espessuras diferentes (○) 33, (■) 28, (◇) 9,7, (▲) 4,4, (▽) 1,85, (●) 0,99, (□) 0,74, (◆) 0,58 e (Δ) 0,25 μm (McCaig *et al.*, 2000).

Outro melhoramento foi apresentado por Cangialosi *et al.*, em 2004. Estes investigadores postularam a possibilidade de as cavidades em polímeros vítreos se poderem também difundir para regiões com baixa densidade e, dessa forma, desaparecerem. A inclusão desta remoção interna das cavidades, no modelo de difusão do volume livre, mostrou estar de acordo com o comportamento do envelhecimento físico observado em estudos com espectroscopia PALS, *vide* figura 2.26 (Cangialosi *et al.*, 2003, Luís, 2010).

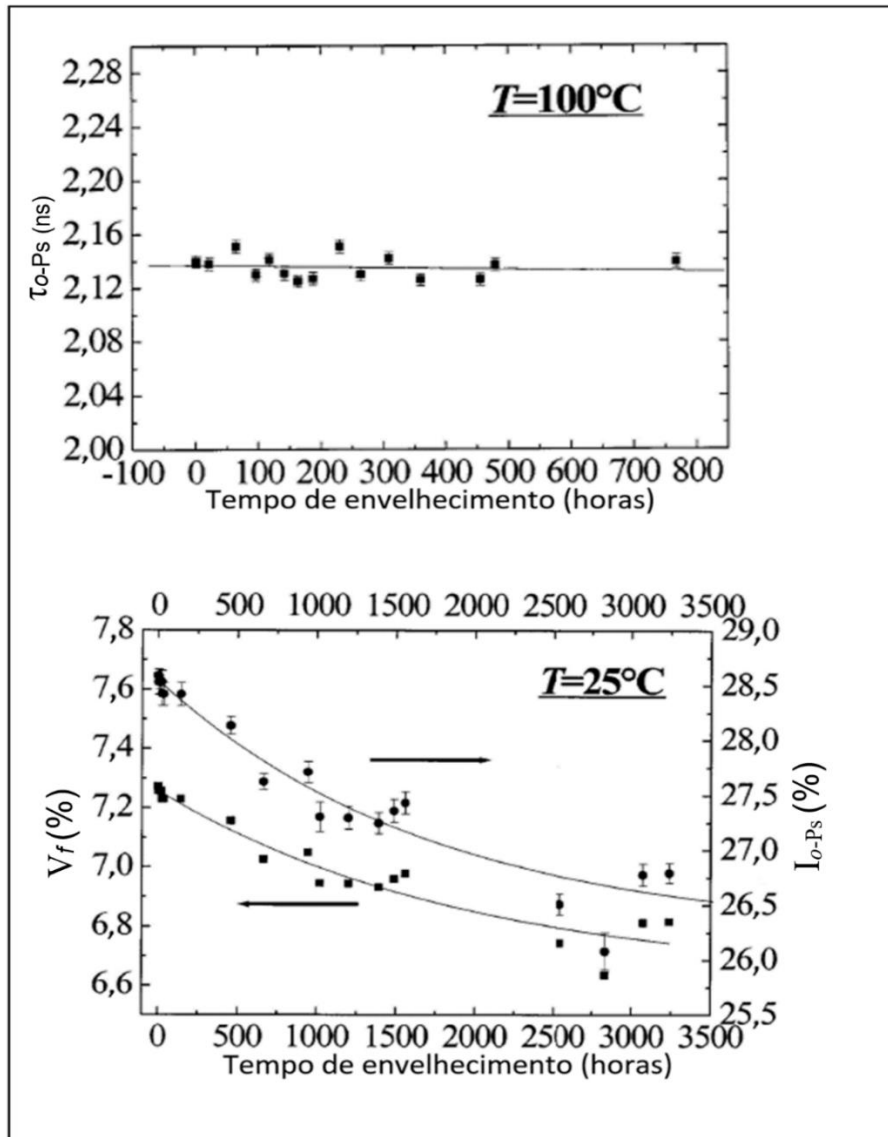


Figura 2.26 –Tempo de vida do *o*-Ps e fração do volume livre / intensidade do *o*-Ps em função do tempo de envelhecimento (Cangialosi *et al.*, 2003).

2.8.3 – Modelo TNM e modelo KAHR

Outros dois modelos empíricos, descritos na literatura, são o modelo TNM (Tool, 1946, Narayanaswamy, 1971, Moynihan *et al.*, 1976) e o modelo KAHR (Kovacs *et al.*, 1979), curiosamente, os mais utilizados neste subdomínio de estudos. São, matematicamente equivalentes, na sua essência, e utilizam-se, normalmente, na predição da resposta do material, em situações mais complexas (Kovacs *et al.*, 1979). Como são fenomenologicamente semelhantes, apresenta-se, somente, o modelo KAHR.

O comportamento para a relaxação do volume pode ser expresso através do desvio em relação ao equilíbrio, δ , definido na equação 2.33 (*vide* figura 2.22). A resposta do volume, quando a diferença dos coeficientes de expansão térmicos entre o estado líquido e vítreo é constante ($\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g = C^{te}$), é determinada através de

$$\delta(t_r) = -\Delta\alpha \int_0^{t_r} R(t_r - t_r') \frac{dT}{dt_r'} dt_r' \quad (eq.2.40),$$

onde T representa a temperatura, $R(t_r)$ a função de resposta de KAHR normalizada e t_r o tempo reduzido.

O tempo reduzido, que traduz o facto de a mobilidade do polímero vítreo depender da temperatura, da própria estrutura do polímero vítreo e da pressão (apesar de, usualmente, a pressão se manter constante a um bar), define-se através de

$$t_r = \int_0^t \frac{d\xi}{a_T a_\delta} \quad (eq.2.41),$$

sendo a_T e a_δ fatores devidos a alterações de temperatura e de desvio ao equilíbrio (estrutural), respetivamente.

Para a função de resposta de KAHR, em geral, é utilizada uma soma de funções de Kohlrausch[*], na forma

$$R(t_r) = \sum_{i=1}^n g_i e^{-\frac{t_r}{\lambda_i}} \quad (eq.2.42),$$

onde n , representa o número de elementos de $R(t_r)$ e g_i e λ_i , são coeficientes. Esta equação é normalizada, de modo que $R(t_r=0)=1$, como requerido pelo modelo.

Apesar de estes modelos de difusão do volume livre convencional facultarem uma explicação intuitiva e óbvia para o envelhecimento físico, teorias mais recentes demonstram que uma heterogeneidade dinâmica emerge durante a transição de fase T_g , indicando que a difusão das cavidades no estado vítreo não é igual para todas as cavidades (Berthier *et al.*, 2011).

Estudos recentes confirmaram a existência de dois processos de envelhecimento, em polímeros vítreos, para tempos muito longos (Cangialosi *et al.*, 2013). Os novos dados experimentais e as novas perspectivas teóricas não são compatíveis com os modelos de difusão do volume livre convencional. Estes modelos não fornecem informação, ao nível molecular, que permita entender o envelhecimento físico. Apesar disso, o interesse justifica-se por descreverem o comportamento do envelhecimento físico de polímeros nanoconfinados (Boucher *et al.*, 2014).

2.9 – Simulação do processo de envelhecimento físico

Nas duas últimas décadas, várias simulações informáticas baseadas em modelos da dinâmica molecular têm sido realizadas, na tentativa de proporcionar um melhor entendimento do envelhecimento físico em polímeros (Andrejew *et al.*, 1996, Klompen *et al.*, 2005, Komarov *et al.*, 2007, Arnoult *et al.*, 2009, Shavit *et al.*, 2013, Tang *et al.*, 2014).

Apesar de estas simulações computacionais mostrarem alguns aspetos interessantes para a descrição do envelhecimento físico em polímeros, os resultados alcançados por essas simulações apresentam limitações no grau de adequação à explicação do fenómeno do envelhecimento físico. Os maiores desafios, no estudo de polímeros, devem-se fundamentalmente a duas razões. A primeira, está relacionada com o facto de, na simulação, termos de escolher um sistema maior do que aquele que se pretende estudar. No caso de polímeros, é frequente a necessidade de simular sistemas que contenham, pelo menos, 10^6 átomos e, por vezes, muitos mais, tornando o potencial efetivo, neste caso, complexo e, conseqüentemente, mais difícil de usar do que o potencial para sistemas simples. A segunda razão, relaciona-se com as escalas temporais envolvidas nas simulações. Em sistemas simples e, quando se simulam estados bastante desviados das transições de fase, todas as flutuações estabilizam em picossegundos. Portanto, simulações que utilizam métodos de dinâmica molecular, facilmente produzem configurações bem equilibradas para o sistema. Contudo, para polímeros, o mesmo não se verifica, já que coexistem vários movimentos concorrentes, em escalas de tempo diferentes (Binder *et al.*, 2003).

Devido a estas limitações, várias medidas podem ser adotadas, implicando, naturalmente, uma redefinição de âmbito dos resultados obtidos. Por exemplo, Brown *et al.* (1994), nas suas pesquisas, encontraram valores com elevado grau de exatidão para as propriedades do sistema estudado, excetuando a situação em que o número de interações era igual a 100 e a escala temporal de 2 ns. Neste caso, a simulação do relaxamento completo não foi possível. Pelos dados apresentados, conclui-se que a previsão quantitativa das propriedades físicas de determinados materiais a partir destas simulações computacionais ainda não é possível.

A simulação também pode ser feita usando o método de Monte Carlo[*] para gerar os provetes digitais do polímero, bem como para abordar a contração de volume, *i.e.*, a relaxação estrutural (Tang *et al.*, 2013).

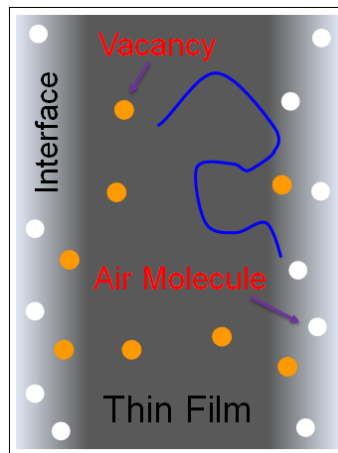


Figura 2.27 – Ilustração do modelo de provetes digitais (Tang *et al.*, 2013)

No caso do modelo digital para os provetes, foi utilizado um modelo baseado na contração da rede para simular a coexistência de cadeias poliméricas e de cavidades (*vide* figura 2.27).

Para a relaxação estrutural, foi aplicado um modelo digital baseado na difusão e aniquilação do volume livre, numa tentativa de descobrir os fatores principais que determinam a taxa de relaxação.

Neste modelo, as cavidades no interior do polímero podem difundir devido ao movimento dos segmentos da cadeia polimérica. Esta difusão é realizada, principalmente, através da troca de posição das cavidades com os segmentos poliméricos da rede (*vide* figura 2.28). Quando a cavidade se aproxima da superfície do polímero, a troca com um segmento polimérico pode levar à difusão da cavidade para o ambiente exterior, resultando na destruição dessa cavidade (*vide* figura 2.28).

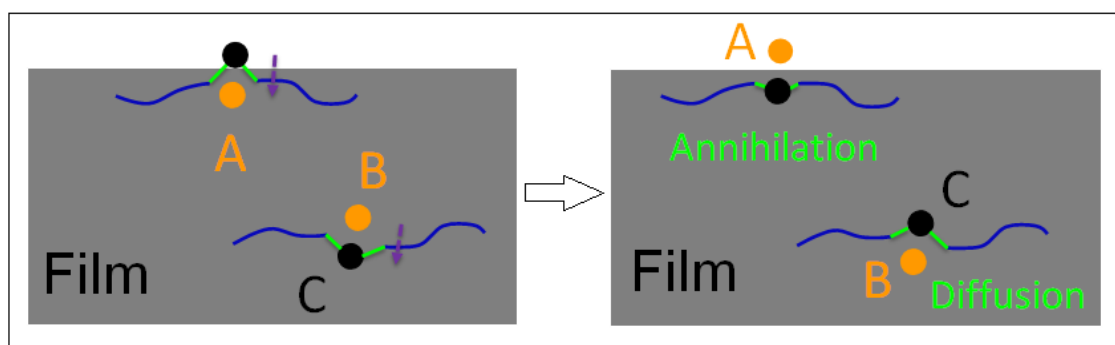


Figura 2.28 – Ilustração do processo de relaxação molecular (Tang *et al.*, 2013).

Estas simulações mostraram alguns dos comportamentos típicos para a relaxação estrutural: um aumento linear com o logaritmo do tempo (*vide* figura 2.29); um pico na taxa de relaxação, quando se diminui a temperatura (*vide* figuras 2.23 e 2.30). Contudo, quando os resultados da simulação são comparados com os resultados experimentais, algumas considerações especiais merecem ser tomadas, especialmente, no que diz respeito à escala temporal envolvida (Tang *et al.*, 2013).

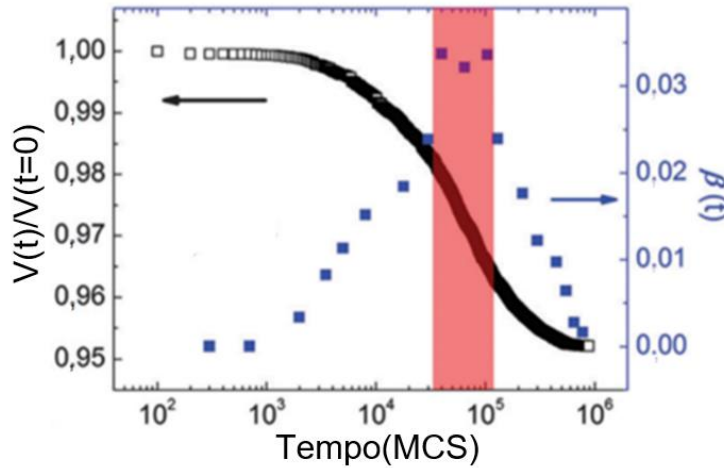


Figura 2.29 – Gráfico do volume reduzido ($V(t)/V(0)$) e da correspondente taxa de relaxação, em função do tempo da simulação (*Monte Carlo step* - MCS) (Tang *et al.*, 2013).

A figura 2.29 mostra o comportamento da taxa de relaxação do volume em função do tempo da simulação, baseada na variação do volume reduzido do provete. Inicialmente, este valor é aproximadamente zero e vai aumentando até atingir um máximo durante a região linear do volume reduzido (zona a vermelho, na figura 2.29), começando, depois, a diminuir, até chegar, de novo, aproximadamente a zero, quando o sistema se aproxima do equilíbrio.

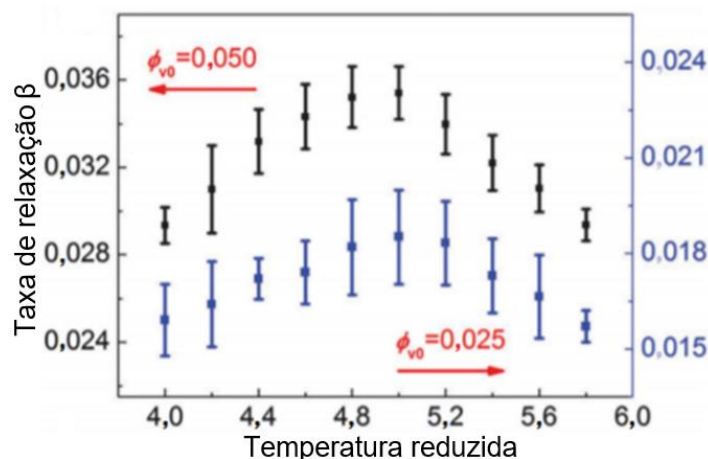


Figura 2.30 – Taxa de relaxação estrutural vs temperatura reduzida (Tang *et al.*, 2013).

Os dados apresentados na figura 2.30, mostram o pico característico para o comportamento da taxa de relaxação quando a temperatura diminui (*vide* figura 2.23). Contudo, a mesma figura mostra um aumento na magnitude relativa das relaxações durante a região linear, com o aumento da concentração das cavidades iniciais, ϕ_{V_0} , indicando uma taxa de relaxação mais elevada para maiores concentrações de cavidades iniciais. Deve-se notar que, apesar da diferença no valor da taxa de relaxação, a sua variação com a temperatura é similar, *vide* figura 2.30 (Tang *et al.*, 2013).

2.10 – Aplicações para epóxicos

Em virtude das qualidades que já foram referidas, os epóxicos têm sido largamente utilizados em diversas aplicações.

Na figura 2.31, abaixo, ilustra-se a utilização das resinas de epóxido a nível mundial, por setor de aplicação (CBI, 2018).

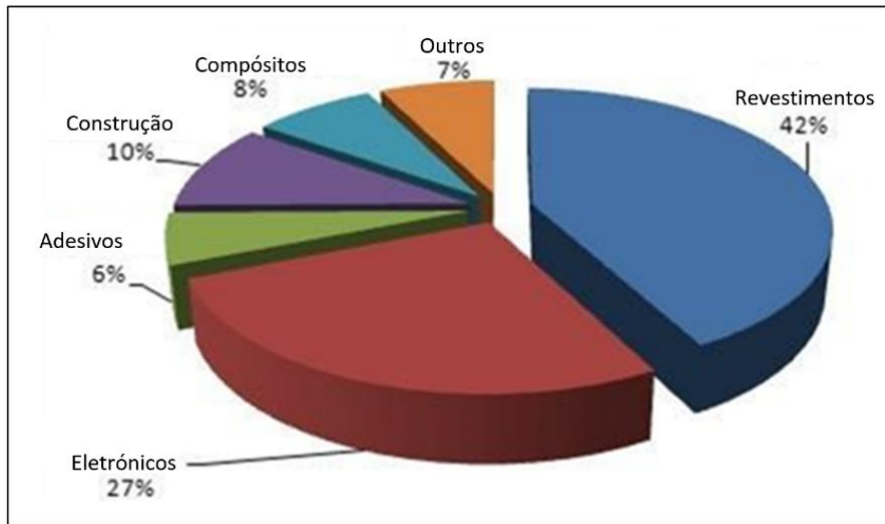


Figura 2.31 – Utilização de resinas de epóxido por setor, em % (CBI, 2018).

Como explicita a figura 2.31, a maior utilização das resinas de epóxido é em revestimentos e tintas, consumindo este setor, aproximadamente, 42% do total mundial, em 2009. Em segundo lugar, surge a utilização na indústria eletrónica e sistemas elétricos, com um valor de 27%, que é seguida pela utilização na construção, em materiais compósitos, em adesivos e outros (31%).

Assim, a indústria de revestimentos e tintas, especialmente a automóvel, é aquela que mais consome resinas de epóxido. Estas resinas são, na sua maioria, utilizadas como químicos e revestimentos para fins especiais (e.g., revestimentos em automóveis, navios, máquinas de lavar, pontes, oleodutos, fábricas de produtos químicos e muitos outros) devendo-se, esta aplicabilidade, ao facto de formarem uma camada fina de revestimento durável com boa resistência mecânica, a terem uma boa aderência a uma grande variedade de substratos e, também, de serem resistentes à maioria das substâncias químicas, à corrosão e a soluções (Thankachan, 1989).

A segunda maior consumidora de resinas de epóxido é, como referido, a indústria eletrónica e sistemas elétricos.

A sua vasta utilização nesta indústria deve-se ao facto de formarem estruturas leves e rígidas com boas propriedades de isolamento, protegendo, desta forma, os componentes elétricos e eletrónicos de curto-circuitos, poeiras e humidade (Capricho *et al.*, 2019).

Nesta indústria, as resinas de epóxico usam-se para proteção de componentes eletrónicos, motores, geradores, transformadores e, também, em encapsulantes para semicondutores.

No setor da construção, as resinas de epóxico são utilizadas desde ligantes, nos materiais para construção, até à construção de aeronaves, automóveis, bicicletas, navios e outras aplicações (Capricho *et al.*, 2019). Usam-se para unir e encher fendas em estruturas de betão, no revestimento do chão de casas, em substituição dos tradicionais mosaicos cerâmicos e, ainda, como adesivos e ligantes numa ampla variedade de aplicações estruturais, tanto em aplicações militares como civis (Shiraishi, 1989, Capricho *et al.*, 2019). Na indústria aeroespacial, as resinas de epóxico são utilizadas na construção de materiais estruturais, normalmente reforçados com fibra de vidro, carbono, aramida ou boro.

Estas resinas de epóxico são, ainda, largamente utilizadas na indústria de ferramentas industriais para produção de moldes, laminados e outros produtos auxiliares de produção industrial (Kinjo *et al.*, 1989). Podem, ainda neste setor, substituir metais, madeiras e outros materiais tradicionais, com vantagens, melhorando, geralmente, a eficiência do material que substituem. Estes materiais permitem reduzir os custos e/ou agilizar a produção de muitos processos industriais.

Sendo a China o maior produtor mundial de produtos eletrónicos, com, aproximadamente 23% do mercado mundial, em 2017, uma quantidade significativa das resinas de epóxico (aproximadamente 45% do total mundial) foi consumida neste país, *vide* figura 2.32.

A procura, por parte da indústria eletrónica, pressionou o preço das resinas de epóxico, especialmente nas resinas baseadas no bisfenol A, pelo facto de serem estas as mais utilizadas nesta indústria. Os analistas de mercado esperam que a procura deste tipo de produto tenha um aumento expressivo, sobretudo devido à elevada procura pela indústria aeroespacial.

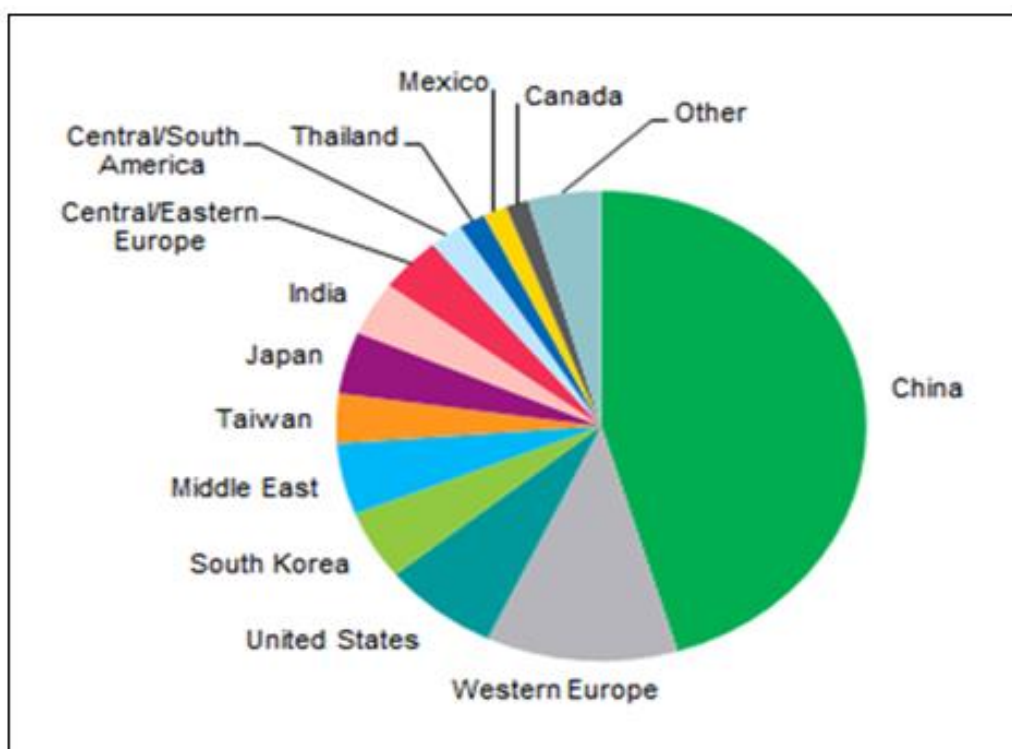


Figura 2.32 – Consumo mundial de resinas de epóxico por região em 2017 (IHS, 2018).

Devido a toda esta diversidade de aplicações, a utilização de resinas de epóxico tem registado um incremento muito considerável, nos últimos anos, e as previsões, para os próximos, apontam para um aumento ainda mais significativo. Este aumento dever-se-á à procura de materiais leves para a aviação e para a indústria automóvel, ao crescimento da sua utilização em novas aplicações, a um crescimento acentuado da indústria aeroespacial, a uma maior procura por parte da indústria de revestimentos e da indústria elétrica e eletrónica e ao crescimento da produção de turbinas utilizadas na produção de energia elétrica eólica. Apontam-se como desafios para os próximos anos as flutuações nos preços da matéria-prima, especialmente, da epicloridrina e, também, as preocupações ambientais inerentes à utilização destes materiais.

Capítulo 3 – Espectroscopia do positrão

3.1 – Introdução histórica

A formulação da primeira equação de onda relativística[*] para o elétron, doravante referido como e^- , por Oskar Klein e Walter Gordon, em 1926, conhecida como equação de Klein-Gordon poderia antever a existência do positrão, doravante referido como e^+ (Klein, 1926, Gordon, 1926). Uma das soluções da equação previa, com efeito, a presença de uma partícula livre com energia negativa. No entanto, esta solução foi considerada um ponto fraco da equação, pois, nessa época, não havia nenhuma explicação para partículas livres com energia negativa.

A reformulação da equação relativística por Paul Dirac (1928), de modo a que a equação do e^- fosse de primeira ordem relativamente ao espaço e ao tempo, consistente com a mecânica quântica[*] e com a relatividade especial[*], não removeu este comportamento.

Segundo a teoria da relatividade especial, a energia total, E , de uma partícula com massa em repouso, m_0 , está relacionada com o seu momento linear \vec{p} , através da expressão

$$E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (\text{eq. 3.1}),$$

onde c representa a velocidade da luz (Einstein, 1905^a). A equação anterior (equação 3.1) tem, como soluções:

$$E = c\sqrt{m_0^2 c^2 + p^2} \quad (\text{eq.3.2}) \quad ; \quad E = -c\sqrt{m_0^2 c^2 + p^2} \quad (\text{eq.3.3}).$$

Dirac compreendeu que as soluções com energia negativa da equação de onda relativística (equação 3.3) tinham significado físico (Dirac, 1930^a). Para explicar essas soluções (*i.e.*, os estados com energia negativa do e^-), no âmbito da sua teoria, propôs que este conjunto de estados com energias negativas, entre $-\infty$ e $-m_0 c^2$, corresponderia a um “mar”³ de estados eletrónicos totalmente

³ O “mar” de Dirac (*Dirac sea*), também designado por *Dirac hole theory*, é um modelo teórico em que o vácuo é representado como sendo um mar infinito de partículas com energia negativa. Antes da sua descoberta experimental em 1932, o e^+ , era concebido como sendo um buraco no “mar” de Dirac. (cf. Dirac, 1930^a).

ocupados e de acordo com o princípio de exclusão de Pauli[*], estados esses que não seriam observáveis (Pauli, 1925).

Assim, a ausência, neste “mar”, de um único e^- de energia negativa, manifestar-se-ia como uma partícula carregada positivamente, com uma massa em repouso também positiva. Dirac, inicialmente, sugeriu, erradamente, no quadro das partículas conhecidas na época e sem cálculos realizados para as correções de energia de Coulomb, que essa partícula seria o próton.

Hermann Weyl (Weyl, 1929) logo compreendeu que a referida partícula não poderia ser o próton, e que a teoria de Dirac previa, na realidade, a existência de uma nova partícula, com a mesma massa em repouso, o mesmo momento magnético e carga igual, mas oposta à do e^- : a antipartícula[*] do e^- , *i.e.*, o e^+ .

A predição e a imediata descoberta do e^+ constituiu um dos maiores sucessos teóricos da Física teórica.

O e^+ foi descoberto experimentalmente, em 1932, por Carl Anderson (1933), quando estudava radiação cósmica numa câmara de Wilson[*], também conhecida como câmara de nevoeiro (Gupta *et al.*, 1946), *vide* figura 3.1.

Na parte esquerda da figura 3.1, pode observar-se a trajetória de uma partícula. De acordo com a magnitude do campo magnético e das características da câmara de nevoeiro utilizada, pôde comprovar-se que a partícula que originou a trajetória era carregada positivamente e tinha a mesma massa do e^- .

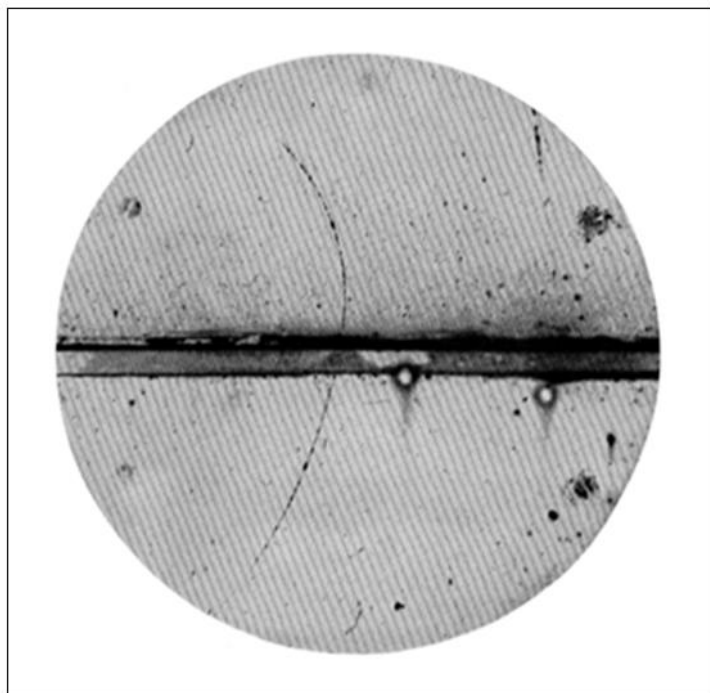


Figura 3.1 – Trajetória de um e^+ numa câmara de Wilson (Anderson, 1933).

Anderson, nas suas observações, e ignorando o trabalho de Dirac, notou, ainda, que, algumas vezes, os fótons de alta energia provenientes do “chuveiro” de raios cósmicos[*], davam origem a duas partículas com a mesma massa, mas com carga oposta, *i. e.*, à formação de um par $e^- - e^+$.

A existência do e^+ foi confirmada, pouco depois, em 1933, por Blackett e Occhialini (Blackett *et al.*, 1933), no fenómeno produção de pares[*] e, também, por Irène Curie (Curie *et al.*, 1933), no estudo do decaimento radioativo[*].

A previsão de Paul Dirac e a descoberta de Carl Anderson foram tão relevantes na comunidade científica que, em 1933, o primeiro, e em 1936, o segundo, foram contemplados com o prémio Nobel de Física.

3.2 – Características básicas do e^+ e sua interação com o e^-

O e^+ é uma partícula com $spin[*] \frac{1}{2}$ e, por isso, é um fermião[*]. De acordo com o teorema CPT[*], a sua massa, tempo de vida e razão giromagnética, serão iguais à do e^- , e deverá ter a mesma magnitude de carga elétrica, mas sinal contrário (Kiefer, 2009). Deve ser referido que, até à presente data, não são conhecidas exceções ao teorema CPT.

Van Dyck *et al.* (1987) realizaram experiências nas quais o e^+ foi aprisionado e mantido por períodos de cerca de três meses. De acordo com o teorema CPT, o tempo de vida do e^+ deverá ser superior a 4×10^{23} anos, limite experimental para o tempo de vida do e^- (Aharonov *et al.*, 1995).

As características do e^+ têm sido experimentalmente testadas e confirmadas por diferentes estudos, validando as previsões teóricas acima referidas. Com efeito, já na década de 90 do século XX, estudos experimentais comprovaram que a relação giromagnética entre o e^- e o e^+ é igual a um (Van Dyck *et al.*, 1987).

A magnitude das cargas do e^- e do e^+ também foram medidas com elevada precisão, demonstrando-se serem iguais em módulo (Hughes *et al.*, 1992). Também Müller *et al.*, (1992), utilizando um método diferente, baseado nos limites da neutralidade da matéria atômica, obtiveram idênticos resultados.

As atuais teorias da física de partículas preconizam que, no vácuo, o e^+ é uma partícula estável (Bellotti *et al.*, 1983), e existem evidências, resultantes de diferentes estudos laboratoriais, que suportam esse ponto de vista.

De acordo com a física moderna, o e^+ é então designado como a antipartícula do e^- , pois estas duas partículas partilham as mesmas características fundamentais, excetuando o sinal da sua carga, *vide* tabela 3.1.

Propriedade	Elétrão	Positrão
Massa	0,510998 MeV/c ²	0,510998 MeV/c ²
<i>Spin</i>	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Carga	$-1,602176 \times 10^{-19}$ C	$+1,602176 \times 10^{-19}$ C

Tabela 3.1 – Características fundamentais do e^- e do e^+ (NIST, 2015).

Apesar de, no vácuo, o e^+ ser estável, e pelo facto de ser antimatéria[*], este, quando encontra matéria, sofre aniquilação com um e^- do meio, aniquilando-se mutuamente, sendo convertidas as respetivas massas em energia pura. O processo de aniquilação de pares[*], predominante na matéria, caracteriza-se pela emissão de dois fótons gama quase anticolineares, cada um com uma energia equivalente à massa em repouso do e^- , *i.e.* ≈ 511 keV (Klempere *et al.*, 1934).

Na perspetiva teórica de Dirac, este processo de conversão de massa em energia pode ser entendido como a desexcitação radioativa do e^- .

Mais tarde, e de acordo com a teoria da eletrodinâmica quântica (Quantum Electrodynamics - QED[*]), teoria que explica as interações entre radiação e partículas, mostrou-se que a aniquilação mútua do par e^+-e^- pode prosseguir pela emissão de um vasto número de fótons, dentro dos limites de conservação da energia, da conservação do momento e da conservação do *spin*.

Seguiu-se o entendimento dos vários modos de aniquilação possíveis do e^+ na presença de e^- , assim como no processo inverso: a teoria sobre a produção de pares onde energia pura permite a criação de um par e^+-e^- (Heitler, 1954).

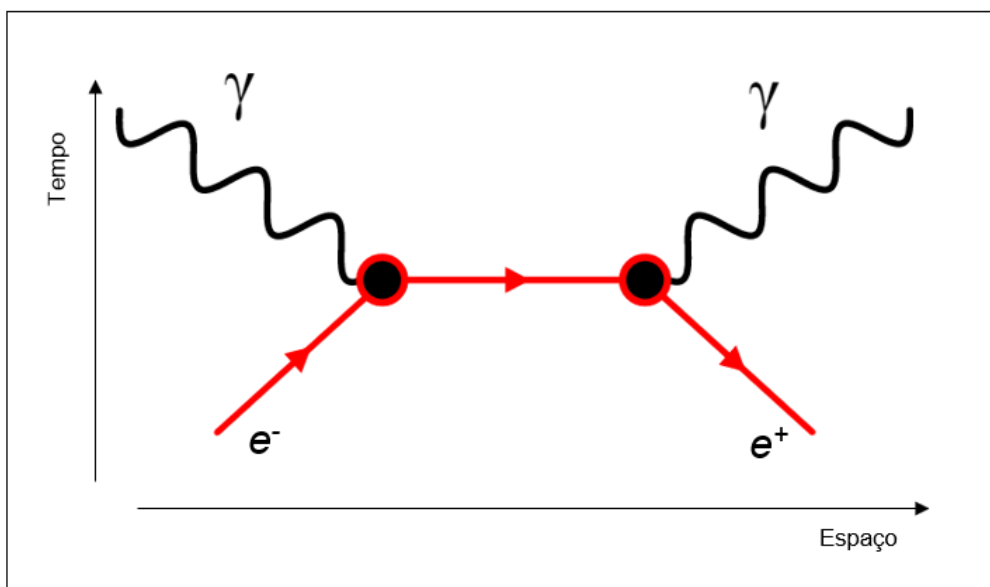


Figura 3.2 – Diagrama de Feynman da aniquilação do e^+ com um e^- , com emissão de dois fótons gama anticolineares. Adaptado a partir de Charlton *et al.* (2001).

Na figura 3.2, representa-se o diagrama de Feynman[*], que descreve a aniquilação do e^+ com um e^- no mecanismo mais comum: a aniquilação mútua

com emissão de dois fótons gama anticolineares, cada um com energia de ≈ 511 keV, de modo a conservar o seu momento linear.

Além do mecanismo referido na figura 3.2, para a aniquilação do e^+ , outros mecanismos podem ocorrer. Os mecanismos de ordem mais baixa para a aniquilação mútua do par e^+e^- são: sem emissão de radiação, onde o e^+ pode aniquilar-se com um e^- da camada interior do átomo, dando a energia libertada origem a uma excitação nuclear; com emissão de um, dois ou três fótons. Mecanismos de ordem mais elevada, com emissão de quatro, cinco ou mais fótons, também são possíveis, apesar da sua baixíssima probabilidade (Saigusa *et al*, 1994).

Conclui-se que a aniquilação de um e^+ com um e^- pode ocorrer através de um variado número de diferentes mecanismos. A secção eficaz[*] total σ_T , para a aniquilação do e^+ , é dada pela soma de cada uma das várias secções eficazes para cada um dos processos, *i.e.*,

$$\sigma_T = \sigma_{0\gamma} + \sigma_{1\gamma} + \sigma_{2\gamma} + \sigma_{3\gamma} + \dots \quad (eq.3.4).$$

Como se viu anteriormente, tanto o e^+ como o e^- são fermiões e, portanto, têm *spin* $\frac{1}{2}$, *vide* tabela 3.1. Desta forma, o *spin* total S do par e^+e^- pode ser zero, quando os *spins* das duas partículas são antiparalelos (estado singuleto, $S = 0$, $m_s = 0$) ou um, quando os *spins* das duas partículas são paralelos (estado tripleto, $S = 1$, $m_s = -1, 0, 1$). Num meio não polarizado, a orientação aleatória do *spin* afeta o peso estatístico: $\frac{1}{4}$, para o estado singuleto ($|0, 0\rangle = (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) / \sqrt{2}$); $\frac{3}{4}$, para o estado tripleto ($|1, 1\rangle = (\uparrow\uparrow)$; $|1, 0\rangle = (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) / \sqrt{2}$; $|1, -1\rangle = (\downarrow\downarrow)$) (Griffiths, 2005).

Dado que o fóton é uma partícula elementar bosónica, *i.e.* *spin* igual a um, a conservação de *spin* limita a aniquilação do par e^+e^- . Assim, no estado singuleto, esta aniquilação é limitada a um número par de fótons emitidos, e no estado tripleto, a um número ímpar de fótons emitidos.

Devido à conservação do momento linear, a aniquilação do e^+ com o e^- , sem emissão de radiação, necessita, obrigatoriamente, de mais dois corpos para além do par, assim como a aniquilação com emissão de um fóton, que também necessita de um terceiro corpo.

Na figura 3.3, estão representados os diagramas de Feynman de ordem mais baixa para os mecanismos sem emissão de radiação, com emissão de um, de dois e de três fótons gama, respetivamente.

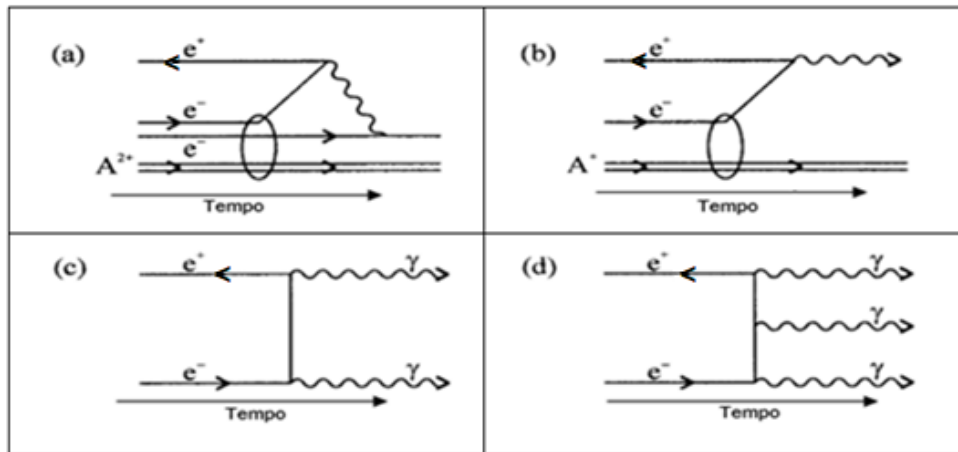


Figura 3.3 – Diagramas para os vários mecanismos de aniquilação do e^+ com o e^- .
 Imagem reproduzida a partir de Charlton, *et al.*, 2001.

Na figura referida, em (a), o mecanismo representado é classificado como *radiationless* (sem emissão de radiação) resultando na emissão de um e^- ; em (b), (c) e (d) estão representados os mecanismos de interação com emissão de um, dois e três fótons gama, respetivamente.

Nos mecanismos (a) e (b), tem lugar a interação com átomos e/ou moléculas no estado gasoso e com baixa pressão, representando A^{2+} e A^+ a carga do ião remanescente. Nestes mecanismos, ocorre a interação com o núcleo ou com o átomo, por forma a conservar, em simultâneo, a energia e o momento, sendo mecanismos que envolvem, maioritariamente, os eletrões internos do átomo.

No mecanismo (a), devido às leis de conservação, são necessárias mais duas partículas: dois nucleões de um núcleo ou dois e^- de um átomo; a energia libertada na aniquilação do e^+ com um e^- é transferida para outro e^- , provocando a ionização do átomo, sendo aquele e^- , em seguida, libertado, com uma energia cinética dada por

$$E_{cin} = E + m_e c^2 - 2E_l \quad (eq.3.5),$$

em que E é a energia total do e^+ definida na equação 3.1, E_l a energia de ligação de cada um dos dois e^- envolvidos (assumindo-se igual) e m_e a massa do e^- .

A secção eficaz calculada para este mecanismo prevê uma variação com Z^8 , sendo Z o número atómico do átomo envolvido na aniquilação (Mikhailov *et al.*, 1992) e cujo valor encontrado foi de, aproximadamente, 10^{-32} m^2 (10^{-4} barn).

Este mecanismo é, contudo, pouco provável, devido à transferência do momento para as duas partículas massivas, necessárias para que o mesmo mecanismo possa prosseguir, ser muito desfavorável.

Do mesmo modo, no mecanismo (b), a aniquilação com emissão de um fóton necessita de uma terceira partícula. O fóton gama emitido tem uma energia, cujo valor é dado por

$$E_\gamma = E + m_e c^2 - E_i \quad (\text{eq.3.6}).$$

A secção eficaz calculada para este mecanismo, utilizando a aproximação de Born, prevê uma dependência com Z^5 (Bhabha *et al.*, 1934) e o valor máximo calculado para a sua secção eficaz, para energias do e^+ da ordem de algumas centenas de keV, foi de, aproximadamente, $5 \times 10^{-29} \text{ m}^2$ (5×10^{-1} barn). Para estas energias o e^+ consegue penetrar bem dentro do núcleo eletrónico do átomo. É expectável que tal ocorra, preferencialmente, com e^- das camadas mais internas do átomo, K, L e M (Johnson *et al.*, 1964). A aniquilação com e^- destas camadas foi experimentalmente observada em vários materiais (Palathingal *et al.*, 1995). Todavia, o mecanismo agora referido é negligenciável, mesmo em materiais com número atómico elevado, para e^+ com energias baixas ($E_{e^+} < 0,1 \text{ keV}$), quando comparado com a aniquilação por dois ou três fótons.

Os mecanismos representados em (c) e (d) são os mecanismos de aniquilação dominantes na matéria condensada.

O mecanismo (c) é o mecanismo de aniquilação quando o sistema e^+e^- está num estado de *spin* singuleto e ocorre com emissão de dois fótons gama.

A secção eficaz para este mecanismo foi derivada por Dirac (1930) e é dada pela expressão

$$\sigma_{2\gamma} = \frac{4\pi r_0^2}{\gamma + 1} \left[\frac{\gamma^2 + 4\gamma + 1}{\gamma^2 - 1} \ln(\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 1}) + \sqrt{\gamma^2 - 1} - \frac{\gamma + 3}{\sqrt{\gamma^2 - 1}} \right] \quad (\text{eq.3.7}),$$

onde $r_0 = e^2 / 4\pi\epsilon_0 m_e c^2$ é o raio clássico do e^- , $\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$ é o fator relativístico

(ou fator de Lorentz) e v representa a velocidade relativa entre o e^+ e o e^- .

Para e^+ com energias baixas, onde $v \ll c$, a expressão para a secção eficaz, equação 3.7, reduz-se à forma

$$\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 \frac{c}{v} \quad (eq.3.8).$$

Esta é a secção eficaz mais relevante no interior da matéria condensada, e só se torna significativa quando a velocidade do par é quase nula. Ou seja, a aniquilação do e^+ é mais provável em meios com grande densidade eletrónica, mas só ocorre depois do e^+ estar em equilíbrio térmico com o meio.

Note-se que, apesar de a secção eficaz tender para infinito quando v tende para zero, a taxa de aniquilação, que é proporcional ao produto $v\sigma_{2\gamma}$, assume um valor numérico finito.

Para e^+ incidentes com energias baixas, os dois fotões gama são emitidos quase anticolinearmente, sendo a energia de cada um desses fotões, próxima de $m_e c^2$ (511 keV).

A razão entre as secções eficazes para o mecanismo com emissão de quatro fotões e o mecanismo com emissão de dois fotões foi calculada por Adachi *et al.*, (1994), de acordo com a teoria da eletrodinâmica quântica e mostrou-se ser, aproximadamente, igual a

$$\frac{\sigma_{4\gamma}}{\sigma_{2\gamma}} \approx 1,5 \times 10^{-5} \quad (eq.3.9).$$

É expectável que, para mecanismos de ordem mais alta, o fator de redução seja de grandeza similar.

O mecanismo de aniquilação (d), observado pela primeira vez por Rich (1951), ocorre quando o sistema e^+e^- está num estado de *spin* tripleto e envolve a emissão de três fotões gama.

A secção eficaz para este mecanismo quando $v \ll c$, *i.e.*, e^+ com baixas energias, foi calculada por Ore e Powell (1949) e pode ser escrita em função da secção eficaz para a aniquilação em dois fotões gama, através da expressão

$$\sigma_{3\gamma} = \frac{4\alpha}{9\pi} (\pi^2 - 9) \sigma_{2\gamma} \quad (eq.3.10),$$

sendo $\alpha \approx 1/137$ a constante da estrutura fina. O valor encontrado para esta secção eficaz foi posteriormente confirmado experimentalmente em metais, por Basson (1954).

3.3 – Formação de positrônio

Apesar da tendência de e^+ e e^- se aniquilarem quando se encontram, essas partículas podem, em certas condições, formar um estado ligado, antes de ocorrer a inevitável aniquilação. O tempo de vida deste estado ligado entre um e^+ e um e^- é significativamente diferente, dependendo do *spin* total do sistema formado.

Mohorovičić (1934) propôs, precisamente, a existência de um estado ligado entre um e^+ e um e^- . Com efeito, as propostas de Mohorovičić para este novo átomo não eram convencionais (Kragh, 1990) e a designação que aquele cientista lhe atribuiu, “*electrum*”, não foi aceita pela comunidade científica. Posteriormente, Ruark (1945) previu a existência deste estado ligado utilizando a mecânica quântica e denominou-o de *positronium*, com o símbolo químico Ps.

A formação deste estado ligado entre o e^+ e o e^- pode ocorrer se o e^+ termalizado ($v \approx 0$) estiver na vizinhança de um e^- . O e^+ e o e^- são então atraídos pelas suas cargas eletrostáticas e, em vez de se aniquilarem, formam um átomo “exótico” de positrônio (Ps). A descoberta do Ps é atribuída a Martin Deutsch (1951), que no seu laboratório, no MIT, investigou as suas propriedades numa série de experiências baseadas na aniquilação do e^+ em gases.

A formação do Ps envolve a captura pelo e^+ incidente de um e^- do meio para formar o estado ligado. Este é um dos exemplos mais simples de rearranjo, depois de uma colisão.

O átomo formado tem dois possíveis estados fundamentais devido ao *spin* total: o estado singuleto e o estado tripleto (Griffiths, 2005). O estado singuleto, no qual o e^+ e o e^- têm *spins* antiparalelos, é designado por *para*-positrônio (*p*-Ps), enquanto que o estado tripleto, no qual o e^+ e o e^- têm *spins* paralelos, é designado por *orto*-positrônio (*o*-Ps). Como ilustrado na figura 3.4, o *spin* tem uma influência significativa na estrutura dos níveis de energia e no tempo de vida do Ps (autoaniquilação).

A primeira discussão teórica sobre Ps foi realizada por Pirenne e foi o seu trabalho que estabeleceu as bases para os muitos estudos subsequentes em relação à estrutura, meios de formação e modos de decaimento, sendo a regra de seleção, que trata o mecanismo de aniquilação do sistema e^+e^- , fundamental no entendimento da física do Ps (Ganguly, 2012).

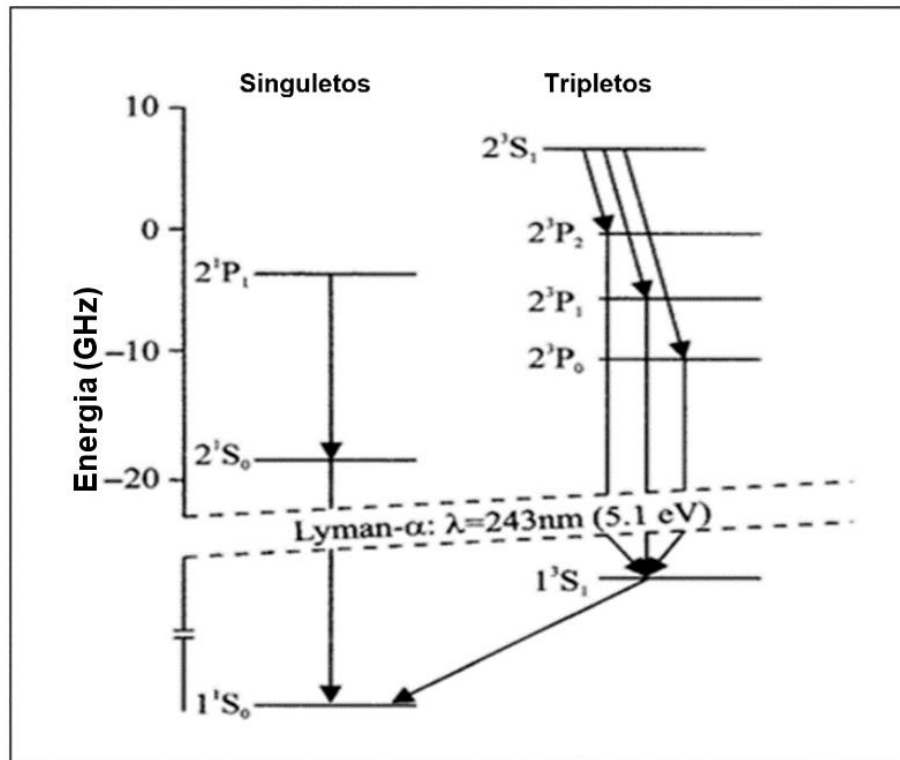


Figura 3.4 – Níveis de energia para o Ps (Charlton *et al.*, 2001).

A conservação da energia, do momento e da paridade, proíbe que o Ps livre se aniquile sem emissão de radiação ou através de um único fóton. Estudos realizados na década de cinquenta levaram Yang (1950) e Wolfenstein *et al.*, (1952) a verificarem que o Ps, num estado com *spin* total S e momento orbital angular l , só poderia aniquilar-se em n_γ fótons, de acordo com a expressão

$$(-1)^{n_\gamma} = (-1)^{l+S} \quad (eq.3.11).$$

Assim, e de acordo com esta regra de seleção, para o Ps no estado fundamental, a aniquilação do singuleto, p -Ps, 1^1S_0 ($n=1, S=0, m_s=0$), só é possível com a emissão de um número par de fótons gama. Para o estado tripleto, o -Ps, 1^3S_1 ($n=1, S=1, m_s=-1, 0, +1$), a aniquilação só é possível com a emissão de um número ímpar de fótons gama. Assim, na ausência de qualquer perturbação, a aniquilação do p -Ps emite 2, 4, 6, ... fótons gama e a aniquilação do o -Ps emite 3, 5, 7, ... fótons gama. Em ambos os casos, predominam os processos de ordem mais baixa, embora seja possível observar a aniquilação do o -Ps com emissão de quatro fótons gama (Adachi *et al.*, 1990) e de cinco fótons gama (Matsumoto *et al.*, 1996). Na prática, todavia, só as aniquilações com emissão de dois ou três fótons gama desempenham um papel relevante, uma

vez que as secções eficazes para as aniquilações com um número maior de fótons são várias ordens de grandeza menores.

O cálculo das taxas de aniquilação λ (igual ao inverso do tempo de vida τ), para os processos mais importantes, *i.e.*, com emissão de dois e três fótons gama, pode facilmente calcular-se a partir da secção eficaz (σ_a), através da expressão

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \sigma_a \nu n_e \quad (eq.3.12),$$

onde n_e representa a densidade eletrónica, para o processo de aniquilação considerado, e ν a velocidade relativa do e^+ .

Utilizando as equações anteriores (equações 3.8, 3.10 e 3.12), as contribuições de ordem mais baixa, para as taxas de aniquilação do e^+ , nos estados singuleto (emissão de dois fótons gama), e tripleto (emissão de três fótons gama), são as que se seguem:

$$i) \lambda_{2\gamma}(n) = \frac{1}{2} \frac{m_e c^2}{\hbar} \frac{\alpha^5}{n^3} \quad (eq.3.13);$$

$$ii) \lambda_{3\gamma}(n) = \frac{2}{9\pi} (\pi^2 - 9) \frac{m_e c^2}{\hbar} \frac{\alpha^6}{n^3} \quad (eq.3.14).$$

Nestas expressões, n representa o nível eletrónico do sistema ligado e^+e^- (Ganguly, 2012, Ore *et al.*, 1949).

Da análise destas equações, pode concluir-se que a taxa de aniquilação em dois fótons gama é muito superior à taxa de aniquilação em três fótons gama. Para o nível mais baixo ($n = 1$), e fazendo uso das equações 3.13 e 3.14, o valor encontrado para a taxa de aniquilação em dois fótons gama é de, aproximadamente, $\lambda_{2\gamma} \approx 8 \text{ GHz}$, enquanto que o valor encontrado para a taxa de aniquilação em três fótons gama é somente de $\lambda_{3\gamma} \approx 7 \text{ MHz}$.

Como o tempo de vida é dado pelo inverso das respetivas taxas de aniquilação (equação 3.12), pode determinar-se o seu valor através das expressões seguintes:

$$\lambda_{2\gamma} \approx 8 \text{ GHz} \rightarrow \tau_{2\gamma} = \frac{1}{\lambda_{2\gamma}} \approx \frac{1}{8 \times 10^9} \approx 1,25 \times 10^{-10} \text{ s} \quad (eq.3.15);$$

$$\lambda_{3\gamma} \approx 7\text{MHz} \rightarrow \tau_{3\gamma} = \frac{1}{\lambda_{3\gamma}} \approx \frac{1}{7 \times 10^6} \approx 1,42 \times 10^{-7} \text{ s} \quad (\text{eq.3.16}).$$

No vácuo os valores encontrados para o tempo de vida, quando o Ps se encontra no nível mais baixo, $n = 1$, estão expressos nas equações 3.15 e 3.16 e são, aproximadamente, de 125 ps ($1,25 \times 10^{-10}$ s), para o estado singuleto, e de 142 ns ($1,42 \times 10^{-7}$ s), para o estado tripleto.

Em resumo, quando o Ps está no nível mais baixo, é emitida uma radiação característica, como consequência da sua autoaniquilação: no estado singuleto (*spin* total, $S = 0$), o Ps vai aniquilar-se, emitindo no centro de massa do sistema dois fótons anticolineares, cada um com metade da energia total de repouso do sistema, *i.e.*, 511 keV por fóton, sendo o tempo de vida do Ps de 125 ps; no estado tripleto (*spin* total, $S = 1$), aniquila-se via emissão de três fótons e a energia total de repouso do sistema (1022 keV) é distribuída pelos três fótons emitidos, sendo o tempo de vida do Ps de 142 ns. A emissão assume uma forma coplanar, com distribuições de energia de zero até 511 keV (Chang *et al.*, 1985).

O Ps apresenta propriedades muito próximas das do hidrogénio e o seu tratamento quântico não relativístico também é idêntico. As diferenças entre o Ps e o hidrogénio são devidas à natureza partícula-antipartícula do Ps, o que assegura: igualdade na massa do e^+ e do e^- ; igualdade na magnitude do momento magnético; a capacidade de o Ps se auto aniquilar (Naia, 1997).

As equações de Schrödinger[*] são as mesmas para o átomo de Ps e o átomo de hidrogénio, exceto no valor da massa da partícula positiva. Enquanto que a massa reduzida[*], μ , do átomo do hidrogénio, μ_H , é muito próxima da massa do e^- , a massa reduzida do Ps, μ_{Ps} , é exatamente metade da massa do e^- :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad ; \quad \mu_H = \frac{m_p m_{e^-}}{m_p + m_{e^-}} \approx 0,99946 m_{e^-} \quad ; \quad \mu_{Ps} = \frac{m_{e^-} m_{e^+}}{m_{e^-} + m_{e^+}} = 0,5 m_{e^-}$$

ou seja,

$$\frac{\mu_{Ps}}{\mu_H} \approx 0.5 \quad (\text{eq.3.17}).$$

Assim, devido à massa reduzida do átomo de Ps, μ_{Ps} , ser, aproximadamente, metade da massa reduzida do hidrogénio, μ_H , (cf. equação 3.17), os valores para os níveis de energia do átomo de Ps, também são

reduzidos para metade, em relação aos valores encontrados para o átomo do hidrogénio.

Em relação, ainda, ao átomo de Ps, utilizando o referencial do centro de massa, a equação de Schrödinger, expressa em termos da coordenada r , é

$$\left[-\frac{\hbar}{2\mu_{Ps}} \nabla^2 - \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (eq.3.18).$$

Os valores das energias de ligação dos estados permitidos para o Ps, são os valores próprios para a energia determinados pela equação anterior, *i.e.*,

$$E_n = -\frac{\mu_{Ps}}{2\hbar^2} \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \mu_{Ps} c^2 \frac{\alpha^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (eq.3.19).$$

Substituindo, na equação 3.19, o valor da massa reduzida do átomo de Ps encontrado na equação 3.17, obtém-se (Czarnecki, 1999)

$$E_n(Ps) \simeq -\frac{6,8}{n^2} \text{ eV} \quad (eq.3.20).$$

Como explicita a equação 3.20, verifica-se que o valor da energia de ligação do estado fundamental do Ps é de, aproximadamente, $-6,8 \text{ eV}$.

Na figura 3.4, estão representados os níveis energéticos para o estado fundamental e para o primeiro estado excitado do Ps.

Os valores encontrados estão de acordo com o esperado, aproximadamente, metade dos valores encontrados para o átomo de hidrogénio (Griffiths, 2005):

$$E_n(H) \simeq -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV} \quad (eq.3.21).$$

A figura 3.5 e a tabela 3.2 explicitam uma visão comparativa do átomo de hidrogénio e do átomo de Ps.

A figura 3.5 permite destacar uma diferença fundamental entre estes dois átomos. Enquanto no átomo de hidrogénio (bem como em todos os outros átomos conhecidos até ao momento) a massa positiva (formada por protões) se encontra no centro do átomo, no átomo de Ps, esta massa positiva (formada pelo e^+) orbita com o seu e^- ligado na mesma orbital.

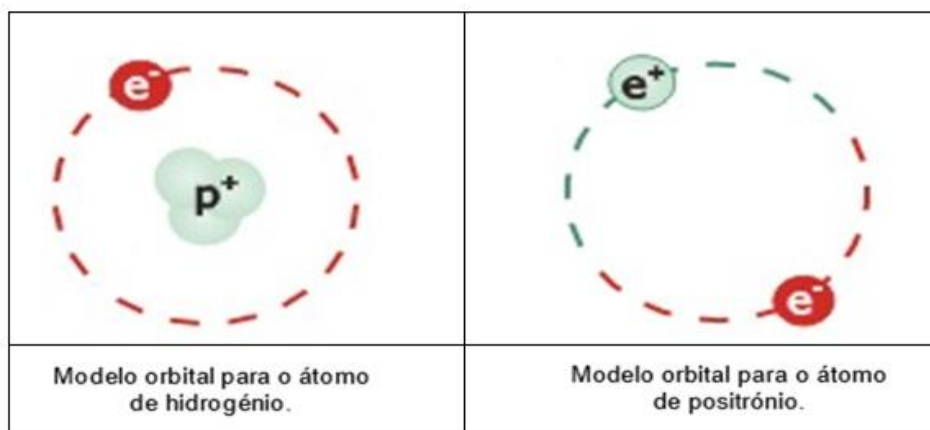
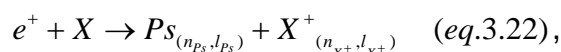


Figura 3.5 – Comparação entre o átomo de hidrogénio e o átomo de Ps.
Adaptado a partir de Bohr (1913) e Varandas *et al.* (2014).

	Átomo de hidrogénio	Átomo de positrónio
Massa atómica (u)	1,007825	0,001098
Massa reduzida (m_{e^-})	0,99946	0,5
Orbitais	1s,2s,2p,...	1s,2s,2p,...
Raio atómico (angströms)	0,7938	1,5875 (diâmetro)
Energia de ionização (eV)	13,598	6,803
Spin total	$S = 0$ (<i>para</i> -hidrogénio)	$S = 0$ (<i>para</i> -positrónio)
	$S = 1$ (<i>orto</i> -hidrogénio)	$S = 1$ (<i>orto</i> -positrónio)
Tempo de vida	∞	125 ps (<i>para</i> -positrónio) 142 ns (<i>orto</i> -positrónio)

Tabela 3.2 – Comparação entre algumas das propriedades atómicas do hidrogénio e do Ps.
Adaptado a partir de dados provenientes do NIST (2015).

O Ps pode ser formado quando o e^+ interage com o meio, de acordo com a equação (Tao, 1976)



em que X representa o átomo ou molécula no estado fundamental, do meio onde o e^+ é implantado. A reação expressa na equação 3.22 só pode ocorrer com uma energia mínima de formação, dada pela equação 3.20. É expectável que, na generalidade dos casos, o Ps formado se encontre no seu estado fundamental, $n_{Ps} = 1$.

3.4 – Implantação do positrão na matéria

Quando e^+ energéticos incidem sobre a matéria condensada, podem ocorrer duas situações: ou entram na matéria ou são retrodifundidos.

A fração de e^+ que sofre retrodifusão, por colisões elásticas na superfície, é dependente do material onde o e^+ é implantado, da energia dos e^+ incidentes, das características da superfície do material e, em particular, do número atómico, da densidade e da espessura (Mackenzie *et al.*, 1973).

Os que penetram na matéria, perdem, inicialmente, a maior parte da sua energia cinética, por colisões inelásticas, originando excitações e ionizações. Numa fase posterior, quando a sua energia cinética é mais baixa, perdem energia com e^- e fónões, até atingirem o equilíbrio térmico com o meio, com posterior difusão e eventual captura, numa cavidade, como ilustra a figura 3.6. Este processo de perda de energia é designado por termalização, *vide* figura 3.6 e 3.7. Quando os e^+ se encontram termalizados podem aniquilar-se com e^- do meio.

O tempo de termalização dos e^+ , em matéria condensada, é muito reduzido, na ordem do picossegundo, podendo ser desprezado, já que o tempo de vida médio do e^+ , τ , é significativamente superior (Tuomisto *et al.*, 2013).

O tempo de vida do e^+ é inversamente proporcional à densidade eletrónica do meio. Na matéria condensada, este tempo de vida varia entre 100-500 ps, dependendo do material e dos defeitos lacunares que este possa apresentar (Gordo, 2005).

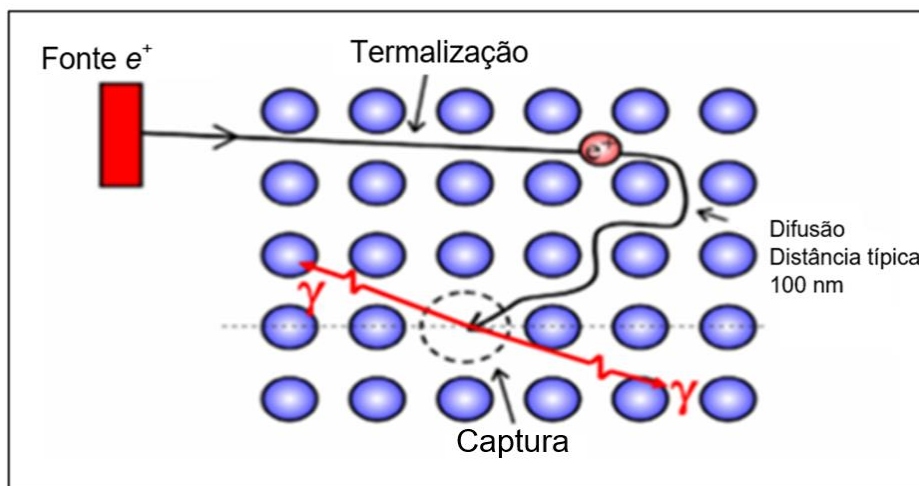


Figura 3.6 – Termalização, difusão e aprisionamento do e^+ .

Adaptado a partir de Krause, 2015.

A implantação em sólidos de e^+ energéticos, tem sido objeto de diversos estudos e a probabilidade de penetração dos mesmos pode ser descrita através de uma lei empírica, inicialmente utilizada para e^- e, mais tarde, confirmada para e^+ (Brandt *et al.*, 1977, Beling *et al.*, 1987). De acordo com esta lei, a implantação destes e^+ na matéria tem uma probabilidade de penetração $P(z)$, dada pela expressão

$$P(z) = \alpha^a e^{-\alpha^a z} \quad (eq.3.23),$$

na qual z representa a profundidade, medida a partir da superfície e α^a o coeficiente de absorção. O coeficiente α^a é exatamente igual ao inverso da profundidade da implantação média alcançada pelos e^+ implantados, \mathbb{Z} , sendo esse coeficiente dado empiricamente por

$$\frac{1}{\mathbb{Z}} \equiv \alpha^a \approx 17 \frac{\rho [g.cm^{-3}]}{E_{Max}^{1.43} [MeV]} [cm^{-1}] \quad (eq.3.24),$$

(Brandt *et al.*, 1977, Beling *et al.*, 1987). Na equação 3.24, ρ representa a densidade do material e E_{Max} a energia máxima dos e^+ .

Na figura 3.7, abaixo apresentada, ilustra-se a implantação do e^+ na matéria.

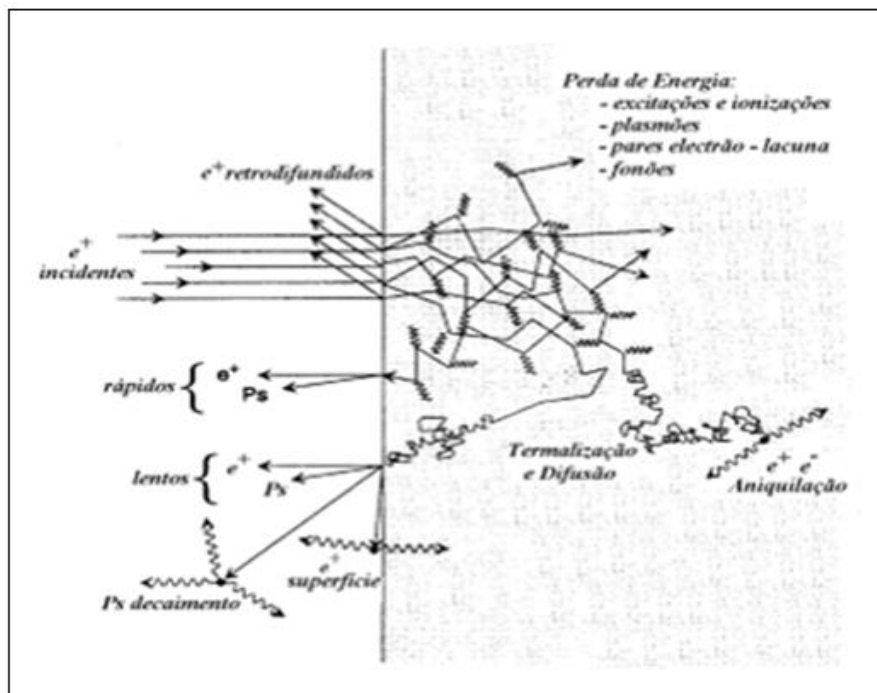


Figura 3.7 – Implantação do e^+ na matéria. Adaptado a partir de Gordo (2005).

Como ilustra a mesma figura, depois de implantados na matéria e termalizados, os e^+ podem difundir-se no sólido. A distância média percorrida pelo e^+ , L_+ , é dada por

$$L_+ = (D_+ \tau)^{1/2} \quad (eq.3.25),$$

em que D_+ representa o coeficiente de difusão, normalmente expresso em $cm^2.s^{-1}$ (Schultz *et al.*, 1988).

Como ilustra a figura 3.7, também pode ocorrer a formação de Ps sempre que se verificarem condições particulares, como abaixo ir-se-á referir.

Entre os modelos que dão conta da descrição dos mecanismos da formação do Ps na matéria, cabe destacar: o modelo de Ore; o modelo de Spur; o modelo de Blob.

- Modelo de Ore

Ore *et al.* (1949) propuseram que o Ps é formado através da ionização (*i.e.*, a extração de um e^-) de uma molécula ou átomo do meio onde o e^+ energético passa. Existe um limiar mínimo de energia para o e^+ formar Ps através deste processo. A energia mínima é igual à energia de ionização da molécula, E_i , menos a energia de ligação do Ps. Se a energia do e^+ , E_{e^+} for superior à energia de ionização da molécula, o Ps resultante irá ter uma energia cinética maior do que a sua energia de ligação e, portanto, o Ps formado irá facilmente quebrar a sua ligação numa colisão subsequente. De maneira que a formação de Ps é mais provável, quando a energia cinética do e^+ se situa dentro do intervalo

$$E_i - 6,8 \text{ eV} < E_{e^+} < E_i \quad (eq.3.26).$$

Pode, pois, concluir-se que o Ps é formado quando a energia do e^+ fica dentro do intervalo explicitado, no qual mais nenhuma transferência de energia eletrónica é possível.

Assim, se a energia da primeira colisão inelástica for superior à energia de ligação para o estado fundamental de formação de Ps, existe um intervalo de energias entre estes dois valores energéticos (*vide* equação 3.26) para os quais a formação de Ps é provável. É neste intervalo de energias, denominado intervalo de Ore, que foram realizadas a maior parte das investigações sobre a formação de Ps (Humberston, 1986, Brown *et al.*, 1984, 1985). Como exemplo,

na figura seguinte (figura 3.8), estão representados vários cálculos da secção eficaz para a formação de Ps através de colisões e^+ -Hidrogénio, no intervalo de Ore.

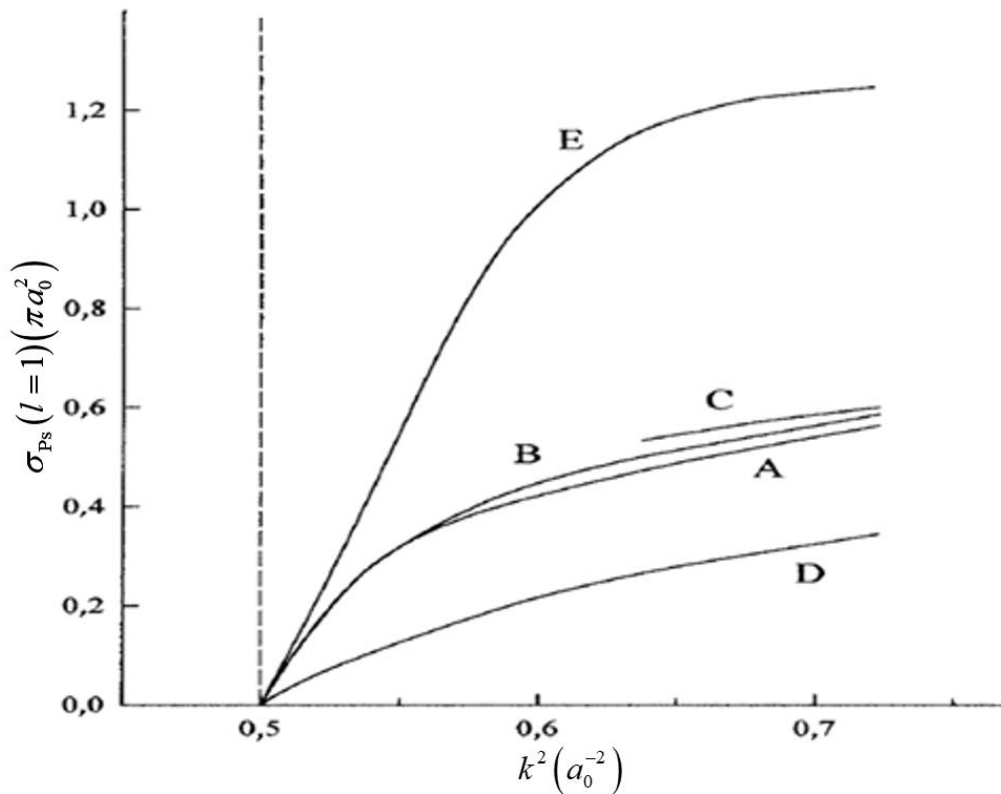


Figura 3.8 – Formação de Ps (Charlton *et al.*, 2001). As curvas apresentadas representam dados facultados por: A - Brown *et al.*, 1985; B - Chan *et al.*, 1976; C - Winick *et al.*, 1978. As curvas D e E são, respetivamente, as aproximações: estático acoplada; de Born.

- Modelo de Spur

Mogensen (1974) sugeriu que a formação de Ps é uma reação iniciada numa zona delimitada no material (*spur*) em que os e^+ são implantados. Nessa zona o e^+ poderá interagir com um grupo de e^- , iões, radicais ou outras espécies excitadas, produzidas nas últimas ionizações, durante o processo de desaceleração. De acordo com este modelo, o Ps é formado quando o e^+ já se encontra termalizado e captura um e^- igualmente termalizado, entre os vários e^- produzidos pelas ionizações sucessivas, nessa zona delimitada.

Na figura 3.9, está esquematizado o processo de termalização do e^+ e a formação do Ps na matéria condensada, de acordo com este modelo (modelo de Spur).

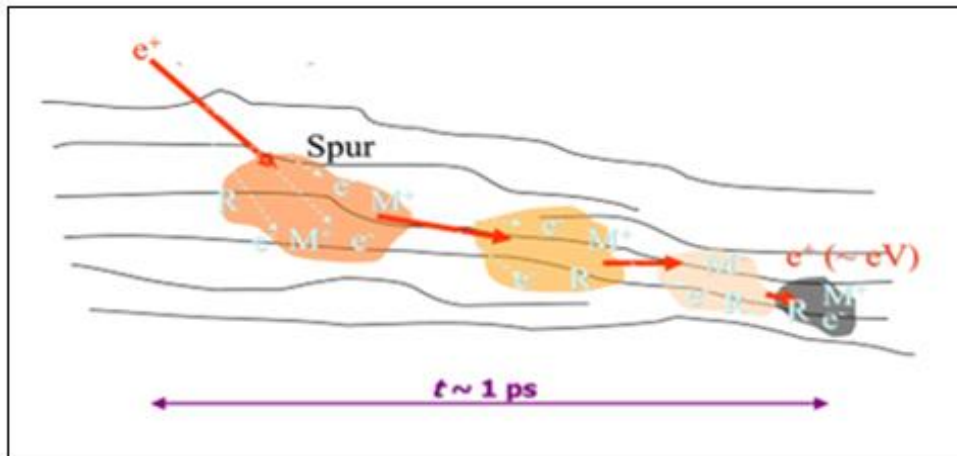


Figura 3.9 – Formação de Ps de acordo com o modelo de Spur.

Adaptado a partir de PALS-Principles and applications for nano science.

Em meados dos anos oitenta, Eldrup (Eldrup *et al.*, 1985) mostrou, através de experiências em gelo, usando feixes de e^+ de baixas energias, que, dependendo da energia dos e^+ , quer o processo de Ore quer o de Spur podem ocorrer simultaneamente.

- Modelo de Blob

A descrição mais moderna proposta por Stepanov *et al.* (2002, 2003), é uma extensão do modelo de Spur. Designado por modelo de Blob, preconiza que um e^+ com algumas centenas de keV perde a maior parte da sua energia através de ionizações, até que a mesma diminua e fique abaixo do limiar de ionização, nos 10^{-11} s iniciais.

Após as ionizações, quando a energia do e^+ é de, aproximadamente, 0,5 keV e o limiar da ionização é de vários eV, são gerados numa bolha (*blob*), aproximadamente, trinta pares ião- e^- , que se sobrepõem. A bolha final é um microvolume esférico com um raio aproximado de 40 Å, que confina com a parte final da trajetória do e^+ , onde a desaceleração provocada pelas sucessivas ionizações é mais eficiente. O e^+ pode ainda colidir com fonões[*] e difundir para fora da bolha, até termalizar num volume esférico superior ao volume da bolha. Os e^- estão, no entanto, fortemente confinados dentro da bolha, devido ao campo elétrico gerado pelos iões positivos. Os e^+ que termalizam dentro da bolha também ficam confinados nesse espaço, mas não acontece o mesmo aos e^+ mais rápidos que ainda não termalizaram. Assim, este modelo distingue dois tipos de e^+ : e^+ no interior da bolha e e^+ no exterior da bolha. No interior da bolha,

quando um e^+ termalizado encontra um dos vários e^- , pode formar uma ligação fraca e^+-e^- , sendo esta a primeira fase da formação de Ps.

Neste cenário, conclui-se que nem sempre ocorre a formação de Ps. Para que o fenómeno ocorra, têm que existir condições no meio onde o e^+ é implantado. Dessas condições, destaca-se a existência de uma baixa densidade eletrónica e de um volume livre que possa conter o átomo de Ps.

Em isoladores, a formação de Ps pode variar entre 20% e 70% do total de e^+ implantados no meio. Nos metais e semicondutores, a elevada densidade de e^- livres inibe o e^+ de se ligar com um único e^- . Nestes materiais, a formação de Ps é inibida pela estrutura compacta, pelo que a possibilidade de formação do mesmo é limitada às superfícies exteriores ou superfícies que delimitem cavidades de grandes dimensões, no interior do material. Por essa razão, o Ps só pode formar-se nas superfícies, internas ou externas (Nieminen *et al.*, 1980, Ore *et al.*, 1949).

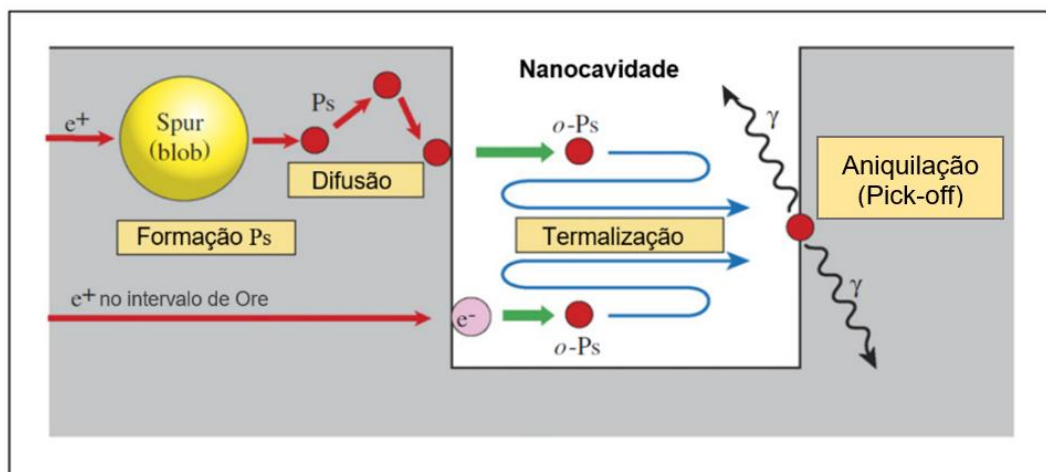


Figura 3.10 – Termalização, difusão e aprisionamento do Ps.

Imagem reproduzida a partir de Kobayashi *et al.* (2007).

A formação de Ps ocorre, com frequência, em gases, em líquidos e em polímeros sólidos. Em cristais iónicos, a sua formação está associada à presença de defeitos (ausência de átomos, moléculas ou conjuntos desses elementos). O Ps formado também pode difundir, localizando-se, preferencialmente, em defeitos com déficit de e^- , tais como cavidades, poros e volumes livres. A fraca resposta dielétrica do meio, num volume livre, tem como consequência uma energia de ligação maior para o Ps. Assim, o Ps próximo de um volume livre é atraído para dentro do mesmo. Dentro da barreira de potencial

do volume livre, o Ps ficará, inevitavelmente confinado, depois de perder uma pequena quantidade da sua energia, como ilustra a figura 3.10.

Atendendo somente à estatística, devido ao *spin* (cf. *supra* pp. 3-6), espera-se, em geral, que o Ps seja formado com uma proporção de um *p*-Ps para três *o*-Ps. Na ausência de perturbações externas, a razão entre os dois estados deve ser preservada, desde a formação até à sua aniquilação. Consequentemente, a razão das aniquilações com emissão de dois e de três fótons é de 1:3. Contudo, um átomo de *o*-Ps pode transformar-se em *p*-Ps, por conversão de *spin*.

De acordo com a regra de seleção (*vide* equação 3.11), o *o*-Ps aniquila-se, normalmente, no vácuo, com emissão de três fótons gama. Todavia, ele aniquila-se com emissão de dois fótons gama por troca de *spin* (*Positronium quenching*)[*]. Este efeito ocorre quando o *o*-Ps interage com a matéria ou campos magnéticos externos, e traduz-se numa redução acentuada no seu tempo de vida e no seu modo de aniquilação. Os dois mecanismos mais importantes que provocam este efeito são designados por *pick-off* e *conversion quenching* (Hyodo *et al.*, 2009):

- o mecanismo de *pick-off* ocorre quando o e^+ que forma o *o*-Ps se aniquila com um e^- do meio, por exemplo um e^- das moléculas vizinhas com *spin* antiparalelo ao do e^+ . O processo de aniquilação prossegue através da emissão de um par de fótons gama em vez da emissão de três. Consequentemente, o tempo de vida do e^+ reduz-se de 142 ns para alguns ns. Este mecanismo foi sugerido por Garwin (1953) e a designação *pick-off* foi utilizada, pela primeira vez, por Dresden (1954);
- o segundo mecanismo, *conversion quenching*, ocorre quando o e^- com *spin* paralelo ao do e^+ , no *o*-Ps, troca de lugar com um e^- atómico com *spin* antiparalelo ao do e^+ e, deste modo, se converte em *p*-Ps, que rapidamente se aniquila com emissão de dois fótons gama, antes que o processo se possa reverter (Ferrel, 1958).

Esta diferença do resultado de aniquilação do *o*-Ps pode ser utilizada na investigação de cavidades em materiais com elevado número de volumes livres, como no caso de materiais porosos e polímeros, pois a sua aniquilação pode ser fortemente perturbada pelos e^- do meio contíguo, induzindo um tempo de vida e um modo de aniquilação característicos.

Na figura 3.11, estão representados os tempos de vida típicos do e^+ e do Ps, para vários materiais. Como a mesma figura ilustra, pode concluir-se que o tempo de vida do e^+ depende da densidade eletrónica do material onde é implantado e da formação ou não, de Ps.

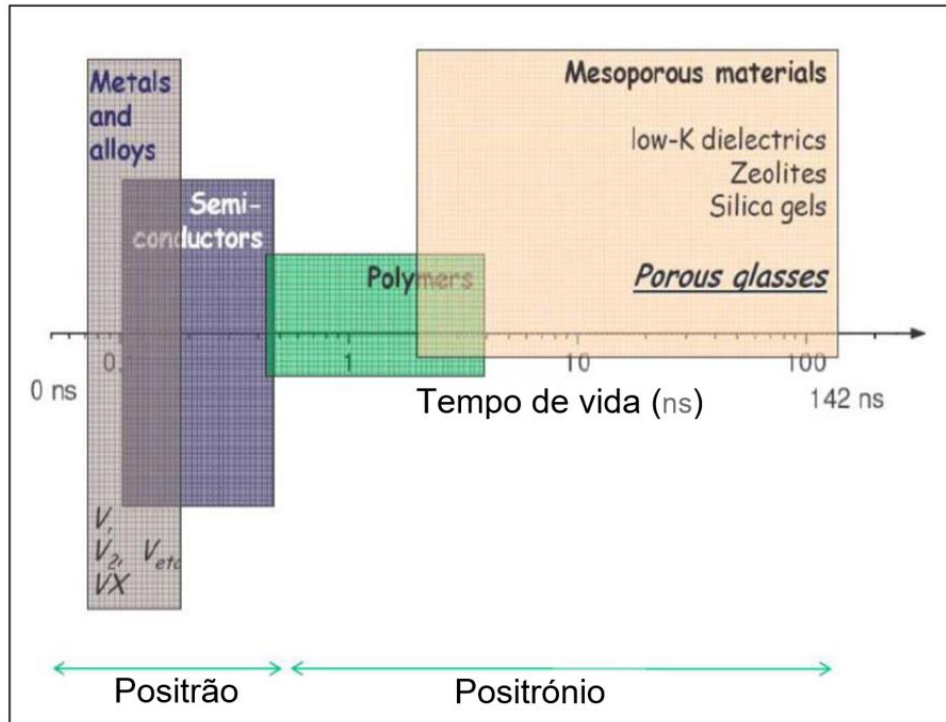


Figura 3.11 – Tempos de vida típicos do e^+ e do Ps (PA, 2019).

3.5 – Observáveis

A aniquilação do par e^+e^- ligado ocorre, na prática, principalmente com emissão de dois fótons gama, devido aos mecanismos referidos. A radiação resultante deste processo, transporta informação do momento linear do par aniquilado. Assim, o estudo das características da radiação de aniquilação permite medir a probabilidade de um par e^+e^- se aniquilar num par de fótons com quantidade de movimento total $p = \hbar k$. A distribuição para a densidade do momento linear $\rho(p)$, do par e^+e^- aniquilado, é expressa por

$$\rho(p) \propto \sum_j n_{ij} \left| \int dr e^{-ip \cdot r} \psi_{ij}^{e^-e^+}(r, r') \right|^2 \quad (eq.3.27),$$

onde n_{ij} é o estado de Bloch[*] ij (0 ou 1) do e^- (Bloch, 1928) e $\psi_{ij}^{e^-e^+}(r, r')$ é a função de onda do par e^+e^- , na qual se considera o e^+ termalizado (Kontrym-Sznajd *et al.*, 2008).

A função de onda do par e^+e^- na banda j e no estado i , pode ser escrita como

$$\psi_{ij}^{e^-e^+}(r, r') = \psi_{ij}^{e^-}(r) \psi_{ij}^{e^+}(r') \sqrt{\gamma_{ij}(r, r')} \quad (eq.3.28),$$

onde $\psi_{ij}^{e^+}(r')$ e $\psi_{ij}^{e^-}(r)$ são, respetivamente, as funções de onda do e^+ e do e^- e $\gamma_{ij}(r, r')$ representa o fator de amplificação da densidade eletrónica no local da aniquilação. O fator de amplificação, $\gamma_{ij}(r, r')$, traduz o efeito de atração entre o e^+ e o e^- , do qual resulta uma acumulação da nuvem eletrónica em torno do e^+ (Alatalo *et al.*, 1996).

Existem vários modelos para descrever este fator de amplificação, sendo o mais comum, o modelo de partículas independentes, $\gamma_{ij}(r, r') = 1$ (Jarlborg *et al.*, 1987).

Substituindo a equação 3.28, na 3.27, esta toma a forma

$$\rho(p) \propto \sum_{e^+, e^-} n_{e^+} n_{e^-} \left| \int dr e^{-ip \cdot r} \psi_{ij}^{e^+} \psi_{ij}^{e^-} \sqrt{\gamma[n(r)]} \right|^2 \quad (eq.3.29),$$

estendendo-se o somatório a todos os estados ocupados pelo e^+ e pelo e^- (Puska *et al.*, 1994). Para e^- de valência, num sólido cristalino, n_{e^-} é a função de

distribuição de Fermi-Dirac; nos sistemas de e^+ normalmente utilizados, n_{e^+} é descrito, em boa aproximação, por uma função delta, pois, normalmente, na amostra apenas existe, um e^+ .

Usando a expressão para a distribuição da densidade do momento linear (vide equação 3.29), podem calcular-se as quantidades físicas que são observadas e medidas experimentalmente. Segue-se a descrição das mais comuns:

- Integrando $\rho(p)$ em ordem a duas das componentes da quantidade de movimento linear, obtém-se o observável, distribuição angular unidimensional (*One-Dimensional Angular Correlation of Annihilation Radiation - 1D-ACAR*) e o observável alargamento da distribuição de energia da radiação de aniquilação, devido ao efeito Doppler (*Doppler broadening*),

$$N(\theta) \propto N(E) \propto \iint \rho_{2\gamma}(p) dp_x dp_y \quad (eq.3.30);$$

- Integrando $\rho(p)$ em ordem a uma das componentes da quantidade de movimento linear, obtém-se o observável, distribuição angular bidimensional dos fótons gama emitidos na aniquilação (*Bi-Dimensional Angular Correlation of Annihilation Radiation – 2D-ACAR*),

$$N(\theta, \phi) \propto N(p_y, p_z) \propto \int \rho(p) dp_x \quad (eq.3.31);$$

- Integrando $\rho(p)$ em ordem às três componentes da quantidade de movimento linear, obtém-se o observável, probabilidade de aniquilação do par e^+e^- com emissão de dois fótons gama por unidade de tempo,

$$\lambda = \iiint \rho_{2\gamma}(p) dp^3 \quad (eq.3.32).$$

Este valor corresponde ao inverso do tempo de vida do e^+ (cf. *supra* equação 3.12).

O tempo de vida do e^+ é, assim, inversamente proporcional à densidade eletrónica “observada” pelo e^+ , no local de aniquilação. Se forem permitidos vários estados para o e^+ , o e^+ “sonda”, em cada estado, i , diferentes densidades eletrónicas, a que correspondem diferentes tempos de vida. Nos materiais em que há formação de Ps, são, sobretudo, os dados relacionados com os tempos de vida e intensidades relativas dos mesmos, que permitem obter informação útil sobre a distribuição do volume livre no material.

As quantidades físicas mensuráveis podem ser descritas pelos quatro principais observáveis usados na espectroscopia de e^+ , no estudo de defeitos na matéria, e baseiam-se na análise da radiação de aniquilação do par e^+e^- . As quatro técnicas experimentais que usam diretamente os observáveis recebem, respetivamente, as designações: 1D – ACAR e espectroscopia de alargamento de Doppler (*Doppler Broadening Spectroscopy* – DBS); 2D – ACAR; espectroscopia de tempos de vida da aniquilação do positrão (*Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy* - PALS).

- **1D – ACAR e espectroscopia de alargamento de Doppler**

No sistema de referência do centro de massa do par e^+e^- , cada um dos dois fótons gama emitidos pela aniquilação do sistema têm uma energia de 511 keV, e são emitidos em direções opostas, formando um ângulo de 180° entre eles. Contudo, o movimento do centro de massa, no referencial do laboratório, cria um desvio Doppler na energia da radiação gama de aniquilação, neste referencial, ΔE_γ . Pelo mesmo motivo, os dois fótons deixam de ser anticolineares, desviando-se um valor θ aos 180° (*vide* figura 3.12). Os pequenos desvios às energias e ao ângulo de 180° são expressos pelas equações,

$$\Delta E_\gamma = m_e c v_{CM} \cos \theta \quad (eq.3.33) \quad \text{e} \quad \theta = \frac{p_x}{m_e c} \quad (eq.3.34),$$

onde v_{CM} é a velocidade do centro de massa do par e^+e^- e p_x a componente da quantidade de movimento linear do e^- segundo o eixo x .

A velocidade dos e^+ diminui rapidamente devido à sua difusão na matéria, e a maior parte termaliza antes da aniquilação. Em consequência, o momento linear do movimento do centro de massa do par e^+e^- é predominantemente devida ao e^- . Este desvio Doppler na radiação de aniquilação foi observado, pela primeira vez, por Dumond *et al.* (1949). Na figura 3.12 ilustra-se a relação entre o momento p_1 e o momento p_2 dos dois fótons gama emitidos, o desvio θ e a componente do momento linear x do e^- , antes da aniquilação.

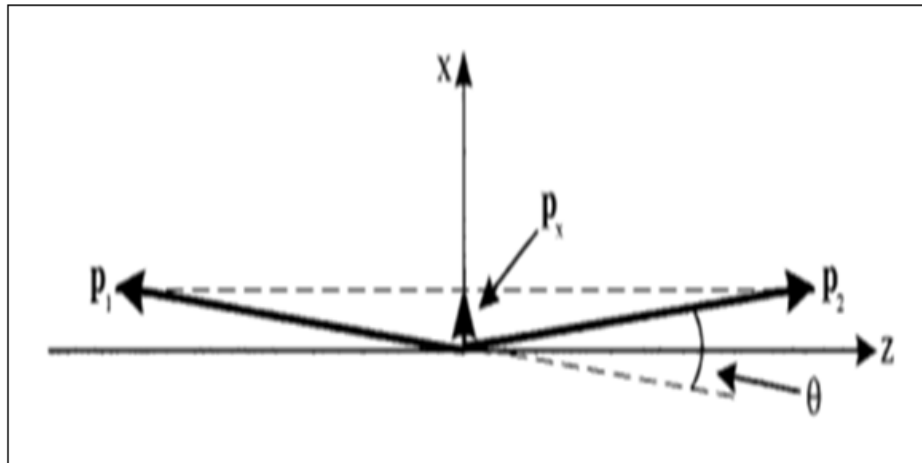


Figura 3.12 – Desvio Doppler na radiação de aniquilação do e^+ .

Adaptado a partir de Charlton *et al.* (2001).

Para um e^- com um valor típico de energia de alguns eV e um e^+ termalizado, o desvio Doppler na energia é da ordem de 1,2 keV, e o desvio θ de alguns décimos de grau. A forma obtida para a radiação de aniquilação é, com efeito, devida à distribuição unidimensional do momento do par e^+e^- . A figura 3.13 representa a configuração típica de um sistema de medida dos mecanismos referidos.

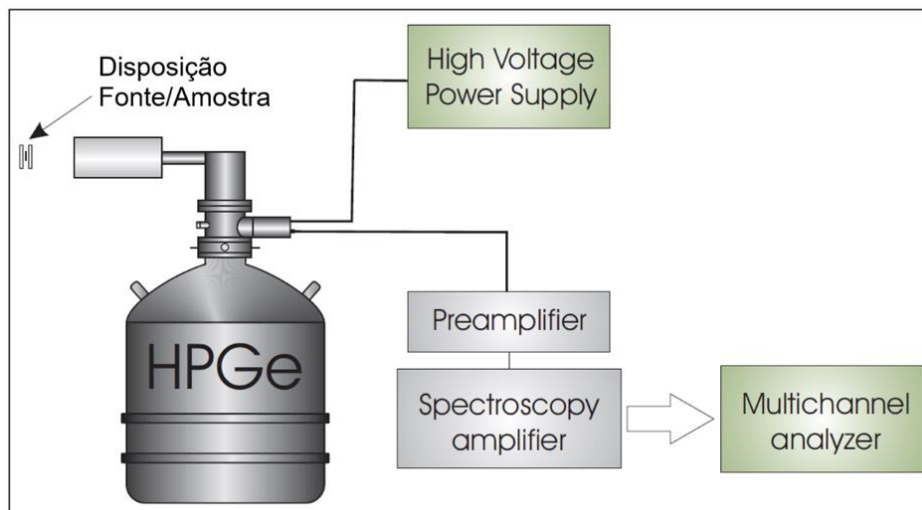


Figura 3.13 – Configuração típica para medidas de desvio Doppler.

Imagem reproduzida a partir de Palacio, 2008.

Toda a eletrónica a partir do detetor é a usual em instrumentação nuclear, e consiste, normalmente, num pré amplificador e num amplificador de espectroscopia, sendo a distribuição dos desvios, nas energias e nos ângulos, obtidos através deste sistema, guardada num analisador multicanal.

Dado que o desvio na energia e nos ângulos é muito reduzido, a obtenção destes valores somente pode ser conseguida com detetores de muito alta resolução, normalmente detetores HPGe (*High Purity Germanium*). No entanto, mesmo com este tipo de detetores, o desvio Doppler típico ($\approx 1,2$ keV) é da mesma ordem de grandeza da resolução do sistema ($\approx 1,7$ keV).

Deve notar-se, todavia, que a dificuldade de resolução dos detetores devido aos baixos valores dos desvios Doppler na energia, aliada a uma baixa razão entre o pico e o fundo da radiação, dificultam a extração de informação através do formato do pico de aniquilação. Por este motivo, os espectros de desvio Doppler devem ser, geralmente, caracterizados pelos parâmetros de forma S e W (Mackenzie *et al.*, 1970), *vide* figura 3.14.

O parâmetro S (*Line-Shape Parameter*) é calculado através da razão entre a área central do pico de 511 keV (A_s) e a área total (A_T). O parâmetro W (*Wing Parameter*) calcula-se através da razão entre a soma das duas áreas das asas ($A_{w1}+A_{w2}$) e a área total (A_T).

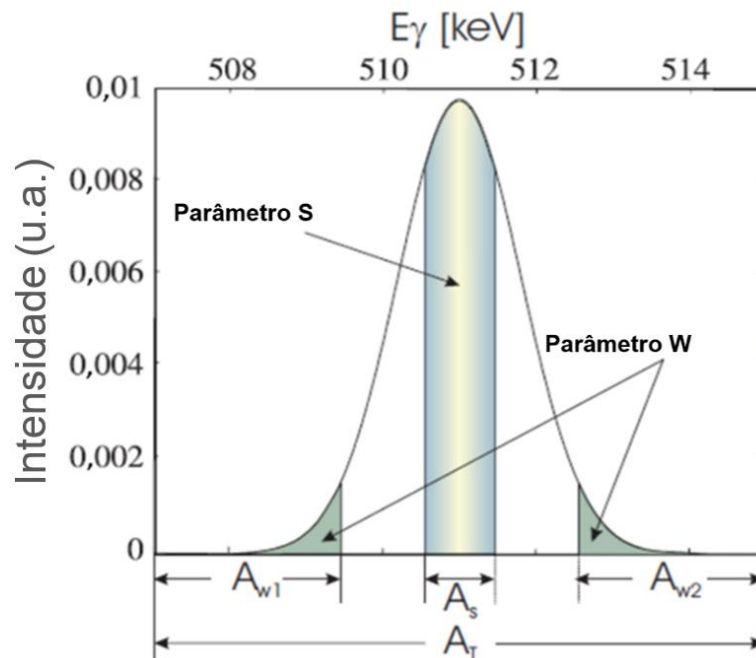


Figura 3.14 – Espectro típico para medidas de desvio Doppler.

Imagem reproduzida a partir de Palacio, 2008.

O parâmetro S é utilizado na deteção de alterações nas contribuições de momento linear baixo. Isto significa que a maior contribuição para este parâmetro, é devida à interação com e^- de menor energia, ou seja, os e^- de valência.

A formação de p -Ps também contribui, quase que na sua totalidade, para o parâmetro S, devido a ser baixo o valor do seu momento linear.

Por outro lado, o parâmetro W é sensível a variações para valores de momento elevado, *i.e.*, maioritariamente, aniquilações com e^- das camadas mais internas do átomo.

O o -Ps que aniquila em três fótons, com energias que variam de 0 a 511 keV, forma um fundo contínuo sobreposto ao pico/linha de aniquilação centrado em 511 keV.

- **2D – ACAR**

Esta técnica, desenvolvida por Beringer *et al.* (1942) e aperfeiçoada, mais tarde, por DeBenedetti *et al.* (1949), é a mais utilizada no estudo do comportamento de e^+ e Ps, em gases.

O método envolve a medida do ângulo θ , *i.e.*, o pequeno desvio relativamente ao ângulo de 180° entre os dois fótons gama, resultante da aniquilação do par e^+e^- . Como já referido (cf. *supra* pp. 3-26), este pequeno desvio é consequência do momento linear do centro de massa do par e^+e^- aniquilado. A relação entre o ângulo $\theta_{x,y}$ e a componente do momento perpendicular à direção de um dos dois fótons gama (que pode ser considerada como sendo a componente, $p_{x,y}$, como ilustrado na figura 3.15) é

$$\theta_{x,y} = \frac{p_{x,y}}{m_e c} \quad (eq.3.35).$$

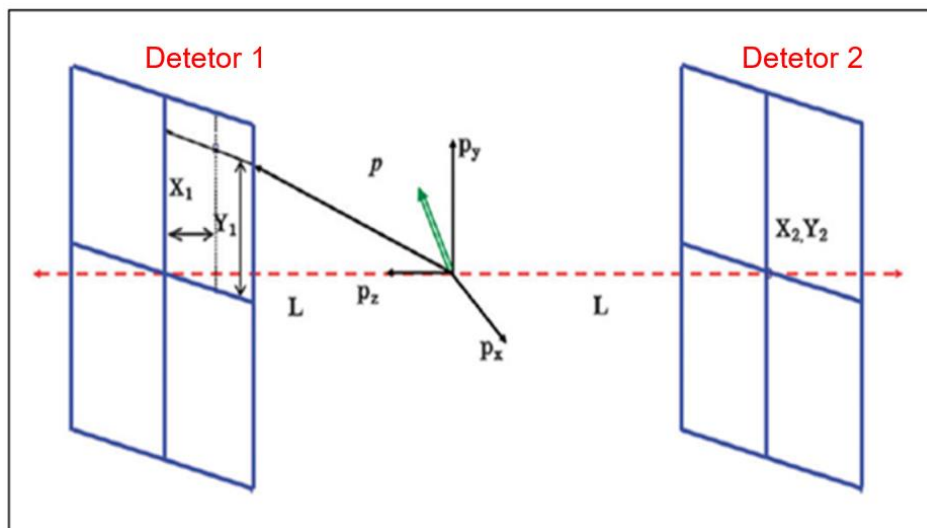


Figura 3.15 – Desvio Doppler na radiação de aniquilação do e^+ com geometria 2D-ACAR. Adaptado a partir de Selvakumar *et al.* (2014).

O valor típico para $\theta_{x,y}$ é de poucos décimos de grau. Na figura 3.16, representa-se um sistema capaz de medir estes pequenos desvios.

Este sistema de medida consiste num par de detetores de fótons gama, cada um localizado, tipicamente, a cinco metros da fonte radioativa, e capazes de guardar a posição x, y de cada um dos dois fótons emitidos pela aniquilação. O ângulo sólido dos detetores é adequadamente limitado através de dois colimadores de chumbo, colocados próximos da amostra e da fonte radioativa emissora de e^+ . A eletrónica adotada é, também neste caso, a eletrónica normalmente utilizada num sistema de coincidências retardadas.

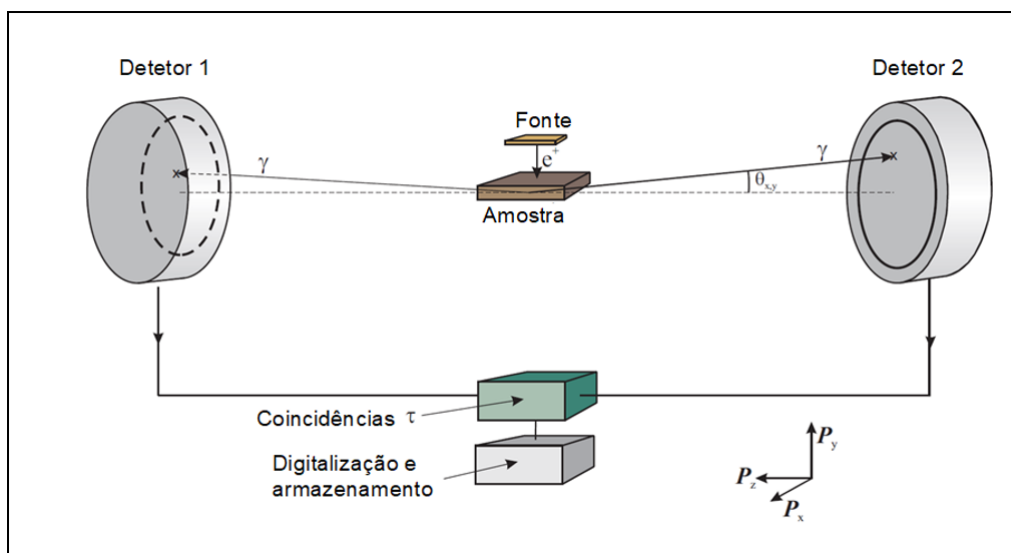


Figura 3.16 – Esquema de funcionamento de um sistema 2D-ACAR.

Imagem reproduzida a partir de Palacio (2008).

- **Espectroscopia de tempos de vida da aniquilação do positrão (PALS)**

O princípio de constituição e funcionamento dos sistemas baseados na medida dos tempos de vida do e^+ está representado na figura 3.17. Este método baseia-se na medida do tempo de vida individual dos vários e^+ , através do processamento dos sinais temporais, desde o seu nascimento/emissão até à sua inexorável aniquilação com os e^- do meio onde os e^+ foram implantados.

Normalmente, utiliza-se uma fonte radioativa de ^{22}Na como fonte de e^+ , a qual tem a particularidade de emitir, quase conjuntamente, um e^+ e um fóton gama com energia de 1274 keV.

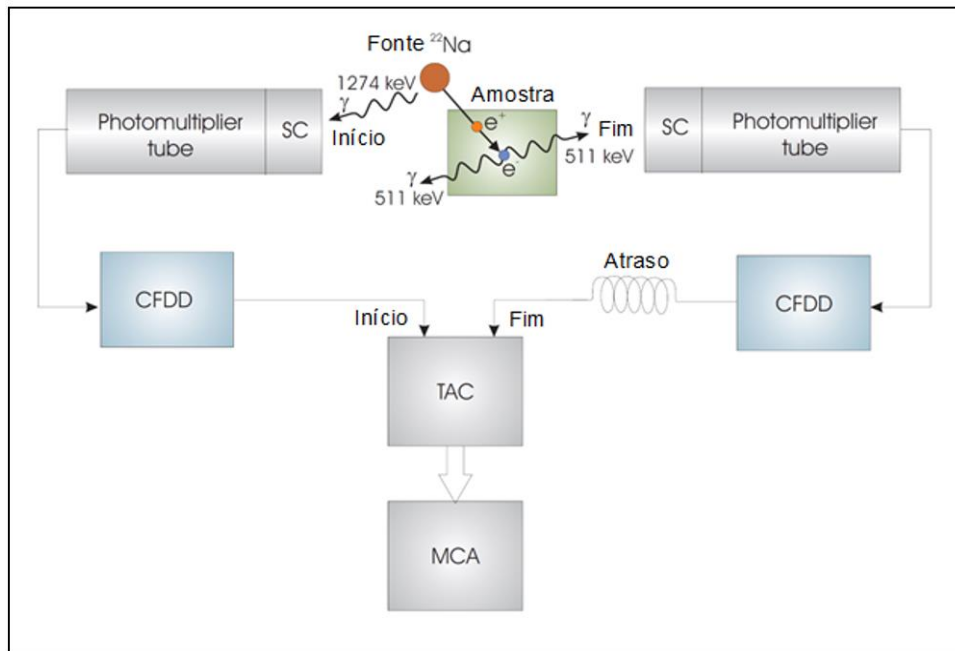


Figura 3.17 – Princípio de funcionamento de um sistema PALS (Palacio, 2008).

O sistema é constituído por dois cintiladores[*], cada um deles acoplado a um fotomultiplicador[*]. Os sinais gerados pelos fotomultiplicadores são processados por dois discriminadores diferenciais de fração constante[*] (*Constant Fraction Differential Discriminator* - CFDD), nos quais previamente são estabelecidos os limites inferiores e superiores para os valores aceites pelo instrumento. Deste modo, o sinal correspondente à energia de 1274 keV pode ser facilmente selecionado num dos discriminadores, assim como o sinal para a energia de 511 keV, no outro.

O sinal de início para a contagem temporal, *start*, é dado quando o sistema deteta um fóton com energia de 1274 keV. O sinal de fim da contagem temporal, *stop*, é dado quando o sistema deteta um fóton com energia de 511 keV. Deste modo, podem ser medidos e guardados os tempos individuais dos vários e^+ emitidos.

Os sinais assim obtidos nos discriminadores são, depois, ligados a um conversor tempo para amplitude[*] (*Time to Amplitude Converter* - TAC), que transforma a diferença temporal entre os sinais de *start* e de *stop* num sinal analógico com amplitude proporcionalmente correspondente. Dado que a diferença temporal é normalmente muito pequena, um atraso (*delay*) apropriado deve ser inserido na linha de fim de contagem temporal. Por esta via, a amplitude do sinal gerado pelo TAC é mais elevada, sendo mais facilmente processada.

Os dados gerados por este conversor são, depois, devidamente guardados, para posterior tratamento, num analisador multicanal[*] (*Multichannel Analyzer - MCA*).

Neste estudo, utilizou-se somente a última destas técnicas, *i.e.*, a técnica PALS, dado que a informação por ela obtida permite descrever as variações do volume livre no material em estudo, o epóxico. A informação obtida pelas outras técnicas não é pertinente para os objetivos deste estudo. A informação complementar obtida por DBS não traria contribuição relevante para a quantificação do volume livre do epóxico que se pretende caracterizar neste trabalho e a técnica 2D-ACAR não se encontra implementada no laboratório da Universidade de Coimbra.

3.6 – Produção de positrões

Na natureza, e^+ de alta energia são produzidos como resultado de um decaimento nuclear típico de um radioisótopo, chamados emissores β^+ [*].

Outra forma possível de produção de e^+ , em laboratório, é através da utilização de fótons com energia suficiente para a produção de pares e^+e^- . Fazendo chocar e^- de alta energia contra metais pesados, criam-se fótons gama de elevada energia devido ao processo de travagem (*Bremsstrahlung*) dos e^- , os quais, em seguida, dão origem a pares e^+e^- .

Em sistemas experimentais que utilizam fontes radiativas para produzir e^+ , utilizam-se, geralmente, substâncias radioativas, como o sódio (^{22}Na), carbono (^{11}C), cobalto (^{58}Co), cobre (^{64}Cu), entre outras. Na tabela 3.3, mostram-se algumas das propriedades dos radioisótopos mais utilizados. No entanto, para a técnica PALS, o mais adequado é o ^{22}Na .

Radioisótopo	% de produção	E_{\max} (MeV)	Tempo de meia vida	Mecanismo típico de produção
^{22}Na	91	0,54	2,6 anos	$^{24}\text{Mg}(d, \alpha)$
^{58}Co	15	0,47	70,8 dias	$^{58}\text{Ni}(n, p)$
^{64}Cu	19	0,65	12,8 horas	$^{63}\text{Cu}(n, \gamma)$
^{11}C	99	0,96	20,4 min	$^{11}\text{B}(p, n)$

Tabela 3.3 – Radioisótopos emissores β^+ mais utilizados. Dados provenientes do NIST (2015).

O ^{22}Na é o mais utilizado, por três razões de índole essencialmente pragmática:

- emissão de fóton gama associado ao nascimento do e^+ ;
- tempo de meia vida relativamente longo (2,6 anos);
- preço acessível.

Quando o núcleo radioativo decai, através de um decaimento β^+ , ocorre a produção de um e^+ . Este processo está representado na figura 3.18, onde se mostra, de forma simplificada, o esquema de decaimento do radioisótopo ^{22}Na .

Como explicita a figura referida, o radioisótopo ^{22}Na decai através da emissão de um e^+ , para um estado excitado do $^{22}\text{Ne}^*$, com uma taxa de produção aproximada de 90% do total de decaimentos.

O estado fundamental para o ^{22}Ne é atingido 3,7 ps mais tarde, quando o estado excitado decai e emite, nesse decaimento, um fóton gama com a energia de 1274 keV. Assim, neste caso, o e^+ emitido é imediatamente seguido (3,7 ps depois) pela emissão de um fóton de 1274 keV, que pode ser utilizado para registar o nascimento do e^+ , *i.e.*, o sinal *start*.

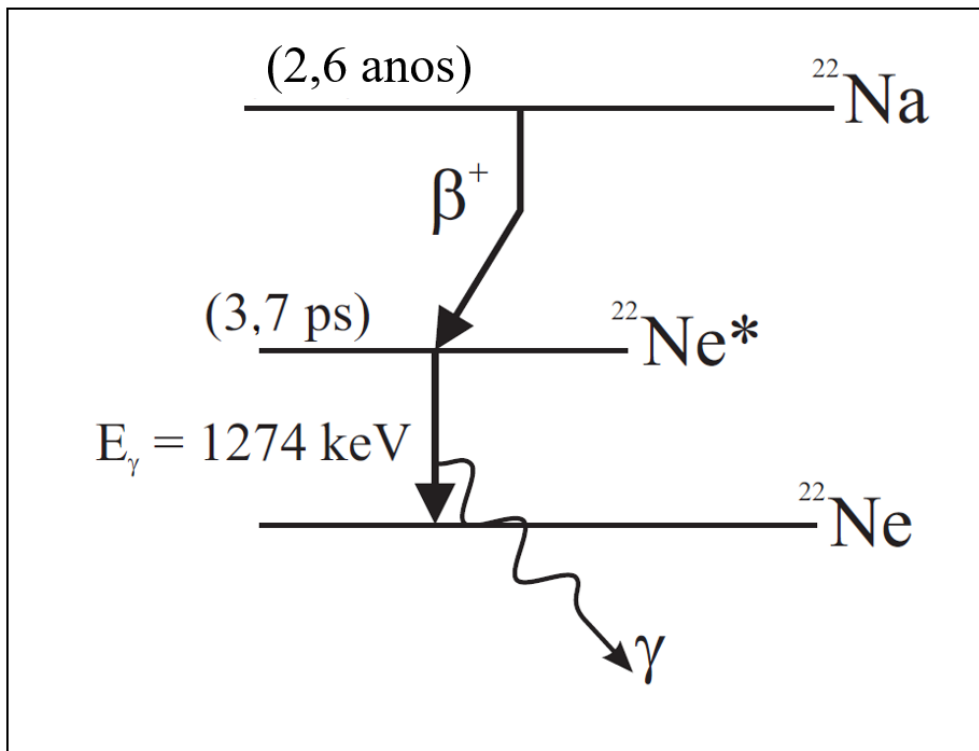


Figura 3.18 – Decaimento simplificado do radioisótopo ^{22}Na .

Imagem reproduzida a partir de Palacio, 2008.

Os e^+ assim produzidos, através de decaimentos radioativos, como o descrito na figura 3.18, têm um espectro contínuo de energias. Para o radioisótopo ^{22}Na , a gama de energias pode ser muito diversificada, estendendo-se desde quase 0 até 545 keV. Para outros radioisótopos, a energia máxima pode ser da ordem dos MeV. A energia máxima com que o e^+ é criado é de particular importância, já que é esta energia, como referido em páginas anteriores (cf. *supra* pp. 3-17 e seguinte), que determina o alcance do e^+ na matéria, *i.e.*, a profundidade atingida, z .

Na figura 3.19 representa-se um espectro típico para as energias dos e^+ obtidas por este meio.

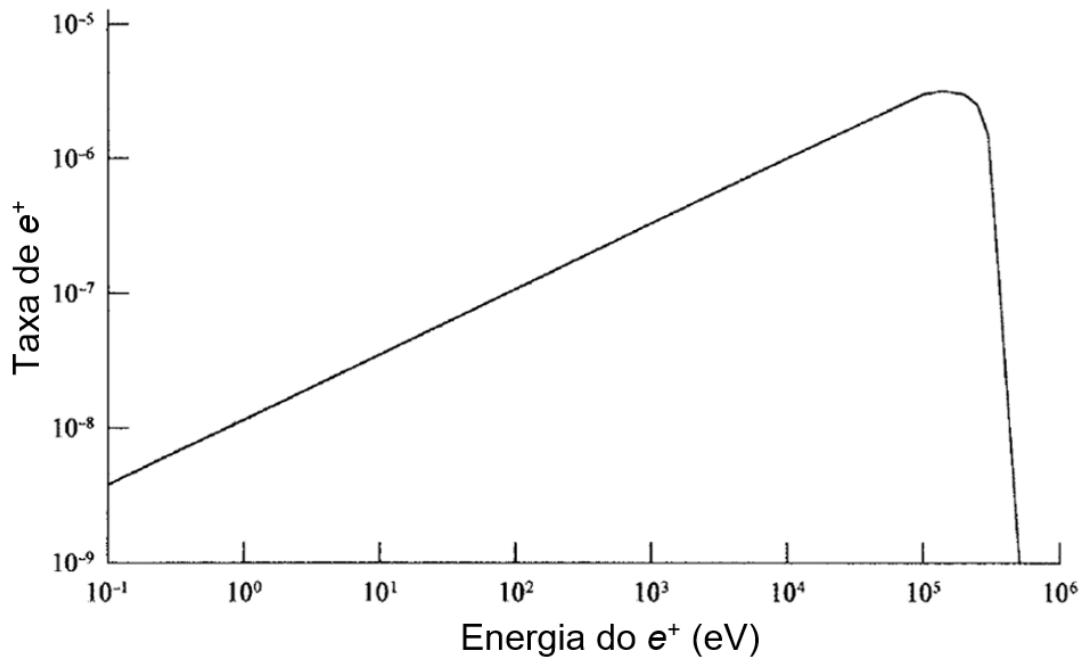


Figura 3.19 – Espectro típico de energia para e^+ emitidos por uma fonte radioativa.

Imagem reproduzida a partir de Charlton, *et al.*, 2001.

Como anteriormente referido (cf. *supra* pp. 3-33), a fonte radioativa mais utilizada em sistemas experimentais onde se usam e^+ , é o ^{22}Na , adquirido sob a forma de sal, NaCl ou $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, tanto em solução como em fonte já encapsulada.

Um problema comum, com a utilização de fontes encapsuladas, é a existência de componentes associadas à aniquilação do e^+ na própria fonte radioativa, designada contribuição da fonte, considerada como o conjunto do radioisótopo e o seu encapsulamento.

Pelo que se acabou de referir, neste estudo adotou-se, como fonte radioativa, o ^{22}Na . A fonte foi construída fazendo um depósito entre duas folhas de Kapton, por evaporação numa gota de insulina, de uma solução aquosa de $^{22}\text{NaCl}$, de $\approx 3\mu\text{l}$, com uma atividade aproximada de $20\ \mu\text{Ci}\cdot\mu\text{l}^{-1}$. A espessura de cada uma das folhas de Kapton é de $7,6\ \mu\text{m}$, tendo sido seladas através de colagem por forma a evitar-se vazamento do radioisótopo. A fonte assim construída ficou com uma atividade aproximada de $60\ \mu\text{Ci}$. Esta fonte tem uma intensidade bastante mais elevada do que as normalmente utilizadas (na ordem

dos 20 μCi), devido à especificidade das medidas. Na figura 3.20, apresenta-se a fonte radioativa utilizada, com o seu encapsulamento de Kapton.

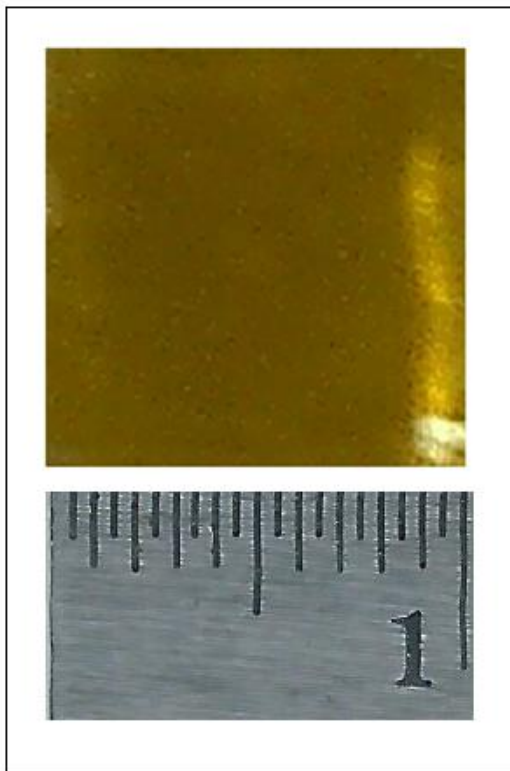


Figura 3.20 – Fonte de ^{22}Na utilizada em estudos de tempos de vida da aniquilação do e^+ , Luís (2010).

Capítulo 4 – Métodos e materiais

4.1 – Técnicas experimentais

As técnicas espectroscópicas, nomeadamente, a espectroscopia FTIR[*], Raman[*] e PALS, são utilizadas na caracterização de materiais de diversos tipos, desempenhando um papel importante na proposição de novos problemas físicos e na compreensão de fenómenos antes apenas teoricamente estudados. Pela sua versatilidade, rapidez e carácter não destrutivo, estas são amplamente utilizadas em estudos com materiais.

Também a gravimetria, apesar de ser uma técnica clássica que tem por objetivo determinar a massa de uma amostra, é amplamente usada por ser quantitativamente exata, precisa e relativamente barata, quando se utilizam balanças analíticas modernas de elevada resolução. A sua grande vantagem é ser um método absoluto, pois permite a medição direta da massa da amostra sem necessidade de nenhuma forma de conversão.

Para a concretização dos objetivos estabelecidos no âmbito deste trabalho, fez-se uso das espectroscopias FTIR e Raman na caracterização química do epóxido, bem como na confirmação da incorporação de humidade por este quando exposto a ambientes húmidos.

No estudo da dinâmica da difusão de humidade no epóxido, fez-se uso da gravimetria e da espectroscopia PALS, sendo esta última técnica ainda utilizada no estudo do envelhecimento físico daquele material.

4.2 – Espectroscopias FTIR e Raman

A espectroscopia FTIR é uma técnica usada na identificação de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos que utiliza luz infravermelha para sondar as amostras (Titus *et al.*, 2019). Esta técnica pode ser usada para adquirir espectros com elevada resolução de absorção ou de emissão de luz infravermelha, em sólidos, líquidos ou gases (Song, 2017). Num discurso simplificado, pode dizer-se que este tipo de medidas envolve a projeção de um feixe de luz infravermelha numa amostra, usando um interferómetro de Michelson[*] adaptado, obtendo-se um interferograma do feixe projetado que é convertido em espectro pela transformada de Fourier, *vide* figura 4.1.

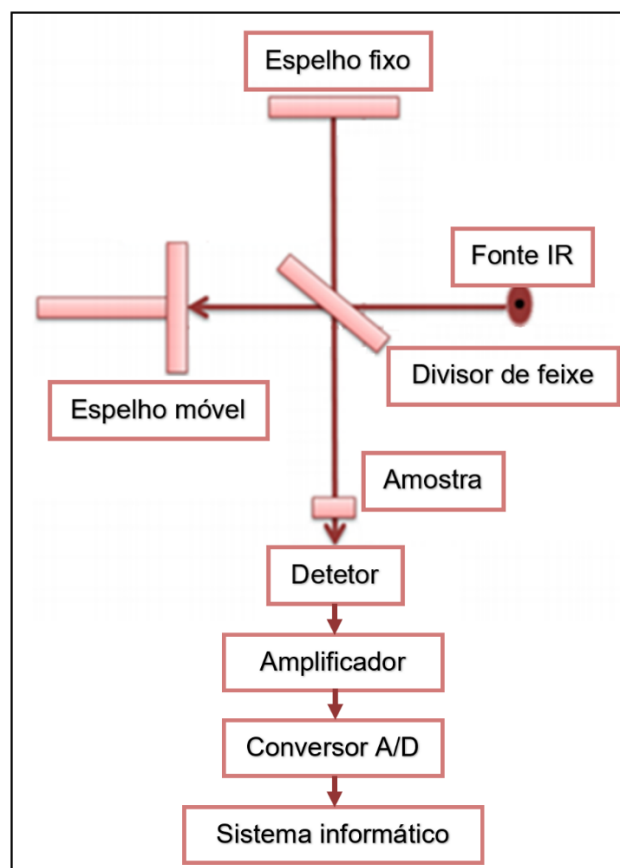


Figura 4.1 – Esquema genérico para um dispositivo FTIR (Titus *et al.*, 2019).

Como mostra a figura 4.1, um espectrómetro FTIR é constituído por uma fonte de luz infravermelha, uma célula onde se coloca a amostra em estudo, um detetor, um amplificador, um conversor analógico para digital[*] e um sistema informático onde os dados, depois de realizada a transformada de Fourier[*], são armazenados (Titus *et al.*, 2019).

Para a obtenção deste tipo de espectros, radiação infravermelha com números de onda[*] entre 10000 e 100 cm^{-1} é enviada através da amostra. Parte desta radiação é absorvida pela amostra e convertida por esta em energia vibracional ou rotacional. A radiação que não é absorvida e passa pela amostra é lida pelo detetor, produzindo um espectro característico da amostra.

Neste tipo de espectroscopia, pode medir-se luz infravermelha com várias frequências em simultâneo, e o processo, repetido várias vezes, dando origem a espectros com valores elevados para a razão sinal/ruído. Deste modo, forma-se um espectro característico, único para cada amostra, o que permite considerar a espectroscopia FTIR como ferramenta fundamental, na identificação de moléculas e ligações químicas (Taha *et al.*, 2013). Como exemplo, a água incorporada por epóxidos pode ser caracterizada através dos picos entre os 3800 e 3200 cm^{-1} (*i.e.*, estado vibracional da ligação OH) (Song, 2017).

O espectrómetro utilizado foi fabricado pela Mattson Instruments, da série Research Series, modelo RS10500, com uma célula ATR (*Attenuated total reflectance*) acoplada, *vide* figura 4.2.



Figura 4.2 – Espectrómetro FTIR utilizado (Mattson, 2020).

Os espectros FTIR obtidos foram utilizados para a caracterização direta do epóxido, bem como para a confirmação da incorporação de humidade pelo mesmo.

A espectroscopia Raman é uma técnica que faz uso do efeito Raman ou seja, da dispersão, ou espalhamento inelástico, da radiação eletromagnética, sendo utilizada para estudar os estados vibracionais, rotacionais ou outros, num material (Krishnan *et al.*, 1981).

Neste tipo de espectroscopia, um feixe de radiação eletromagnética monocromático (usualmente, um feixe de luz laser) incide na amostra. Durante a interação deste feixe com a amostra, é transferida energia entre os fótons e as moléculas da amostra, passando estas a um estado excitado. A desexcitação destas moléculas dá origem a emissão de radiação eletromagnética. Em consequência, estes fótons dispersos têm energia diferente da energia dos fótons incidentes, permitindo construir o espectro de Raman. É este desvio relativo à energia incidente que fornece informação sobre as ligações moleculares do sistema. Este tipo de espectroscopia pode ser utilizado em sólidos, líquidos, soluções e gases (Bumrah *et al.*, 2016, Krishnan *et al.*, 1981).

O espectro de Raman surge devido às colisões inelásticas entre a radiação monocromática incidente e as moléculas da amostra. Quando a radiação monocromática atinge a amostra, dispersa-se em todas as direções depois da interação com as moléculas da amostra. A maior parte da radiação dispersa tem frequência igual à frequência da radiação incidente, e constitui a dispersão elástica de Rayleigh[*]. Somente uma pequena parte desta radiação dispersa tem frequência diferente da radiação incidente, constituindo esta parte a dispersão de Raman. Esta pequena parte da radiação, dispersa inelasticamente, dá origem às características linhas de Stokes ou de anti-Stokes. Quando a frequência da radiação incidente é superior à frequência da radiação dispersa, surgem no espectro de Raman linhas de Stokes; quando a frequência da radiação incidente é inferior à frequência da radiação dispersa, surgem no espectro de Raman linhas anti-Stokes (Bumrah *et al.*, 2016).

Para a obtenção de espectros de Raman, a radiação eletromagnética dispersa na interação é recolhida através de uma lente. Em seguida, a radiação eletromagnética passa através de um colimador, sendo medida a sua intensidade, em função do seu número de onda e, por fim, os dados são armazenados em suporte informático (*vide* figura 4.3).

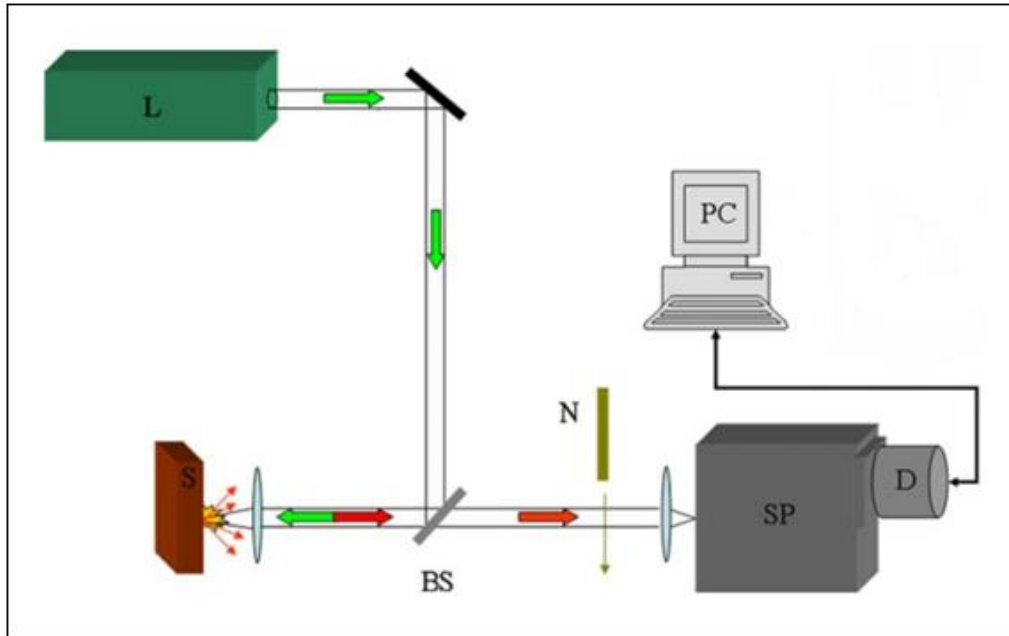


Figura 4.3 – Esquema genérico de um espectrômetro Raman (Osticioli *et al.*, 2009).

Um espectro de Raman típico e completo é centrado num pico principal para a frequência da radiação incidente, devido ao espalhamento de Rayleigh ser a dispersão dominante (tipicamente, 3 a 5 vezes superior). As linhas de Stokes que aparecem devido à dispersão de Raman, encontram-se para frequências mais baixas da frequência do pico central e as linhas de anti-Stokes encontram-se simetricamente ao pico para frequências mais elevadas (*vide* figura 4.4) (Keresztury, 2006).

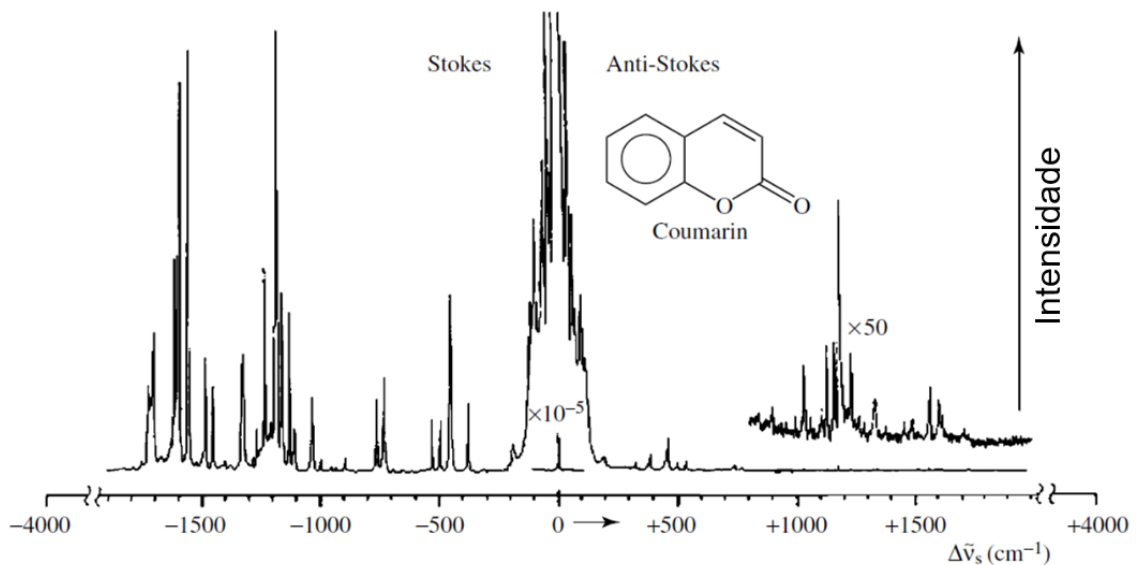


Figura 4.4 – Espectro típico completo de Raman (Keresztury, 2006).

Usualmente, a intensidade é representada em função do número de onda de Raman, ω_R , expresso em cm^{-1} , valor este relacionado com a diferença na frequência entre a radiação eletromagnética dispersa (*i.e.*, a radiação medida), ν_m , e a incidente, ν_0 , de acordo com a expressão

$$\omega_R = \frac{\nu_m}{c} - \frac{\nu_0}{c} \quad (\text{eq.4.1}),$$

na qual c representa a velocidade da luz (Keresztury, 2006).

Também, neste caso, cada amostra dá origem a um espectro característico único, que faz da espectroscopia Raman, da mesma forma que a espectroscopia FTIR, uma ferramenta fundamental na identificação das ligações químicas e da estrutura molecular da amostra.

No âmbito destas técnicas de análise foram estabelecidas tabelas que relacionam os números de onda observados no espectro com os grupos químicos e compostos que lhes estão associados (*e.g.*, Socrates, 2004), passando-se a resumir os mais relevantes, para o âmbito deste estudo:

Grupo epóxido – este grupo absorve radiação próxima dos 1250 cm^{-1} e dos 370 cm^{-1} , devido à vibração da ligação CO e à deformação do anel, respetivamente. As restantes ligações do grupo epóxido, CH_2 e CH , absorvem radiação na região compreendida, respetivamente, entre as bandas $3005\text{-}2990 \text{ cm}^{-1}$ e $3050\text{-}3025 \text{ cm}^{-1}$ (Socrates, 2004).

Grupo hidroxilo – este grupo, quando não ligado, absorve, fortemente, radiação na região compreendida entre $3670\text{-}3580 \text{ cm}^{-1}$. Contudo, este grupo hidroxilo não ligado, somente ocorre em vapores ou em soluções muito diluídas com solventes não polares. A posição precisa da banda do grupo hidroxilo, quando ligado, é dependente da robustez da ligação do hidrogénio. Em sólidos, líquidos e soluções concentradas, observa-se, geralmente, uma banda alargada próxima dos 3300 cm^{-1} (Socrates, 2004).

Grupo éter – este grupo tem uma absorção característica forte, na região compreendida entre as bandas $1270\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$, que podem ser associadas à vibração assimétrica das ligações COC. Para éteres alifáticos, uma banda de fraca intensidade é, usualmente, observada na região compreendida entre as bandas $930\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$. No entanto, em alguns casos, pode ser observada na banda 1140 cm^{-1} (Socrates, 2004).

O espectrómetro utilizado foi fabricado pela empresa Thermo Scientific, modelo DXR3®, *vide* figura 4.5.



Figura 4.5 – Espectrómetro Raman utilizado (Thermo, 2020).

Os espectros Raman obtidos, também neste caso, foram utilizados para a caracterização direta do epóxido, bem como para a confirmação da incorporação de humidade pelo mesmo epóxido.

Na figura seguinte, figura 4.6, comparam-se espectros Raman e FTIR de uma lipoproteína de muito baixa densidade (VLDL), onde se identificam vários grupos funcionais e ligações químicas.

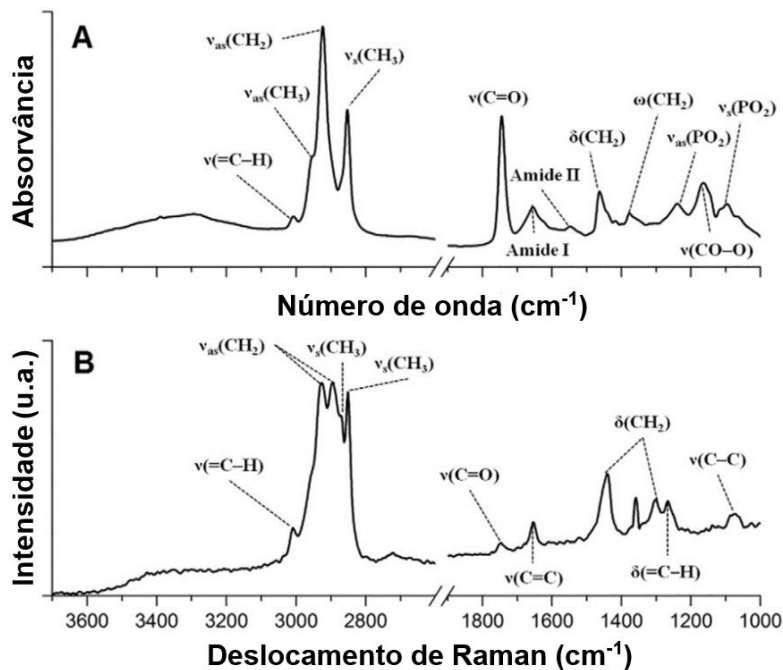


Figura 4.6 – Espectro de transmissão FTIR (A) e de Raman (B) (Oleszko *et al.*, 2017).

A análise da figura 4.6 mostra algumas diferenças nos espectros obtidos através das duas técnicas, indicando que estas têm sensibilidades diferentes a alguns grupos e ligações, interagindo, cada uma delas, de forma diferente com esses grupos e ligações (Oleszko *et al.*, 2017).

Por este motivo, o uso complementar destas técnicas pode, em muitos estudos, ser importante para uma melhor avaliação química. Embora algumas vibrações sejam ativas para ambas as espectroscopias, há vibrações que são apenas ativas para a espectroscopia de Raman, enquanto outras o são apenas para a espectroscopia de FTIR. Algumas vibrações são inerentemente fracas ou fortes para cada uma das espectroscopias: em geral as ligações de carácter mais covalente são mais fortes em Raman, enquanto que as ligações de carácter mais iónico são mais fortes em FTIR. As ligações múltiplas são normalmente mais intensas no espectro de Raman do que as ligações simples.

4.3 – Gravimetria

Em estudos de incorporação de gases ou vapores em superfícies sólidas, um dos métodos mais utilizados, devido à sua simplicidade e elevado grau de precisão, é a gravimetria. Este método baseia-se na medida da massa incorporada na amostra em função do tempo, sendo comum, neste tipo de estudos, o uso de microbalanças eletrônicas, apesar de outros dispositivos poderem, também, ser utilizados, *e.g.*, balanças do tipo McBain (McBain *et al.*, 1926).

Apesar de a comparação de massas, através da medida do seu peso no campo gravitacional terrestre, ser uma técnica antiquíssima que remonta aos tempos bíblicos, a gravimetria é um método relativamente novo (Kochsiek *et al.*, 2000). A razão principal para o surgimento desta técnica foi a falta de balanças com elevada sensibilidade, capazes de medir pequenas alterações nas massas relativas de amostras de materiais absorventes.

No final do século XIX, existiam na Europa balanças mecânicas bastante precisas. No entanto, foi com o desenvolvimento da microbalança de dois feixes compensada electromagneticamente por Th. Gast (*vide* figura 4.7) (Gast, 1986), que as medições gravimétricas de incorporação de gases se tornaram possíveis para determinadas condições, nomeadamente, gases não corrosivos, a pressões inferiores a 15 MPa e temperaturas inferiores a 450 K (Kochsiek *et al.*, 2000).

Atualmente, vários fabricantes oferecem microbalanças de feixe único ou de duplo feixe, que conseguem operar nas mais variadas condições, nomeadamente, sob vácuo e altas pressões.

Estas microbalanças eletrônicas são muito utilizadas, designadamente, para: caracterizar materiais porosos; medir o equilíbrio da incorporação de gases; estudar a dinâmica da adsorção (Dąbrowski, 2001, Rudzinski *et al.*, 2002, Robens, *et al.*, 1999).

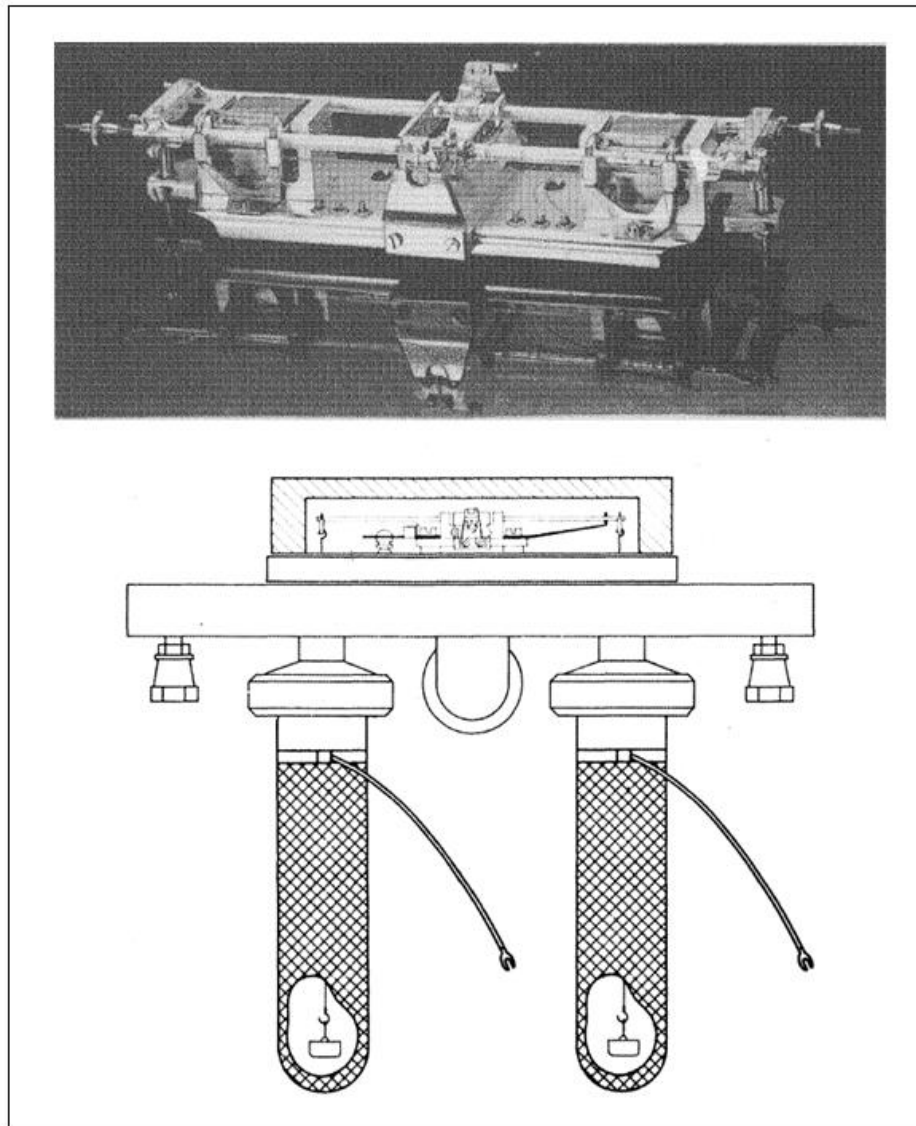


Figura 4.7 – Balança de Gast, produzida pela Sartorius (Kochsiek *et al.*, 2000).

Em estudos de incorporação de humidade, é comum definir-se a taxa de transporte de humidade normalizada em função do tempo de exposição ao ambiente húmido, através da expressão

$$g(t) = \frac{m(t) - m(t=0)}{m(t=\infty) - m(t=0)} = \frac{M(t)}{M(t=\infty)} = \frac{M\%}{M_{\infty}\%} \quad (eq.4.2),$$

em que $m(t)$, $m(t=0)$ e $m(t=\infty)$ representam, respetivamente, a massa total da amostra para o instante t , para o instante inicial e para tempo infinito (*i.e.*, quando em equilíbrio/saturado), $M\% = [m(t) - m(t=0)] \cdot 100 / m(t=0)$ e $M_{\infty}\% = [m(t=\infty) - m(t=0)] \cdot 100 / m(t=0)$.

Esta taxa, que representa o aumento da massa de água na amostra em função do tempo de exposição ao ambiente húmido, pode ter comportamentos distintos (*vide*, pp. 2-28 e seguintes).

Os dados obtidos através desta técnica dão origem a curvas como a que se representa na figura 2.15. Comparando-se estes dados com modelos teóricos existentes (*vide* secção 2.5) pode estudar-se a dinâmica do transporte de humidade no absorvente.

A balança utilizada na obtenção dos ganhos de massa pelas amostras é uma balança analítica, de feixe único, compensada electromagneticamente, fabricada pela Kern, modelo ALJ 160-4NM, *vide* figura 4.8.



Figura 4.8 – Balança analítica utilizada (Kern, 2020).

4.4 – Espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do e^+

Os e^+ têm sido usados na caracterização de materiais desde que foi descoberto que o seu tempo de vida, especialmente o tempo de vida do o -Ps, numa vasta gama de materiais, é muito sensível à presença de defeitos e de outras heterogeneidades, em particular, para defeitos do tipo volume aberto (Kobayashi *et al.*, 1992).

O tempo de vida do e^+ , *i.e.*, o tempo desde a sua formação até à sua aniquilação, pode ser armazenado através de um sistema PALS (*vide*, figura 4.9).

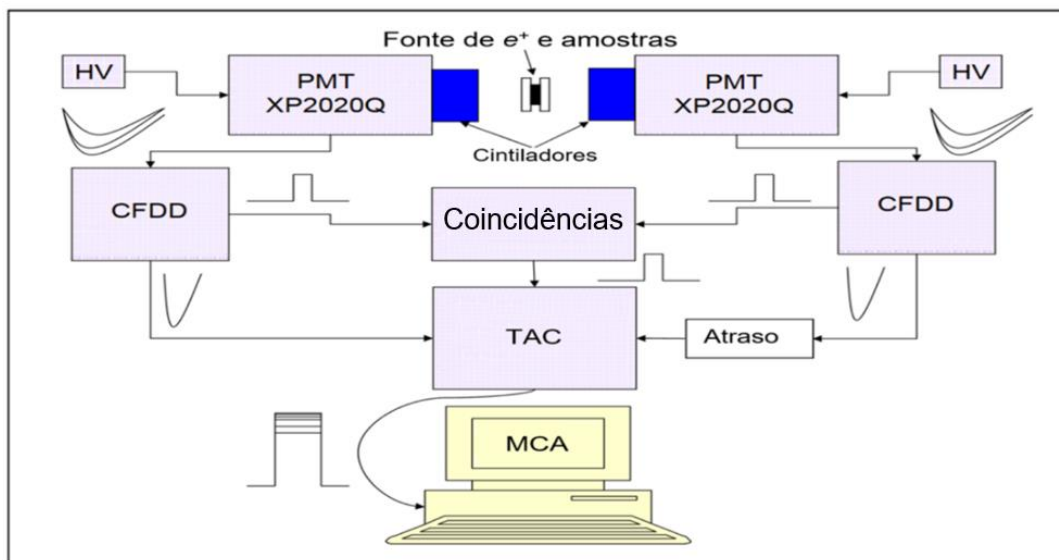


Figura 4.9 – Esquema do sistema utilizado. Adaptado a partir de Palacio, 2008.

Este sistema pode facultar grande variedade de informações sobre as propriedades estruturais do material, uma vez que o tempo de vida do e^+ contém informação sobre a densidade eletrónica da matéria onde o e^+ foi implantado. Quando há formação de Ps, o tempo de vida deste contém informação sobre a distribuição do volume livre do material. A dimensão dessas cavidades (volumes livres) é uma das propriedades que pode ser identificada de uma forma direta por meio do sistema que se tem referido.

O princípio fundamental de todos os sistemas tradicionais de medida de tempos de vida do e^+ , ilustrado na figura 4.9, é a medida do tempo de vida individual dos vários e^+ , registando-se os sinais desde o seu nascimento até à sua eventual aniquilação com os e^- do meio em que os e^+ são implantados.

O sistema utilizado neste trabalho está esquematizado na figura 4.9 e é baseado no diagrama da figura 3.17. Como aí é ilustrado, tanto o nascimento como a aniquilação do e^+ são registados utilizando detetores de fotões gama (Knoll, 2010).

Atendendo ao esquema simplificado do decaimento do radioisótopo ^{22}Na , *vide* figura 3.18, a emissão do e^+ é prontamente seguida (com um atraso de somente 3,7 ps) pela emissão de um fotão gama com a energia de 1274 keV.

Este fotão gama é utilizado para assinalar o nascimento do e^+ e é registado por um dos detetores, iniciando-se a contagem temporal. Os fotões gama de aniquilação com energias de 511 keV são registados por um segundo detetor, cuja função é a interrupção da contagem temporal. Cada um dos detetores de radiação gama, utilizados para gerar os sinais de início e de fim da contagem temporal, é constituído por um cintilador plástico Pilot U, acoplado a um fotomultiplicador PM XP2020, *vide* figura 4.10.



Figura 4.10 – Detetor de radiação gama utilizado (Luís, 2010).

As fontes de alta tensão (*High voltage* – HV) utilizadas para alimentar os tubos fotomultiplicadores, são fabricadas pela Ortec, modelo 564 e pela Wenzel Elektronik, modelo N1130, e foram configuradas para gerar uma tensão de -2100 V e de -2294 V, respetivamente, *vide* figura 4.11 (Luís, 2010).



Figura 4.11 – Fontes de alta tensão utilizadas (Luís, 2010).

Os sinais gerados pelos detetores são de seguida processados, utilizando dois CFDD's. Os CFDD's utilizados são fabricados pela Ortec, modelo 583B, *vide* figura 4.12.

Estes CFDD's combinam boas características temporais com a possibilidade de ser definida uma janela limitadora da largura do impulso aceite pelo equipamento. Deste modo, limita-se num dos CFDD's a energia de entrada para um intervalo de valores próximos de 1274 keV, cabendo a este discriminador a geração do sinal de início da contagem temporal. No outro CFDD, limita-se a energia de entrada para um intervalo de valores próximos de 511 keV, ficando este discriminador definido como o gerador do sinal de fim da contagem temporal.



Figura 4.12 – CFDD's utilizados (Luís, 2010).

Por esta forma, os fotões gama dos sinais de início e de fim da contagem temporal podem ser facilmente seleccionados nos CFDD's (*vide* figura 4.13).

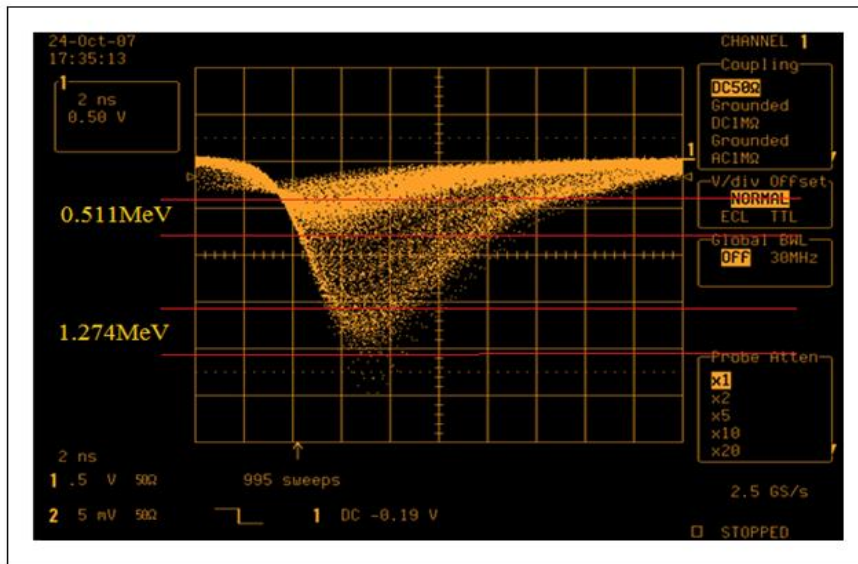


Figura 4.13 – Sinal à saída do ânodo de um dos dois detetores. Pormenor das duas janelas de energia utilizadas (Luís, 2010).

Depois de inserido um atraso apropriado no sinal de fim da contagem temporal, os sinais são inseridos nas entradas de um conversor tempo-amplitude TAC. O conversor utilizado é fabricado pela Ortec, modelo 567, *vide* figura 4.14 (Luís, 2010).



Figura 4.14 – TAC utilizado (Luís, 2010).

O sinal produzido por este conversor, proporcional à diferença temporal entre o sinal de início e o de fim e, conseqüentemente, proporcional ao tempo de vida de cada e^+ , é então guardado, sendo, para o efeito, utilizado um MCA. O MCA utilizado foi fabricado pela Canberra, modelo 8075, *vide* figura 4.15.

Um espectro de tempo de vida é assim construído, podendo conter milhões de eventos a partir dos quais podem ser extraídos os vários tempos de vida do e^+ , assim como outros parâmetros.



Figura 4.15 – MCA utilizado (Luís, 2010).

Os espectros de tempo de vida do e^+ descrevem a probabilidade da sua aniquilação no tempo, t . Se existirem diferentes estados possíveis para o e^+ , a cada um destes estados diferentes irá corresponder um tempo médio de vida característico (Kansy, 1996). Assim, o espectro de tempo de vida é determinado pela solução da equação diferencial

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = \sum_i I_i e^{-\lambda_i t} \quad (eq.4.3),$$

onde λ_i é a constante de decaimento associada ao estado i e I_i a intensidade relativa de cada um desses estados, representando esta equação a derivada temporal da probabilidade de existência do e^+ no instante, t .

As componentes para o tempo de vida são exatamente o inverso das constantes de decaimento respetivas, cf. *supra* equação 3.12, pp. 3-12.

É, também, claro, que a soma de todas as intensidades relativas a cada estado diferente, I_i , seja igual a um

$$\sum_i I_i = 1 \quad (eq.4.4).$$

O espectro de tempo de vida assim obtido é, portanto, a soma ponderada dos diferentes termos exponenciais, convoluído com a função resolução temporal do sistema, $R(t)$,

$$N(t) = R(t) * \left(\sum_i I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} + Fundo \right) \quad (eq.4.5).$$

A função resolução temporal do sistema é, geralmente, aproximada através de uma ou mais funções Gaussianas.

A determinação da função resolução temporal, bem como, da contribuição da fonte foram realizadas pelo método convencional. Para o efeito, fez-se uso de amostras de referência com tempos de vida de aniquilação do e^+ bem

conhecidas, tais como: o silício (tempo de vida do e^+ 219 ps); o aço (tempo de vida do e^+ 120 ps); o kapton (tempo de vida do e^+ 386 ps), e também, de uma fonte radioativa de ^{60}Co (Luís, 2010).

O melhor ajuste para a função resolução temporal foi obtida através de duas funções Gaussianas, tendo cada uma delas os seguintes valores:

- 94% com um desvio de 0,0 ns e uma largura a meia altura de 0,260 ns;
- 6% com um desvio de +0,05 ns e uma largura a meia altura de 0,445 ns.

Para a contribuição da fonte, os valores encontrados que melhor a caracterizam, são:

- 28% com tempo de vida de 0,276 ns (atribuído à aniquilação na insulina);
- 55% com tempo de vida de 0,412 ns (atribuído à aniquilação nos cristais de sódio);
- 17% com tempo de vida de 0,382 ns (atribuído à aniquilação no kapton).

Para o epóxido em estudo, a contribuição da fonte tem um peso total de 10% nos espectros obtidos (Luís, 2010).

A obtenção regular de espectros do radioisótopo ^{60}Co deve ser realizada, por forma a monitorizar possíveis alterações no sistema experimental, e.g. alterações na tensão gerada pelas fontes HV. Estes espectros possibilitam de forma direta estimar a largura a meia altura da função resolução temporal do sistema, permitindo identificar alterações no sistema PALS.

Toda a análise dos espectros de tempos de vida, foi realizada fazendo uso do programa informático LTPolymers (*LifeTime*) (Kansy, 1996).

A análise dos espectros PALS do epóxido em estudo é bem descrita, obtendo-se um bom resultado para todos eles (χ^2 próximo da unidade), considerando três contribuições de tempos de vida do e^+ . Duas dessas contribuições estão associadas à aniquilação do Ps (*p*-Ps, doravante referido como τ_1 e *pick-off* do *o*-PS, doravante referido como τ_3); a outra está associada à aniquilação do e^+ no espaço intersticial do epóxido, doravante referida como τ_2 (Jean, 1990).

Dado que se pretende caracterizar o volume livre do epóxido, a análise dos espectros vai basear-se, fundamentalmente, no valor do *pick-off* do *o*-Ps, τ_3 e no valor da sua intensidade, I_3 .

Na figura 4.16, mostra-se a desconvolução de um espectro de tempos de vida do e^+ adquirido no sistema da Universidade de Coimbra, para uma amostra de epóxico.

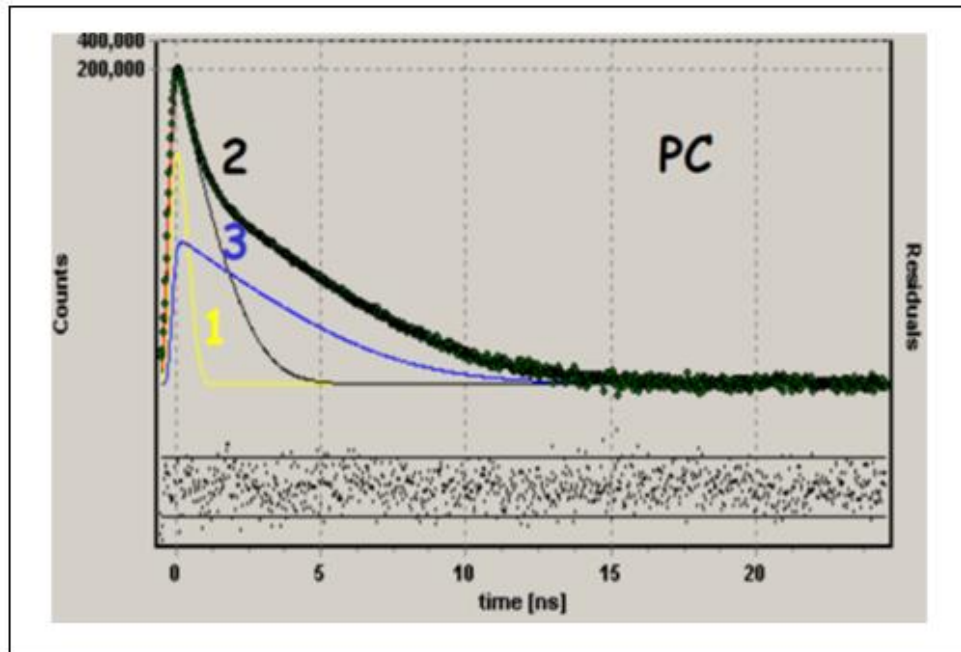


Figura 4.16 – Desconvolução do espectro de tempo de vida do e^+ (Luís, 2010).

No exemplo aqui ilustrado, a desconvolução do espectro de tempo de vida do e^+ adquirido no sistema foi executada pelo programa informático LTPolymers dando origem a três curvas, representando, cada uma delas, uma intensidade relativa e um tempo de vida específico. Na referida figura, a amarelo (curva 1), está representada a componente associada à aniquilação do p -Ps, que se assume próxima dos 125 ps. A negra (curva 2), está representada a componente associada à aniquilação do e^+ livre que, para polímeros e epóxicos, tem um valor que oscila entre os 400 e os 500 ps e que reflete o espaçamento intersticial entre as várias cadeias poliméricas. A azul (curva 3), está representada a componente longa, componente associada ao *pick-off* do o -Ps, cujo valor depende da dimensão da cavidade, como se verá na secção seguinte. Assim, o epóxico em estudo é particularmente simples pois envolve somente a aniquilação do e^+ livre e a captura do Ps em cavidades com raio médio idêntico.

A curva simulada assim obtida está representada a vermelho, e é a soma das três curvas encontradas (Kansy, 1996)

$$N(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_3 e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (\text{eq.4.6}).$$

A curva verde representa os dados obtidos experimentalmente.

A curva simulada sobrepõe-se à curva experimental, o que permite aferir, conjuntamente com o χ^2 , a qualidade do ajuste, e inferir sobre as componentes de tempo de vida do e^+ nos diferentes locais onde ocorreu a aniquilação.

Se o material possuísse cavidades com raio médio distinto haveria mais componentes associadas ao *pick-off* do o -Ps e, conseqüentemente, mais curvas, representando cada uma delas um tempo de vida específico. De uma forma geral, o espectro de tempo de vida seria representado por uma soma de exponenciais negativas, de acordo com a expressão

$$N(t) = \sum_{i=1}^n I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (eq.4.7).$$

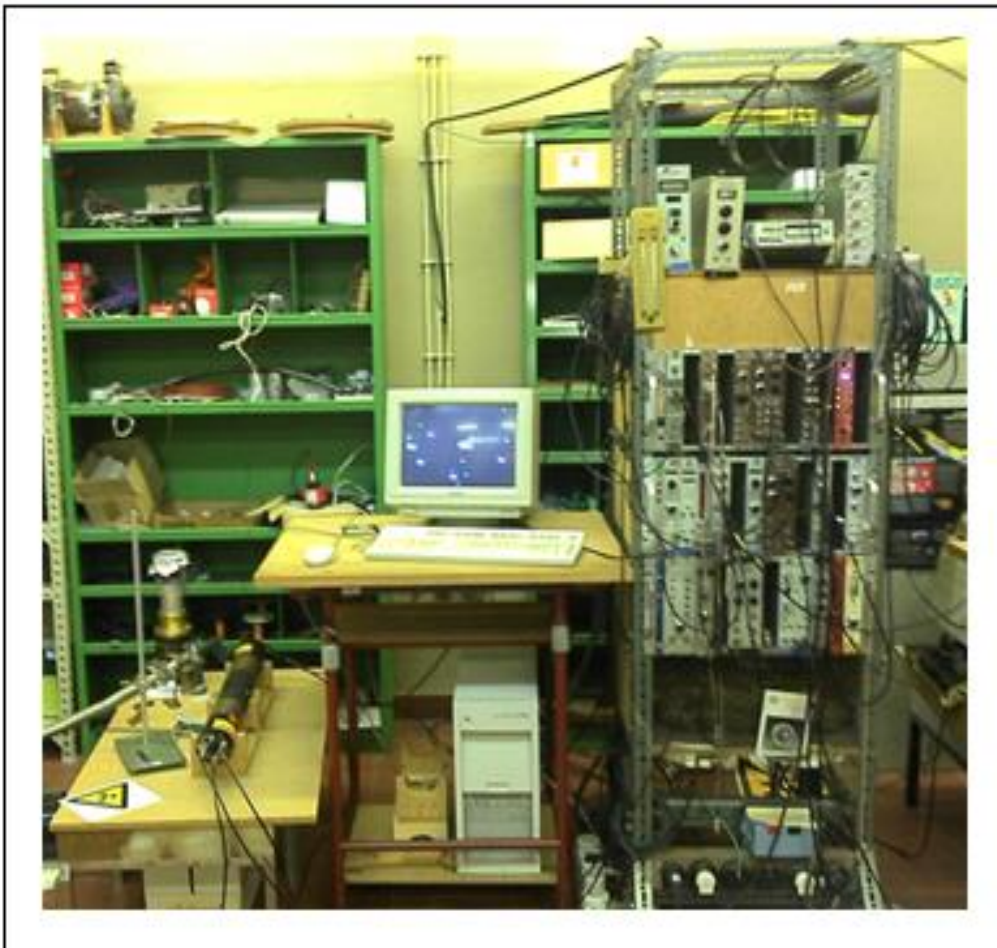


Figura 4.17 – Sistema experimental utilizado (Luís 2010).

4.4.1 – Tempo de vida do o -Ps e o volume livre

Devido aos mecanismos de *pick-off*, o tempo de vida do o -Ps, que no vácuo é de 142 ns, é drasticamente diminuído para somente alguns ns quando o átomo de o -Ps se aniquila, na matéria, com um e^- do meio.

Quando termalizado, o o -Ps é capturado numa cavidade. A aniquilação ocorre a partir desse estado ligado, com um tempo de vida que está relacionado com o número de colisões entre o o -Ps e as paredes que formam a cavidade. Então, o tempo de vida medido do o -Ps deverá estar, de alguma forma, relacionado com o tamanho médio das cavidades, onde está aprisionado.

Um modelo simples, designado por modelo de Tao-Eldrup, que incorpora considerações da mecânica quântica e considerações empíricas, proposto por Tao (1972) e modificado por Eldrup *et al.* (1985), permite, através de uma expressão analítica (*vide* equação 4.8) relacionar o raio R (em Å) das cavidades (que se assume serem esféricas) com o tempo de vida do o -Ps (em ns), através de

$$\tau_i = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad i = 3, 4, \dots \quad (eq.4.8).$$

Neste modelo, esquematizado na figura 4.18, assume-se que o o -Ps está confinado dentro de uma esfera rígida de raio R sem densidade eletrônica, *i.e.*, a esfera é um poço de potencial nulo de paredes infinitas ($U=0$), *vide* figuras 4.18 e 4.19. Na parede da esfera existe uma camada de e^- de espessura $\Delta R = R_0 - R$ e a taxa de aniquilação, nesta camada de e^- , é igual a $2,0 \text{ ns}^{-1}$, *i.e.*, igual à média de aniquilação do Ps no vácuo, cf. equação 4.9,

$$\lambda_T = \frac{\lambda_{p-Ps} + \lambda_{o-Ps}}{4} = 2 \text{ ns}^{-1} \quad (eq.4.9)$$

e equivalente ao limite do tempo de vida do e^+ em cavidades (Tao, 1972).

O parâmetro ΔR representa a espessura da penetração da função de onda do o -Ps nas paredes do volume esférico que é modelado pela barreira de potencial retangular infinita e raio R , onde o o -Ps se aniquila. Este parâmetro é obtido experimentalmente e varia com o tipo de amostra.

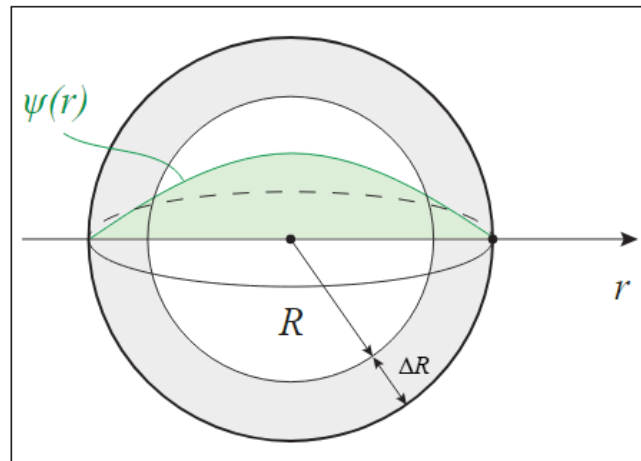


Figura 4.18 – Confinamento do o-Ps. Adaptado a partir de Tao (1972) e Eldrup *et al.* (1981).

Para polímeros e epóxidos, a espessura normalmente utilizada é

$$\Delta R = R_0 - R = 1,66 \text{ \AA} \quad (\text{eq.4.10}) \quad (\text{Jean, 1990}).$$

Assume-se também, que o o-Ps está confinado dentro do volume esférico livre através de uma barreira de potencial retangular infinita, como se ilustra na figura 4.19 e que pode decair espontaneamente ou através do processo de *pick-off*.

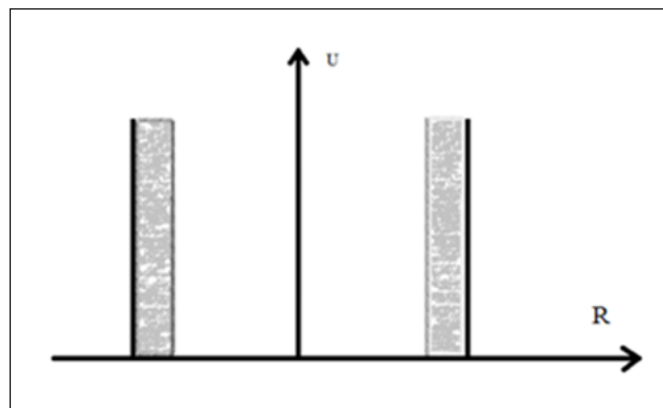


Figura 4.19 – Barreira de potencial utilizado no modelo de Tao-Eldrup.

Adaptado a partir de Tao (1972) e Eldrup *et al.* (1981).

Este modelo foi elaborado para pequenos volumes esféricos livres, tais como cavidades, em sólidos e polímeros, e também para bolhas, em líquidos.

Através deste modelo, pode determinar-se o raio das cavidades, R , utilizando a equação 4.8 e, conseqüentemente, determinar o seu volume, assumindo que a cavidade é esférica, através da expressão

$$V_f = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (\text{eq.4.11}).$$

A intensidade do *o*-Ps, I_3 , está relacionada com a probabilidade de formação e captura do Ps, que por sua vez, está relacionada com a concentração de cavidades no material.

A fração de volume livre total pode ser calculada fazendo uso da expressão

$$FF_V = C^{te} \cdot V_f \cdot I_3 \quad (\text{eq.4.12}).$$

Apesar da vasta utilização deste modelo, deve ser sublinhado que, especialmente em cristais moleculares e polímeros, alguns pressupostos assumidos apenas são verificados adotando algumas restrições. Em geral, o potencial não é retangular nem raso, e as cavidades não serão, na sua generalidade, esféricas. Assim, o modelo de Tao-Eldrup, representado pela equação 4.8, é somente uma aproximação para R . Para valores onde o raio das cavidades é inferior a 1 nm, a equação 4.8 produz resultados com muito boa aproximação; para valores de R mais elevados, é necessária a introdução de algumas alterações no modelo.

Por esta via, pode obter-se informação sobre o material onde os e^+ são implantados, como a sua densidade eletrónica. Quando há formação de Ps, o tempo de vida do *pick-off* do *o*-Ps permite inferir sobre a existência e a dimensão das cavidades que definem o volume livre do material, bem como, informação sobre a concentração destas cavidades, através da sua intensidade.

Kobayashi *et al.* (1992) mostraram existir uma boa correlação entre o tempo de vida do *o*-Ps e o volume livre calculado por outros métodos, sugerindo que a espectroscopia PALS pode ser um meio conveniente para o cálculo do volume livre, tanto em polímeros como em líquidos.

Por este motivo, o Ps pode ser utilizado na análise da porosidade de uma amostra, permitindo estimar o tamanho médio e distribuição das cavidades até 50 nm. Se as cavidades forem parcial ou completamente preenchidas por moléculas de um gás ou de um líquido, o tempo de vida do *o*-Ps e/ou a sua intensidade diminuem, podendo até, em determinadas condições, a formação de *o*-Ps ser inibida. Desta forma, o Ps pode ser utilizado na análise da difusão, bem como na análise do preenchimento de cavidades (Kobayashi *et al.*, 2007).

4.4.2 – Modelo baseado no conceito de volume livre

Segundo este modelo, assente no conceito de volume livre, o transporte de humidade, numa matriz polimérica, está relacionado com a distribuição do volume livre das nanocavidades dessa matriz (Cohen *et al.*, 1959, Fujita *et al.*, 1960, 1961, Vrentas *et al.*, 1976, 1977, 1978, 1992).

Em polímeros, a teoria de volume livre baseia-se no pressuposto geral de que os volumes específicos do polímero são constituídos por três partes distintas: o volume ocupado, preenchido pelas cadeias poliméricas; o volume livre intersticial, situado entre as cadeias poliméricas devido a constrições espaciais; o volume livre das nanocavidades, *vide* figura 4.20 (Ganesh *et al.*, 1992, Patil *et al.*, 2015). É este volume livre das nanocavidades que permite efetuar os saltos difusivos das moléculas de água incorporadas pelo epóxico.

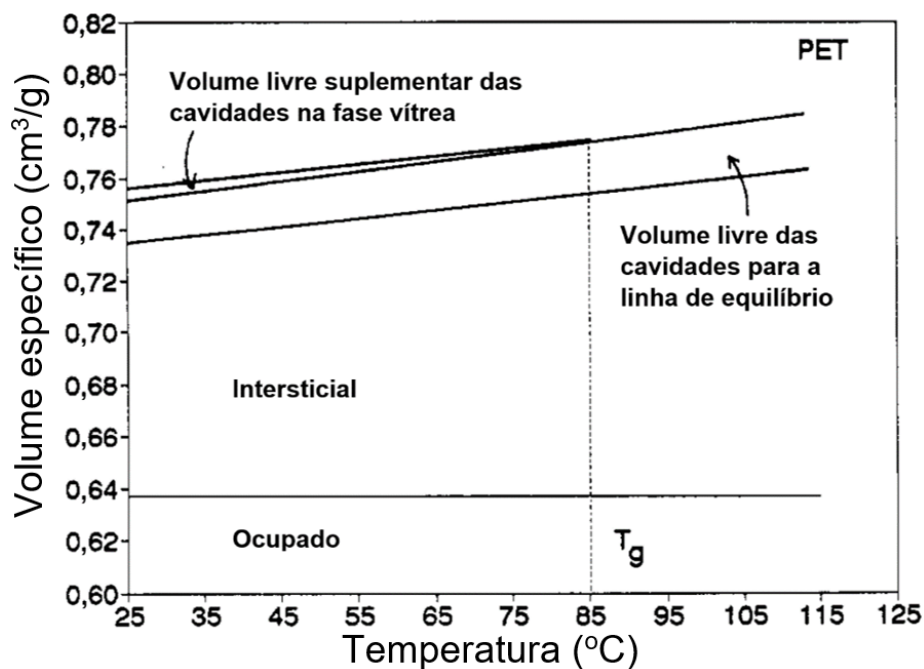


Figura 4.20 – Volume específico vs temperatura (Ganesh *et al.*, 1992).

Concebe-se que as cadeias poliméricas delimitam nanocavidades que constituem os elementos do volume livre e que essas nanocavidades podem ser ocupadas por moléculas de reduzidas dimensões, como as de água.

Uma fração destas nanocavidades possui dimensões suficientes para acomodar moléculas que difundem e a soma dos volumes individuais destas nanocavidades constitui a fração do volume livre do polímero/epóxico, FF_V . O

valor de FF_V determina o transporte das moléculas incorporadas na matriz polimérica/epóxico (Ganesh *et al.*, 1992, Patil *et al.*, 2015).

A difusão é possível devido ao movimento conjunto dos segmentos das cadeias poliméricas e realiza-se através de saltos difusivos de umas nanocavidades para outras. Deste modo, as moléculas incorporadas irão difundir-se através do polímero, impelidas pelo gradiente da concentração, *i.e.*, pelo potencial químico[*] (Brandt, 1959).

As moléculas incorporadas difundem-se através de saltos de umas nanocavidades para outras, quando os movimentos térmicos de alguns segmentos das cadeias poliméricas produzem um túnel entre nanocavidades vizinhas, com dimensão suficiente para que a molécula incorporada possa difundir (Patil *et al.*, 2015, Starkweather *et al.*, 1989).

Estudos mais recentes permitiram, contudo, superar a perspetiva estática desse conceito, incluindo uma contribuição conceptual dinâmica para o volume livre estático. Esta contribuição emerge, em consequência do movimento coordenado das cadeias poliméricas e dos grupos químicos locais (Tant *et al.*, 1981).

O conceito de volume livre, desde a sua origem, tem-se revelado adequado para explicar o processo da difusão de moléculas em polímeros (Ganesh *et al.*, 1992, Ito *et al.*, 2001, Kobayashi *et al.*, 1992). Por exemplo, Haraya *et al.* (1992), mostraram que a difusão de oxigénio, árgon e azoto pode ser bem explicada através da fração de volume livre existente nos polímeros onde se difundem.

Uma teoria simplificada, baseada neste conceito de volume livre, permite relacionar a quantidade de água incorporada, bem como o coeficiente de difusão, com a fração do volume livre, FF_V (Cohen *et al.*, 1959, Fujita *et al.*, 1960, 1961, Vrentas *et al.*, 1976, 1977, 1978, 1992).

Neste modelo, tal como proposto por Ganesh *et al.* (1992), assume-se: que as moléculas de água são impedidas de se difundir pelas cadeias poliméricas; no entanto, as flutuações térmicas dos segmentos das cadeias poliméricas produzem nanocavidades com dimensão próxima da dimensão da molécula de água; então, a molécula de água difunde através da matriz do epóxico, saltando para uma nanocavidade com tamanho suficiente, desde que

a nanocavidade se encontre adjacente à molécula; e a molécula de água que difunde, necessita de ter energia suficiente para saltar para a nanocavidade.

De acordo com este modelo e, considerando que cada nanocavidade somente pode acomodar uma molécula de água, a quantidade de água incorporada pelo epóxido está diretamente relacionada com a fração de volume livre ocupada pelas moléculas incorporadas no mesmo, sendo esta relação linear,

$$M_{Abs}(t) \propto FF_V(t=0) - FF_V(t) \quad (eq.4.13).$$

Os valores para FF_V têm sido reportados, na literatura, através dos valores calculados por Van Krevelen ou através da equação WLF[*] (Williams *et al.*, 1955, Van Krevelen *et al.*, 1976, Kobayashi *et al.*, 1992, Tanaka *et al.*, 2000, Askadskii, 2015, Patil *et al.*, 2015). Estes valores, calculados pelos dois métodos anteriores, são quantidades macroscópicas determinadas indiretamente através dos valores da viscosidade ou da densidade.

A espectroscopia PALS, no entanto, pode observar diretamente nanocavidades em polímeros (Tanaka *et al.*, 2000, Kobayashi *et al.*, 1992).

A espectroscopia PALS tem sido utilizada, ocasionalmente, para relacionar a difusão de pequenas moléculas simples com o valor da fração do volume livre. Alguns dos estudos sugerem que, em alguns sistemas, a incorporação de moléculas pelo polímero aumenta o volume livre deste, criando novas cavidades ou dilatando o polímero (Forsyth *et al.*, 1995, Hong *et al.*, 1996, Chen *et al.*, 2008, Horn *et al.*, 2011, Minelli *et al.*, 2017). Outros estudos, todavia, sugerem que, para outros sistemas, a incorporação de moléculas pelo polímero ocupa as nanocavidades pré-existentes nesse polímero, reduzindo, assim, a fração do seu volume livre (Hodge *et al.*, 1996, Dlubek *et al.*, 2002, Elwell *et al.*, 1990).

De facto, o tempo de vida do *o*-Ps relaciona-se com o raio das cavidades que se assume serem esféricas e a intensidade deste parâmetro com a quantidade das mesmas. Em materiais onde o tempo de vida do *o*-Ps se mantém praticamente constante, o volume livre no material é diretamente dependente da intensidade do *o*-Ps.

Fazendo uso das considerações apresentadas, presume-se que o ganho de massa do epóxido em estudo, quando exposto a ambientes húmidos, é

diretamente proporcional ao produto entre a massa de cada molécula de água e o número de cavidades ocupadas por estas moléculas.

A equação proposta, no presente estudo, para o ganho de massa normalizado, determinado através da espectroscopia PALS, expressa-se através da relação

$$g(t) = \frac{M_{H_2O} (n_{cav}(t=0) - n_{cav}(t))}{M_{H_2O} (n_{cav}(t=0) - n_{cav}(t=\infty))} = \frac{(I_3(t=0) - I_3(t))}{(I_3(t=0) - I_3(t=\infty))} \quad (eq.4.14),$$

em que, $I_3(t)$, $I_3(t=0)$ e $I_3(t=\infty)$ representam o valor da intensidade do α -Ps em função do tempo de exposição t , no início e na saturação, respetivamente.

Fazendo uso das considerações já apresentadas para a incorporação, a perda de massa expressa-se através da relação

$$g(t) = 1 - \frac{(I_3(t=0) - I_3(t))}{(I_3(t=0) - I_3(t=\infty))} \quad (eq.4.15).$$

As equações 4.14 e 4.15 consideram que o epóxido é constituído por nano cavidades semelhantes. No entanto, estas equações podem ser modificadas por forma a poderem ser utilizadas em outros epóxidos onde existam nano cavidades diferenciadas.

4.5 – Epóxido utilizado

Nesta investigação, o epóxido utilizado para produzir os provetes é constituído por uma resina de epóxido e um endurecedor, ambos fabricados pela empresa Sicomin (Sicomin, 2015).

A resina de epóxido utilizada é designada, comercialmente, por SR 1500 e o endurecedor por SD 2503.

A resina SR 1500 tem como base, na sua formulação, o monómero bisfenol A (*vide* figura 4.21) e o monómero bisfenol F (*vide* figura 4.22). Esta resina de epóxido foi desenvolvida para ter uma baixa toxicidade e uma cristalização livre.

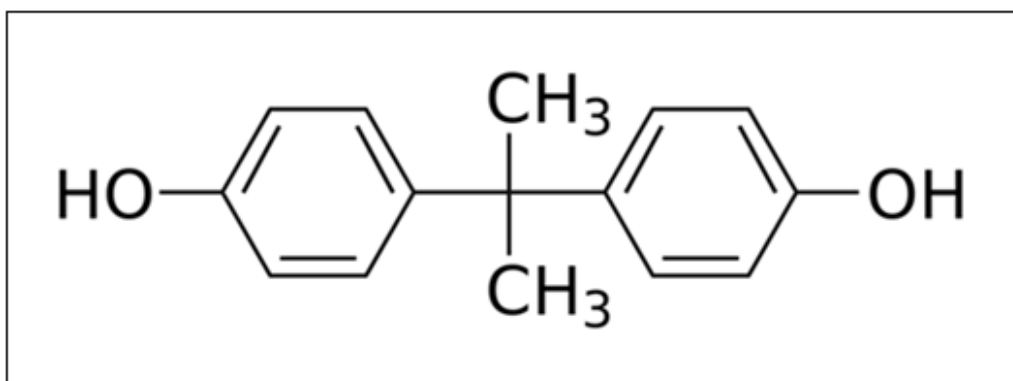


Figura 4.21 – Estrutura do monómero bisfenol A. Adaptado a partir de Rochester *et al.* (2015).

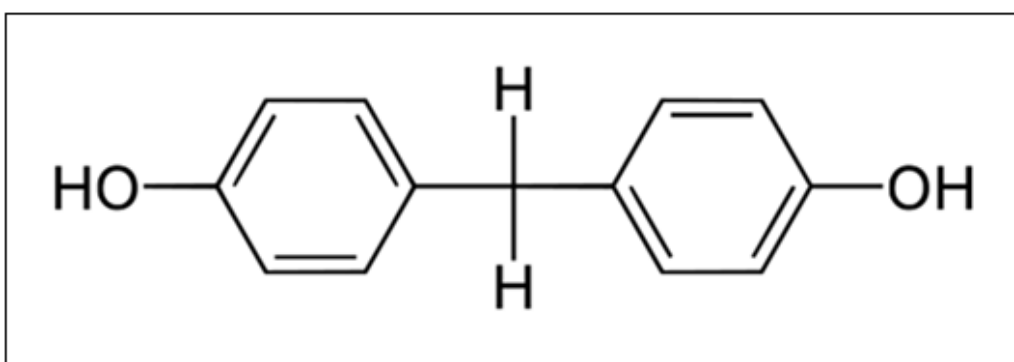


Figura 4.22 – Estrutura do monómero bisfenol F. Adaptado a partir de Rochester *et al.* (2015).

O endurecedor SD 2503 tem na sua constituição uma mistura de poliaminas: a trietilenotetramina (TETA); a dietilenotriamina (DETA) e a trimetilpropano tris [poli (glicol de propileno), amina terminada] éter (Polieteramina-T403) (*vide* figura 4.23).

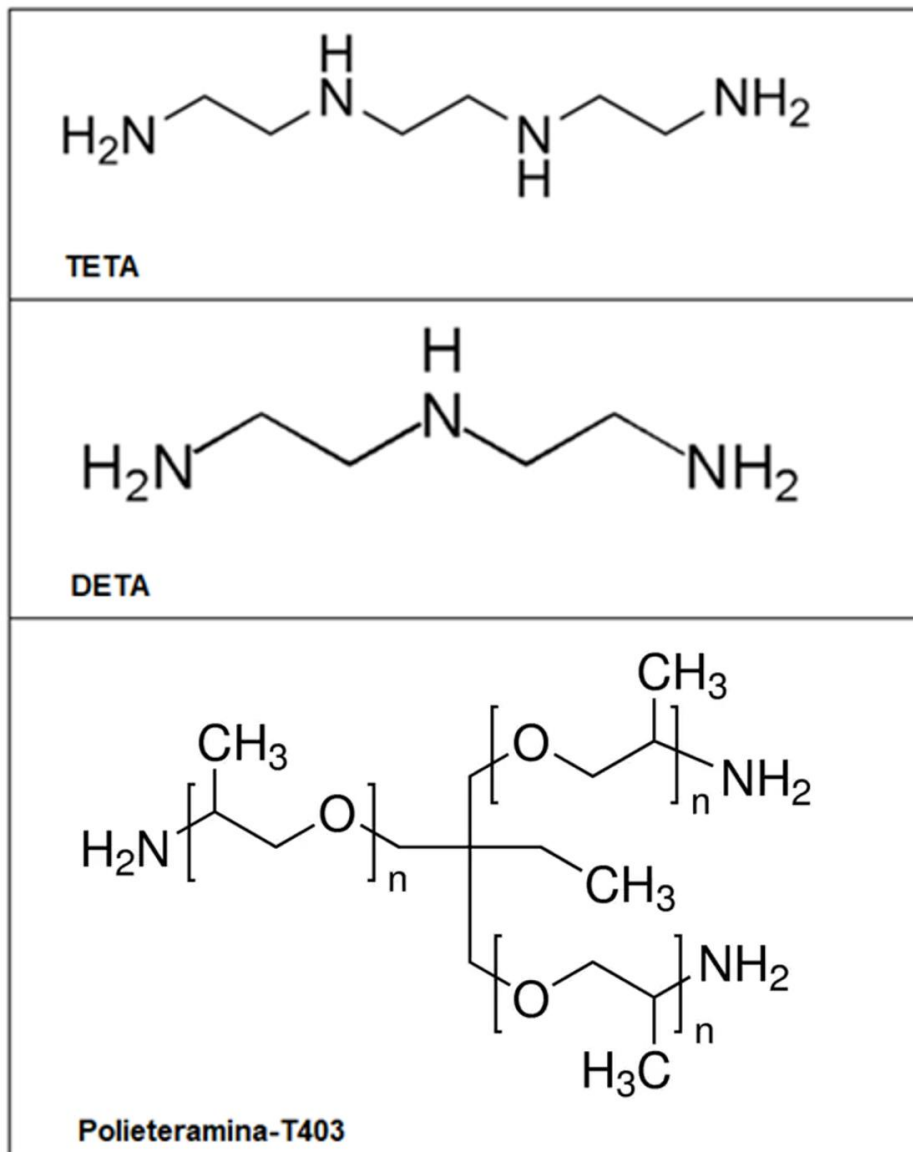


Figura 4.23 – Estrutura das poliaminas que constituem o endurecedor SD 2503.

Adaptado a partir de Eller *et al.* (2011).

O epóxido formado por este sistema (resina/endurecedor) pode produzir:

- moldes;
- peças de várias dimensões, fazendo uso de fibras de vidro, carbono, aramida, poliéster, etc;
- adesão de peças compósitas;
- reparações;
- enchimento de juntas.

A temperatura de transição vítrea para este epóxido, para uma temperatura de cura de 40 °C, é superior a 60 °C e poderá chegar aos 76 °C, se a temperatura de cura for de 60 °C, vide tabela 4.1 (Sicomin, 2015).

Ciclos de cura	14 dias a 23 °C	24 h a 23 °C + 24 h a 40 °C	24 h a 23 °C + 8 h a 60 °C
Tensão			
Módulo de elasticidade N/mm ²	3100	2900	2900
Resistência máxima N/mm ²	77	74	74
Resistência à rutura N/mm ²	71	68	68
Alongamento à carga máxima %	3,6	4,4	4,7
Alongamento na rutura %	4,5	6,0	7,4
Flexão			
Módulo de elasticidade N/mm ²	3200	3100	3100
Resistência máxima N/mm ²	115	115	117
Alongamento à carga máxima %	4,8	5,4	5,6
Alongamento na rutura	7,7	8,0	7,9
Resistência ao impacto de Charpy			
Resiliência kJ/m ²	25	30	26
Temperatura de transição vítrea			
<i>T_g</i> °C	56	68	72
<i>T_g</i> máximo °C			76

Tabela 4.1 – Propriedades do epóxico utilizado (Sicomín, 2015).

Os provetes utilizados neste estudo foram produzidos seguindo o procedimento indicado pelo fabricante.

Foram produzidas placas com 200x200x2 mm³ de dimensão, às quais foi aplicado um tratamento térmico de pós-cura a 120 °C durante 3 horas, para estabilização do epóxico. Destas placas, cortaram-se placas mais pequenas (provetes), com uma serra circular, tipicamente com 30x10x2 mm³, as quais foram posteriormente secas, na estufa, a uma temperatura de 50 °C, num ambiente com humidade relativa nula (sílica gel), de forma a assegurar a total inexistência de água no interior das mesmas.

Na figura 4.24, pode visualizar-se um dos vários pares de provetes utilizados neste estudo.

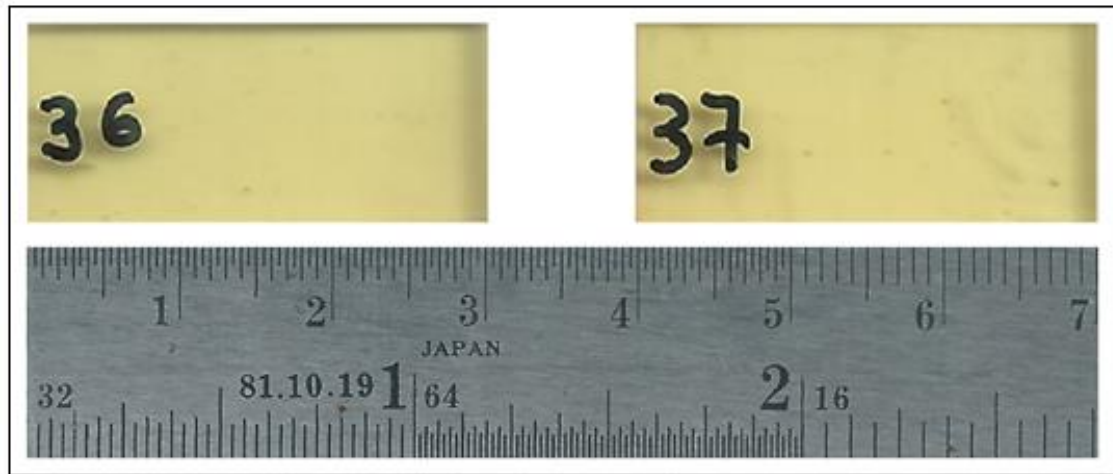


Figura 4.24 – Imagem de dois provetes utilizados.

Capítulo 5 – Estudo do envelhecimento físico

5.1 – Delineamento do estudo

O envelhecimento físico de epóxidos no seu estado vítreo, caracteriza-se por uma contração lenta do seu volume em função do tempo de envelhecimento, sendo o valor desta contração dependente apenas da diferença entre a temperatura T_g e a temperatura de armazenamento durante o envelhecimento, *vide* figura 2.22. Como referido na secção 2.8.1, Struik (1978) mostrou que o envelhecimento físico estava diretamente relacionado com a relaxação do volume. Dado que a redistribuição das cavidades existentes é um processo essencialmente não linear, o volume não pode diminuir indefinidamente.

De acordo com o modelo FVHD, *vide* secção 2.8.2, esta redução do volume livre é atribuída à difusão de cavidades do interior do epóxido para a sua superfície, onde desapareceriam (Curro *et al.*, 1982).

Uma das técnicas capazes de caracterizar o volume livre em materiais como epóxidos é a espectroscopia PALS, dado que o tempo de vida do e^+ , especialmente o tempo de vida do o -Ps, é extremamente sensível a defeitos do tipo volume aberto (Kobayashi *et al.*, 1992). De facto, o tempo de vida do o -Ps relaciona-se com o raio das cavidades, que se assumem esféricas, e a sua intensidade com a concentração dessas cavidades, *vide* secção 4.4.1.

Assim, a espectroscopia PALS deverá ser capaz de estudar de forma direta o comportamento do envelhecimento físico de epóxidos.

5.2 – Rejuvenescimento das amostras

Para o estudo do envelhecimento físico do epóxico, submeteram-se, previamente, as amostras do epóxico em estudo a um processo de rejuvenescimento, de forma a apagar toda a sua memória térmica (*vide* pp. 2-45).

A fim de realizar o rejuvenescimento das amostras do epóxico, foram retiradas duas amostras saturadas de humidade, de cada um dos vários ambientes húmidos diferenciados. Seguidamente, cada uma delas foi envolvida por uma primeira camada de politetrafluoretileno e por uma segunda camada de folha de alumínio sendo, de seguida, colocadas entre dois pedaços de vidro fixados através de duas molas, *vide* figura 5.1.



Figura 5.1 – Amostras preparadas para rejuvenescimento (Luís 2010).

O conjunto agora referido, *vide* figura 5.1, foi colocado durante 30 minutos numa estufa previamente aquecida e estabilizada a 120 °C. Decorrido o tempo estabelecido, o conjunto foi retirado da estufa e mergulhado, imediatamente de seguida, em água à temperatura ambiente, durante 10 minutos.

Passado esse tempo, o conjunto foi retirado da água, seco com papel absorvente e desfeito, retirando primeiramente as molas e os vidros e de seguida as camadas de alumínio e de politetrafluoretileno.

O procedimento referido permite rejuvenescer o epóxido, e manter no seu interior a humidade relativa das amostras existente antes da sua execução.

Seguidamente, cada conjunto de amostras foi colocado numa outra estufa, com uma temperatura estabilizada de 50 °C, no seu ambiente húmido original. O instante em que as amostras são colocadas na estufa a 50 °C, no ambiente húmido original, é definido como o instante inicial no estudo do seu envelhecimento físico.

Após o rejuvenescimento, e definido o instante inicial para o estudo do envelhecimento físico, as amostras somente foram tomadas do seu ambiente húmido, dentro da estufa, para se proceder à obtenção dos vários espectros PALS, sendo, em seguida, imediatamente recolocadas no ambiente de onde foram retiradas.

5.3 – Aquisição dos espectros com PALS

Para a aquisição dos espectros PALS, as amostras tomadas dos seus ambientes foram bem limpas, colocando-se a fonte radioativa no meio das referidas amostras. O conjunto assim formado foi envolvido em folha de alumínio, para manter a sua estabilidade mecânica, e colocado entre os detetores de radiação gama (*vide* figura 5.2).



Figura 5.2 – Detetores e conjunto em análise (Luís 2010).

Centenas de espectros PALS foram recolhidos ao longo do envelhecimento físico das amostras do epóxido nas condições estabelecidas, sendo estes espectros guardados em ficheiros para tratamento posterior.

Numa primeira abordagem, para a obtenção de informação através dos espectros PALS, realizou-se a desconvolução dos espectros PALS considerando-se a existência de três componentes de tempos de vida do e^+ , cf. *supra*, pp. 4-17 e seguintes.

A primeira destas componentes é devida ao tempo de vida do p -Ps, τ_1 , a segunda é devida à aniquilação do e^+ livre no espaço intersticial das cadeias poliméricas do epóxido, τ_2 , e a terceira é devida ao *pickoff* do o -Ps, τ_3 .

Cada uma destas componentes tem uma intensidade relativa, I_1 , I_2 e I_3 , respetivamente. No entanto, a análise dos espectros mostrou que τ_1 (valor que deveria ser fixo com um determinado erro, $\tau_1 = \frac{125}{\eta}$ ps, em epóxidos $0,5 \leq \eta \leq 1,0$) variava imenso e que isso se refletia na componente τ_2 . De facto, em epóxidos, o e^+ livre aniquila no espaço intersticial e na superfície das cavidades.

Estas duas componentes dos tempos de vida não se distinguem no sistema utilizado, sobrepondo-se a componente mais baixa a τ_1 . Para diminuir a dependência das flutuações, e dado que a informação sobre possíveis alterações de ambiente entre as cadeias pode ser observada através de um valor médio, definiu-se o valor

$$\tau_{1,2} = \frac{I_1\tau_1 + I_2\tau_2}{I_1 + I_2} \quad (\text{eq.5.1})$$

para extrair informação sobre os locais de aniquilação do e^+ livre (Dlubek *et al.*, 1999, Luís, 2010).

A caracterização do volume livre do epóxido foi estimada através do valor do τ_{o-Ps} agora designado de τ_3 , fazendo uso da expressão do modelo de Tao-Eldrup (*vide* equação 4.8), bem como da sua intensidade, I_3 .

Em resumo, para se observar as alterações sofridas pelo epóxido durante o seu envelhecimento físico, fez-se uso de três parâmetros, obtidos através da desconvolução dos espectros PALS. O parâmetro $\tau_{1,2}$ para observar a evolução estrutural do epóxido; os parâmetros τ_3 e I_3 para observar as alterações do seu volume livre.

5.4 – Resultados experimentais

Os valores obtidos para os parâmetros atrás referidos, através da desconvolução dos espectros PALS, representam-se nas figuras seguintes. Na figura 5.3, apresentam-se os valores determinados para o parâmetro $\tau_{1,2}$.

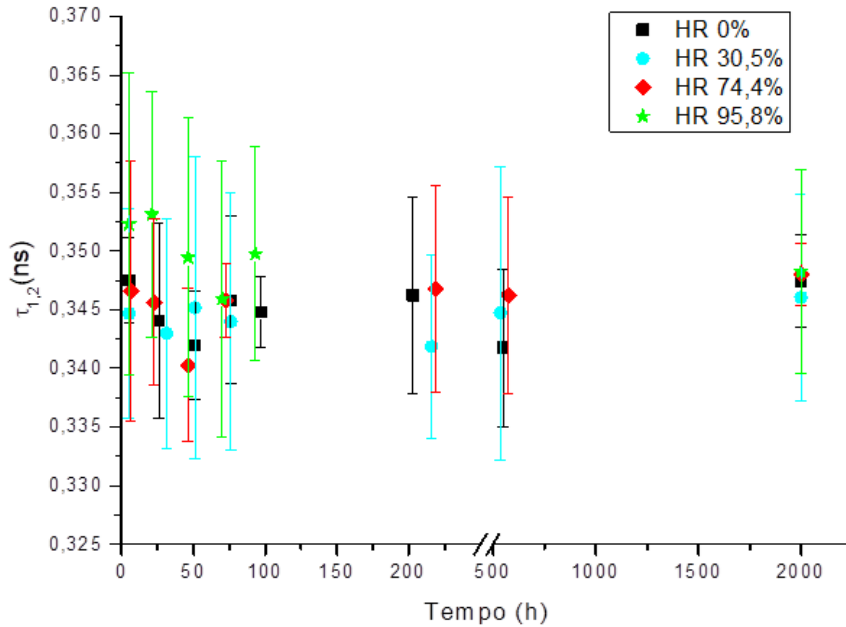


Figura 5.3 – Parâmetro $\tau_{1,2}$ (Envelhecimento físico).

A referida figura, mostra que o parâmetro associado à aniquilação do e^+ livre e do p -Ps, $\tau_{1,2}$, não sofre alterações significativas em todos os ambientes onde as amostras foram armazenadas, evidenciando que a estrutura do epóxico, durante o seu envelhecimento físico, se mantém praticamente inalterada, *vide* figura 5.3.

Na figura seguinte, figura 5.4, apresentam-se os valores determinados para o *pick-off* do o -Ps, τ_3 .

A figura 5.4, evidencia que o tempo de vida do o -Ps nas amostras sofre, em todos os ambientes, uma redução nas primeiras 250 horas de armazenamento, sendo que, a partir desse momento, o seu valor se mantém praticamente constante. Dado que este parâmetro está associado ao tamanho das nanocavidades (*vide* equação 4.8), este comportamento mostra que, ao longo do envelhecimento físico do epóxico, as nanocavidades sofrem uma ligeira redução no seu tamanho, sendo esta redução da ordem dos 0,07 Å.

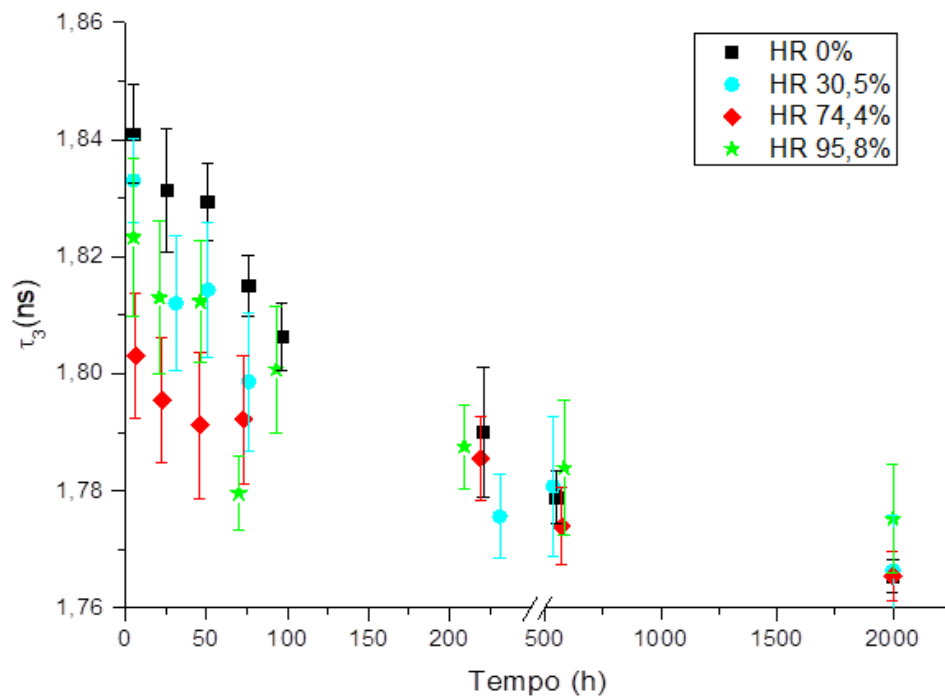


Figura 5.4 – Tempo de vida do o-Ps (Envelhecimento físico).

A figura 5.5, apresenta os valores determinados para a intensidade do pick-off do o-Ps, I_3 .

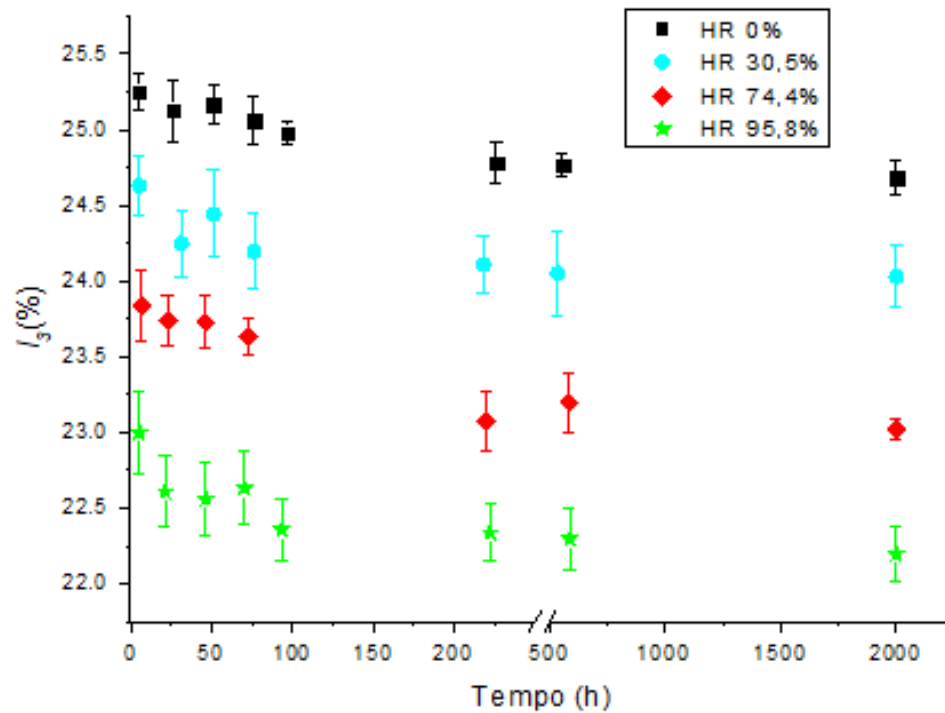


Figura 5.5 – Intensidade do o-Ps (Envelhecimento físico).

Os dados apresentados na figura 5.5, mostram que a intensidade do *pick-off* do *o*-Ps nas amostras, em todos os ambientes, diminui nas primeiras 250 horas de armazenamento, sendo que, a partir desse momento, o seu valor se mantém praticamente inalterado. A variação deste parâmetro mostra que a quantidade de nanocavidades diminui durante o envelhecimento físico, até ser atingido um patamar às 250 horas.

Na figura seguinte, figura 5.6, representam-se os valores para a fração do volume livre, *vide* equação 4.12.

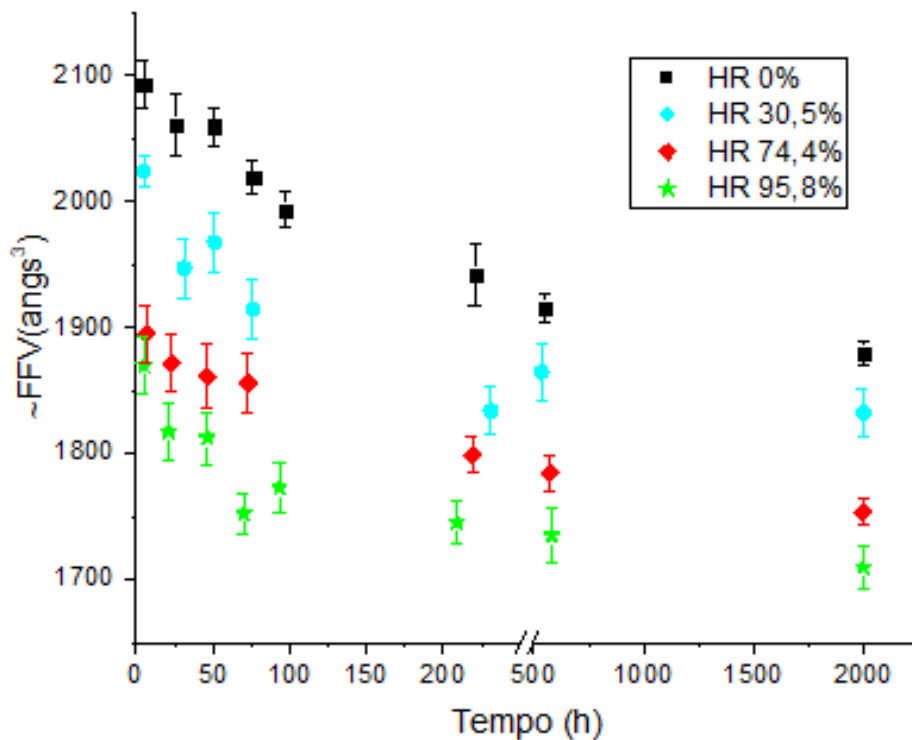


Figura 5.6 – Fração do volume livre (Envelhecimento físico).

A referida figura, mostra que a fração do volume livre do epóxido em todos os ambientes, diminui nas primeiras 250 horas de armazenamento, sendo que, a partir desse momento, o seu valor se mantém praticamente inalterado, *vide* figura 5.6. A variação deste parâmetro mostra que a fração do volume livre diminui durante o envelhecimento físico, até ser atingido um patamar às 250 horas.

5.5 – Discussão dos resultados

Os espectros obtidos pela espectroscopia PALS permitiram concluir que durante o envelhecimento físico do epóxico o maciço deste não sofre alterações significativas. Tanto o volume das nanocavidades como a sua concentração diminuem até às 250 horas de envelhecimento. A partir deste momento, o volume das nanocavidades e a sua concentração mantêm-se praticamente inalterados, evidenciando que o envelhecimento físico a partir das 250 horas, em termos práticos, termina, *vide* figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6. Este comportamento é similar para todos os ambientes húmidos onde as amostras foram colocadas.

Este estudo evidencia que as nanocavidades do epóxico diminuem com o envelhecimento físico, mostrando que nesse processo o epóxico se comporta de acordo com o modelo de difusão das cavidades (FVHD) *vide* secção 2.8.2.

A redução do volume macroscópico deste epóxico, durante o seu envelhecimento físico, é consequência da aniquilação de parte das nanocavidades que constituem o seu volume livre, *i.e.*, da difusão das nanocavidades do interior para o exterior do epóxico.

Capítulo 6 – Estudo da dinâmica da difusão de humidade

6.1 – Estudo da difusão de humidade no epóxico

O transporte de humidade através de um material sólido de forma espontânea, caracteriza-se pela transferência dessa humidade de uma região para outra, como resultado dos movimentos moleculares aleatórios, gerados pelo gradiente da concentração. O sistema descrito evolui de um estado inicial instável, atingindo ao fim de um determinado tempo um estado de energia mínima e, por esse motivo, um equilíbrio.

Em epóxidos, o mecanismo fundamental de transporte de humidade é a difusão, sendo comum o uso da gravimetria, por forma a obterem-se os ganhos de massa da amostra quando esta é exposta a ambientes húmidos.

Neste trabalho faz-se uso da espectroscopia PALS para a determinação dos ganhos de massa do epóxico, devidos à sua exposição à humidade, através da medição da evolução do seu volume livre durante a exposição ao ambiente com humidade controlada.

Este estudo experimental da dinâmica da difusão da humidade foi realizado numa matriz epóxica produzida com a resina comercial SR 1500 e o endurecedor SD 2503, já descritos (*vide* secção 4.5). Todas as amostras de epóxico produzidas, depois de preparadas, foram sujeitas a um tratamento de secagem por forma a remover toda a humidade que pudessem conter. A secagem foi realizada colocando-se as amostras num contentor selado com sílica gel, sendo de seguida o conjunto colocado numa estufa com temperatura controlada de 50 °C durante mais de 2 meses.

Depois de secas, as amostras foram removidas do contentor, preparando-se vários conjuntos de amostras semelhantes, aos quais foi realizada uma primeira medição. Terminada a medição, cada conjunto foi acondicionado num ambiente com humidade relativa diferenciada, fazendo uso de soluções salinas saturadas, ver tabela 6.1. Imediatamente de seguida, os vários conjuntos foram colocados numa estufa a 50 °C, sendo definido este instante como instante inicial no estudo da difusão. Durante o acondicionamento na estufa cada conjunto foi monitorizado periodicamente através da realização de medições até se atingir

com segurança um estado estacionário. As amostras permaneceram no seu ambiente húmido diferenciado selecionado exceto durante o tempo estritamente necessário para a realização de medições.

Sal	Humidade relativa %
MgCl ₂	30,5
Mg(NO ₃) ₂	45,8
NaCl	74,4
KNO ₃	84,8
K ₂ SO ₄	95,8

Tabela 6.1 – Soluções salinas utilizadas para criar os vários ambientes húmidos diferenciados (ASTM E 104-85, 1996).

6.2 – Caracterização com FTIR e Raman

A espectroscopia FTIR e a espectroscopia Raman utilizam-se na identificação de materiais, dado que, neste tipo de espectros, para cada grupo funcional, ligação, molécula ou composto químico, surgem picos de absorção/intensidade, para números de onda específicos da radiação eletromagnética.

A espectroscopia FTIR é uma espectroscopia vibracional e baseia-se na absorvância, transmitância ou reflectância da radiação infravermelha. Nesta técnica a luz é absorvida pela amostra diferenciada nas frequências que correspondem às frequências vibracionais das ligações químicas existentes na amostra.

Na espectroscopia Raman utiliza-se a dispersão inelástica para sondar as vibrações moleculares que são como uma impressão digital do material, sendo, no entanto, esta técnica de várias formas diferente da anterior. Esta técnica depende da polarizabilidade da molécula, enquanto a FTIR depende de uma variação do momento dipolar. Assim, em Raman medem-se as frequências relativas em que a amostra faz a dispersão da radiação, enquanto em FTIR se medem as frequências absolutas em que a amostra absorve radiação. Isto significa que FTIR é sensível aos grupos funcionais de iões de espécies diferentes e ligações polares, em particular a deformação axial (*stretching*) OH da água. Por sua vez a Raman é sensível a ligações moleculares com iões da mesma espécie, *i.e.*, podem distinguir-se ligações C-C, C=C e C≡C. A vantagem fundamental da espectroscopia Raman é requerer uma preparação mínima, enquanto a espectroscopia FTIR, é limitada pela espessura da amostra, uniformidade ou diluição por forma a evitar saturação.

As amostras do epóxido em estudo foram preparadas, por forma a poderem ser realizados espectros FTIR-ATR. A figura 6.1, apresenta o espectro FTIR obtido para o epóxido seco, permitindo, conseqüentemente, a sua identificação química.

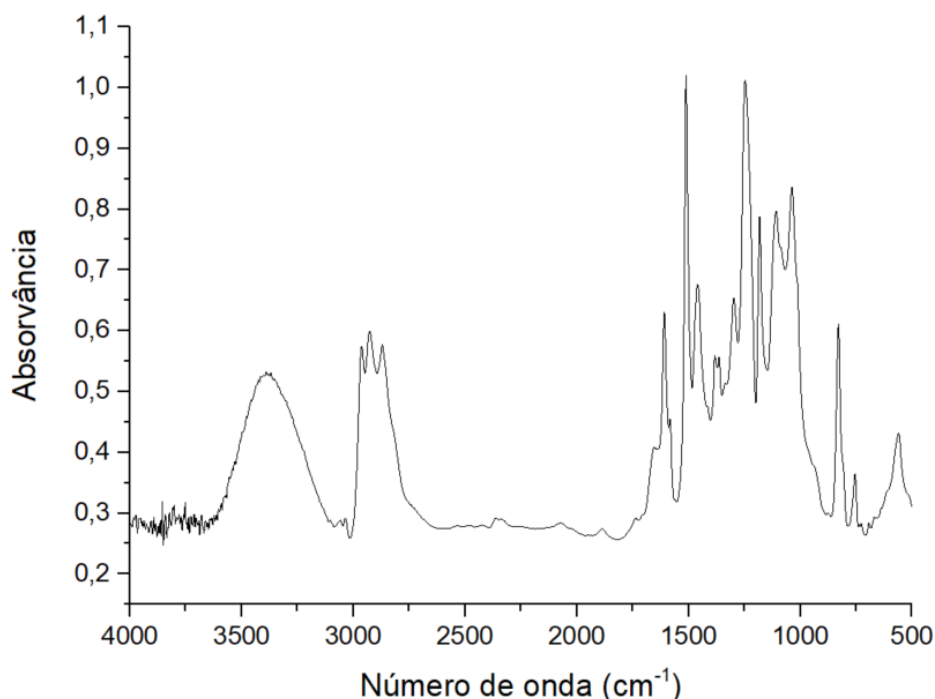


Figura 6.1 – Imagem FTIR do epóxico seco (Luís *et al.*, 2012).

Analisando a referida figura e, comparando os números de onda dos picos obtidos no espectro com tabelas existentes (Socrates, 2004, González *et al.*, 2012), pôde comprovar-se que o epóxico utilizado neste estudo foi obtido a partir da resina de epóxico DGEBA (*vide* figura 2.2 e 4.21) e da resina de epóxico DGEBF (*vide* figura 4.22), tendo como agente de cura poliaminas (*vide* figura 4.23). A não existência de um pico na banda $\approx 956\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao anel oxirano, evidencia uma polimerização completa da resina de epóxico.

Na tabela seguinte, tabela 6.2, apresenta-se a relação entre os números de onda e os grupos funcionais, ligações, moléculas ou compostos químicos relevantes para a identificação da composição química do epóxico em estudo (Socrates, 2004, González *et al.*, 2012).

Também para a identificação da molécula de água incorporada pelo material, foram preparadas amostras de epóxico seco e amostras de epóxico exposto a ambientes húmidos variados, de forma a poderem ser realizados espectros FTIR e espectros Raman. Na figura 6.2, comparam-se os espectros FTIR de amostras de epóxico seco e de amostras de epóxico depois de expostas a um ambiente húmido com humidade relativa de 30,5%. A referida figura mostra alterações significativas para a absorvância entre as amostras secas e húmidas em várias zonas do espectro.

Banda(cm ⁻¹)	DGEBA	DGEBF	SD2503	Grupo funcional	Modo de vibração
3500-3100	X	X	X	O-H, N-H, N-H ₂	Deformação axial
3058	X			C-H ₂	Deformação axial
3036		X		C-H ₂	Deformação axial
3000-2850	X	X	X	C-H	Deformação axial
1740-1700			X	C=O	Deformação axial
1654			X	C=N	Deformação axial
1630-1400	X	X		C-C, C=C	Deformação axial
1470-1390	X	X		C-H	Deformação angular
≈ 1250	X	X		C-O-C	Deformação axial
≈ 1182	X	X		C-H	Deformação angular
860-780	X	X		p-fenileno	Baloço
750-700		X		o-fenileno	Baloço
727	X	X	X	C-H	Baloço

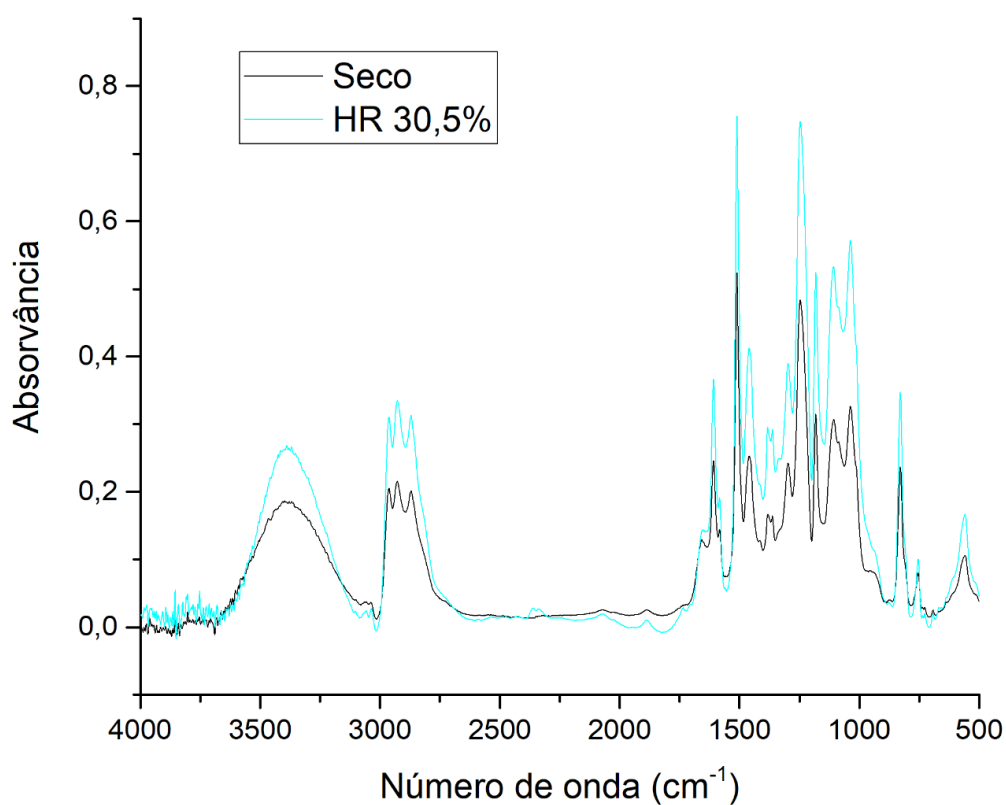
Tabela 6.2 – Números de onda característicos (Socrates, 2004, González *et al.*, 2012).

Figura 6.2 – Incorporação de humidade pelo epóxico - FTIR.

As alterações expressas na figura 6.2 evidenciam, de forma clara, que o epóxico incorpora humidade quando exposto a ambientes húmidos. No entanto, a quantificação de água nestas amostras deve ser tomada com reservas, pois o estado real das amostras no instante de medida foi realizado depois de várias horas de exposição ao ambiente não controlado do laboratório (temperatura e humidade).

Na figura 6.3, comparam-se espectros Raman de amostras de epóxico seco e de amostras de epóxico depois de expostas a ambientes húmidos, com humidades relativas de: 30,5%; 45,8%; 74,4%; 84,8%; 95,8%. A referida figura mostra, tal como a figura 6.2, alterações na intensidade em várias zonas dos espectros. Analisando os referidos espectros, pode, ainda, verificar-se que o valor para a intensidade é mais alto nas amostras expostas a ambientes com humidades relativas mais elevadas. Desta forma, mostra-se que o epóxico incorpora humidade, e que a quantidade de humidade incorporada é mais alta em ambientes com humidades relativas mais elevadas (Socrates 2004, Song, 2017, Cotugno *et al.*, 2005).

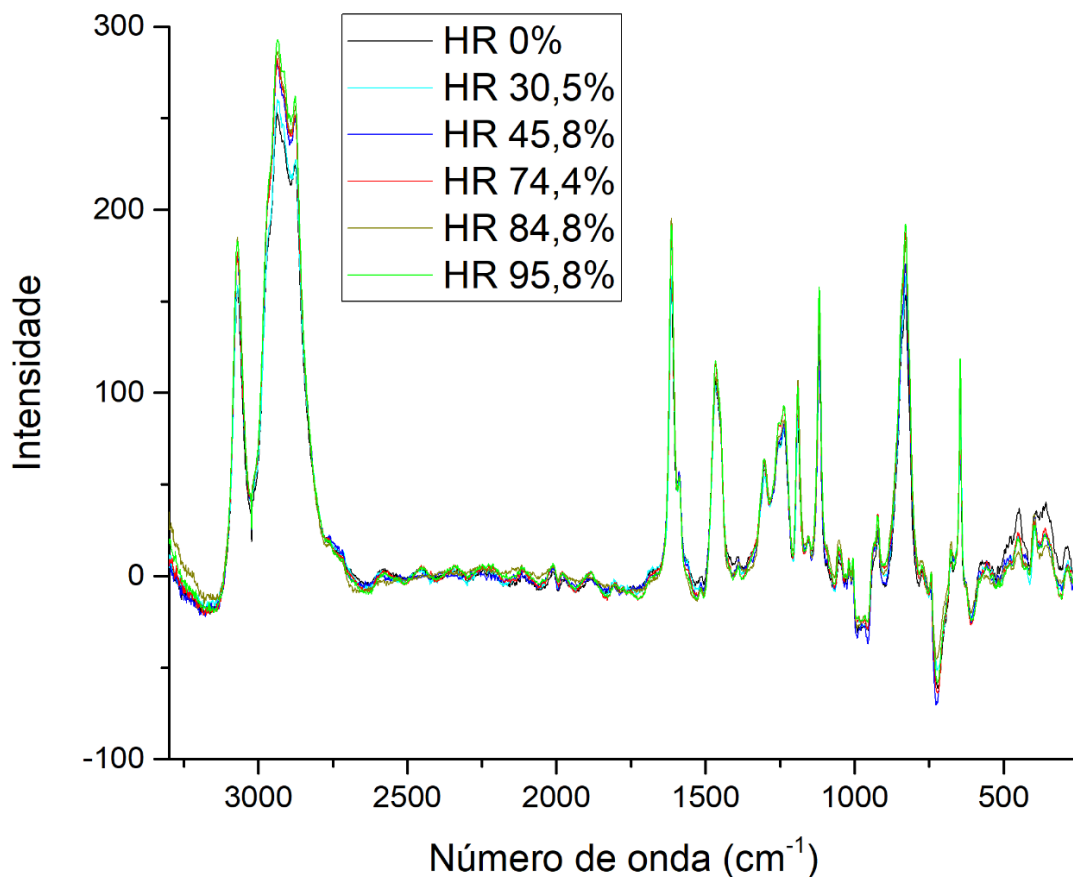


Figura 6.3 – Incorporação de humidade pelo epóxico - Raman.

6.3 – Dinâmica da difusão com gravimetria

Como já referido anteriormente, *vide* secção 4.3, um dos métodos mais comuns para determinar o valor da taxa do transporte de humidade em função do tempo de exposição, é a gravimetria (*vide* equação 4.2, pp. 4-10 e seguintes).

O comportamento para o transporte de humidade é classificado através do parâmetro n (*vide* pp. 2-28 e seguinte), determinado por regressão linear dos gráficos de $\log(M(t)/M_\infty) \leftrightarrow \log(M\%)$ em função de $\log(t)$ (*vide* equação 2.11 e figura 6.4).

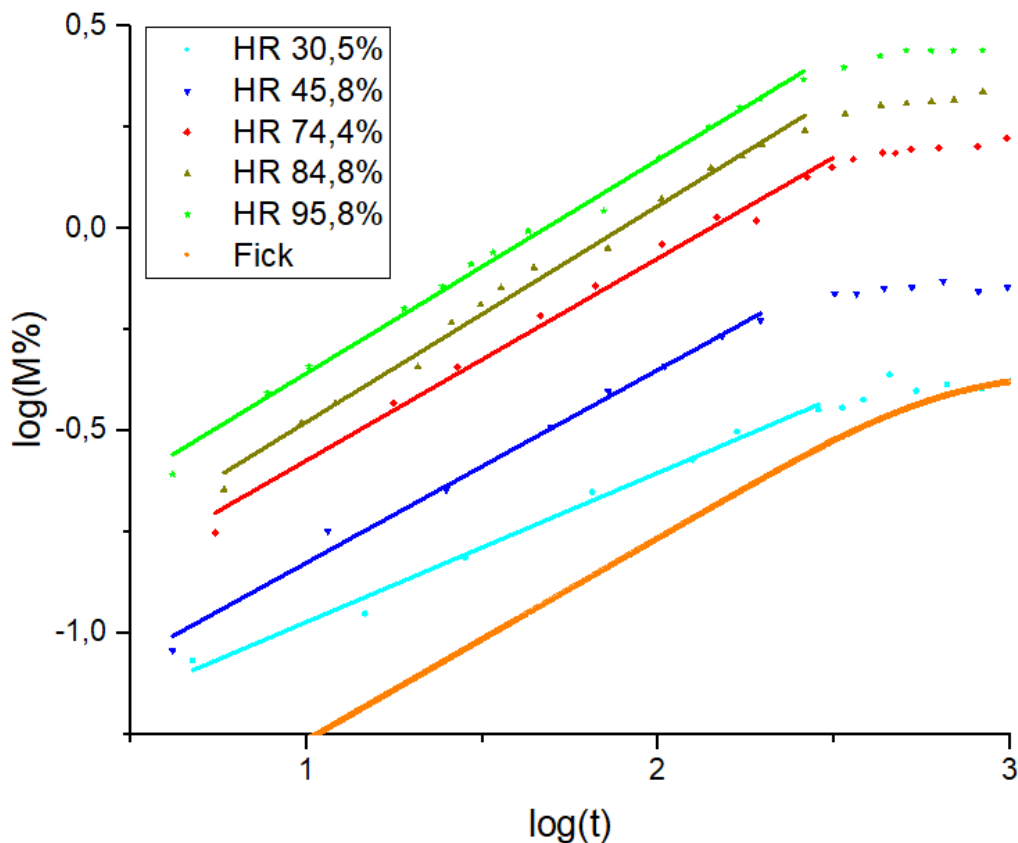


Figura 6.4 – Determinação do parâmetro n .

Na figura 6.4, representam-se as retas obtidas através de regressão linear para a determinação do parâmetro n , bem como uma reta com valores teóricos para o modelo de Fick (*vide* anexo A). Os valores adquiridos através deste método, resumem-se na tabela 6.3. O coeficiente de correlação, R^2 , é, em todos os casos, superior a 0,99, mostrando uma correlação significativa entre os dados experimentais e as retas obtidas pela regressão linear (Schittkowski, 2002).

Humidade relativa	n	R^2
30,5%	0,370±0,017	0,99
45,8%	0,477±0,018	0,99
74,4%	0,500±0,019	0,99
84,8%	0,535±0,015	0,99
95,8%	0,528±0,012	0,99
Fick	0,500±0,001	1

Tabela 6.3 – Valores calculados para o parâmetro n .

Os valores encontrados para n , expressos na tabela 6.3, mostram um desvio em relação ao comportamento fickiano ($n=0,5$), tanto nos ambientes com humidades relativas mais baixas, como nos ambientes com humidades relativas mais elevadas.

Segundo a classificação apresentada no capítulo 2 (*vide* pp. 2-28 e 2-29), a difusão de humidade neste epóxico apresenta: para ambientes com humidades mais baixas um comportamento pseudo-fickiano; para ambientes com humidades mais altas um comportamento anómalo; para ambientes com humidades intermédias um comportamento fickiano.

Por este motivo, o transporte de humidade no epóxico em estudo deverá ser tratado com alguma atenção (*vide* figura 6.4, tabela 6.3 e capítulo 2).

Assim, os dados gravimétricos obtidos para o epóxico em estudo deverão ser confrontados com modelos teóricos existentes (*vide* secção 2.5), por forma a ser verificada a correta modelação para o transporte de humidade no mesmo.

Para o transporte de humidade em epóxidos, como o utilizado neste estudo, os modelos mais referenciados na literatura resumem-se na tabela 6.4.

Nome do modelo	Equação relevante do modelo	Referência
Fick	$g(t) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t \right]} \quad (\text{Incorporação})$ $g(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t \right]} \quad (\text{Remoção})$	Crank, 1975
Shen e Springer	$g(t) = 1 - e^{\left[-7,3 \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{0,75} \right]} \quad (\text{Incorporação})$ $g(t) = e^{\left[-7,3 \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{0,75} \right]} \quad (\text{Remoção})$	Shen et al., 1976
Langmuir	$g(t) = 1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{-\alpha t} - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t \right]} \quad (\text{Incorporação})$ $g(t) = \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{-\alpha t} + \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[-D \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} t \right]} \quad (\text{Remoção})$	Carter et al., 1978
Cotugno	$D = D_{H_2O} \left(1 + C_1^0 K_1 + C_2^0 K_2 \right)^{-1}$	Cotugno et al., 2005

Tabela 6.4 – Modelos para a difusão.

6.3.1 - Modelo clássico ou modelo de Fick

O modelo de Fick, (vide secção 2.5.1), necessita de dois parâmetros para a sua implementação: o coeficiente de difusão, D e o valor da massa para tempo infinito, M_{∞} (Crank, 1975).

O cálculo do coeficiente de difusão realiza-se, preferencialmente, através de três métodos e o valor da massa para tempo infinito determina-se, normalmente, por medida direta.

- i) Determinação dos parâmetros da solução de Crank para o modelo de Fick, fazendo uso do segundo método descrito na secção 2.5.1 (vide pp. 2-29).

Nas figuras 6.5 e 6.6, apresentam-se os valores obtidos através da gravimetria, para a incorporação e para a remoção de humidade no epóxido em estudo, respetivamente. O cálculo dos coeficientes de difusão foi realizado fazendo-se uso da equação 2.9, depois de terem sido determinados, por regressão linear, os declives das retas e o seu valor corrigido, devido a não se encontrarem normalizados os valores de $M\%$.

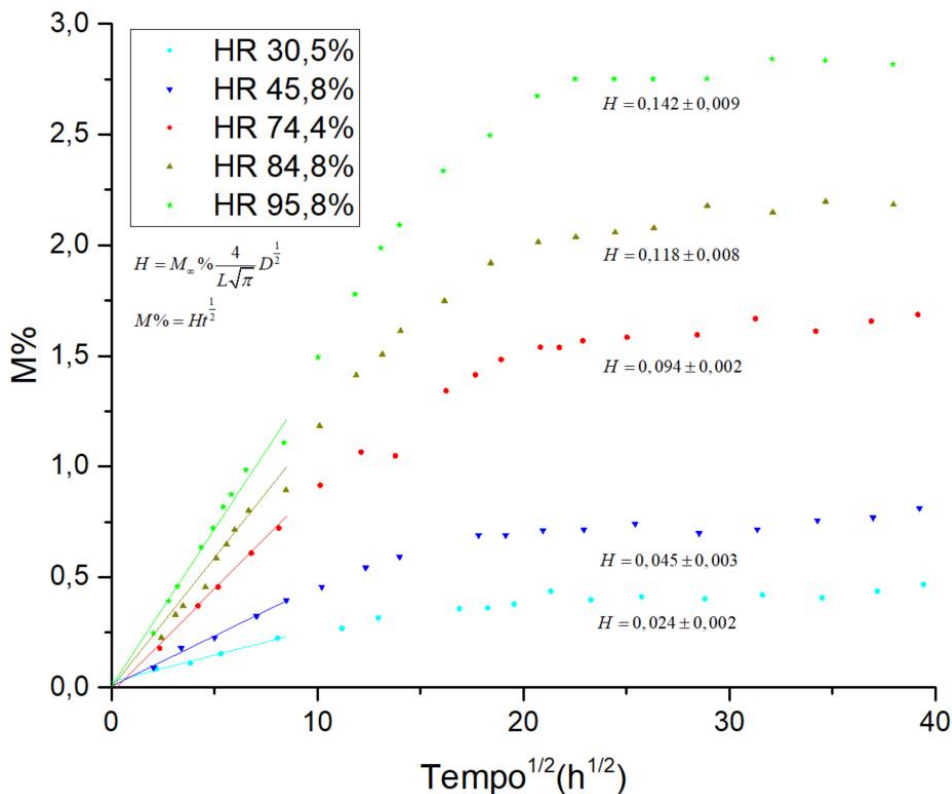


Figura 6.5 – Determinação dos declives das retas para a incorporação de humidade.

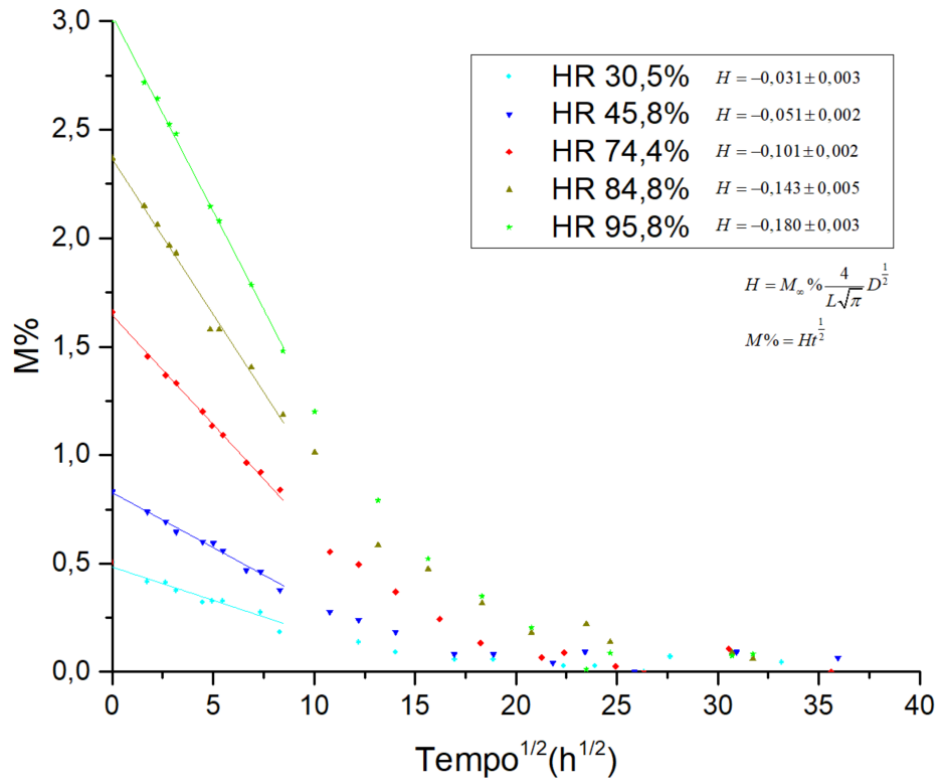


Figura 6.6 – Determinação dos declives das retas para a remoção de umidade.

Na tabela seguinte, tabela 6.5, resumem-se os valores obtidos para os declives das retas, os respetivos coeficientes de correlação e os valores para os coeficientes de difusão que lhes correspondem.

Ambiente	H	R^2	$M_{\infty} \%$	$H / M_{\infty} \%$	D (mm ² ·h ⁻¹)
30,5% (Incorporação)	0,024±0,002	0,99	0,45±0,01	0,053±0,005	2,23±0,40
30,5% (Remoção)	0,031±0,003	0,94	0,51±0,01	0,061±0,006	2,90±0,59
45,8% (Incorporação)	0,045±0,003	0,99	0,78±0,01	0,058±0,004	2,61±0,37
45,8% (Remoção)	0,051±0,002	0,99	0,79±0,01	0,065±0,003	3,27±0,28
74,4% (Incorporação)	0,094±0,002	1,00	1,68±0,01	0,056±0,001	2,49±0,11
74,4% (Remoção)	0,101±0,002	0,99	1,65±0,02	0,061±0,001	2,94±0,14
84,8% (Incorporação)	0,118±0,008	0,96	2,17±0,02	0,054±0,004	2,32±0,33
84,8% (Remoção)	0,143±0,005	0,99	2,31±0,01	0,062±0,002	3,01±0,22
95,8% (Incorporação)	0,142±0,009	0,97	2,84±0,03	0,050±0,003	1,96±0,26
95,8% (Remoção)	0,180±0,003	1,00	2,92±0,01	0,062±0,001	2,98±0,10

Tabela 6.5 – Coeficientes de difusão determinados através do método dois.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão, através deste método, em função da humidade relativa a que as amostras foram expostas, apresentam-se na figura 6.7.

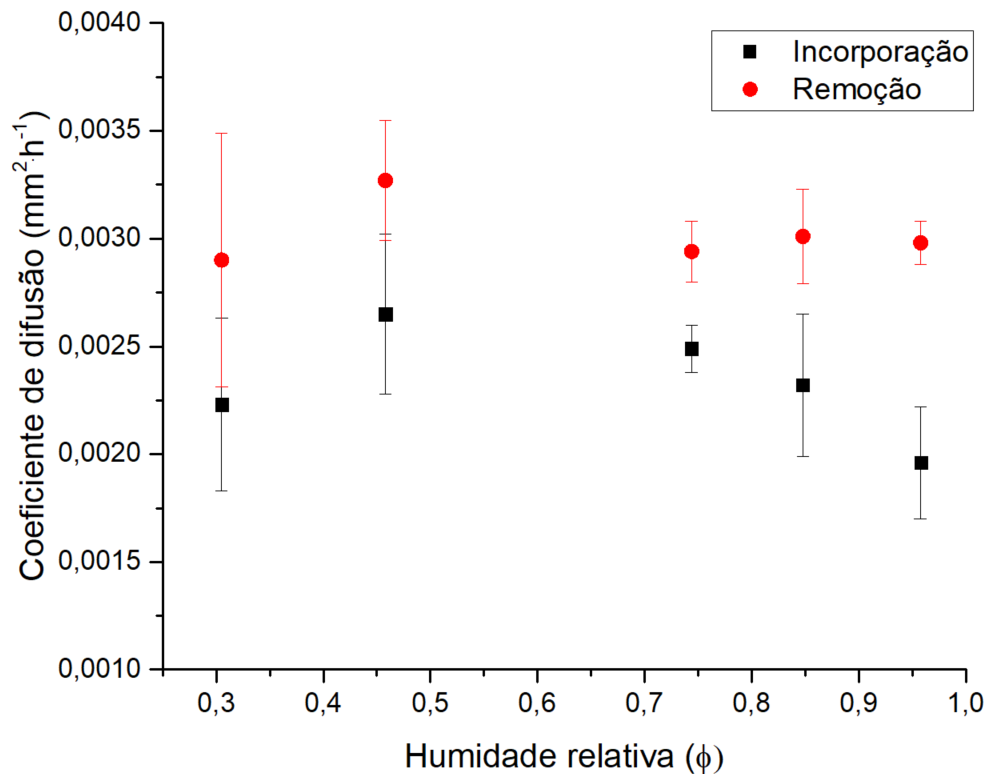


Figura 6.7 – Coeficientes de difusão vs humidade relativa, modelo de Fick.

A figura 6.7 evidencia que a dinâmica da difusão da humidade deverá ser tratada com algum cuidado, aparentando tendências diferentes para o valor do coeficiente de difusão entre ambientes com humidades relativas mais baixas e ambientes com humidades relativas mais elevadas.

Determinados os parâmetros do modelo, realizou-se a simulação teórica para o modelo de Fick, através de rotina informática (*vide* anexo A).

Nas figuras 6.8 e 6.9, comparam-se os resultados teóricos obtidos através de rotina informática (representados, nas referidas figuras, através de uma linha contínua) com os valores obtidos por gravimetria (representados nas referidas figuras através de pontos). Nessas figuras, cada cor representa um ambiente húmido diferenciado, de acordo com a legenda nelas expressa.

Para a determinação dos valores apresentados, a rotina informática realizou o cálculo para os três mil primeiros termos da série infinita da equação 2.7.

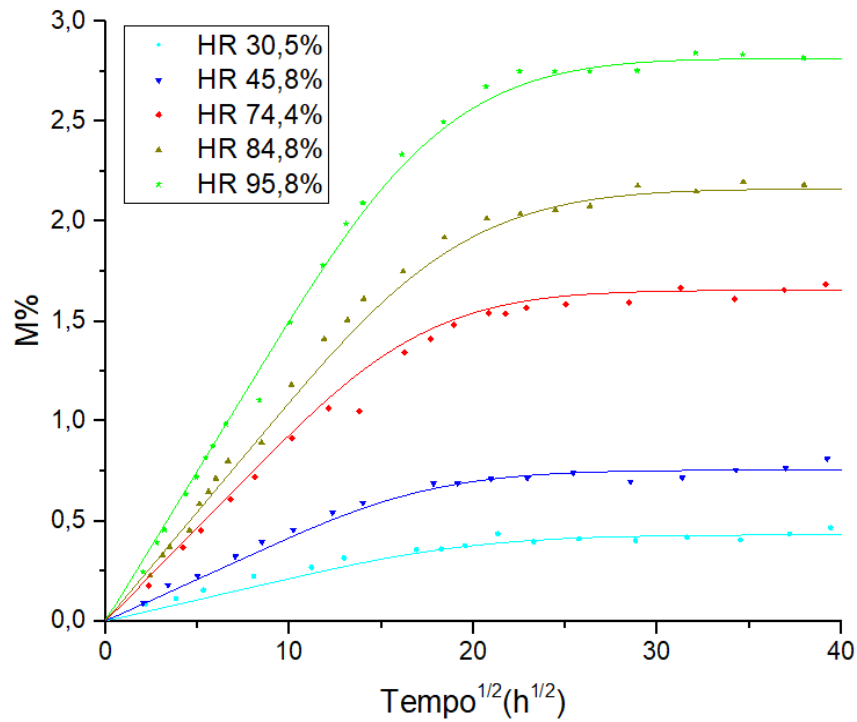


Figura 6.8 – Ganho de massa pelo epóxico. Gravimetria vs modelo de Fick.

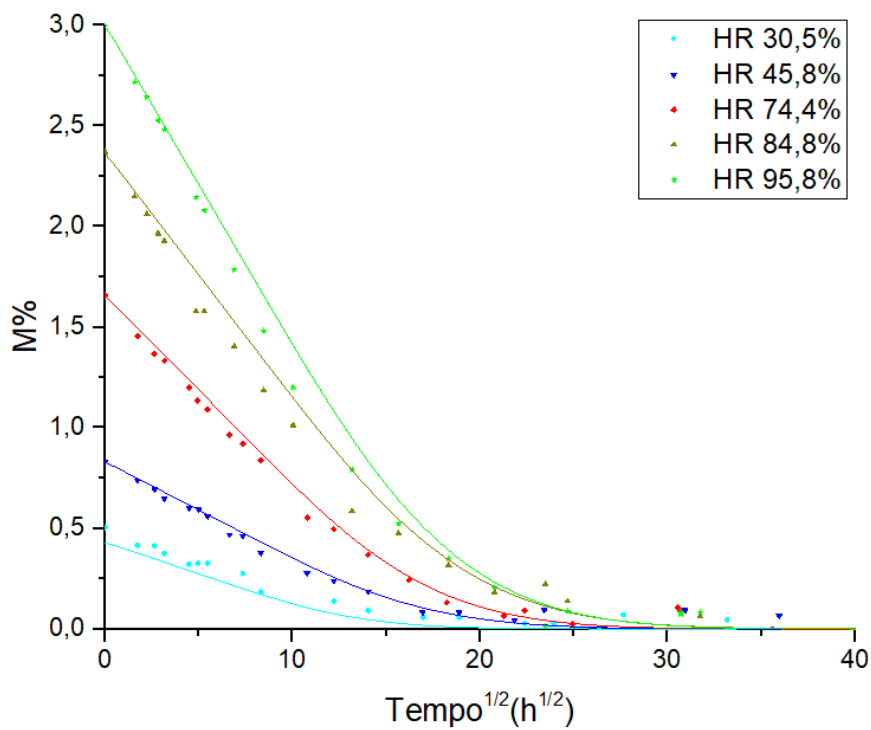


Figura 6.9 – Perda de massa pelo epóxico. Gravimetria vs modelo de Fick.

Os gráficos das figuras 6.8 e 6.9 também evidenciam uma correlação significativa entre os valores teóricos obtidos através deste método (*vide*

equação 2.7) e os dados experimentais. Esta correlação é reforçada pelos gráficos das figuras 6.10 e 6.11.

Nas figuras seguintes 6.10 e 6.11, apresentam-se as dispersões para os desvios dos valores experimentais em relação aos valores teóricos, determinados através da expressão

$$\delta M\% = M\%(t)_{\text{experimentais}} - M\%(t)_{\text{modelo}} \quad (\text{eq.6.1}).$$

Os vários ambientes húmidos representam-se por diferentes cores, de acordo com a legenda expressa nas referidas figuras.

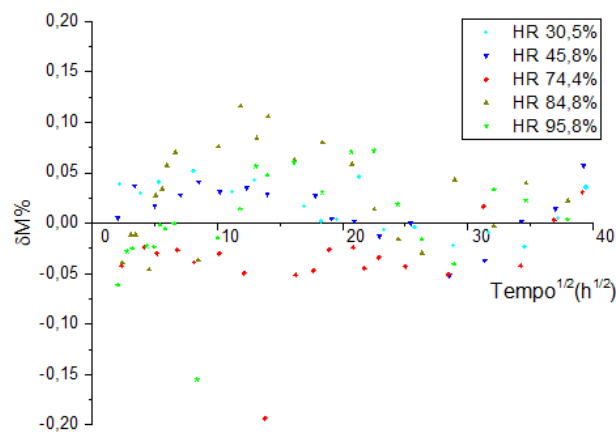


Figura 6.10 – Desvios para a incorporação de humidade. Gravimetria vs modelo de Fick.

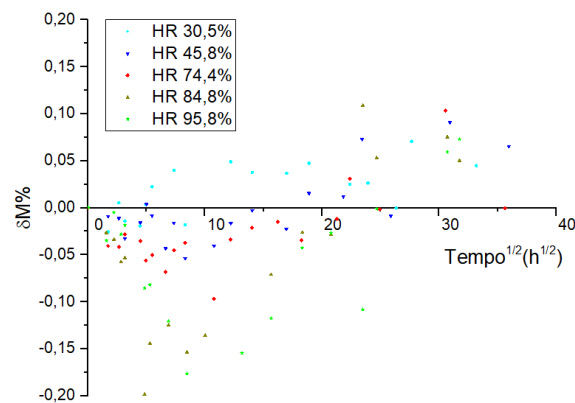


Figura 6.11 – Desvios para a remoção de humidade. Gravimetria vs modelo de Fick.

Os gráficos dos desvios permitem verificar que o modelo de Fick aparenta descrever bem a incorporação de humidade, dado que não se observa uma correlação com o tempo. No entanto, para a remoção isso não é perceptível, existindo, aparentemente, uma tendência de desvio negativo para tempos curtos e um desvio positivo para tempos longos.

- ii) Determinação dos parâmetros da solução de Crank para o modelo de Fick, através do método computacional descrito na secção 2.5.1 (*vide pp. 2-30*).

Neste método, o programa informático ajusta os parâmetros D e M_{∞} % da equação matemática do modelo (*vide equação 2.7*) aos dados experimentais, através de regressão não linear. Para a realização deste cálculo foram utilizados os cem primeiros termos da série infinita da equação 2.7.

Nas figuras 6.12 e 6.13, comparam-se os resultados teóricos obtidos, fazendo uso do método computacional (representados, nas referidas figuras, através de uma linha contínua) com os valores obtidos por gravimetria (representados, nas referidas figuras, através de pontos). Também nessas figuras, cada cor representa um ambiente húmido diferenciado.

Os gráficos das referidas figuras evidenciam uma correlação significativa entre os valores teóricos obtidos através deste método (*vide equação 2.7*) e os dados experimentais.

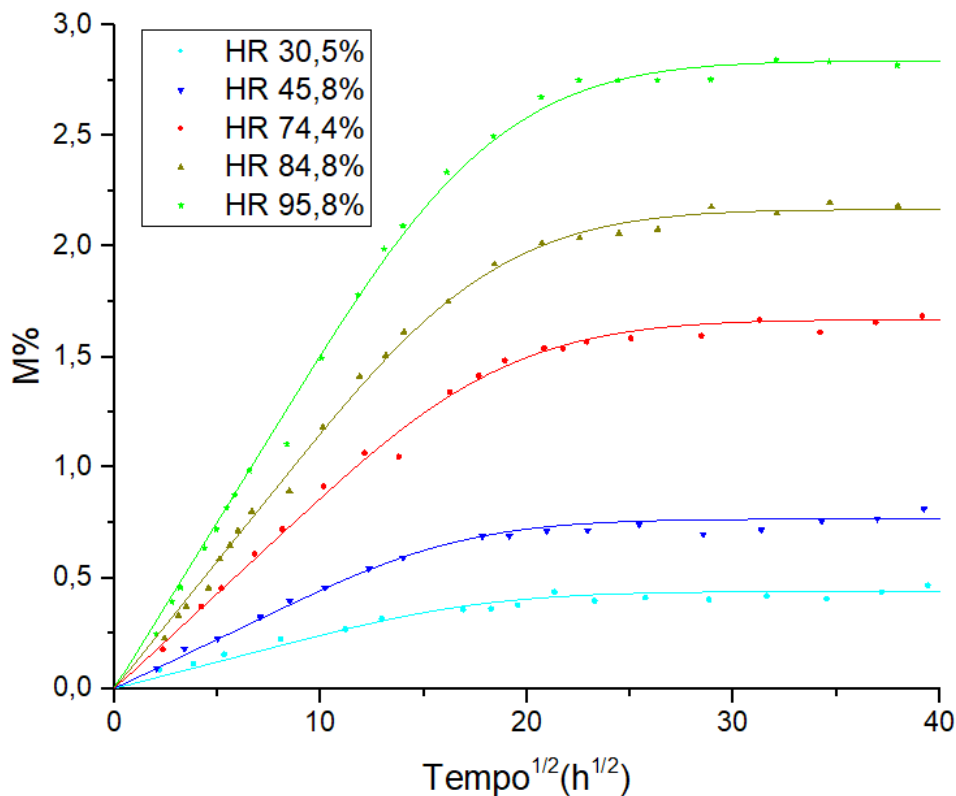


Figura 6.12 – Ganho de massa pelo epóxido. Gravimetria.

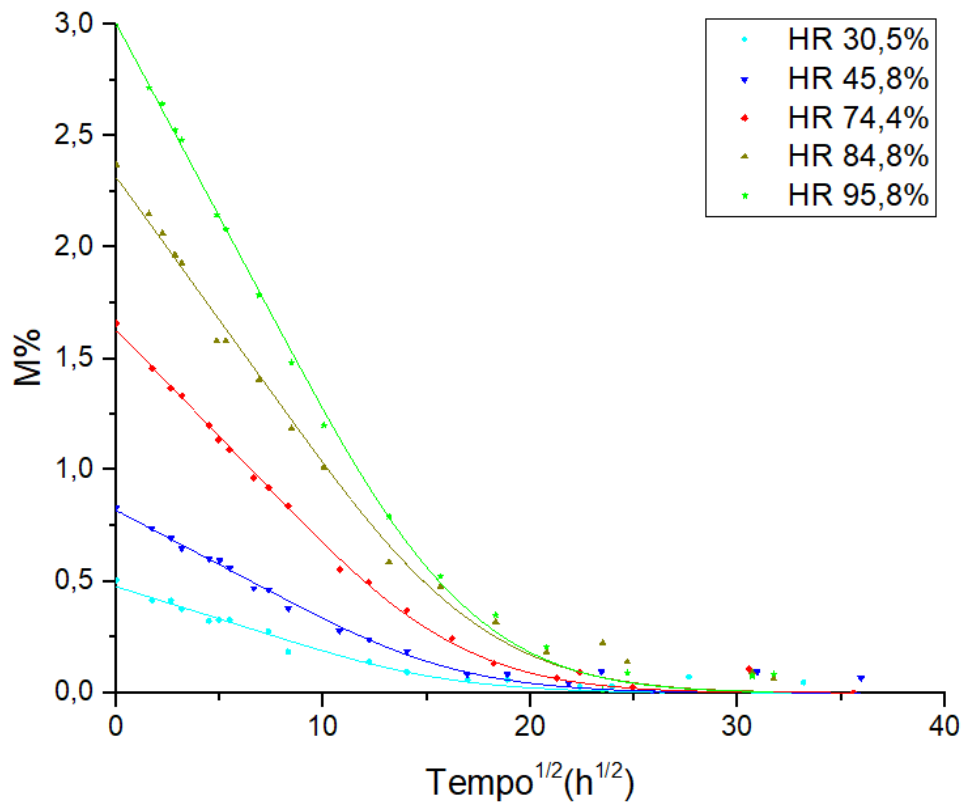


Figura 6.13 – Perda de massa pelo epóxido. Gravimetria.

Nas figuras seguintes, 6.14 e 6.15, apresentam-se as dispersões para os desvios (*vide* equação 6.1) dos valores experimentais em relação aos valores teóricos. Como nas figuras precedentes, os diferentes ambientes húmidos são graficamente apresentados por diferentes cores. Os valores dos desvios comprovaram existir uma boa correlação entre os valores teóricos e os dados experimentais.

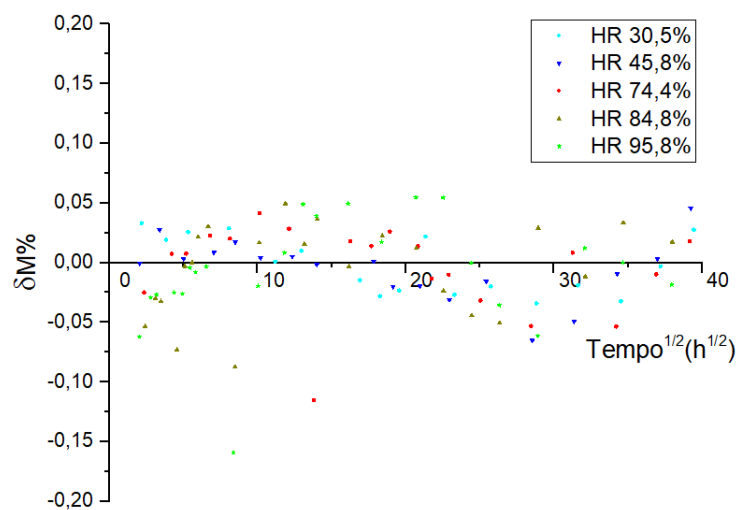


Figura 6.14 – Desvios para a incorporação de humidade. Gravimetria.

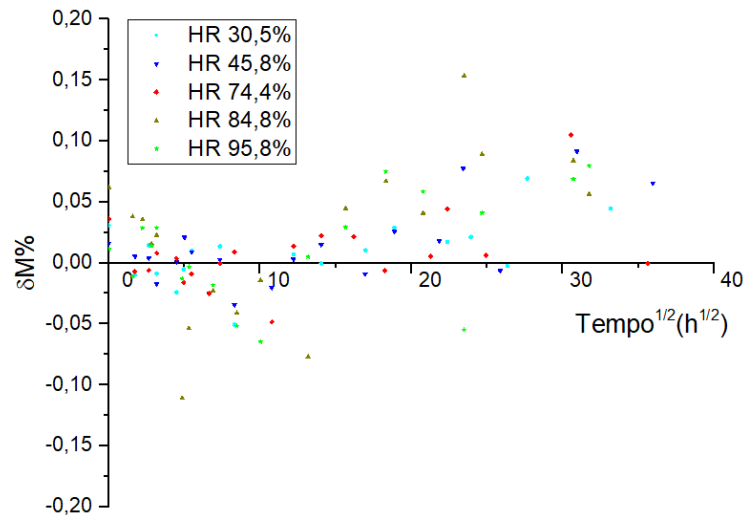


Figura 6.15 – Desvios para a remoção de umidade. Gravimetria.

Os gráficos dos desvios permitem verificar que o modelo Fick, com este método computacional, aparenta descrever melhor a incorporação de umidade, na medida que não se observa qualquer correlação vincada com o tempo e os desvios são menores. No entanto, na remoção parece existir a mesma tendência de desvio negativo para tempos curtos e um desvio positivo para tempos longos, apesar da amplitude dos desvios ser a mesma, parece haver um arrastamento para desvios positivos.

Os valores encontrados para os parâmetros D e $M_{\infty} \%$, fazendo uso deste método computacional, apresentam-se na tabela 6.6.

Ambiente	D ($\text{mm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	$M_{\infty} \%$	R^2
30,5% (Incorporação)	$2,37 \pm 0,27 \times 10^{-3}$	$0,44 \pm 0,01$	0,95
30,5% (Remoção)	$2,94 \pm 0,34 \times 10^{-3}$	$0,48 \pm 0,03$	0,97
45,8% (Incorporação)	$2,66 \pm 0,18 \times 10^{-3}$	$0,77 \pm 0,01$	0,98
45,8% (Remoção)	$2,80 \pm 0,21 \times 10^{-3}$	$0,82 \pm 0,02$	0,98
74,4% (Incorporação)	$2,10 \pm 0,07 \times 10^{-3}$	$1,67 \pm 0,01$	0,99
74,4% (Remoção)	$2,75 \pm 0,09 \times 10^{-3}$	$1,63 \pm 0,02$	1,00
84,8% (Incorporação)	$2,24 \pm 0,07 \times 10^{-3}$	$2,17 \pm 0,02$	1,00
84,8% (Remoção)	$2,44 \pm 0,13 \times 10^{-3}$	$2,32 \pm 0,04$	0,99
95,8% (Incorporação)	$2,23 \pm 0,07 \times 10^{-3}$	$2,82 \pm 0,02$	1,00
95,8% (Remoção)	$2,64 \pm 0,07 \times 10^{-3}$	$3,00 \pm 0,02$	1,00

Tabela 6.6 – Parâmetros D e $M_{\infty} \%$ determinados através do método computacional.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão através deste método, em função da humidade relativa a que as amostras foram expostas, apresentam-se na figura 6.16.

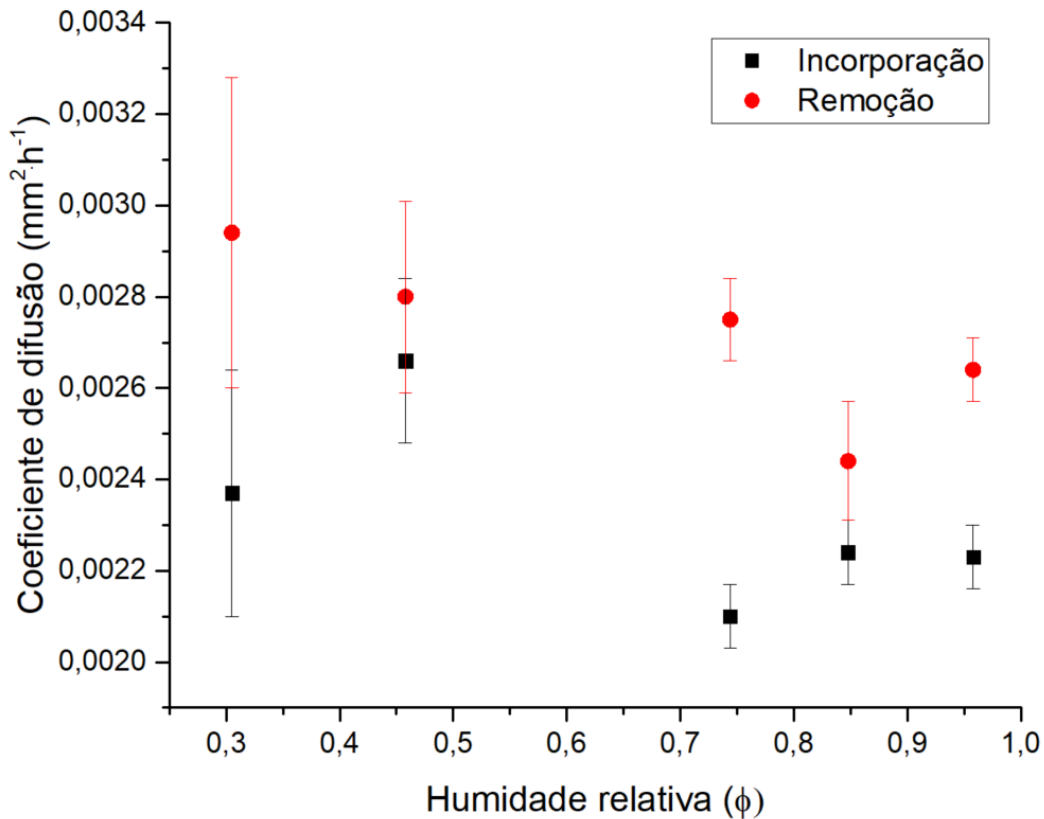


Figura 6.16 – Coeficientes de difusão vs humidade relativa.

A figura 6.16 evidencia que os coeficientes de difusão para a incorporação são da mesma ordem de grandeza dos da remoção, sendo, aparentemente, os valores deste coeficiente para a remoção mais elevados que os da incorporação. Esta tendência sistemática entre os coeficientes de difusão para a incorporação e a remoção indiciam a possibilidade de existir algum tipo de interação entre a molécula de água e as cadeias poliméricas do sistema epóxico.

O estudo da difusão de humidade, permitiu obter o valor da massa incorporada pelo sistema epóxico para tempo infinito, $M_{\infty}\%$. Verificou-se que o seu valor varia com o ambiente (*i.e.*: o valor da humidade relativa, ϕ) onde a amostra é colocada (*vide* tabela 6.6), não sendo, no entanto, conhecidos os seus valores para toda a gama de humidades, $0 \leq \phi \leq 1$. A modelação deste parâmetro, para epóxidos vítreos, é, usualmente, expressa através das equações 2.16a, b, c e d.

Na figura seguinte, figura 6.17, representam-se os valores de $M_{\infty} \%$ em função de ϕ determinados através de alguns dos modelos referidos.

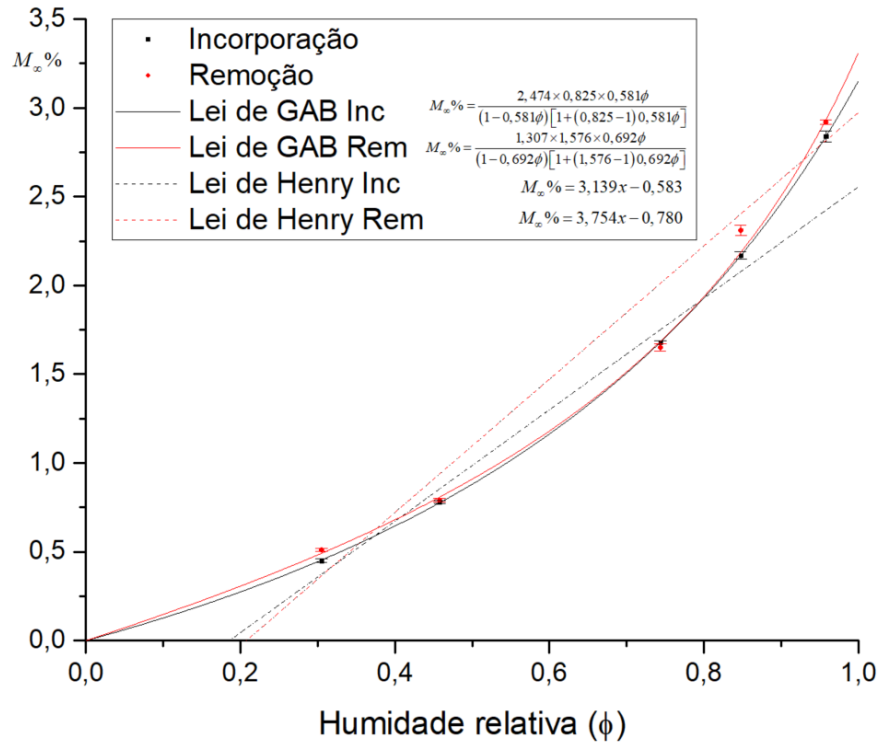


Figura 6.17 – Modelação da massa de equilíbrio vs humidade relativa.

A figura anterior explicita que a lei de GAB é aquela que tem uma melhor correlação com os dados experimentais, indiciando que a água incorporada tem um comportamento diferente de acordo com o ambiente húmido onde a amostra se encontra. Alguns autores também observaram este tipo de comportamento em outros polímeros vítreos, sugerindo que, provavelmente: para ambientes com humidade relativa mais baixa a incorporação de humidade preenche as nanocavidades existentes entre as moléculas do sistema epóxico; para ambientes com humidade relativa mais elevada a incorporação de humidade aumenta o tamanho das nanocavidades existentes entre as moléculas do sistema epóxico (Dlubek *et al.*, 2002, Townrow *et al.*, 2007). Estes autores atribuíram este comportamento ao acoplamento da molécula de água incorporada em centros específicos da cadeia polimérica do sistema epóxico. Este acoplamento, perturba a ligação química do/s centro/s onde a molécula de água se conecta, enfraquecendo-a, provocando: uma pequena expansão da nanocavidade (inchamento); uma maior flexibilidade da ligação química (plasticização) (Dlubek *et al.*, 2002, Townrow *et al.*, 2007, Cotugno *et al.*, 2005).

6.3.2 – Modelo de Shen e Springer

Conforme descrito na secção 2.5.2, o modelo de Shen e Springer necessita de dois parâmetros para a sua implementação: o coeficiente de difusão, D e o valor da massa para tempo infinito, M_{∞} %. A determinação destes parâmetros pode ser realizada através de regressão não linear.

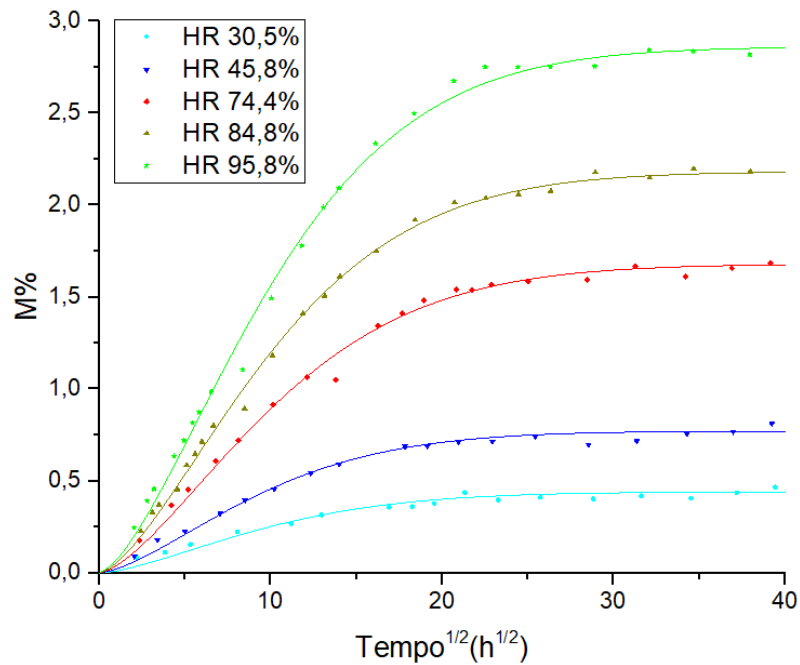


Figura 6.18 – Ganho de massa pelo epóxico. Gravimetria vs modelo de Shen.

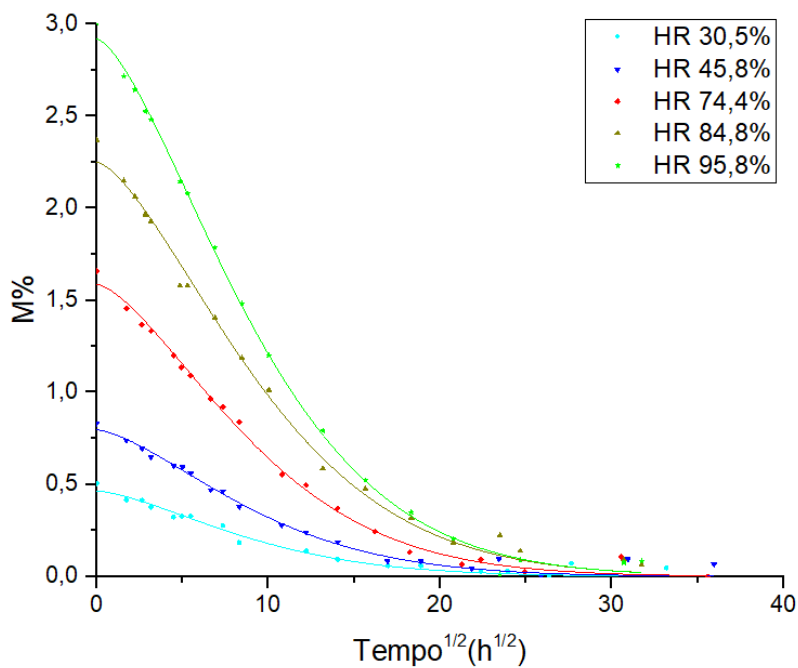


Figura 6.19 – Perda de massa pelo epóxico. Gravimetria vs modelo de Shen.

Nas figuras 6.18 e 6.19, comparam-se os resultados teóricos obtidos através do modelo de Shen e Springer (representados nas referidas figuras através de uma linha contínua) com os valores obtidos por gravimetria (representados nas referidas figuras através de pontos). Nessas figuras, cada cor representa um ambiente húmido diferenciado.

Os gráficos apresentados nas referidas figuras evidenciam uma correlação significativa entre os valores teóricos obtidos através da equação deste modelo e os dados experimentais.

Nas figuras 6.20 e 6.21, apresentam-se as dispersões para os desvios (*vide* equação 6.1) dos valores experimentais, em relação aos valores teóricos. Os vários ambientes húmidos representam-se por diferentes cores. Os valores dos desvios comprovam existir uma boa correlação entre os valores teóricos e os dados experimentais. No entanto, a correlação encontrada pelo modelo de Fick (método computacional), apesar de muito próxima, é ligeiramente melhor.

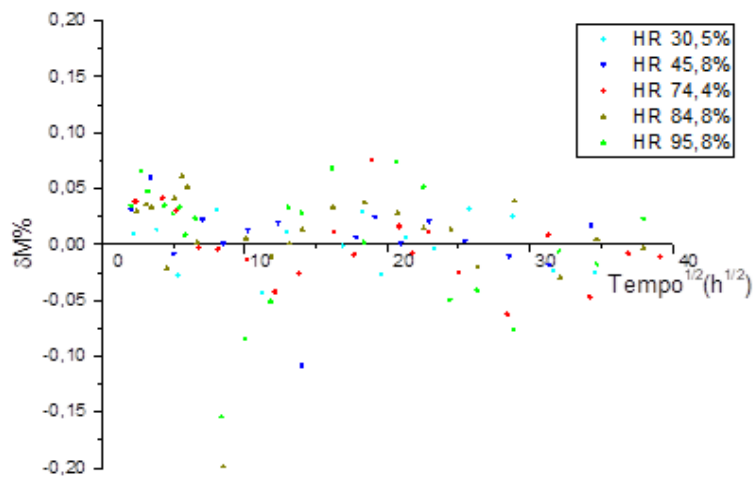


Figura 6.20 – Desvios para a incorporação de humidade. Gravimetria vs modelo de Shen.

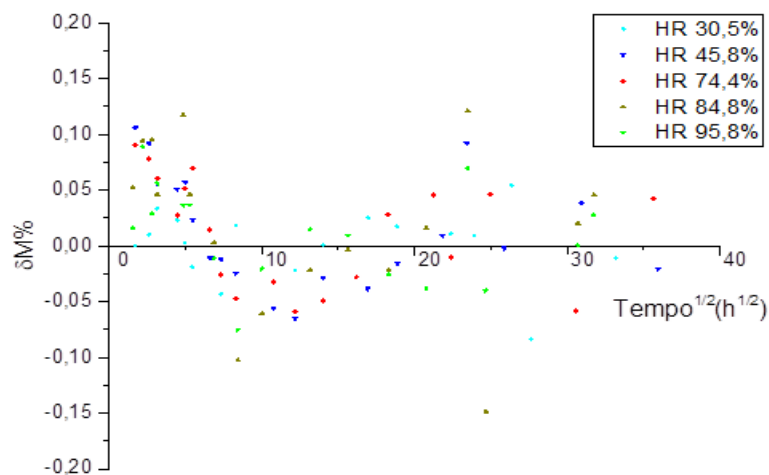


Figura 6.21 – Desvios para a remoção de humidade. Gravimetria vs modelo de Shen.

Os valores dos ajustes encontrados através do modelo de Shen e Springer resumem-se na tabela 6.7.

Ambiente	D ($\text{mm}^2\cdot\text{h}^{-1}$)	M_{∞} %	R^2
30,5% (Incorporação)	$2,28\pm 0,29 \times 10^{-3}$	$0,44\pm 0,01$	0,94
30,5% (Remoção)	$2,67\pm 0,31 \times 10^{-3}$	$0,45\pm 0,02$	0,97
45,8% (Incorporação)	$2,45\pm 0,17 \times 10^{-3}$	$0,77\pm 0,01$	0,98
45,8% (Remoção)	$2,50\pm 0,18 \times 10^{-3}$	$0,80\pm 0,02$	0,98
74,4% (Incorporação)	$1,96\pm 0,08 \times 10^{-3}$	$1,68\pm 0,01$	0,99
74,4% (Remoção)	$2,48\pm 0,10 \times 10^{-3}$	$1,59\pm 0,02$	0,99
84,8% (Incorporação)	$2,09\pm 0,07 \times 10^{-3}$	$2,18\pm 0,02$	0,99
84,8% (Remoção)	$2,16\pm 0,14 \times 10^{-3}$	$2,22\pm 0,04$	0,99
95,8% (Incorporação)	$2,07\pm 0,08 \times 10^{-3}$	$2,86\pm 0,03$	0,99
95,8% (Remoção)	$2,21\pm 0,11 \times 10^{-3}$	$2,92\pm 0,02$	0,99

Tabela 6.7 – Parâmetros D e M_{∞} % determinados pela equação do modelo de Shen e Springer.

Os valores obtidos para os coeficientes de difusão através da equação do modelo de Shen e Springer (*vide* equação 2.17), em função da humidade relativa a que as amostras foram expostas, apresentam-se na figura 6.22. A referida figura evidencia que os coeficientes de difusão têm um comportamento similar ao apresentado pelo modelo de Fick.

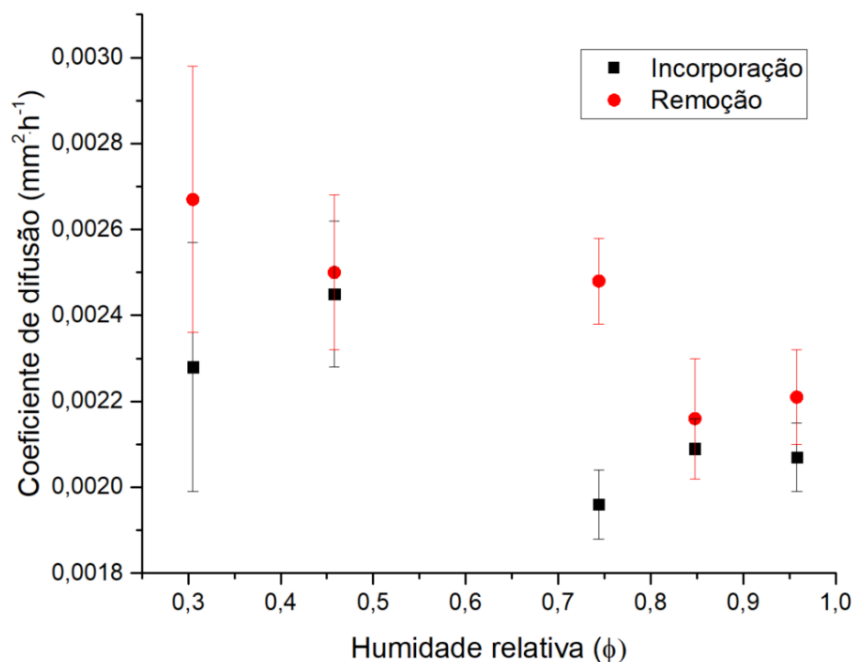


Figura 6.22 – Coeficientes de difusão vs humidade relativa, modelo de Shen.

6.3.3 – Modelo de Langmuir

Este modelo, descrito na secção 2.5.3, necessita de quatro parâmetros para a sua implementação: o coeficiente de difusão, D ; o valor da massa para tempo infinito, M_{∞} ; a probabilidade de a molécula de água livre ficar aprisionada, β e a probabilidade da molécula de água aprisionada se tornar livre, α . O parâmetro α e o parâmetro β tomaram os valores usuais encontrados na literatura (*vide pp. 2-34*).

Nas figuras 6.23 e 6.24, comparam-se os resultados teóricos obtidos através do modelo de Langmuir (representados nas referidas figuras através de uma linha tracejada, $\beta = 3\alpha/7$ e de uma linha pontuada, $\beta = 2\alpha/3$) com os valores obtidos por gravimetria (representados nas referidas figuras através de pontos). Nessas figuras, cada cor representa um ambiente húmido diferenciado, de acordo com a legenda nelas expressa. Os gráficos apresentados nas referidas figuras evidenciam um desvio significativo entre os valores teóricos obtidos através da equação deste modelo e os dados experimentais, nos ambientes com humidades relativas intermédias e mais elevadas. Nos ambientes com humidades mais baixas, os mesmos gráficos evidenciam uma correlação significativa entre os valores teóricos obtidos através da equação deste modelo e os dados experimentais.

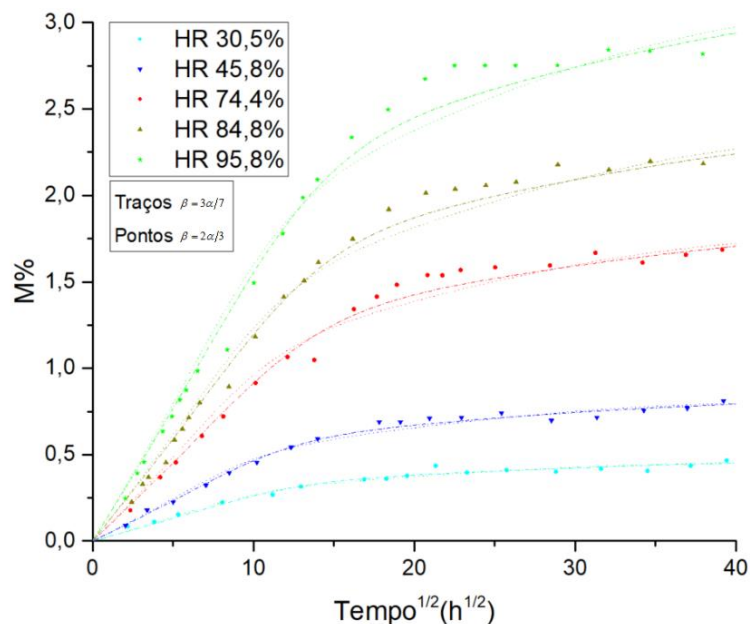


Figura 6.23 – Ganho de massa pelo epóxido. Gravimetria vs modelo de Langmuir.

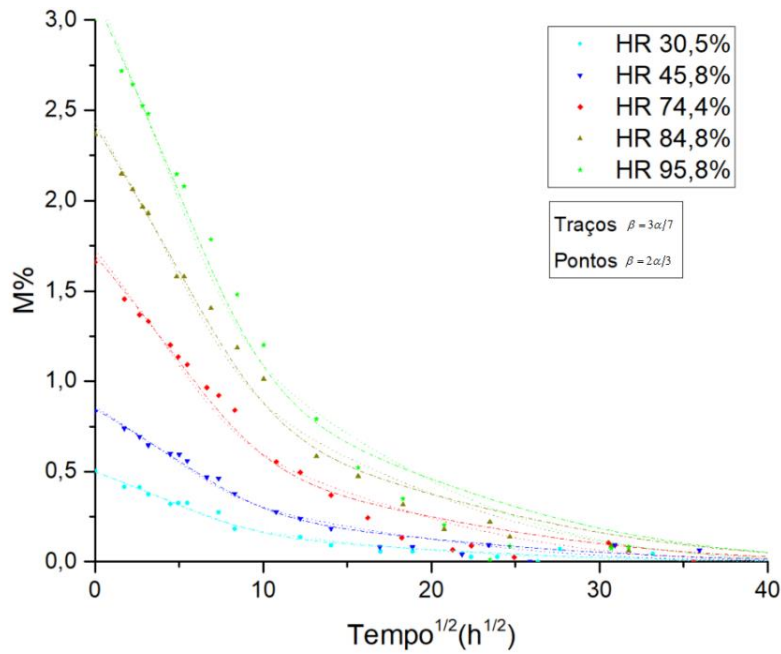


Figura 6.24 – Perda de massa pelo epóxido. Gravimetria vs modelo de Langmuir.

Nas figuras seguintes 6.25 e 6.26, apresentam-se as dispersões para os desvios (*vide* equação 6.1) dos valores experimentais em relação aos valores teóricos. Os vários ambientes húmidos representam-se por diferentes cores, de acordo com a legenda expressa nas referidas figuras, apresentando-se à esquerda os valores encontrados para $\beta = 3\alpha/7$ e à direita os valores encontrados para $\beta = 2\alpha/3$.

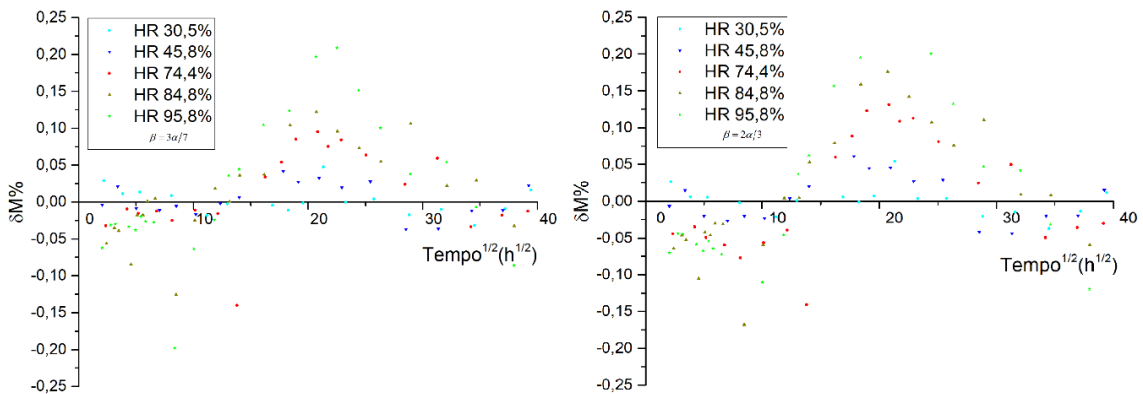


Figura 6.25 – Desvios para a incorporação de humidade. Gravimetria vs modelo de Langmuir.

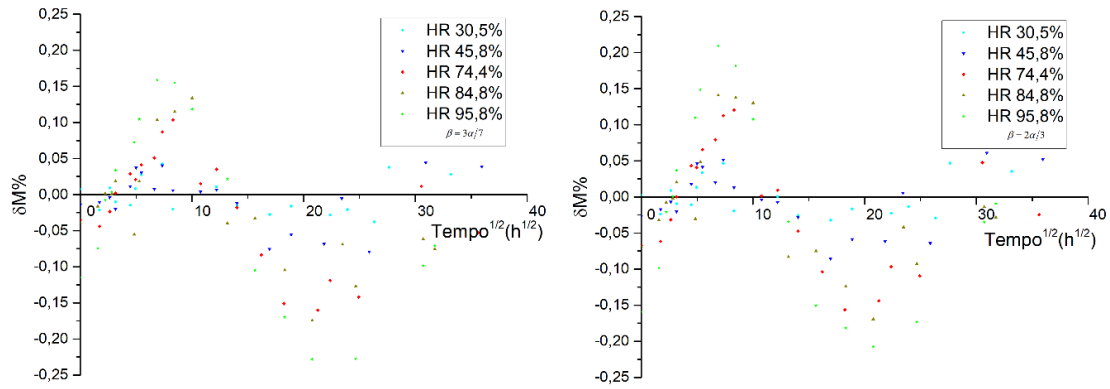


Figura 6.26 – Desvios para a remoção de humidade. Gravimetria vs modelo de Langmuir.

A tabela 6.8 resume os valores teóricos determinados pela regressão não linear para este modelo.

Ambiente	$\alpha = D/L^2 ; \beta = 3\alpha/7$			$\alpha = D/L^2 ; \beta = 2\alpha/3$		
	$D(mm^2 \cdot h^{-1})$	$M_{\infty} \%$	R^2	$D(mm^2 \cdot h^{-1})$	$M_{\infty} \%$	R^2
30,5% (Incorporação)	$4,66 \pm 0,56 \times 10^{-3}$	$0,47 \pm 0,01$	0,97	$6,94 \pm 0,89 \times 10^{-3}$	$0,47 \pm 0,01$	0,97
30,5% (Remoção)	$7,92 \pm 0,95 \times 10^{-3}$	$0,50 \pm 0,02$	0,97	$1,11 \pm 0,14 \times 10^{-2}$	$0,50 \pm 0,02$	0,97
45,8% (Incorporação)	$4,82 \pm 0,34 \times 10^{-3}$	$0,83 \pm 0,01$	0,98	$7,02 \pm 0,67 \times 10^{-3}$	$0,82 \pm 0,01$	0,98
45,8% (Remoção)	$6,98 \pm 0,72 \times 10^{-3}$	$0,85 \pm 0,03$	0,97	$1,00 \pm 0,11 \times 10^{-2}$	$0,86 \pm 0,03$	0,97
74,4% (Incorporação)	$3,71 \pm 0,33 \times 10^{-3}$	$1,83 \pm 0,03$	0,98	$5,73 \pm 0,68 \times 10^{-3}$	$1,80 \pm 0,04$	0,97
74,4% (Remoção)	$7,16 \pm 0,76 \times 10^{-3}$	$1,70 \pm 0,05$	0,98	$1,05 \pm 0,11 \times 10^{-2}$	$1,73 \pm 0,06$	0,97
84,8% (Incorporação)	$3,67 \pm 0,29 \times 10^{-3}$	$2,41 \pm 0,04$	0,98	$5,26 \pm 0,58 \times 10^{-3}$	$2,39 \pm 0,06$	0,98
84,8% (Remoção)	$6,62 \pm 0,55 \times 10^{-3}$	$2,42 \pm 0,05$	0,98	$9,50 \pm 0,08 \times 10^{-3}$	$2,44 \pm 0,05$	0,98
95,8% (Incorporação)	$3,57 \pm 0,32 \times 10^{-3}$	$3,17 \pm 0,06$	0,98	$5,11 \pm 0,64 \times 10^{-3}$	$3,14 \pm 0,08$	0,98
95,8% (Remoção)	$7,18 \pm 0,81 \times 10^{-3}$	$3,13 \pm 0,09$	0,98	$1,04 \pm 0,11 \times 10^{-2}$	$3,17 \pm 0,09$	0,98

Tabela 6.8 – Parâmetros D e $M_{\infty} \%$ determinados através da equação do modelo de Langmuir.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão através da equação para o modelo de Langmuir (vide equação 2.21), em função da humidade relativa a que as amostras foram expostas, apresentam-se na figura 6.27.

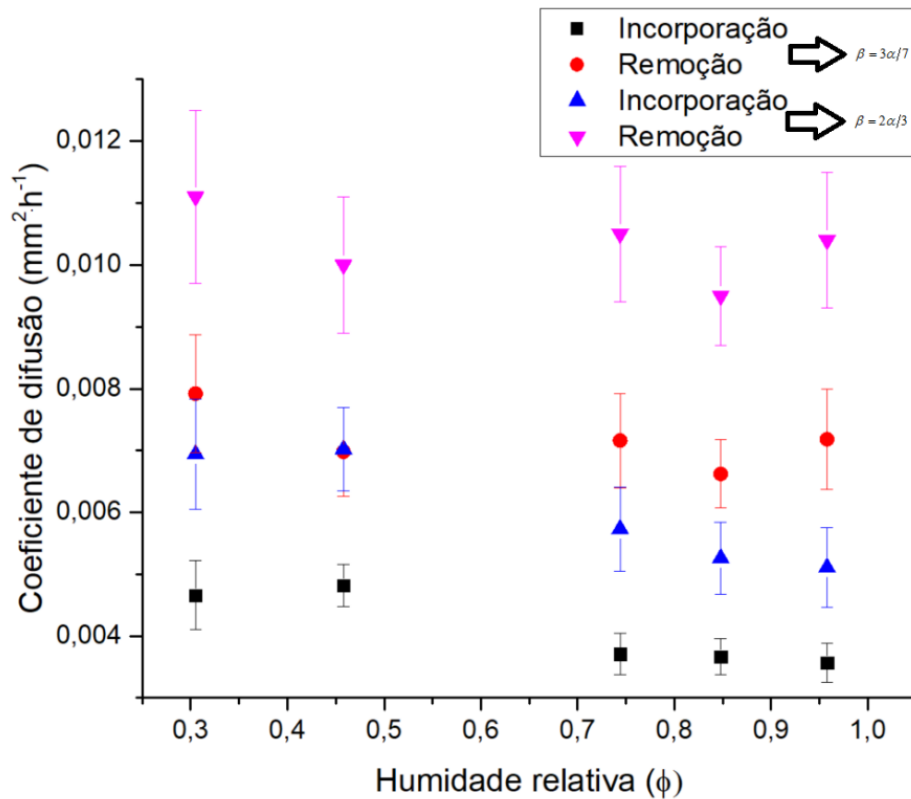


Figura 6.27 – Coeficientes de difusão vs humidade relativa, modelo de Langmuir.

A figura 6.27 evidencia que, para cada variante do modelo, os coeficientes de difusão tanto para a incorporação como para a remoção são da mesma ordem de grandeza em todos os ambientes húmidos, sendo, no entanto, os valores para a incorporação mais baixos do que os da remoção.

Estes valores são mais elevados do que os obtidos pelo modelo de Fick ou pelo modelo de Shen e Springer, devido à probabilidade de a molécula de água se poder encontrar aprisionada ou livre no epóxido, *vide* tabelas 6.4 a 6.7.

Os valores dos desvios comprovaram existir uma correlação significativa entre os valores teóricos e os dados experimentais para este modelo. No entanto, tanto a correlação encontrada pelo modelo de Fick (método computacional) como a encontrada pelo modelo de Shen e Springer, é significativamente mais elevada, indiciando, que a água incorporada pelo sistema epóxico deve encontrar-se maioritariamente livre ou fracamente ligada.

6.3.4 – Modelo de difusão acoplado com reação reversível (Cotugno)

A análise aos espectros FTIR e Raman mostraram evidências de a água incorporada se encontrar dentro do epóxido em três estados: livre, ou S_0 , pico correspondente ao número de onda de $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$; acoplada por um hidrogénio, ou S_1 , pico correspondente ao número de onda de $\approx 2933 \text{ cm}^{-1}$; acoplada por dois hidrogénios, ou S_2 , picos correspondentes aos números de onda de $\approx 2974 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 1876 \text{ cm}^{-1}$ (Cotugno *et al.*, 2005). Não foram encontradas evidências de existir hidrólise da água incorporada, pico correspondente ao número de onda $\approx 1140 \text{ cm}^{-1}$.

Utilizando a mesma metodologia destes investigadores, determinou-se, através dos espectros Raman, a evolução da área em função da humidade relativa do pico correspondente ao estado S_0 e ao estado S_1 . Para o estado S_2 fez-se uso da média da área dos picos correspondentes.

Através de regressão linear, obtiveram-se, para cada um dos estados S_0 , S_1 e S_2 , os declives das retas com melhor ajuste aos dados. Os valores encontrados foram: $0,772 \pm 0,117$ u.a. para o estado S_0 ; $0,282 \pm 0,065$ u.a. para o estado S_1 ; $0,106 \pm 0,049$ u.a. para o estado S_2 .

Fazendo uso da equação 2.20, determinaram-se os coeficientes $C_i^0 K_i$, sendo de: $0,365 \pm 0,101$ para os centros com acoplamento por um hidrogénio; $0,137 \pm 0,071$ para os centros com acoplamento por dois hidrogénios.

Determinados estes coeficientes, a equação do modelo (*vide* equação 2.27) fica somente: $D = D_{H_2O} (1,502 \pm 0,124)^{-1}$, onde D representa o coeficiente de difusão determinado através do modelo de Fick anteriormente apresentado.

Na tabela seguinte, *vide* tabela 6.9, representam-se os valores determinados para o coeficiente da água livre, D_{H_2O} .

Os valores encontrados para o coeficiente de difusão da água livre, através deste modelo, são mais elevados do que os determinados pelo modelo de Fick, *vide* tabela 6.6 e 6.9, devido ao facto de os processos difusivos que envolvem algum tipo de acoplamento da água às cadeias poliméricas do sistema epóxido, serem significativamente mais lentos do que o processo difusivo da água livre.

Ambiente	$D_{H_2O} (mm^2 \cdot h^{-1})$
30,5% (Incorporação)	$3,56 \pm 0,50 \times 10^{-3}$
30,5% (Remoção)	$4,42 \pm 0,63 \times 10^{-3}$
45,8% (Incorporação)	$4,00 \pm 0,43 \times 10^{-3}$
45,8% (Remoção)	$4,21 \pm 0,47 \times 10^{-3}$
74,4% (Incorporação)	$3,15 \pm 0,28 \times 10^{-3}$
74,4% (Remoção)	$4,13 \pm 0,37 \times 10^{-3}$
84,8% (Incorporação)	$3,36 \pm 0,30 \times 10^{-3}$
84,8% (Remoção)	$3,66 \pm 0,36 \times 10^{-3}$
95,8% (Incorporação)	$3,35 \pm 0,30 \times 10^{-3}$
95,8% (Remoção)	$3,97 \pm 0,34 \times 10^{-3}$

Tabela 6.9 – Coeficientes de difusão para a água livre.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão da água livre através da equação para o modelo de Cotugno (*vide* equação 2.27), em função da humidade relativa a que as amostras foram expostas, apresentam-se na figura 6.28.

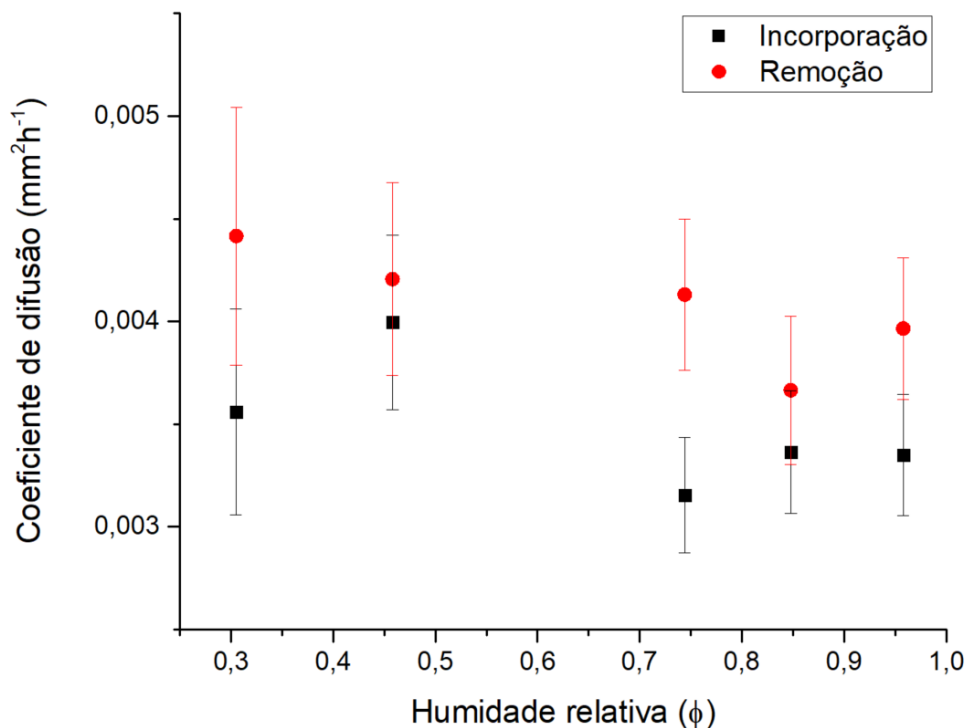


Figura 6.28 – Coeficientes de difusão da água livre vs humidade relativa.

A figura 6.28 evidencia que os coeficientes de difusão da água livre para a incorporação são da mesma ordem de grandeza dos da remoção, sobrepondo-se, dentro do erro, em alguns dos ambientes húmidos. No entanto, a tendência sistemática para os valores do coeficiente de difusão da água livre na remoção serem mais elevados do que na incorporação, aparenta ainda subsistir.

6.4 – Dinâmica da difusão com PALS

A espectroscopia PALS é amplamente utilizada na caracterização de materiais, devido ao facto de algumas das propriedades estruturais desses materiais poderem ser determinadas de forma direta através desta técnica. A sua sensibilidade permite investigar pequenas variações estruturais no material, bem como rastrear defeitos abaixo do limiar de deteção de outras técnicas mais específicas.

Para a validação do modelo apresentado, espectros PALS de amostras de epóxido seco foram realizados. Estas amostras foram, em seguida, colocadas em ambientes húmidos diferenciados, numa estufa a 50 °C, definindo-se este instante como o instante inicial para a incorporação de humidade pelo epóxido. As amostras somente foram tomadas do seu ambiente húmido para se proceder à obtenção dos vários espectros PALS, sendo, de imediato, recolocadas no ambiente de onde foram retiradas.

Da mesma forma, espectros PALS de amostras saturadas de humidade foram realizados. Estas amostras foram, de seguida, colocadas num ambiente com sílica gel, numa estufa a 50 °C, definindo-se este instante como o instante inicial para a remoção de humidade do epóxido. As amostras somente foram tomadas do ambiente seco para se proceder à obtenção dos vários espectros PALS, sendo, imediatamente de seguida, recolocadas nesse ambiente.

Por esta via, obteve-se um vasto conjunto de espectros PALS com informação sobre o epóxido, bem como sobre as alterações sofridas por este durante a incorporação/remoção de humidade. Os valores determinados para os parâmetros que permitem observar as alterações sofridas pelo epóxido, durante este processo, apresentam-se nas figuras seguintes.

Na figura 6.29, representa-se a evolução do tempo de vida do o -Ps, durante a incorporação de humidade.

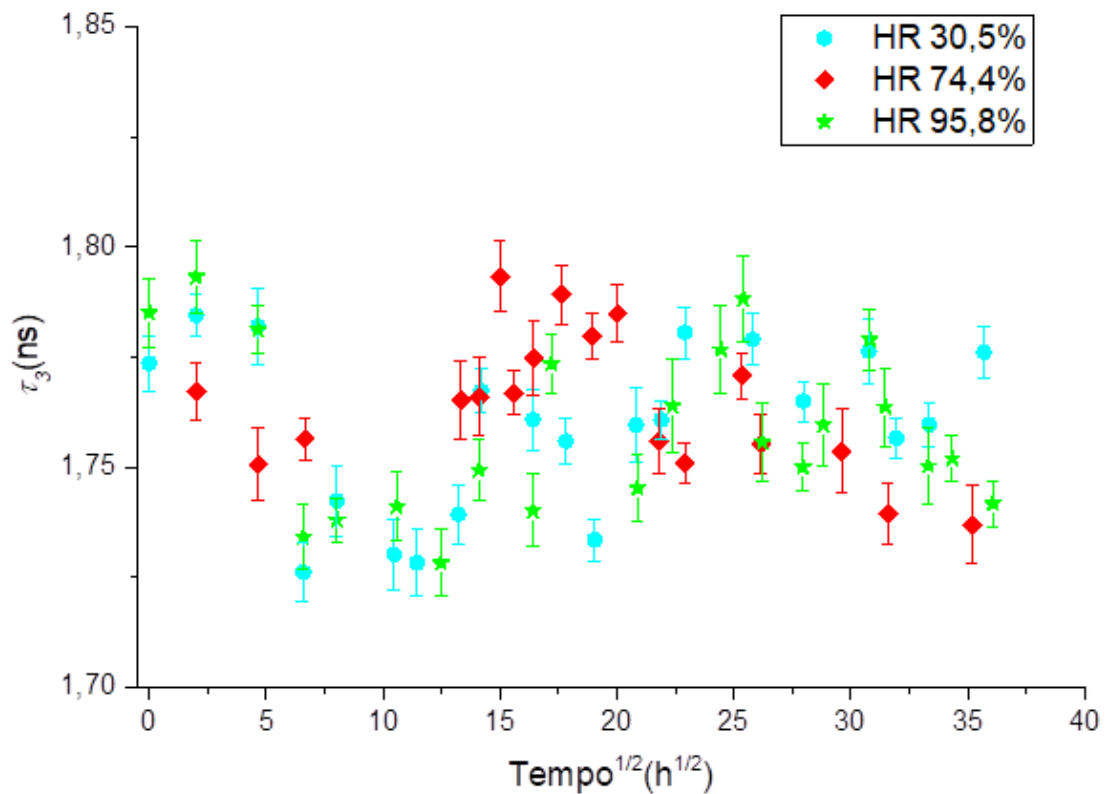


Figura 6.29 – Tempo de vida do *o*-Ps (Luís *et al.*, 2012).

Esta figura, figura 6.29, mostra que o tempo de vida do *o*-Ps tem somente uma componente, sendo esta praticamente constante, mesmo quando o sistema epóxico é exposto a ambientes com humidades relativas diferentes. O valor encontrado para este parâmetro foi $\tau_3 = 1,76 \pm 0,02 \text{ ns}$, evidenciando que o epóxido é constituído por nanocavidades semelhantes, com um raio médio $R = 2,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$, *vide* equação 4.8 e figura 6.29 (Luís *et al.*, 2012, Gordo *et al.*, 2013).

Na figura seguinte, figura 6.30. apresenta-se o parâmetro $\tau_{1,2}$, *vide* equação 5.1.

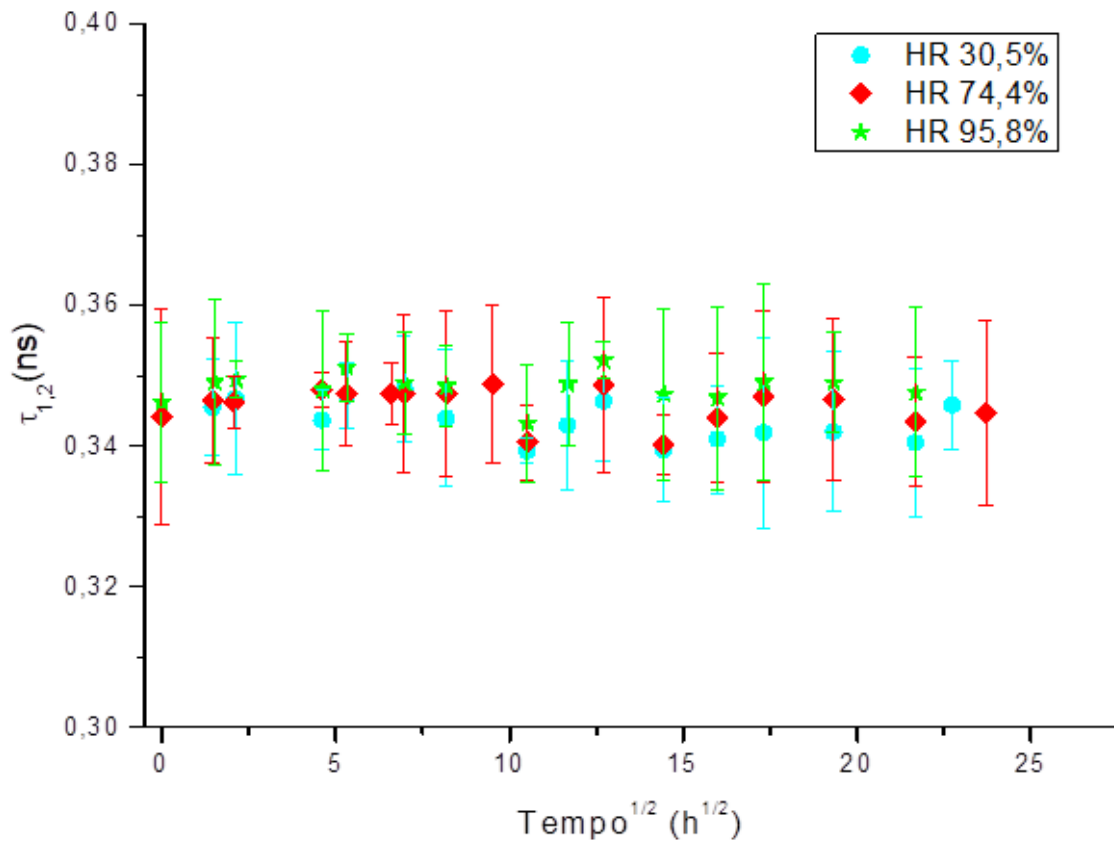


Figura 6.30 – Tempo de vida do e^+ livre e do p -Ps no maciço do epóxico (Luís, 2010).

A referida figura evidencia que o parâmetro $\tau_{1,2}$ se mantém praticamente inalterado, comprovando que a matriz do sistema epóxico não sofre alterações significativas, mesmo quando alguma humidade é absorvida, *vide* figura 6.30 (Dlubek *et al.*, 1999, Luís, 2010).

As figuras 6.31 e 6.32 apresentam a evolução da intensidade do σ -Ps ao longo do tempo de exposição do epóxico seco a ambientes húmidos, e do epóxico saturado de humidade quando exposto a ambientes secos, respetivamente.

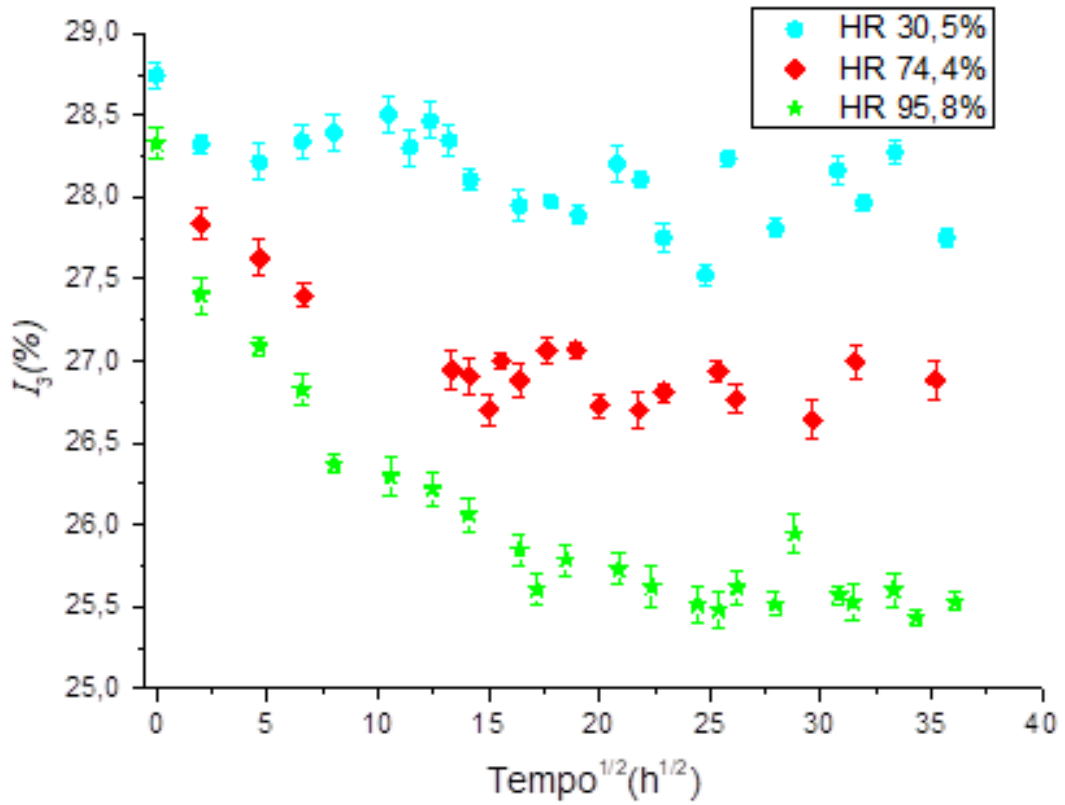


Figura 6.31 – Variação da intensidade do o-Ps. Incorporação de humidade (Gordo *et al.*, 2013).

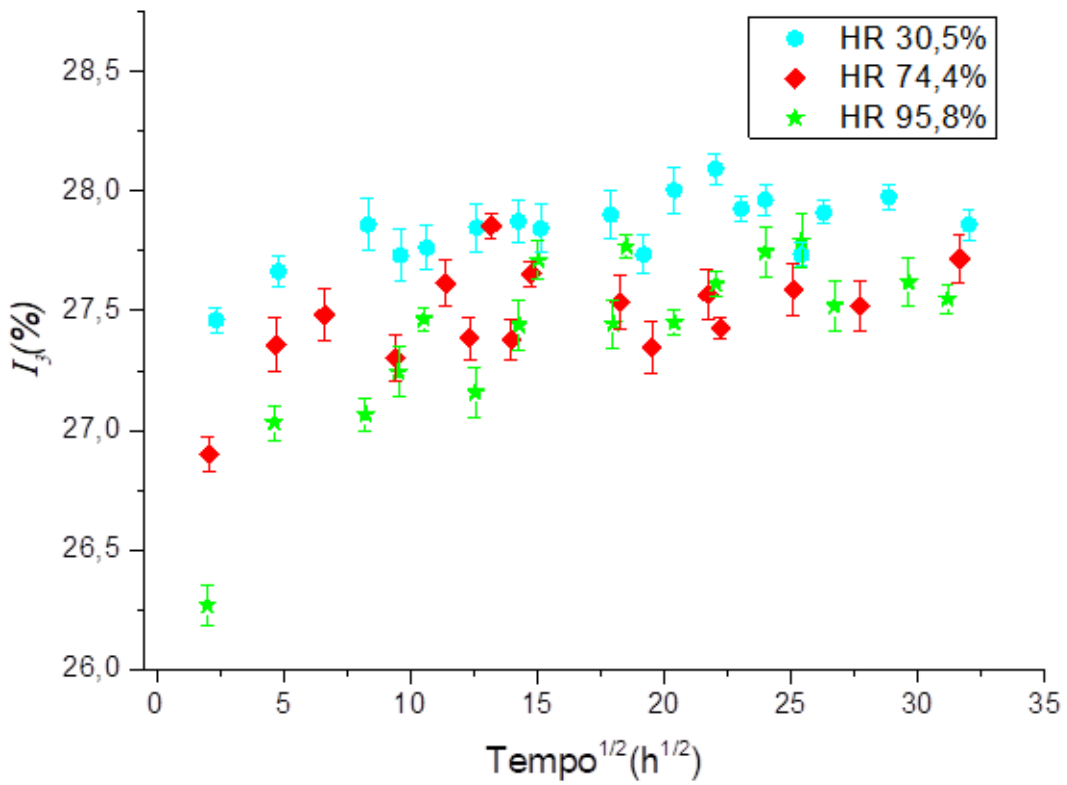


Figura 6.32 – Variação da intensidade do o-Ps. Remoção de humidade (Gordo *et al.*, 2013).

A figura 6.31, mostra que a intensidade do *o*-Ps diminui com o tempo de exposição do epóxico a ambientes húmidos, até às 625 horas de exposição. A partir deste instante o seu valor permanece inalterado. Este facto, conjuntamente com a particularidade de o epóxico ser constituído por nanocavidades semelhantes, mostra que a incorporação das moléculas de água no epóxico ocorre pela ocupação das nanocavidades pré-existentes, inibindo, nessas nanocavidades ocupadas, a formação de *o*-Ps, *vide* figuras 6.29 e 6.31 (Gordo *et al.*, 2013). Em consequência, a fração de volume livre existente no epóxico diminui até se atingir a saturação.

Na figura 6.32, apresentam-se os valores encontrados para a intensidade do *o*-Ps, no processo de remoção de água do epóxico. A referida figura evidencia que a intensidade do *o*-Ps aumenta com o tempo de exposição do epóxico ao ambiente seco, até às 625 horas de exposição. A partir deste instante, o seu valor permanece inalterado. Este facto, conjuntamente com a particularidade de o epóxico ser constituído por nanocavidades semelhantes, mostra que a remoção das moléculas de água, no epóxico, ocorre pela libertação das nanocavidades previamente ocupadas pela incorporação de moléculas de água. Em consequência, a fração de volume livre existente no epóxico aumenta, *vide* equações 4.8, 4.11 e 4.12 e figuras 6.29 e 6.32 (Gordo *et al.*, 2013).

A taxa de esvaziamento, para cada ambiente, é da mesma ordem de grandeza do inverso da taxa de incorporação, sendo aquela taxa indicadora de que uma pequena fração da água incorporada pelo epóxico pode estabelecer ligação com centros de carga das cadeias moleculares da matriz epóxica, *vide* figuras 6.31 e 6.32 (Gordo *et al.*, 2013).

6.4.1 – Modelo baseado em volume livre

Para validar o modelo apresentado neste trabalho, baseado em volume livre (*vide* secção 4.4.2), é necessária a determinação do valor da intensidade do o-Ps, ao longo do tempo de exposição do epóxico à humidade. Para esse efeito e para a incorporação de humidade, amostras de epóxico seco foram expostas a ambientes húmidos controlados e obtiveram-se espectros PALS das referidas amostras. Os espectros armazenados foram desconvoluídos através de um programa informático e os valores para a intensidade do o-Ps foram determinados.

Para a determinação da intensidade do o-Ps, e dado que, como se pôde verificar pela análise inicial dos espectros PALS, o seu tempo de vida era praticamente constante, assumiu-se que o seu tempo de vida era o seu valor médio, fixando-se este na desconvolução dos espectros PALS.

Os valores normalizados para o ganho de massa, determinados através da equação apresentada para este modelo (*vide* equação 4.14), foram comparados com os valores obtidos através da gravimetria, *vide* figuras 6.33 a 6.37.

Nas referidas figuras apresentam-se também as curvas determinadas por regressão não linear dos modelos de Fick, de Shen e Springer e de Langmuir, por ajuste aos dados do ganho de massa obtido pela expressão do modelo baseado em volume livre, *vide* equação 4.14.

Equação relevante do modelo	$g(t) = \frac{(I_3(t=0) - I_3(t))}{(I_3(t=0) - I_3(t=\infty))} \quad (\text{vide equação 4.14})$
-----------------------------	--

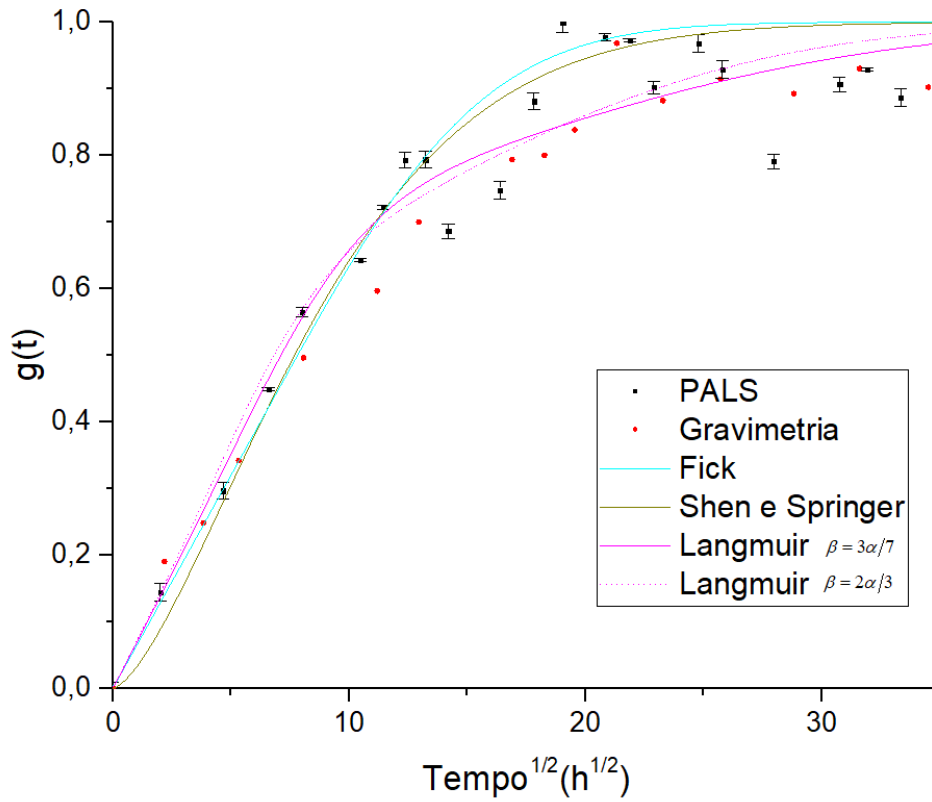


Figura 6.33 – Ganho de massa pelo epóxico (RH 30,5%). Gravimetria vs PALS.

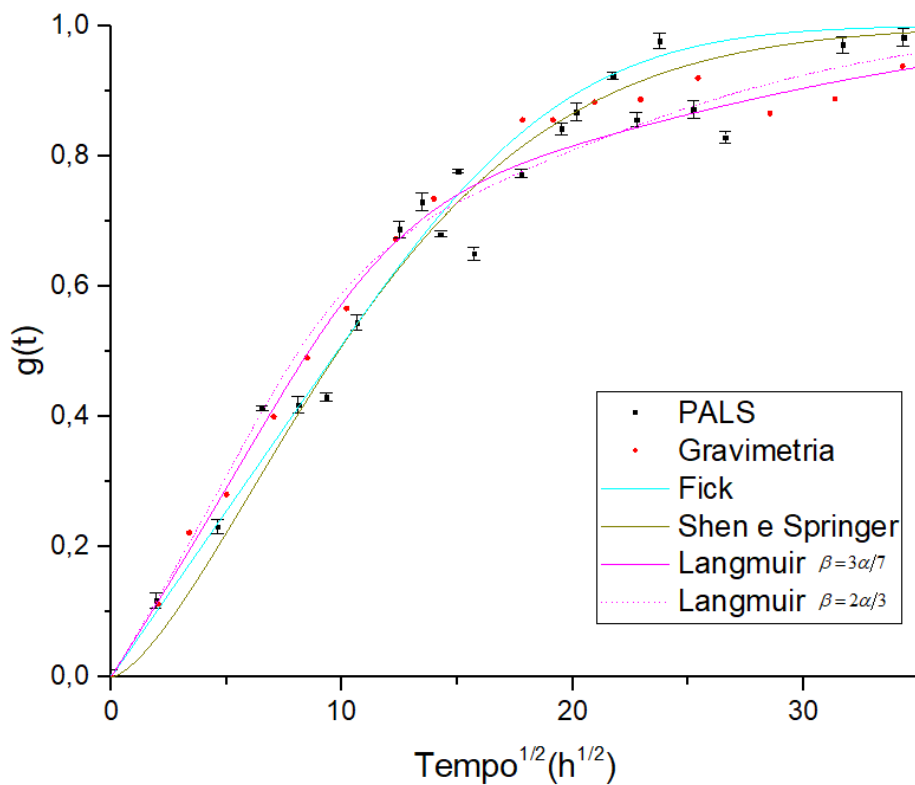


Figura 6.34 – Ganho de massa pelo epóxico (RH 45,8%). Gravimetria vs PALS.

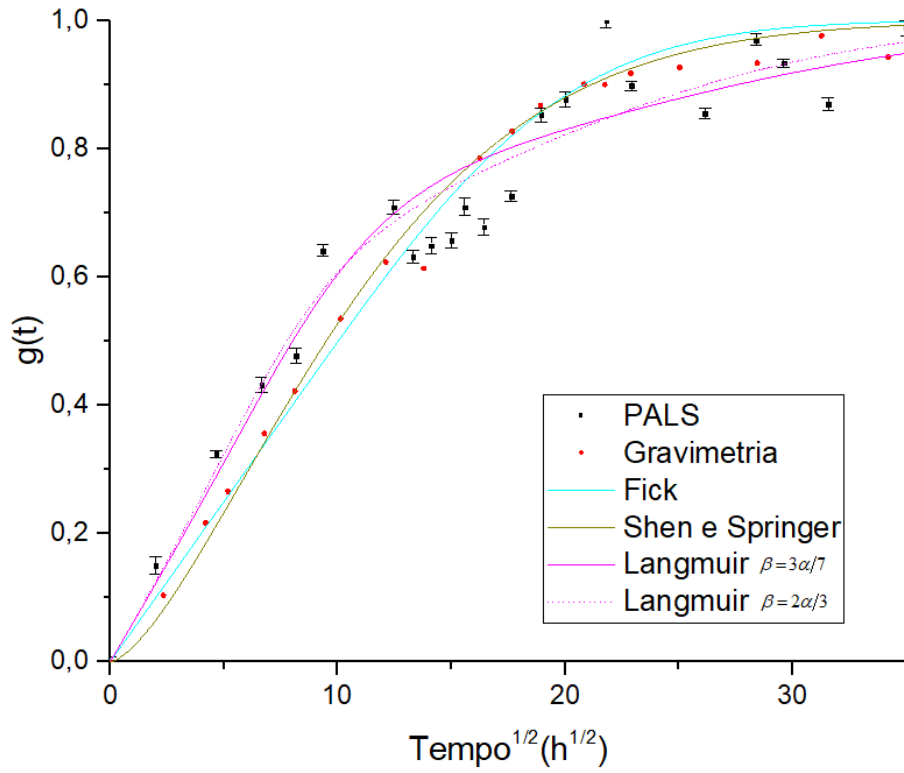


Figura 6.35 – Ganho de massa pelo epóxico (RH 74,4%). Gravimetria vs PALS.

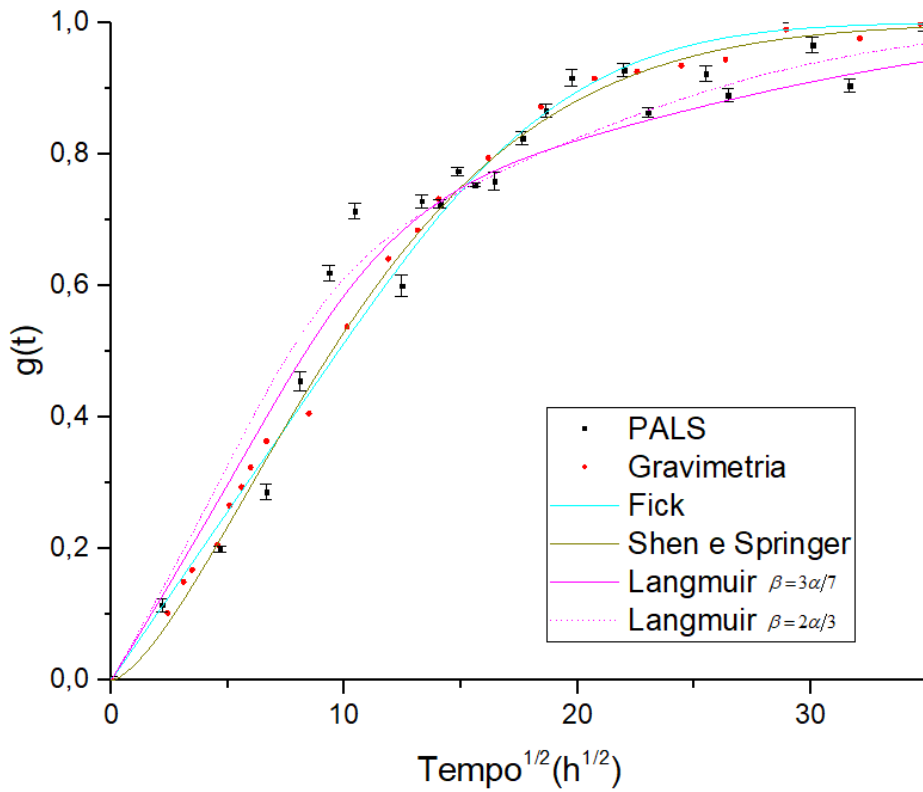


Figura 6.36 – Ganho de massa pelo epóxico (RH 84,8%). Gravimetria vs PALS.

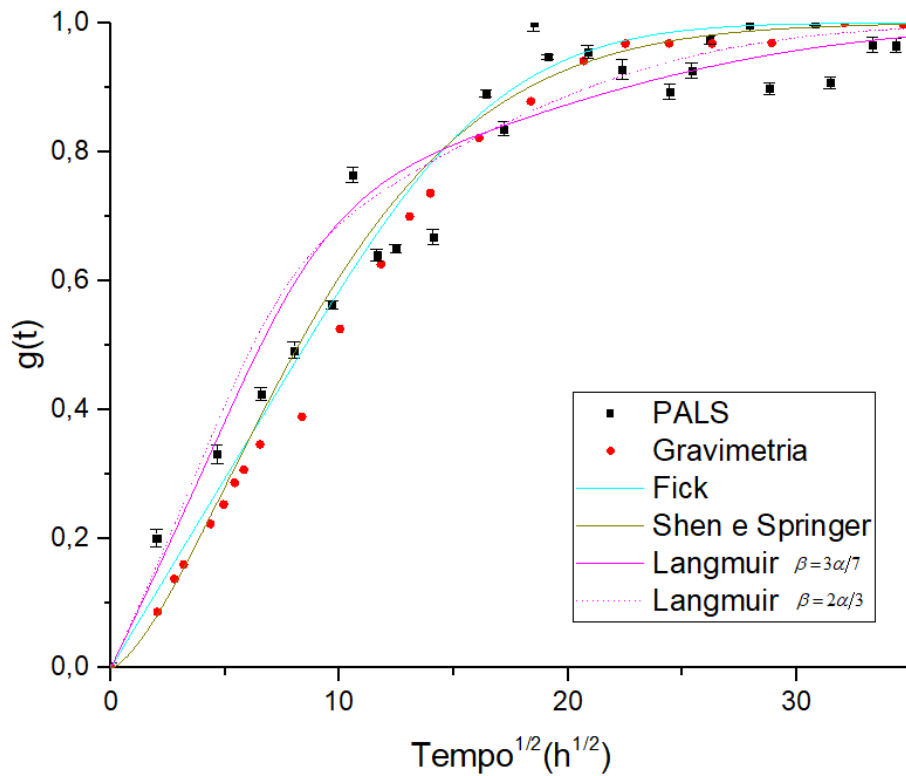


Figura 6.37 – Ganho de massa pelo epóxico (RH 95,8%). Gravimetria vs PALS.

De igual modo, para a remoção de humidade, amostras de epóxico saturado de humidade foram retiradas dos ambientes húmidos diferenciados e expostas a sílica gel. Obtiveram-se espectros PALS destas amostras ao longo do tempo de exposição à sílica gel e determinaram-se os valores para a intensidade do *o*-Ps, através da desconvolução dos espectros. Os valores normalizados para a perda de massa, determinados através da equação apresentada para este modelo (*vide* equação 4.15), foram comparados com os valores obtidos através da gravimetria, *vide* figuras 6.38 a 6.42. Nas referidas figuras apresentam-se também as curvas determinadas por regressão não linear dos modelos de Fick, de Shen e Springer e de Langmuir, por ajuste aos dados de perda de massa obtido pela expressão deste modelo, *vide* equação 4.15.

Equação relevante do modelo	$g(t) = 1 - \frac{(I_3(t=0) - I_3(t))}{(I_3(t=0) - I_3(t=\infty))} \quad (\text{vide equação 4.15})$
-----------------------------	--

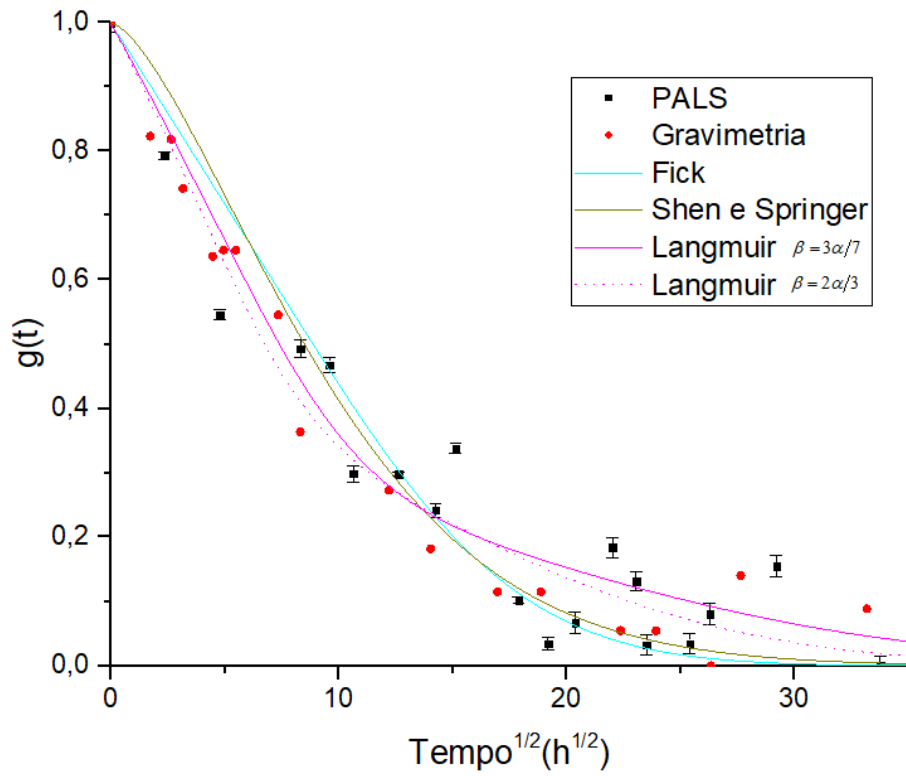


Figura 6.38 – Perda de massa pelo epóxico (RH 30,5%). Gravimetria vs PALS.

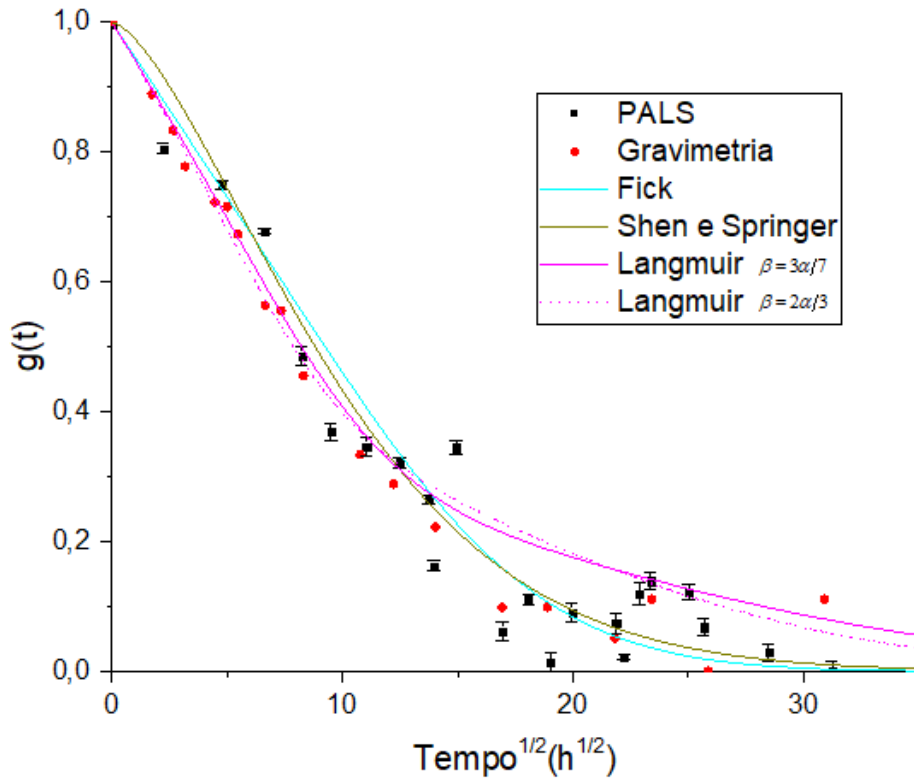


Figura 6.39 – Perda de massa pelo epóxico (RH 45,8%). Gravimetria vs PALS.

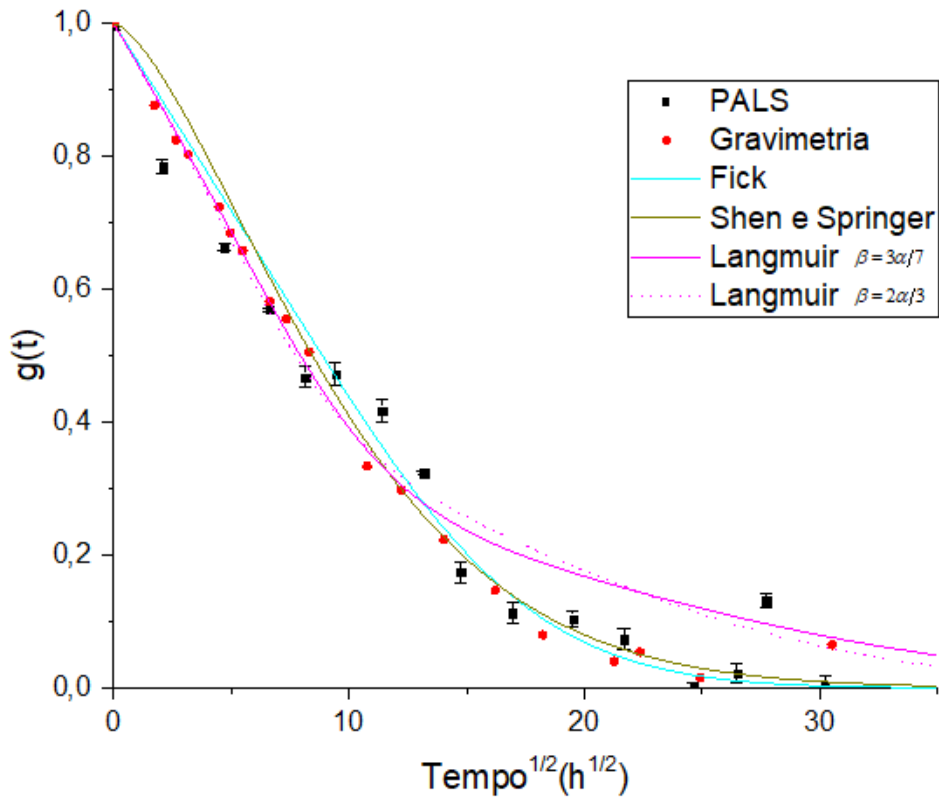


Figura 6.40 – Perda de massa pelo epóxido (RH 74,4%). Gravimetria vs PALS.

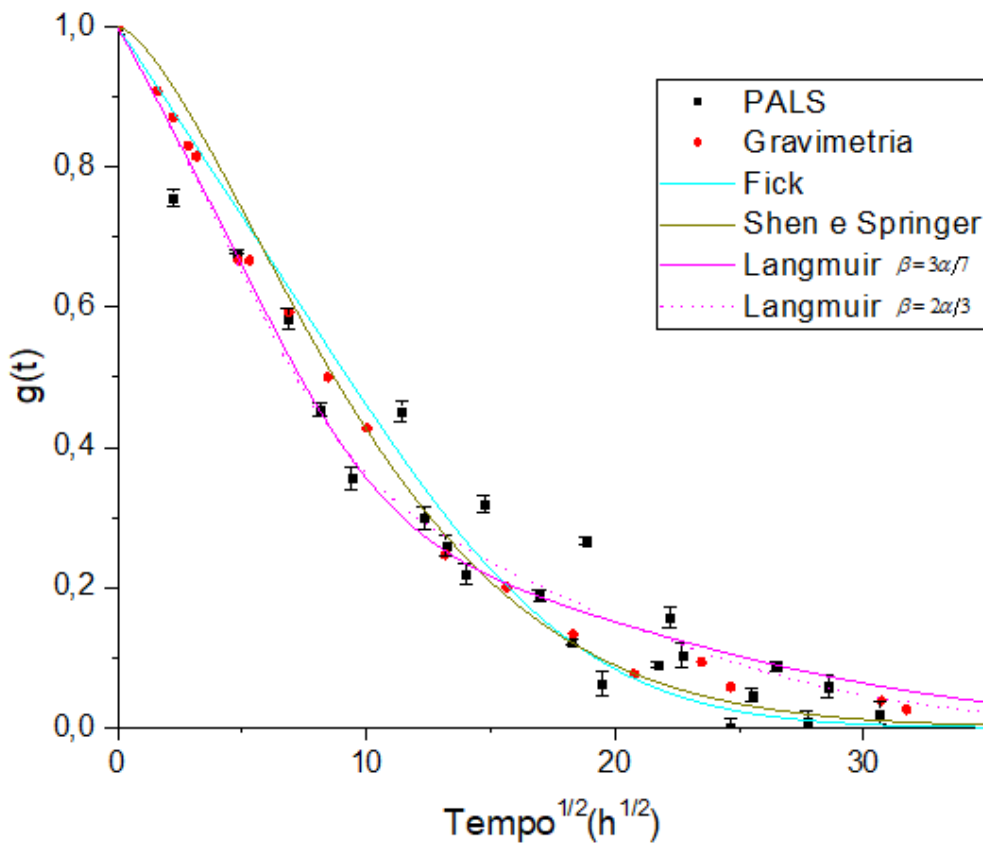


Figura 6.41 – Perda de massa pelo epóxido (RH 84,8%). Gravimetria vs PALS.

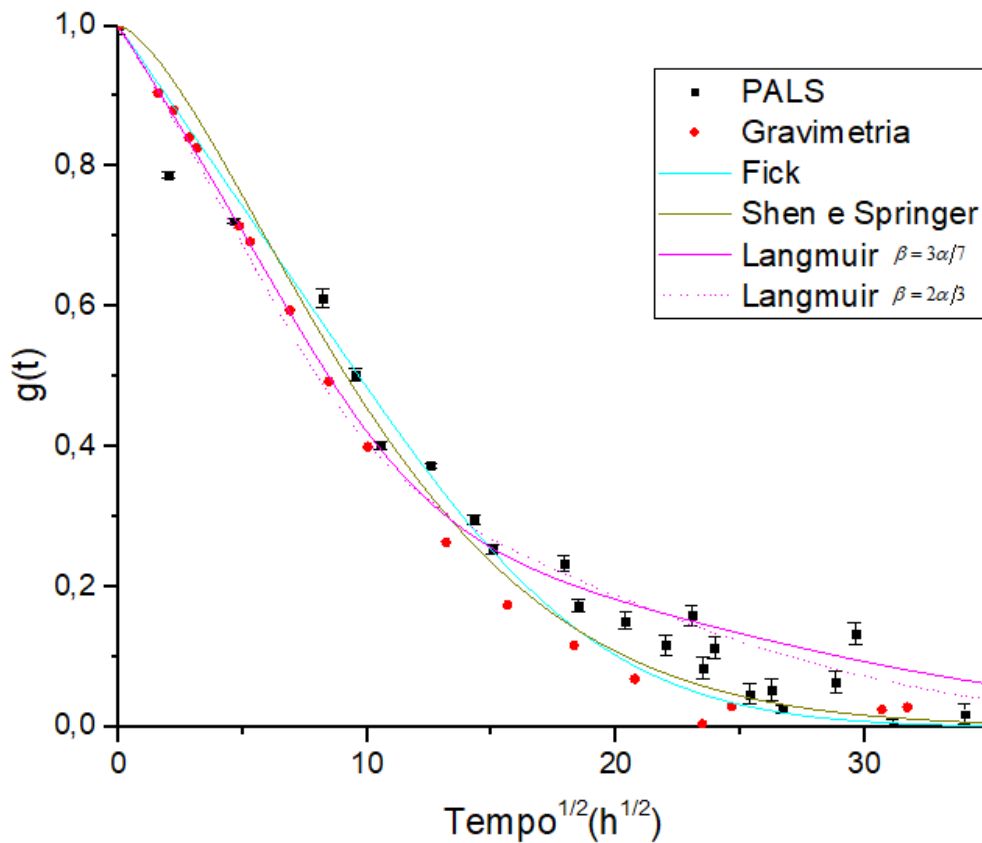


Figura 6.42 – Perda de massa pelo epóxido (RH 95,8%). Gravimetria vs PALS.

Na tabela seguinte, tabela 6.10, apresentam-se os valores para os coeficientes de difusão, determinados pela regressão não linear das equações dos modelos de Fick, de Shen e Springer e de Langmuir (*vide* equações 2.7, 2.17 e 2.21), por ajuste aos dados de ganho/perda de massa, obtidos pela expressão do modelo baseado em volume livre (*vide* equações 4.14 e 4.15) e o valor determinado, através do modelo de Cotugno, para o coeficiente de difusão da água livre (*vide* equação 2.27).

Ambiente		Fick		Shen e Springer		Langmuir $\beta = 3\alpha/7$		Langmuir $\beta = 2\alpha/3$		Cotugno
		$D(mm^2 \cdot h^{-1})$	R^2	$D(mm^2 \cdot h^{-1})$	R^2	$D(mm^2 \cdot h^{-1})$	R^2	$D(mm^2 \cdot h^{-1})$	R^2	
I	30,5%	3,20±0,19 x10 ⁻³	0,95	2,93±0,17 x10 ⁻³	0,96	7,30±0,54 x10 ⁻³	0,94	1,05±0,90 x10 ⁻²	0,93	4,81±0,49 x10 ⁻³
R	30,5%	2,50±0,17 x10 ⁻³	0,91	2,40±0,19 x10 ⁻³	0,88	6,80±0,73 x10 ⁻³	0,91	1,07±0,11 x10 ⁻²	0,93	3,76±0,40 x10 ⁻³
I	45,8%	2,05±0,11 x10 ⁻³	0,93	1,79±0,11 x10 ⁻³	0,96	5,07±0,36 x10 ⁻³	0,94	7,40±0,56 x10 ⁻³	0,94	3,08±0,30 x10 ⁻³
R	45,8%	2,30±0,13 x10 ⁻³	0,98	2,23±0,13 x10 ⁻³	0,97	5,50±0,69 x10 ⁻³	0,92	7,90±1,00 x10 ⁻³	0,90	3,45±0,35 x10 ⁻³
I	74,4%	1,96±0,19 x10 ⁻³	0,91	1,92±0,19 x10 ⁻³	0,91	5,70±0,54 x10 ⁻³	0,96	8,00±0,66 x10 ⁻³	0,96	2,94±0,37 x10 ⁻³
R	74,4%	2,50±0,17 x10 ⁻³	0,93	2,43±0,18 x10 ⁻³	0,91	5,50±0,69 x10 ⁻³	0,92	8,20±0,51 x10 ⁻³	0,96	3,76±0,40 x10 ⁻³
I	84,8%	2,00±0,09 x10 ⁻³	0,98	1,94±0,08 x10 ⁻³	0,98	5,30±0,38 x10 ⁻³	0,98	8,20±0,71 x10 ⁻³	0,95	3,00±0,28 x10 ⁻³
R	84,8%	2,30±0,18 x10 ⁻³	0,93	2,29±0,21 x10 ⁻³	0,92	6,90±0,54 x10 ⁻³	0,97	9,50±0,64 x10 ⁻³	0,97	3,45±0,39 x10 ⁻³
I	95,8%	2,70±0,15 x10 ⁻³	0,97	2,57±0,16 x10 ⁻³	0,97	8,60±1,02 x10 ⁻³	0,93	1,26±0,14 x10 ⁻²	0,94	4,06±0,39 x10 ⁻³
R	95,8%	2,10±0,13 x10 ⁻³	0,96	2,06±0,17 x10 ⁻³	0,94	5,20±0,43 x10 ⁻³	0,96	7,60±0,61 x10 ⁻³	0,96	3,15±0,33 x10 ⁻³

Tabela 6.10 – Coeficientes de difusão determinados por ajuste aos dados obtidos pelo modelo baseado em volume livre, para o regime de incorporação (I) e de remoção (R) de humidade.

6.5 – Discussão dos resultados

A utilização das várias técnicas acima apresentadas, proporcionou uma análise da incorporação/remoção e difusão de humidade no epóxico vítreo em estudo.

A espectroscopia FTIR e a espectroscopia Raman permitiram realizar a identificação química do epóxico (*vide* figura 6.1), comprovar que este incorpora humidade e identificar alguns centros hidrofílicos com os quais a molécula de água poderá interagir. Os espectros adquiridos mostraram, ainda, que a quantidade de humidade incorporada no epóxico depende da concentração de humidade do ambiente ao qual este é exposto, sendo esta incorporação mais elevada para ambientes com humidade relativa mais alta, *vide* figuras 6.2 e 6.3. Este comportamento foi corroborado pelos ensaios gravimétricos, bem como pela espectroscopia PALS, *vide* figuras 6.2, 6.3, 6.5, 6.8, 6.12, 6.18, 6.23, 6.31, 6.33 a 6.37.

Por outra parte, a caracterização do volume livre através da espectroscopia PALS evidenciou que o volume livre do epóxico é constituído por nanocavidades, com dimensões da mesma ordem de grandeza, e que a estrutura do epóxico se mantém praticamente inalterada, mesmo quando este incorpora humidade, *vide* figuras 6.29 e 6.30.

Para se estudar a difusão de humidade no epóxico, numa primeira fase, foram realizados ensaios gravimétricos. Os valores obtidos por este método para o ganho/perda de massa foram comparados com modelos referidos na literatura para a descrição deste processo e os respetivos parâmetros foram determinados (*vide* secção 6.3). Uma análise dos resíduos, valores determinados pela diferença entre os valores experimentais e os valores teóricos dos modelos, mostrou que o modelo de Fick é aquele que mais se aproxima dos dados experimentais, seguindo-se o modelo de Shen e Springer. O modelo de Langmuir, nas suas duas variantes, foi o que mais divergiu dos valores experimentais, *vide* figuras 6.14, 6.15, 6.20, 6.21, 6.25 e 6.26.

Numa fase posterior, utilizou-se o modelo concebido no âmbito deste trabalho, baseado em volume livre. Este modelo também permitiu obter valores para o ganho/perda de massa do epóxico, através da técnica PALS (*vide* figuras 6.33 a 6.42). Os valores obtidos através deste método foram comparados com

os modelos já anteriormente referidos para a difusão de humidade, tendo sido determinados, igualmente, os respetivos parâmetros (*vide* figuras 6.33 a 6.42 e tabela 6.8). Também neste caso, o modelo de Fick é aquele que mais se aproxima dos dados experimentais, seguindo-se o modelo de Shen e Springer. O modelo de Langmuir, nas suas duas variantes, foi o que mais divergiu dos valores experimentais.

Pode, assim, concluir-se que a difusão de humidade no epóxico obedece ao modelo de Fick e que, em consequência, a água incorporada pelo epóxico se encontra maioritariamente livre, podendo, no entanto, alguma desta humidade incorporada encontrar-se acoplada em centros específicos das cadeias poliméricas que formam o sistema epóxico. A humidade acoplada provoca uma perturbação da ligação química do/s centro/s onde se conecta, enfraquecendo-a, provocando: uma pequena expansão da nanocavidade onde a molécula de água se encontra conectada com o consequente inchamento do sistema epóxico; uma flexibilização da estrutura do sistema epóxico, *i.e.*, plasticização do sistema epóxico. Os dados indiciam que a água pode existir dentro do epóxico em pelo menos três estados, tendo cada um destes estados processos difusivos diferentes. Apesar disso, o comportamento global de todos estes processos é bem descrito através do modelo de Fick.

Por último, fez-se um estudo comparativo entre o método gravimétrico e o método baseado em volume livre. A comparação dos valores do coeficiente de difusão, determinados pelos modelos acima descritos, mostrou que:

1 - no método gravimétrico, os valores obtidos pelo modelo de Fick, bem como de Cotugno, tanto na incorporação como na remoção, são da mesma ordem de grandeza para todos os ambientes húmidos (*vide* tabela 6.6). No método baseado em volume livre, os valores obtidos pelo modelo de Fick têm um comportamento similar aos gravimétricos, apesar de serem ligeiramente inferiores, com a exceção de dois casos (*vide* tabelas 6.6 e 6.9);

2 - no método gravimétrico, os valores obtidos pelo modelo de Shen e Springer, tanto na incorporação como na remoção, são da mesma ordem de grandeza para todos os ambientes húmidos (*vide* tabela 6.7). No método baseado em volume livre, os valores obtidos pelo modelo de Shen e Springer têm um comportamento similar aos gravimétricos, apesar de

serem ligeiramente inferiores, com a exceção de três casos (*vide* tabelas 6.7 e 6.9);

3 - no método gravimétrico, os valores obtidos pelo modelo de Langmuir, são da mesma ordem de grandeza, sendo, contudo, mais elevados para a remoção do que para a incorporação (*vide* tabela 6.8). No método baseado em volume livre, os valores obtidos pelo modelo de Langmuir têm um comportamento diversificado, não se encontrando uma tendência definida; no entanto, para cada ambiente, o valor determinado de incorporação é similar ao de remoção, com exceção para o ambiente com humidade relativa mais elevada (*vide* tabela 6.10).

O ligeiro desvio encontrado entre os coeficientes de difusão obtidos através da aplicação dos modelos de Fick, de Cotugno e de Shen e Springer aos dados gravimétricos e aos dados do método baseado em volume livre, poderá ser explicado pela incorporação de humidade através dos rebordos do epóxido.

De facto, a gravimetria mede a massa incorporada por todas as superfícies do epóxido em contacto com a humidade, incluindo os seus rebordos. Todavia, a aproximação unidimensional dos modelos de Fick, de Shen e Springer e de Langmuir, não contempla a difusão adicional da humidade pelos rebordos do epóxido, o que faz com que os coeficientes de difusão determinados pelos modelos sejam mais elevados do que os reais. Por este motivo, os valores determinados por gravimetria para os coeficientes de difusão são usualmente designados como aparentes, pois representam apenas um valor aproximado aos coeficientes de difusão reais, D_r .

Esta diferença que se observa entre os dois coeficientes pode reduzir-se, assegurando-se que a área da superfície da amostra é muito superior à área dos seus rebordos. A selagem dos referidos rebordos, por forma a que estes não absorvam humidade, é outra técnica possível para minimizar esta diferença.

Quando não é possível desprezar ou anular este efeito, pode-se utilizar, em algumas situações, uma correção, muitas vezes designada de fator de forma, para determinar os valores de D_r (Shen *et al.*, 1976).

No caso do método de volume livre, a espectroscopia PALS apenas sonda a superfície em contacto com a fonte radioativa, desprezando os rebordos do epóxido. Devido a este facto, os resultados obtidos para os coeficientes de

difusão através da espectroscopia PALS, não contemplam a difusão adicional da humidade através desses rebordos, apresentando valores mais reduzidos. Logo, considera-se que os coeficientes de difusão determinados através deste método sejam os valores mais aproximados para D_r .

Tendo em conta as considerações anteriores, deve existir uma boa concordância nos modelos que melhor descrevem a difusão de humidade no epóxico, entre os valores encontrados pela gravimetria e os valores determinados pelo modelo baseado em volume livre.

Os valores encontrados para os coeficientes de difusão de humidade reais (*i.e.*, valores determinados através da espectroscopia PALS) bem como os da água livre, fazendo uso da correção determinada pelo modelo de Cotugno, no epóxico em estudo, resumem-se na tabela seguinte, tabela 6.11.

Ambiente	D_r ($mm^2 \cdot h^{-1}$)	D_{H_2O} ($mm^2 \cdot h^{-1}$)
30,5% (Incorporação)	$3,20 \pm 0,19 \times 10^{-3}$	$4,81 \pm 0,49 \times 10^{-3}$
30,5% (Remoção)	$2,50 \pm 0,17 \times 10^{-3}$	$3,76 \pm 0,40 \times 10^{-3}$
45,8% (Incorporação)	$2,05 \pm 0,11 \times 10^{-3}$	$3,08 \pm 0,30 \times 10^{-3}$
45,8% (Remoção)	$2,30 \pm 0,13 \times 10^{-3}$	$3,45 \pm 0,35 \times 10^{-3}$
74,4% (Incorporação)	$1,96 \pm 0,19 \times 10^{-3}$	$2,94 \pm 0,37 \times 10^{-3}$
74,4% (Remoção)	$2,50 \pm 0,17 \times 10^{-3}$	$3,76 \pm 0,40 \times 10^{-3}$
84,8% (Incorporação)	$2,00 \pm 0,09 \times 10^{-3}$	$3,00 \pm 0,28 \times 10^{-3}$
84,8% (Remoção)	$2,30 \pm 0,18 \times 10^{-3}$	$3,45 \pm 0,39 \times 10^{-3}$
95,8% (Incorporação)	$2,70 \pm 0,15 \times 10^{-3}$	$4,06 \pm 0,39 \times 10^{-3}$
95,8% (Remoção)	$2,10 \pm 0,13 \times 10^{-3}$	$3,15 \pm 0,33 \times 10^{-3}$

Tabela 6.11 – Coeficientes de difusão reais e da água livre para a difusão de humidade, PALS.

Na figura 6.43, apresentam-se os valores expressos na tabela 6.11 em função da humidade relativa.

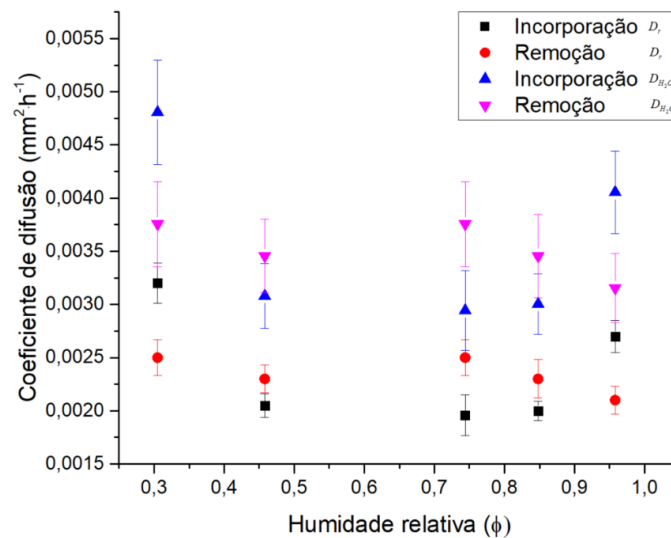


Figura 6.43 – Coeficientes de difusão reais e da água livre vs humidade relativa, PALS.

6.6 – Interações da água com a matriz do epóxico

Os resultados apresentados na secção anterior mostraram que a incorporação de água pelo epóxico é acompanhada por uma redução do seu volume livre, e que a sua difusão no material obedece ao modelo de Fick. Por isto, a água incorporada pelo epóxico deverá encontrar-se essencialmente livre, difundindo-se através de saltos difusivos entre nanocavidades vizinhas, não interagindo com a matriz do epóxico, ocupando simplesmente o espaço livre existente dentro do material. O aumento percentual da água livre no epóxico foi determinado através da análise da evolução da área do pico de $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros Raman, sendo: 10% (HR 30,5%); 33% (HR 45,8%); 47% (HR 74,4%); 50% (HR 84,8%); 65% (HR 95,8%).

Por outra parte, e como também referido por outros investigadores (Dlubek *et al.*, 2002, Cotugno *et al.*, 2005, Townrow *et al.*, 2007), a análise aos espectros FTIR e Raman mostraram evidências de existirem outros estados possíveis para a água incorporada pelo epóxico. Na realidade, com a incorporação de humidade pelo epóxico, observam-se alterações nos picos de absorção, em determinadas zonas dos espectros obtidos. As alterações observadas nesses picos de absorção evidenciam a existência de vários tipos de interações entre a molécula da água e a matriz do epóxico, *vide* tabela 6.12.

Banda(cm^{-1})	Tipo de interação
3500-3100	Dipolo-dipolo forte
3000-2850	Dipolo-dipolo fraca, van der Waals
≈ 1600	Dipolo-dipolo fraca, van der Waals
1300-1100	Dipolo-dipolo forte e fraca, van der Waals
≈ 650	Livre. Rotação da molécula da água

Tabela 6.12 – Bandas de interação água/epóxico.

Uma das interações identificada, ocorre quando a molécula de água através do seu oxigénio ou do/s seu/s hidrogénio/s, interage com uma região fortemente polar da matriz do epóxico. Este tipo de interação necessita de um átomo fortemente eletronegativo tal como o átomo de carbono, azoto ou oxigénio

e cria uma interação dipolo-dipolo forte. Neste tipo de interações existe sempre um átomo de hidrogénio envolvido e a energia de dissociação é relativamente elevada.

A segunda interação identificada é similar à anterior. Também é uma interação dipolo-dipolo e ocorre devido à atração entre os dipolos de duas moléculas. Neste tipo de interação não é necessário que um dos átomos seja o hidrogénio e a interação dipolo-dipolo criada não é tão forte como a descrita anteriormente, sendo também a sua energia de dissociação menor.

A terceira interação identificada é devida às forças de Van der Waals. Dada a natureza deste tipo de forças, as interações identificadas são fracas (da ordem do eV) e, conseqüentemente, a sua energia de dissociação baixa.

No epóxido não se encontraram evidências de existir hidrólise da água incorporada.

A população de cada um destes estados da molécula da água será dependente da concentração da água total incorporada e da concentração de locais de interação, locais estes distribuídos uniformemente ao longo da matriz do epóxido.

A observação destes estados da molécula da água no interior da matriz do epóxido, sugere a existência de vários processos concorrentes para a difusão da humidade, que na sua essência não terão um comportamento de acordo com o modelo de Fick. No entanto, a soma de todos estes processos concorrentes possuirá um comportamento que é bem descrito pelo modelo de Fick.

Os valores encontrados pelas várias técnicas, indiciam a possibilidade de serem as interações, entre a molécula de água incorporada e as cadeias poliméricas que formam o epóxido, as responsáveis pela plasticização e inchamento do epóxido.

Capítulo 7 – Conclusões e perspectivas futuras

7.1 – Contributos principais

O trabalho ora apresentado, evidenciou que:

- 1 – a incorporação de humidade pelo epóxico e a sua difusão no interior do mesmo é acompanhada pela existência de vários estados para a molécula da água, estados estes classificados de acordo com a interação da molécula da água com as cadeias poliméricas do epóxico;
- 2 – existem evidências de serem as interações da molécula da água com as cadeias poliméricas do epóxico responsáveis pela plasticização e inchamento do epóxico;
- 3 – apesar da difusão de humidade no epóxico poder ser bem descrita através do modelo de Fick, a existência de vários estados para a molécula de água sugere a existência de processos concorrentes que, individualmente, poderão não ser bem descritos por este modelo;
- 4 – a teoria do volume livre permite descrever o processo designado por envelhecimento físico, bem como a difusão de humidade no epóxico.

7.2 – Discussão dos contributos e conclusões

7.2.1 – Estrutura do epóxico

As técnicas experimentais apresentadas e utilizadas neste trabalho permitiram retirar um conjunto de conclusões, em relação à estrutura do epóxico, que se resume de seguida:

- 1 – o epóxico utilizado neste estudo foi obtido a partir da resina de epóxico DGEBA e da resina de epóxico DGEBF, tendo como agente de cura poliaminas, como se pôde comprovar através dos espectros obtidos por FTIR e Raman;
- 2 – o tempo de vida do o -Ps, determinado pela espectroscopia PALS, tem somente uma componente com um valor $\tau_3 = 1,76 \pm 0,02 ns$, evidenciando que o epóxico é constituído por nanocavidades semelhantes, com um raio médio $R = 2,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$;
- 3 – o parâmetro associado à aniquilação do e^+ livre e do p -Ps, $\tau_{1,2}$, no maciço do epóxico, mantém-se praticamente inalterado, comprovando que a matriz epóxica deste não sofre alterações significativas, mesmo quando alguma humidade é incorporada.

7.2.2 – Difusão de humidade

As técnicas experimentais referenciadas permitiram, em relação à difusão de humidade, obter as seguintes conclusões:

- 1 – que o epóxido incorpora humidade, sendo mais elevada a quantidade de humidade incorporada nos ambientes com humidades relativas mais altas, como evidenciado por todas as técnicas experimentais utilizadas;
- 2 – que a água incorporada pelo epóxido se encontra dentro do material em vários estados;
- 3 – que o epóxido pode sofrer um aumento relativo na sua massa até 3%, quando exposto a ambientes húmidos, atingindo a saturação para o mesmo tempo de exposição à humidade, independentemente da humidade relativa do ambiente a que está sujeito;
- 4 – que, tanto o modelo de Fick como o modelo de Shen e Springer, são apropriados para modelar a difusão de humidade no epóxido em estudo, em todos os ambientes diferenciados, exibindo pequenas diferenças entre eles, o que atesta a sua validade;
- 5 – que a taxa de remoção determinada pelos modelos de Fick e de Shen e Springer, para cada ambiente, é da mesma ordem de grandeza da taxa de incorporação, sendo um indicador de que a água incorporada pelo epóxido deve manter um grau reduzido de coesão;
- 6 - que a água pode existir dentro do epóxido em, pelo menos, três estados, tendo cada um deles processos difusivos diferentes. Apesar disso, o comportamento global de todos estes processos é bem descrito através do modelo de Fick;
- 7 – que o modelo de Langmuir evidencia desvios significativos entre os valores determinados através da equação para o modelo e os valores experimentais gravimétricos, nos ambientes com humidades relativas intermédias e mais elevadas;
- 8 – que o modelo de Langmuir evidencia uma correlação significativa entre os valores determinados através da equação para o modelo e os valores experimentais gravimétricos, nos ambientes com humidades relativas mais baixas;

- 9 – que os coeficientes de difusão de humidade no epóxido em estudo, determinados pelo modelo de Fick e pelo modelo de Shen e Springer, tanto na incorporação como na remoção de humidade, são da mesma ordem de grandeza para todos os ambientes húmidos. Os valores determinados por estes dois modelos através dos dados gravimétricos são ligeiramente mais elevados do que os obtidos através dos dados PALS;
- 10 – que os coeficientes de difusão de humidade, no epóxido em estudo, determinados pelo modelo de Langmuir para os dados gravimétricos, são da mesma ordem de grandeza para todos os ambientes húmidos, sendo os seus valores, no entanto, mais elevados para a remoção do que para a incorporação;
- 11 – que os coeficientes de difusão de humidade, no epóxido em estudo, determinados pelo modelo de Langmuir para os dados PALS, têm um comportamento diversificado, não se encontrando uma tendência definida. No entanto, para cada ambiente húmido, os valores dos coeficientes de difusão para a incorporação e para a remoção são similares;
- 12 – que o tempo de vida do *o*-Ps, no epóxido em estudo, se mantém praticamente constante, mesmo quando este é exposto a ambientes húmidos diferenciados, evidenciando que o volume das nanocavidades existentes na matriz epóxica não sofre alterações significativas;
- 13 – que o parâmetro associado à aniquilação do e^+ livre e do *p*-Ps, $\tau_{1,2}$, no maciço do epóxido, se mantém praticamente inalterado, evidenciando que a estrutura epóxica deste não sofre alterações significativas, mesmo quando alguma humidade é absorvida;
- 14 – que a incorporação de humidade ocorre pela ocupação das nanocavidades pré existentes por moléculas de água, inibindo, nessas nanocavidades ocupadas, a formação de *o*-Ps, o que se traduz numa diminuição na fração de volume livre do epóxido;
- 15 – que a remoção de água liberta as nanocavidades previamente ocupadas pela incorporação de moléculas de água, aumentando, desta forma, a fração de volume livre existente;
- 16 – que o modelo para o ganho/perda de massa conceptualizado no âmbito deste trabalho, baseado em teorias de volume livre, mostrou uma

boa concordância com os dados gravimétricos, evidenciando, desta forma, a sua validade;

17 – que a espectroscopia de tempos de vida da aniquilação do positrão, além de ser uma técnica importante na caracterização de materiais, revelou, ainda, ser adequada ao estudo da difusão de humidade em epóxidos.

7.2.3 – Envelhecimento físico

O estudo do envelhecimento físico do epóxido, através da espectroscopia PALS, permitiu retirar as conclusões, que se enumeram:

- 1 – o parâmetro associado à aniquilação do e^+ livre e do p -Ps, $\tau_{1,2}$, no maciço do epóxido, não sofre alterações significativas em todos os ambientes onde as amostras foram armazenadas, evidenciando que o maciço do epóxido, durante o seu envelhecimento físico, se mantém praticamente inalterado;
- 2 – o tempo de vida do o -Ps evidencia que o tamanho das nanocavidades existentes no epóxido, ao longo do envelhecimento físico, diminui ligeiramente em todos os ambientes diferenciados;
- 3 – a intensidade do o -Ps mostra que, durante o envelhecimento físico, a quantidade de nanocavidades diminui, até atingir um patamar às 250 horas. A partir desse momento, o número de nanocavidades mantém-se praticamente constante, evidenciando que o envelhecimento físico, a partir das 250 horas, em termos práticos, termina, ficando o epóxido estruturalmente estabilizado;
- 4 – a redução do volume macroscópico do epóxido em estudo durante o seu envelhecimento físico, está de acordo com o descrito pelo modelo FVHD. De acordo com este modelo, esta redução é consequência da aniquilação de algumas das nanocavidades que constituem o seu volume livre.

7.3 – Perspetivas futuras

O trabalho agora apresentado evidencia que a espectroscopia PALS, além de ser uma técnica importante na caracterização de materiais, consegue, ainda, ser capaz de determinar o ganho/perda de massa do epóxico, quando este é exposto a ambientes diferenciados, através de um modelo simples. Esta técnica, também mostrou poder explicar o envelhecimento físico do epóxico em estudo.

Este trabalho evidencia alguns aspetos interessantes, em especial, no que concerne ao modelo apresentado para determinação do ganho/perda de massa baseado em volume livre. Por este motivo, este modelo deve ser utilizado em outros estudos. Nesses estudos, deverão ser utilizados epóxidos com características distintas. A utilização de epóxidos com nanocavidades semelhantes, bem como com nanocavidades diferenciadas, poderá permitir a validação deste modelo para uma vasta gama de epóxidos.

Também a variação de parâmetros como a temperatura, a pressão e o controle da energia dos e^+ , bem como a selagem dos rebordos das amostras, de forma a inibir a incorporação de humidade nestes, devem ser considerados em trabalhos futuros.

Nos últimos anos, inovações na tecnologia digital de aquisição de dados têm permitido criar sistemas para espectroscopia PALS digitais, com melhor resolução temporal do que os seus equivalentes analógicos, havendo sistemas digitais com resoluções temporais inferiores a 200 ps. Estes sistemas digitais, além de permitirem uma maior simplicidade na sua configuração, oferecem, ainda, capacidades idênticas com um custo inferior, em relação aos sistemas analógicos. Outra vantagem importante, neste tipo de sistemas, é a possibilidade de poderem ser utilizados sinais com menor amplitude nos detetores, o que permite aumentar o tempo de vida útil dos fotomultiplicadores.

Dado que o sistema analógico utilizado no laboratório da Universidade de Coimbra tem uma resolução temporal de cerca de 260 ps, a instalação de um sistema digital para aquisição de espectros PALS com uma resolução temporal inferior a 200 ps representaria um passo importante na qualidade da informação obtida, além de todas as vantagens inerentes à utilização de um sistema deste género.

Glossário

Adsorção – é a adesão de um átomo, ião ou molécula de um gás, líquido ou sólido, a uma superfície (cf. Nič *et al.*, 2009).

Álcoois – são uma classe de compostos orgânicos que possuem, na sua estrutura, um ou mais grupos hidroxilo (OH⁻), ligados a carbonos saturados (cf. Nič *et al.*, 2009).

Amidas – são compostos derivados de ácidos que contêm oxigénio e no qual um grupo hidroxilo é substituído por um grupo amina (cf. Nič *et al.*, 2009).

Aminas – são uma classe de compostos químicos orgânicos nitrogenados derivados do amoníaco (NH₃) e que resultam da substituição parcial ou total dos hidrogénios da molécula por grupos funcionais (cf. Nič *et al.*, 2009).

Analizador multicanal – é um dispositivo eletrónico usado para registar um sinal e armazená-lo num canal correspondente, de acordo com o sinal de entrada (cf. Knoll, 2010).

Aniquilação de pares – a colisão entre uma partícula e a sua antipartícula leva à aniquilação mútua sendo criados fotões de radiação gama ou outras partículas (cf. Klemperer *et al.*, 1934). A energia libertada é proporcional à massa total do par, de acordo com a equação, $E=mc^2$.

Antimatéria – é definida como o material composto pela ligação de antipartículas, da mesma forma que as partículas se ligam para formar matéria (e.g., um antiprotão liga-se com um positrão para formar um anti-hidrogénio) (cf. Gabrielse *et al.*, 2007).

Antipartícula – em física de partículas, cada partícula tem uma antipartícula associada com a mesma massa, mas com carga elétrica oposta. Os estados quânticos de uma partícula e da sua antipartícula, podem ser trocados, aplicando simultaneamente os operadores CPT (cf. Kiefer, 2009).

Bisfenol A – é um composto sintético orgânico, que foi primeiramente sintetizado pelo químico russo Alexander Dianin em 1891. Estas moléculas designam-se por bisfenóis, por conterem dois grupos fenol (cf. Dianin, 1891).

Bisfenol F – é um composto orgânico aromático que tem uma estrutura básica semelhante à do bisfenol A e ambos pertencem à categoria de moléculas designadas como bisfenóis. (cf. Rochester *et al.*, 2015).

Calorimetria – como o próprio nome indica, é a disciplina que estuda as transferências de calor entre corpos e as suas tecnologias (cf. Nič *et al.*, 2009).

Câmara de Wilson – é um detetor de partículas utilizado para visualizar a passagem de radiação ionizante. Consiste numa câmara selada, tendo o seu interior saturado de vapor de água ou álcool. Uma partícula energética carregada interage com o vapor ionizando-o. Os iões gasosos resultantes funcionam como núcleos de condensação do vapor, deixando um rasto visível da trajetória da partícula. Estas trajetórias têm formas características, de acordo com a partícula detetada (cf. Gupta *et al.*, 1946).

Cintiladores – são materiais que exibem luminescência quando excitados por radiação ionizante. A utilização destes materiais permite a construção de dispositivos de deteção de partículas, sendo amplamente utilizados em física nuclear e de partículas (cf. Knoll, 2010).

Coefficiente de expansão térmica ou dilatação térmica – é um parâmetro que quantifica a alteração da forma de um determinado material, em função da temperatura a que é submetido. Todos os materiais alteram as suas dimensões, como resultado da alteração da temperatura a que estes se encontram (cf. Tipler *et al.*, 2008).

Concentração – razão entre a massa de um dos constituintes de uma mistura e o volume da totalidade dos seus constituintes. Matematicamente, expressa-se através de, $C = \frac{M_i}{V}$ (cf. Nič *et al.*, 2009).

Conversor analógico para digital – é um dispositivo eletrónico capaz de gerar uma representação digital a partir de uma grandeza analógica (cf. Knoll, 2010).

Conversor tempo para amplitude – é um dispositivo eletrónico que mede o intervalo de tempo entre dois impulsos e gera um sinal analógico proporcional ao tempo medido entre impulsos (cf. Knoll, 2010).

Emissor β^+ – é um decaimento radioativo no qual um protão, dentro do núcleo de um radionuclídeo, se converte num neutrão sendo emitidos um e^+ e um neutrino eletrónico. É consequência da interação fraca que permite a um *quark up* do protão transformar-se, através da troca de um bosão W , num *quark down*, convertendo o protão num neutrão (cf. Griffiths, 2005).

Decaimento radioativo – é o processo pelo qual um nuclídeo instável perde a sua energia, emitindo radiação, para ganhar estabilidade (cf. Rutherford *et al.*, 1908).

Diagrama de Feynman – é uma representação das expressões matemáticas que descrevem o comportamento de partículas subatômicas. Dado que as interações de partículas subatômicas podem ser complexas e difíceis de entender, os diagramas de Feynman são uma descrição visual simples do processo permitindo facilitar a operacionalização do cálculo quantitativo que envolve o modo de interação. (cf. Feynman, 1998).

Difusão – é o movimento de moléculas ou átomos de uma região de alta concentração ou de alto potencial químico, para uma região com baixa concentração ou baixo potencial químico, como resultado do movimento aleatório das moléculas ou átomos (cf. Philibert, 2005).

Dilatometria – é uma técnica utilizada para medir alterações no volume causadas por processos físicos ou químicos (cf. Ackerman *et al.*, 1982).

Discriminadores diferenciais de fração constante – são dispositivos eletrônicos de processamento de sinal, que permitem selecionar o intervalo dos impulsos aceites pelo instrumento (cf. Knoll, 2010).

Dispersão elástica de Rayleigh – é o espalhamento elástico da radiação eletromagnética em todas as direções por partículas muito menores do que o comprimento de onda da radiação (cf. Rayleigh, 1899).

Elipsometria – é uma técnica ótica utilizada no estudo de propriedades dielétricas em amostras finas (cf. Gorlyak *et al.*, 2015).

Envelhecimento físico – em epóxidos, caracteriza-se como uma alteração numa das várias características do epóxido vítreo. O envelhecimento físico traduz-se, geralmente, num aumento da densidade da sua massa (relaxação volumétrica) e/ou numa diminuição da sua energia molecular (relaxação da entalpia) (cf. Struik, 1966).

Epicloridrina – é um composto organoclorado e um epóxido, fortemente reativo. É usada na produção de vários materiais, incluindo resinas de epóxido (cf. Siemel *et al.*, 2000).

Equação de Doolittle – é uma equação semelhante à equação de Flory-Huggins, mas com maior grau de precisão para sistemas poliméricos ligados (cf. Doolittle, 1951).

Equação de onda relativística – é uma equação que descreve o comportamento de partículas com energias elevadas e velocidade próxima da velocidade da luz (cf. Dirac, 1928).

Equação de Schrödinger – é uma equação diferencial que descreve as alterações da função de onda de um sistema quântico em função do tempo (cf. Schrödinger, 1926).

Equação WLF – é uma equação empírica associada à superposição tempo-temperatura. É normalmente utilizada em polímeros derretidos ou outros fluidos que tenham uma transição vítrea (cf. Williams *et al.*, 1955).

Espectroscopia de Raman – técnica utilizada na determinação dos modos vibracionais de moléculas. Foram C.V. Raman e K.S. Krishnan, quem, em 28 de fevereiro de 1928, pela primeira vez, conseguiram demonstrar a dispersão inelástica da luz por um fluido. Raman, por esta descoberta, recebeu em 1930 o prémio Nobel. Esta espectroscopia é amplamente utilizada na identificação de moléculas, devido à assinatura específica que caracteriza cada molécula (cf. Krishnan *et al.*, 1981).

Espectroscopia ESR – a espectroscopia de ressonância de *spin* eletrónico é uma técnica usada no estudo de materiais com eletrões não emparelhados (cf. Brudvig, 1995).

Espectroscopia FTIR – é uma técnica utilizada para obter espectros de infravermelhos de absorção ou emissão de um sólido, líquido ou vapor usando uma fonte de excitação de banda larga (lâmpada de infravermelhos). Utiliza o processo de interferometria para selecionar o comprimento de onda analisado e constrói o espectro aplicando a transformação de Fourier ao interferograma (cf. Griffiths *et al.*, 2007).

Espectroscopia SAXS – técnica que utiliza a dispersão de raios X de ângulo rasante para caracterizar a estrutura da amostra a escalas submicrométricas, permitindo, nomeadamente, quantificar diferenças de densidade nanométricas (cf. Pilz *et al.*, 1979).

Estado de Bloch – solução da equação de Schrödinger para uma partícula sujeita a um potencial periódico. A função de onda típica é uma onda plana modelada por uma função periódica (e.g., um e^- num cristal) (cf. Bloch, 1928).

Estrutura aromática – em química orgânica é uma molécula plana com uma estrutura cíclica e um anel de ligações ressonantes, que exibem maior estabilidade do que outras formas geométricas ou arranjos que usem o mesmo conjunto de átomos (cf. Nič *et al.*, 2009).

Fenóis – são compostos químicos que possuem, na sua estrutura, um ou mais grupos hidroxilo (OH^-) ligados ao benzeno ou outro anel aromático (cf. Nič *et al.*, 2009).

Fermião – de acordo com o modelo padrão da física de partículas, os dois tipos de partículas elementares são os fermiões e os bosões. Os fermiões, são partículas que

possuem *spin* semi-inteiro, comportam-se de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e estão sujeitos à estatística de Fermi-Dirac. Os bósons, são partículas que possuem *spin* inteiro e como não se comportam de acordo com o princípio de exclusão de Pauli podem existir várias partículas no mesmo estado sendo descritos pela estatística de Bose-Einstein (cf. Oerter, 2006).

Fluorescência – a espectroscopia de fluorescência analisa a luz emitida por uma amostra após esta ser excitada através de um feixe de luz (normalmente radiação ultravioleta (cf. Lakowicz, 1999).

Fluxo difusivo – os vários modelos para a difusão expressam o vetor fluxo difusivo J relacionando-o com o gradiente da concentração e da natureza do material a essa temperatura, através da chamada contante de difusão (cf. Kirkwood *et al.*, 1960).

Fonões – são a descrição na mecânica quântica do movimento vibracional elementar, quando este oscila numa frequência única, numa rede cristalina de átomos ou moléculas. O mesmo que o modo normal de progressão de uma vibração através do cristal (cf. Simon, 2013).

Força de Van der Waals – são forças atrativas ou repulsivas, exercidas entre dipolos moleculares permanentes. Estas interações são muito dependentes da distância, limitando o seu alcance apenas à escala atômica (cf. Nič *et al.*, 2009).

Fotomultiplicador – é um tubo de vácuo que converte luz em corrente elétrica. A corrente elétrica produzida resulta do processo de aceleração dos e^- emitidos pelo fotocátodo que os pode multiplicar (cf. Knoll, 2010).

Foto-oxidação – é a degradação de uma superfície do polímero, na presença de oxigênio ou ozono. É uma alteração química que reduz a massa molecular do polímero e, conseqüentemente, o material torna-se mais frágil, com redução da sua resistência à tração, impacto e alongamento, bem como descoloração e perda de suavidade da superfície (cf. Moustaghfir *et al.*, 2004).

Funções de Kohlrausch – são funções matemáticas introduzidas por Rudolf Kohlrausch em 1854 para descrever a descarga de um condensador (cf. Kohlrausch, 1854).

Gradiente – é uma alteração no valor de uma quantidade (e.g., concentração, pressão, etc.) em função de outra variável espacial. Matematicamente, o gradiente é uma generalização da derivada direcional; é o vetor que num ponto de um campo indica a

direção máxima da variável do campo e a sua direção. Representa-se pelo símbolo nabla, ∇ (cf. Schey, 2005).

Grupo amina – em química orgânica é um grupo funcional que contém um átomo de azoto com um par de eletrões de valência que não são partilhados com outro átomo (cf. Nič *et al.*, 2009).

Grupos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos – são grupos funcionais constituídos por anéis com átomos de carbono e hidrogénio (cf. Nič *et al.*, 2009).

Interferómetro de Michelson – é o tipo mais fundamental de interferómetro de dois feixes. A sua utilização consiste em dividir um feixe de luz em dois caminhos, refleti-los de volta e recombiná-los para produzir um padrão de interferência (cf. Halliday *et al.*, 2016).

Lei de conservação da massa – a equação geral de continuidade determinada pelo teorema da divergência para fluidos e quando a massa é conservada, é $\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ (cf. Aris, 1989).

Massa reduzida – é a massa inercial “efetiva” em problemas que incluam dois corpos. Neste tipo de problemas, as massas individuais substituem-se pela massa reduzida, por forma a que estes problemas possam ser resolvidos, como se se tratasse de um corpo único (cf. Forshaw *et al.*, 2009).

Mecânica quântica – é uma teoria fundamental da física, que descreve os sistemas físicos cujas dimensões espaciais, muito pequenas, se encontram próximas ou abaixo da escala atómica (cf. Mehra *et al.*, 1982).

Mecanismos isotérmicos – são mecanismos termodinâmicos que ocorrem a temperatura constante num sistema fechado, sistema este que permite trocas de energia, mas não de matéria, entre o sistema e a sua vizinhança (cf. Halliday *et al.*, 2016).

Método da dinâmica molecular – é um método utilizado em simulações informáticas para a análise de movimentos físicos de átomos e moléculas. Neste modelo os átomos e moléculas podem interagir por um período de tempo fixo, criando uma imagem da evolução dinâmica do sistema (cf. Komarov *et al.*, 2007).

Método de Monte Carlo – é uma vasta gama de algoritmos informáticos baseados na repetição exaustiva de amostragens aleatórias, de forma a obter resultados numéricos estatísticos. O conceito básico, é a utilização da aleatoriedade das amostragens geradas

na resolução de problemas que podem, em princípio, ser determinísticos (cf. Kroese *et al.*, 2014).

Monómeros – são pequenas moléculas que podem ligar-se a outros monómeros, formando, deste modo, moléculas maiores, denominadas polímeros: *e.g.* a glicose é um monómero que polimeriza formando o amido, celulose e glicogénio (cf. Cowie *et al.*, 2007).

Novolac – são resinas de fenol-formaldeído com uma relação molar de formaldeído para fenol inferior a um (cf. Gardziella *et al.*, 2000).

Nucleófilo – é uma substância capaz de doar um par de eletrões para um eletrófilo (reagente químico atraído por zonas ricas em eletrões) para criar uma ligação química numa reação. Todas as moléculas e iões com um par de eletrões livres podem atuar como nucleófilos, *e.g.*, água, álcoois e água oxigenada (cf. Ingold, 1933).

Número de onda – é uma grandeza física inversamente proporcional ao comprimento de onda e pode ser definido como o número de comprimentos de onda por unidade de distância, *i.e.*, $1/\lambda$ em que λ representa o comprimento de onda (cf. Britannica, 2019).

Oligómeros – são moléculas complexas constituídas por um número finito de unidades de monómeros em contraste com os polímeros, que são constituídos por um número infinito de monómeros (cf. Nič *et al.*, 2009).

Oxirano – é outra designação dada ao grupo funcional epóxido (cf. Nič *et al.*, 2009).

Partículas relativísticas – são partículas massivas que se podem propagar num vasto leque de velocidades, sendo a sua energia cinética, no mínimo, superior a duas vezes a sua energia em repouso, incluindo velocidades comparáveis com a velocidade da luz (cf. Einstein, 1905^a).

Passeio aleatório – um passeio aleatório, também designado movimento *browniano* (*random walk*), conceito introduzido, em 1905, por Pearson, é um objeto matemático que descreve um caminho que consiste de uma sucessão de passos aleatórios (cf. Pearson, 1905).

Peróxidos – são compostos que apresentam a fórmula geral R-O-O-R', em que R e R' representam radicais orgânicos. Se o radical R for o hidrogénio, o composto é denominado hidroperóxido (cf. Nič *et al.*, 2009).

Poliepóxidos – os poliepóxidos ou resinas de epóxido caracterizam-se por serem um tipo de material que se torna rígido quando se mistura com um agente catalisador ou "endurecedor". As resinas epóxicas mais conhecidas são baseadas em bisfenol-A, bisfenol-

F ou Novolac. Os agentes de cura mais comuns são as aminas polifuncionais, os ácidos anidridos, os fenóis, os álcoois e os tióis (cf. Ellis, 1993).

Polímeros – são moléculas complexas, macromoléculas, constituídas por pequenas unidades estruturais, monómeros, que se repetem e que estão unidas entre si por ligações covalentes (cf. Nič *et al.*, 2009).

Politetrafluoretileno – é um polímero conhecido mundialmente pelo nome comercial teflon[®], marca registada da empresa DuPont (disponível em <<https://www.dupont.com/>> consultada em 3 de setembro de 2018). A sua principal característica é ser praticamente inerte, reagindo com outras substâncias químicas apenas em situações muito específicas.

Positronium quenching – é o processo, segundo o qual, o *o*-Ps, sofre uma troca de *spin* por alteração do *spin* do seu e^- ligado, traduzindo-se numa conversão do *o*-Ps em *p*-Ps, reduzindo o seu tempo de vida de uma forma drástica e alterando o seu modo de aniquilação (cf. Hyodo *et al.*, 2009).

Potencial químico – de uma espécie numa mistura, define-se como a taxa de alteração da energia livre de um sistema termodinâmico em relação à alteração no número de átomos ou moléculas dessa espécie que foram adicionadas/removidas ao sistema (cf. Atkins *et al.*, 2006).

Pré-polímeros – um pré-polímero refere-se a um monómero, *i.e.*, pequena molécula que se pode ligar a outros monómeros, formando, deste modo, moléculas maiores ou sistemas de monómeros que reagiram para um estado intermédio capaz de polimerizar através de grupos reativos (cf. Nič *et al.*, 2009).

Primeira lei de Fick – como também lembra Philibert (cf. Philibert, 2005) a primeira lei de Fick é análoga às encontradas na mesma época por outros investigadores, tais como: lei de Darcy para o fluxo hidráulico (cf. Darcy, 1856), a lei de Ohm para o transporte de cargas (cf. Millikan *et al.*, 1917) e a lei de Fourier para o transporte de calor (cf. Fourier, 2009).

Princípio de exclusão de Pauli – é um princípio da mecânica quântica formulado por Wolfgang Pauli, que afirma que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico, simultaneamente (cf. Pauli, 1925).

Produção de pares – refere-se à criação de uma partícula elementar e da sua antipartícula, geralmente, a partir de um fóton. Este processo ocorre quando o fóton interage com um núcleo atômico, permitindo que este produza um eletrão e um positrão, sem violar a lei da conservação do momento (cf. Krane, 1988).

Raios cósmicos – são partículas extremamente penetrantes com energia elevada, compreendida tipicamente entre 10^8 e 10^{19} eV. Essas partículas, ao chegarem à Terra, colidem com os núcleos dos átomos da atmosfera e dão origem a outras partículas, formando uma “chuva” de partículas secundárias com menos energia, dispersando, desta forma, a sua energia inicial (cf. *Daintith et al., 2010*).

Refletometria – é uma técnica que usa a reflexão de ondas em superfícies e interfaces para detectar ou caracterizar objetos (cf. *Smail et al., 2011*).

Regressão linear – é um processo estatístico para estimar a reta que mais se aproxima aos dados, de acordo com os critérios matemáticos específicos (cf. *Schittkowski, 2013*).

Regressão não linear – é uma forma de análise, onde os dados experimentais são modelados por uma função que é uma combinação não linear dos parâmetros do modelo e depende de uma ou mais variáveis independentes (cf. *Schittkowski, 2013*).

Relatividade especial – é uma teoria da física, comumente aceita e experimentalmente bem testada, desenvolvida por Albert Einstein para descrever a mecânica dos corpos de dimensões convencionais com velocidades muito elevadas, comparáveis à velocidade da luz no vácuo (cf. *Einstein, 1905^a*).

Secção eficaz – em física de partículas é a área que mede a probabilidade de uma interação ocorrer (cf. *Newton, 1982*).

Segunda lei de Fick – descreve a forma como a difusão causa a variação da concentração de um absorvido ao longo do tempo (cf. *Crank, 1975*).

Spin – como o nome sugere, está relacionado com a rotação de uma partícula segundo um eixo e é uma forma intrínseca do momento angular, característico de uma partícula elementar, núcleo atômico ou mesmo de partículas compostas (cf. *Griffiths, 2005*).

Temperatura de transição vítrea – é a temperatura para a qual materiais amorfos sofrem uma transição reversível caracterizada pela passagem de um estado rígido e vitrificado a um estado viscoso, borrachoso, por aumento da temperatura, $T \geq T_g$ (cf. *ISO 11357-2:2013*).

Teorema CPT – é o princípio segundo o qual os sistemas físicos são invariantes para transformações que envolvem, em simultâneo, as operações de inversão da carga C, inversão de paridade P e inversão do tempo T (cf. *Kiefer, 2009*).

Teoria da eletrodinâmica quântica – é a teoria quântica de campo relativística, que descreve o campo eletromagnético (cf. *Feynman, 1998*). Esta teoria descreve todos os

fenómenos que envolvem partículas carregadas eletricamente e que interagem através da força eletromagnética.

Tióis – são compostos organossulfurados que contêm um grupo tiol (SH) ligado por uma ligação de carbono a um qualquer radical, desde que este não seja o hidrogénio (cf. Nič *et al.*, 2009).

Transformada de Fourier – é uma transformada integral que expressa uma função dependente do espaço ou tempo numa função dependente dos números de onda ou das frequências, respetivamente (cf. Bailey *et al.*, 1994).

Transição de fase de primeira ordem – é uma mudança no estado macroscópico num sistema. É comum usar-se o termo para descrever as transições dos estados básicos da matéria: sólido, líquido, gasoso e plasma (cf. Jaeger, 1998).

Viscosidade – é a medida da resistência de um fluido à sua deformação gradual, por aplicação de uma tensão física (cf. Nič *et al.*, 2009).

Volume livre – é o espaço disponível, não ocupado, dentro do epóxido, ao nível microscópico (cf. Douglas, 2014).

Referências bibliográficas

- Abdelmola, F., & Carlsson, L. (2018). Water uptake in epoxy matrix with voids: Experiments and modeling. *Journal of Composite Materials*, 002199831879485. doi:10.1177/0021998318794857
- Ackerman, D. A., & Anderson, A. C. (1982). Dilatometry at low temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 53(11), 1657–1660. doi:10.1063/1.1136879
- Adachi, S., Chiba, M., Hirose, T., Nagayama, S., Nakamitsu, Y., Sato, T., & Yamada, T. (1990). Measurement of $e^+ e^-$ annihilation at rest into four γ rays. *Physical Review Letters*, 65(21), 2634–2637. doi:10.1103/physrevlett.65.2634
- Adachi, S., Chiba, M., Hirose, T., Nagayama, S., Nakamitsu, Y., Sato, T., & Yamada, T. (1994). Precise measurements of $e^+ e^-$ annihilation at rest into four photons and the search for exotic particles. *Physical Review A*, 49(5), 3201–3208. doi:10.1103/physreva.49.3201
- Adamson, M.J. (1980). Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of Materials Science*, 15(7), 1736–1745. doi:10.1007/bf00550593
- Aharonov, Y., Avignone, F.T., Brodzinski, R.L., Collar, J.I., García, E., Miley, H.S., Morales, A., Salinas, A., Sarsa, M.L., & Villar, J. A. (1995). New laboratory bounds on the stability of the electron. *Physical Review D*, 52(7), 3785–3792. doi:10.1103/physrevd.52.3785
- Alatalo, M., Barbiellini, B., Hakala, M., Kauppinen, H., Korhonen, T., Puska, M.J., Saarinen, K., Hautojärvi, P., & Nieminen, R.M. (1996). Theoretical and experimental study of positron annihilation with core electrons in solids. *Physical Review B*, 54(4), 2397–2409. doi:10.1103/physrevb.54.2397
- Alfrey, T., Goldfinger, G., & Mark, H. (1943). The Apparent Second-Order Transition Point of Polystyrene. *Journal of Applied Physics*, 14(12), 700–705. doi:10.1063/1.1714949

- Alfrey, T., Gurnee, E.F., & Lloyd, W.G. (1966). Diffusion in glassy polymers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 12(1), 249–261. doi:10.1002/polc.5070120119
- Allen M.P., & Tildesley, D.J. (2002). *Computer Simulation of Liquids: Second Edition*. Oxford: Clarendon Press. doi: 10.1093/oso/9780198803195.001.0001
- Anderson, C.D. (1933). The Positive Electron. *Physical Review*, 43(6), 491–494. doi:10.1103/physrev.43.491
- Andrejew, E., & Baschnagel, J. (1996). Aging effects in glassy polymers: a Monte Carlo study. *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, 233(1-2), 117–131. doi:10.1016/s0378-4371(96)00235-x
- Angell, C.A. (1996). The glass transition. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(4), 578–585. doi:10.1016/s1359-0286(96)80076-3
- Apicella, A., Tessieri, R., & De Cataldis, C. (1984). Sorption modes of water in glassy epoxies. *Journal of Membrane Science*, 18, 211–225. doi:10.1016/s0376-7388(00)85035-8
- Aris, R. (1989). *Vectors, tensors, and the basic equations of fluid mechanics*. Dover Publications.
- Arnoult, M., Saiter, J.M., Pareige, C., Meseguer Dueñas, J.M., Gómez Ribelles, J.L., & Molina Mateo, J. (2009). Bond fluctuation model to describe physical aging in polymeric materials. *The Journal of Chemical Physics*, 130(21), 214905. doi:10.1063/1.3134685
- Askadskii, A.A. (2015). Methods for calculating the physical properties of polymers. *Review Journal of Chemistry*, 5(2), 83–142. doi:10.1134/s2079978015020016
- ASTM E104-85 (1996). *Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions*. American Society for Testing and Materials. Doi:10.1520/E0104-85R96
- Atkins, P., & De Paula, J. (2006). *Atkins' Physical chemistry*. 8th edition. Oxford University Press.

- Bailey, D.H., & Swarztrauber, P.N. (1994). A Fast Method for the Numerical Evaluation of Continuous Fourier and Laplace Transforms. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 15(5), 1105–1110. doi:10.1137/0915067
- Baker, E.A., Rittigstein, P., Torkelson, J.M., & Roth, C.B. (2009). Streamlined ellipsometry procedure for characterizing physical aging rates of thin polymer films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47(24), 2509–2519. doi:10.1002/polb.21861
- Balik, C.M. (1996). On the Extraction of Diffusion Coefficients from Gravimetric Data for Sorption of Small Molecules by Polymer Thin Films. *Macromolecules*, 29(8), 3025–3029. doi:10.1021/ma9509467
- Ball, J.M., Wren, J.C., & Mitchell, J.R. (2003). The dissolution of organic solvents from Amerlock 400 epoxy paint. *Canadian Journal of Chemistry*, 81(7), 850–860. doi:10.1139/v03-093
- Basson, J.K. (1954). Direct Quantitative Observation of the Three-Photon Annihilation of a Positron-Negatron Pair. *Physical Review*, 96(3), 691–696. doi:10.1103/physrev.96.691
- Beling, C.D., & Charlton, M. (1987). Low-energy positron beams-origins, developments and applications. *Contemporary Physics*, 28(3), 241–266. doi:10.1080/00107518708219072
- Bellotti, E., Corti, M., Fiorini, E., Liguori, C., Pullia, A., Sarracino, A., Sverzellati, P., & Zanotti, L. (1983). A new experimental limit on electron stability. *Physics Letters B*, 124(5), 435–438. doi:10.1016/0370-2693(83)91490-9
- Beringer, R., & Montgomery, C.G. (1942). The Angular Distribution of Positron Annihilation Radiation. *Physical Review*, 61(5-6), 222–224. doi:10.1103/physrev.61.222
- Berthier, L., & Biroli, G. (2011). Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Reviews of Modern Physics*, 83(2), 587–645. doi:10.1103/revmodphys.83.587
- Bhabha, H.J., & Hulme, H.R. (1934). The Annihilation of Fast Positrons by Electrons in the K-Shell. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 146(859), 723–736.

doi:10.1098/rspa.1934.0184

Binder, K., Baschnagel, J., & Paul, W. (2003). Glass transition of polymer melts: test of theoretical concepts by computer simulation. *Progress in Polymer Science*, 28(1), 115–172. doi:10.1016/s0079-6700(02)00030-8

Blackett, P.M.S., & Occhialini, G.P.S. (1933). Some Photographs of the Tracks of Penetrating Radiation. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 139(839), 699–726. doi:10.1098/rspa.1933.0048

Bloch, F. (1928). Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift Fur Physik*, 52(7-8), 555–600. doi:10.1007/bf01339455

Bohr, N. (1913). I. On the constitution of atoms and molecules. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 26(151), 1–25. doi:10.1080/14786441308634955

Bonniau, P., & Bunsell, A.R. (1981). A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites. *Journal of Composite Materials*, 15(3), 272–293. doi:10.1177/002199838101500306

Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegría, A., & Colmenero, J. (2012). Enthalpy Recovery in Nanometer to Micrometer Thick Polystyrene Films. *Macromolecules*, 45(12), 5296–5306. doi:10.1021/ma300622k

Boucher, V.M., Cangialosi, D., Alegría, A., & Colmenero, J. (2014). Accounting for the thickness dependence of the Tg in supported PS films via the volume holes diffusion model. *Thermochimica Acta*, 575, 233–237. doi:10.1016/j.tca.2013.10.023

Brandt, W., & Paulin, R. (1977). Positron implantation-profile effects in solids. *Physical Review B*, 15(5), 2511–2518. doi:10.1103/physrevb.15.2511

Brandt, W.W. (1959). Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecule Diffusion in High Polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(7), 1080–1085. doi:10.1021/j150577a012

Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "Wavenumber". *Encyclopedia Britannica*, 8 abr. 2019, <https://www.britannica.com/science/wave-number>. consultada em 8 de abril de 2019.

- Brown, C.J., & Humberston, J.W. (1984). Positronium formation in p-wave positron-hydrogen scattering. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 17(12), L423–L426. doi:10.1088/0022-3700/17/12/008
- Brown, C.J., & Humberston, J.W. (1985). Positronium formation in positron-hydrogen scattering. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 18(12), L401–L406. doi:10.1088/0022-3700/18/12/010
- Brown, D., Clarke, J.H.R., Okuda, M., & Yamazaki, T. (1994). A molecular dynamics study of chain configurations in n-alkane-like liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 100(2), 1684–1692. doi:10.1063/1.466596
- Brudvig, G.W. (1995). [22] Electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Biochemical Spectroscopy*, 536–554. doi:10.1016/0076-6879(95)46024-1
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319. doi:10.1021/ja01269a023
- Bueche, F. (1962). Rate and Pressure Effects in Polymers and Other Glass-Forming Substances. *The Journal of Chemical Physics*, 36(11), 2940–2946. doi:10.1063/1.1732405
- Bumrah, G.S., & Sharma, R.M. (2016). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6(3), 209–215. doi:10.1016/j.ejfs.2015.06.001
- Cadenato, A., Salla, J.M., Ramis, X., Morancho, J.M., Marroyo, L.M., & Martín, J.L. (1997). Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques. *Journal of Thermal Analysis*, 49(1), 269–279. doi:10.1007/bf01987448
- Cameron, G.G., Miles, I.S., & Bullock, A.T. (1987). Distribution in correlation times for rotational diffusion of spin probes in polymers. *British Polymer Journal*, 19(2), 129–134. doi:10.1002/pi.4980190206
- Cangialosi, D., Boucher, V.M., Alegría, A., & Colmenero, J. (2013). Direct Evidence of Two Equilibration Mechanisms in Glassy Polymers. *Physical Review Letters*, 111(9). doi:10.1103/physrevlett.111.095701

- Cangialosi, D., Schut, H., Van Veen, A., & Picken, S.J. (2003). Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy for Measuring Free Volume during Physical Aging of Polycarbonate. *Macromolecules*, 36(1), 142–147. doi:10.1021/ma021214z
- Cangialosi, D., Wübbenhorst, M., Groenewold, J., Mendes, E., Schut, H., Van Veen, A., & Picken, S.J. (2004). Physical aging of polycarbonate far below the glass transition temperature: Evidence for the diffusion mechanism. *Physical Review B*, 70(22). doi:10.1103/physrevb.70.224213
- Capricho, J. C., Fox, B., & Hameed, N. (2019). Multifunctionality in Epoxy Resins. *Polymer Reviews*, 60(1), 1–41. doi:10.1080/15583724.2019.1650063
- Carter, H.G., & Kibler, K.G. (1978). Langmuir-Type Model for Anomalous Moisture Diffusion In Composite Resins. *Journal of Composite Materials*, 12(2), 118–131. doi:10.1177/002199837801200201
- Casteleiro, J.M. (coord.) (2001). *Dicionário da língua portuguesa contemporânea*, 2 vol. Lisboa: Academia das Ciências / Editorial Verbo.
- CBI (2018). *China Business Intelligence*. <http://chinabusinessintelligence.com/> consultada em 2 de julho de 2018.
- Chan, Y.F., & McEachran, R.P. (1976). Inelastic P-wave positron-hydrogen scattering. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9(16), 2869–2875. doi:10.1088/0022-3700/9/16/021
- Chang, T., Tang, H., & Li, Y. (1985). Gamma-ray energy spectrum from orthopositronium three-gamma decay. *Physics Letters B*, 157(5-6), 357–360. doi:10.1016/0370-2693(85)90380-6
- Chang, T.D., Carr, S.H., & Brittain, J.O. (1982). Studies of epoxy resin systems: Part A: A study of the origins of the secondary relaxations of epoxy resins by thermally stimulated depolarization. *Polymer Engineering and Science*, 22(18), 1205–1212. doi:10.1002/pen.760221806
- Charlton, M., & Humberston, J.W. (2001). *Positron Physics*. United Kingdom, Cambridge University Press.
- Chen, H., Cheng, M.L., Jean, Y.C., Lee, L.J., & Yang, J. (2008). Effect of CO₂ exposure on free volumes in polystyrene studied by positron annihilation

spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(4), 388–405. doi:10.1002/polb.21374

Choi, S. (2011). Study of hygrothermal effects and cure kinetics on the structure-property relations of epoxy-amine thermosets: Fundamental analysis and application. M.E. Thesis, Uni. Of Florida, Gainesville, FL.

Choudalakis, G., & Gotsis, A.D. (2009). Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*, 45(4), 967–984. doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027

Chow, T.S. (1984). Molecular kinetic theory of the glass transition. *Polymer Engineering and Science*, 24(14), 1079–1086. doi:10.1002/pen.760241403

Chow, T.S., & Prest, W.M. (1982). Structural recovery of quenched and annealed glasses. *Journal of Applied Physics*, 53(10), 6568–6573. doi:10.1063/1.330084

Cohen, M.H., & Turnbull, D. (1959). Molecular Transport in Liquids and Glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31(5), 1164–1169. doi:10.1063/1.1730566

Collings, T.A., Harvey, R.J., & Dalziel, A.W. (1993). The use of elevated temperature in the structural testing of FRP components for simulating the effects of hot and wet environmental exposure. *Composites*, 24(8), 625–634. doi:10.1016/0010-4361(93)90125-r

Costa, A.P.O. (1998). Estudo do Comportamento Cinético e Mecânico – Dinâmico de Resinas de Epóxi a base de Óleo de Soja Epoxidado, Tese de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre.

Costa, M.L., Rezende, M.C., & Pardini, L.C. (1999). Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. *Polímeros*, 9(2), 37–44. doi:10.1590/s0104-14281999000200011

Cotugno, S., Mensitieri, G., Musto, P., & Sanguigno, L. (2005). Molecular Interactions in and Transport Properties of Densely Cross-Linked Networks: A Time-Resolved FT-IR Spectroscopy Investigation of the Epoxy/H₂O System. *Macromolecules*, 38(3), 801–811. doi:10.1021/ma040008j

Cowie, J.M.G., & Arrighi, V. (2007). *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. 3 ed, CRC Press.

- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press.
- Cui, T., Verberne, P., & Meguid, S.A. (2017). Characterization and atomistic modeling of the effect of water absorption on the mechanical properties of thermoset polymers. *Acta Mechanica*, 229(2), 745–761. doi:10.1007/s00707-017-1997-y
- Curie, I., & Joliot, F. (1933). Electrons produced by artificial disintegration. *Électrons de matérialisation et de transmutation*. *J. Phys. Radium*, 4, 8, 494-500. doi: 10.1051/jphysrad:0193300408049400
- Curro, J.G., Lagasse, R.R., & Simha, R. (1981). Use of a theoretical equation of state to interpret time-dependent free volume in polymer glasses. *Journal of Applied Physics*, 52(10), 5892–5897. doi:10.1063/1.329826
- Curro, J.G., Lagasse, R.R., & Simha, R. (1982). Diffusion model for volume recovery in glasses. *Macromolecules*, 15(6), 1621–1626. doi:10.1021/ma00234a032
- Curro, J.J., & Roe, R.J. (1984). Isothermal relaxation of specific volume and density fluctuation in poly(methyl methacrylate) and polycarbonate. *Polymer*, 25(10), 1424–1430. doi:10.1016/0032-3861(84)90104-6
- Czarnecki, A. (1999). Positronium properties. Physics Department Brookhaven National Laboratory Upton, New York. Talk given at the 39th Cracow School of Theoretical Physics, Zakopane, May.
- D' Almeida, J.R.M., Cella, N., Monteiro, S.N., & Miranda, L.C.M. (1998). Thermal diffusivity of an epoxy system as a function of the hardener content. *Journal of Applied Polymer Science*, 69(7), 1335–1341. doi:10.1002/(sici)1097-4628(19980815)69:7<1335::aid-app8>3.0.co;2-f
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1-3), 135–224. doi:10.1016/s0001-8686(00)00082-8
- Daintith, J., & Gould, W. (2010). *The Facts on File Dictionary of Astronomy*, 5 ed., Market House Books.
- Darcy, H. (1856). *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*. Typographie Hennuyer. Batignolles.

- Davis, W.J., & Pethrick, R.A. (1998). Investigation of physical ageing in polymethylmethacrylate using positron annihilation, dielectric relaxation and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer*, 39(2), 255–266. doi:10.1016/s0032-3861(97)00392-3
- De'Nève, B., & Shanahan, M.E. (1993). Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. *Polymer*, 34(24), 5099–5105. doi:10.1016/0032-3861(93)90254-8
- DeBenedetti, S., Cowan, C.E., & Konneker, W.R. (1949). Angular Distribution of Annihilation Radiation. *Physical Review*, 76(3), 440–440. doi:10.1103/physrev.76.440
- Deutsch, M. (1951). Evidence for the Formation of Positronium in Gases. *Physical Review*, 82(3), 455–456. doi:10.1103/physrev.82.455
- Dianin, A.P. (1891). “О продуктах конденсации кетонов с фенолами” [Condensation of ketones with phenols]. *Журнал Русского Физико-Химического*, *Journal of the Russian Physical-Chemical Society*, (in Russian), 23, 488–517, 523–546, 601–611.
- Dirac, P.A.M. (1928). The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 117(778), 610–624. doi:10.1098/rspa.1928.0023
- Dirac, P.A.M. (1930). On the Annihilation of Electrons and Protons. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26(03), 361. doi:10.1017/s0305004100016091
- Dirac, P.A.M. (1930^a). A Theory of Electrons and Protons. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 126(801), 360–365. doi:10.1098/rspa.1930.0013
- Dlubek, G., Bondarenko, V., Pionteck, J., Supej, M., Wutzler, A., & Krause-Rehberg, R. (2003). Free volume in two differently plasticized poly(vinyl chloride)s: a positron lifetime and PVT study. *Polymer*, 44(6), 1921–1926. doi:10.1016/s0032-3861(03)00056-9

Dlubek, G., Buchhold, R., Hübner, C., & Nakladal, A. (1999). Water in Local Free Volumes of Polyimides: A Positron Lifetime Study. *Macromolecules*, 32(7), 2348–2355. doi:10.1021/ma981381s

Dlubek, G., Redmann, F., & Krause-Rehberg, R. (2002). Humidity-induced plasticization and antiplasticization of polyamide 6: A positron lifetime study of the local free volume. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(2), 244–255. doi:10.1002/app.10319

Doolittle, A.K. (1951). Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *Journal of Applied Physics*, 22(12), 1471–1475. doi:10.1063/1.1699894

Dorkenoo, K.D., & Pfromm, P.H. (1999). Experimental evidence and theoretical analysis of physical aging in thin and thick amorphous glassy polymer films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(16), 2239–2251. doi:10.1002/(sici)1099-0488(19990815)37:16<2239::aid-polb26>3.0.co;2-8

Douglas, E.P. (2014). *Introduction To Materials Science And Engineering. A Guided Inquiry*. Pearson.

Dresden, M. (1954). Speculations on the Behavior of Positrons in Superconductors. *Physical Review*, 93(6), 1413–1414. doi:10.1103/physrev.93.1413

Dumond, J.W.M., Lind, D.A., & Watson, B.B. (1949). Precision Measurement of the Wave-Length and Spectral Profile of the Annihilation Radiation from Cu^{64} with the Two-Meter Focusing Curved Crystal Spectrometer. *Physical Review*, 75(8), 1226–1239. doi:10.1103/physrev.75.1226

Einstein, A. (1905). Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen Der Physik*, 322(8), 549–560. doi:10.1002/andp.19053220806

Einstein, A. (1905^a). Zur Elektrodynamik bewegter Körper, *Annalen der Physik*, vol. 4, t. 17.

El Yagoubi, J., Lubineau, G., Roger, F., & Verdu, J. (2012). A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption–desorption in an anhydride-

cured epoxy resin. *Polymer*, 53(24), 5582–5595. doi:10.1016/j.polymer.2012.09.037

Eldrup, M., Lightbody, D., & Sherwood, J.N. (1981). The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. *Chemical Physics*, 63(1-2), 51–58. doi:10.1016/0301-0104(81)80307-2

Eldrup, M., Vehanen, A., Schultz, P.J., & Lynn, K.G. (1985). Positronium formation and diffusion in crystalline and amorphous ice using a variable-energy positron beam. *Physical Review B*, 32(11), 7048–7064. doi:10.1103/physrevb.32.7048

Eller, K., Henkes, E., Rossbacher, R., & Höke, H. (2011). Amines, Aliphatic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition.

Ellis, B. (1993). Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, 1–36. doi:10.1007/978-94-011-2932-9_1

Elwell, R.J., & Pethrick, R.A. (1990). Positron annihilation studies of poly(methyl methacrylate) plasticized with dicyclohexyl phthalate. *European Polymer Journal*, 26(8), 853–856. doi:10.1016/0014-3057(90)90157-y

Eyring, H., & Ree, T. (1955). A Generalized Theory of Plasticity Involving the Virial Theorem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 41(3), 118–122. doi:10.1073/pnas.41.3.118

Fan, H.B., Chan, E.K.L., Wong, C.K.Y., & Yuen, M.M.F. (2006). Investigation of moisture diffusion in electronic packages by molecular dynamics simulation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(16), 1937–1947. doi:10.1163/156856106779116588

Felder, R.M., & Huvard, G.S. (1980). 17. Permeation, Diffusion, and Sorption of Gases and Vapors. *Polymers - Physical Properties*, 315–377. doi:10.1016/s0076-695x(08)60536-0

Ferrell, R.A. (1958). Ortho-Parapositronium Quenching by Paramagnetic Molecules and Ions. *Physical Review*, 110(6), 1355–1357. doi:10.1103/physrev.110.1355

Feynman, R.P. (1998). *Quantum Electrodynamics*. (New ed.). Westview Press.

Fick, A. (1855). Ueber Diffusion. *Annalen Der Physik Und Chemie*, 170(1), 59–86. doi:10.1002/andp.18551700105

Fick, A. (1855^a). V. On liquid diffusion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10(63), 30–39. doi:10.1080/14786445508641925

Fieldson, G.T., & Barbari, T.A. (1993). The use of FTi.r.-a.t.r. spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers. *Polymer*, 34(6), 1146–1153. doi:10.1016/0032-3861(93)90765-3

Forshaw, J.R., & Smith, A.G. (2009). *Dynamics and Relativity*. John Wiley & Sons.

Forsyth, M., Meakin, P., MacFarlane, D.R., & Hill, A.J. (1995). Free volume and conductivity of plasticized polyether-urethane solid polymer electrolytes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(39), 7601–7617. doi:10.1088/0953-8984/7/39/003

Fourier, J.B.J. (2009). *Théorie Analytique de la Chaleur*. Cambridge Library Collection.

Frieberg, B., Glynos, E., & Green, P.F. (2012). Structural Relaxations of Thin Polymer Films. *Physical Review Letters*, 108(26). doi:10.1103/physrevlett.108.268304

Frisch, H.L., & Prager, S. (1971). Time Lag and Fluctuations in Diffusion through an Inhomogeneous Material. *The Journal of Chemical Physics*, 54(4), 1451–1453. doi:10.1063/1.1675037

Fujimori, H., & Oguni, M. (1993). Construction of an adiabatic calorimeter at low temperatures and glass transition of crystalline 2-bromothiophene. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 54(2), 271–280. doi:10.1016/0022-3697(93)90319-m

Fujita, H., & Kishimoto, A. (1961). Interpretation of Viscosity Data for Concentrated Polymer Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 34(2), 393–398. doi:10.1063/1.1700962

Fujita, H., Kishimoto, A., & Matsumoto, K. (1960). Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems polymethyl acrylate and n-alkyl

acetates. *Transactions of the Faraday Society*, 56, 424.
doi:10.1039/tf9605600424

Fulcher, G.S. (1925). Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6), 339–355.
doi:10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x

Fuller, R.T., Fornes, R.E., & Memory, J.D. (1979). NMR study of water absorbed by epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(6), 1871–1874. doi:10.1002/app.1979.070230627

Gabrielse, G., Kolthammer, W., Kuljanishvili, I., Larochelle, P., Le Sage, D., Levitt, B., McConnell, R., Wrubel, J., Oelert, W., Goldenbaum, F., Grzonka, F., Sefzick, T., Zhang, Z., Hessels, E., Storry, C., Carew, A., Comeau, D., George, M., Weel, M., Walz, J., Markert, F., Nillius, F., Speck, A., Hänsch, T.W., & Eikema, K. (2007). The Production and Study of Cold Antihydrogen. Antihydrogen TRAP Collaboration (ATRAP). Progress Report. Presented to the CERN SPSC on 6 January 2007.

Ganesh, K., Nagarajan, R., & Duda, J.L. (1992). Rate of gas transport in glassy polymers: a free volume based predictive model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(3), 746–755. doi:10.1021/ie00003a016

Ganguly, B.N. (2012). Positron Annihilation Spectroscopy: A Prelude to Modern Aspects. *Defect and Diffusion Forum*, 331, 7–21.
doi:10.4028/www.scientific.net/ddf.331.7

Garden, L., & Pethrick, R.A. (2017). A dielectric study of water uptake in epoxy resin systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(16). doi:10.1002/app.44717

Gardziella, A., Pilato, L.A., & Knop, A. (2000). *Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology*, 2nd edition, Springer. doi:10.1007/978-3-662-04101-7

Garwin, R.L. (1953). Thermalization of Positrons in Metals. *Physical Review*, 91(6), 1571–1572. doi:10.1103/physrev.91.1571

Gast, T. (1986). Development of the magnetic suspension balance. *Measurement*, 4(2), 53–62. doi:10.1016/0263-2241(86)90033-3

González, M.G., Cabanelas, J.C., & Baselga, J. (2012). Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. doi:10.5772/36323

Gordo, P. (2005) - Estudos por aniquilação de positrões de defeitos em filmes finos e induzidos por implantação de iões. Tese de doutoramento. Coimbra.

Gordo, P.M., Luis, J.M.M., Marques, M.F.F., Naia, M.D., & Morais, J.J.M. (2013). Positron annihilation lifetime spectroscopy study on epoxy moisture absorption. *Journal of Physics: Conference Series*, 443, 012055. doi:10.1088/1742-6596/443/1/012055

Gordon, W. (1926). Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie. *Zeitschrift Für Physik*, 40(1-2), 117–133. doi:10.1007/bf01390840

Gorlyak, A.N., Khramtsovky, I.A., & Solonukha, V.M. (2015). Ellipsometry method application in optics of inhomogeneous media. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*. 15 (3): 378–386. doi: 10.17586/2226-1494-2015-15-3-378-386

Goyanes, S., Salgueiro, W., Somoza, A., Ramos, J.A., & Mondragon, I. (2004). Direct relationships between volume variations at macro and nanoscale in epoxy systems. PALS/PVT measurements. *Polymer*, 45(19), 6691–6697. doi:10.1016/j.polymer.2004.07.057

Greiner, R., & Schwarzl, F.R. (1984). Thermal contraction and volume relaxation of amorphous polymers. *Rheologica Acta*, 23(4), 378–395. doi:10.1007/bf01329190

Griffiths, D. (2005). *Introduction to Quantum Mechanics*. 2nd ed., Pearson Prentice Hall.

Griffiths, P.R., De Haseth, J.A., & Winefordner, J.D. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Second edition. John Willey & Sons, Inc.

Gupta, N.N.D., & Ghosh, S.K. (1946). A Report on the Wilson Cloud Chamber and Its Applications in Physics. *Reviews of Modern Physics*, 18(2), 225–290. doi:10.1103/revmodphys.18.225

Hakiki, F., Salam, D.D., Akbari, A., Nuraeni, N., Aditya, W., & Siregar, S. (2015). Is Epoxy-Based Polymer Suitable for Water Shut-Off Application?. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/176457-MS

Halliday, D., Resnick, R., & Walker, J. (2016). Fundamentos de Física, Volume 2. Gravitação, Ondas e Termodinâmica. Traduzido por Ronaldo Sérgio de Biasi. 10ª edição. Livros Técnicos e Científicos.

Haraya, K., & Hwang, S.T. (1992). Permeation of oxygen, argon and nitrogen through polymer membranes. *Journal of Membrane Science*, 71(1-2), 13–27. doi:10.1016/0376-7388(92)85002-z

Hayward, D., Hollins, E., Johncock, P., McEwan, I., Pethrick, R.A., & Pollock, E.A. (1997). The cure and diffusion of water in halogen containing epoxy/amine thermosets. *Polymer*, 38(5), 1151–1168. doi:10.1016/s0032-3861(96)00614-3

Heitler, W. (1954). *The Quantum Theory of Radiation*. 3rd ed., Oxford University Press.

Henry, W. (1803). Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 93(0), 29–274. doi:10.1098/rstl.1803.0004

Hill, A.J., Jones, P.L., Lind, J.H., & Pearsall, G.W. (1988). A positron annihilation lifetime study of isothermal structural relaxation in bisphenol-A polycarbonate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 26(6), 1541–1552. doi:10.1002/pola.1988.080260605

Hill, A.J., Thornton, A.W., Hannink, R.H.J., Moon, J.D., & Freeman, B.D. (2020). Role of free volume in molecular mobility and performance of glassy polymers for corrosion-protective coatings. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 1–14. doi:10.1080/1478422x.2019.1701237

Hodge, R.M., Bastow, T.J., Edward, G.H., Simon, G.P., & Hill, A.J. (1996). Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(vinyl alcohol). *Macromolecules*, 29(25), 8137–8143. doi:10.1021/ma951073j

- Hong, M.S., & Chung, I.J. (1991). The Cure Behavior of Vinyl Ester Resin with Low Profile Additive I. Cure Kinetics and TTT Cure Diagram. *Polymer Journal*, 23(6), 747–755. doi:10.1295/polymj.23.747
- Hong, X., Jean, Y.C., Yang, H., Jordan, S.S., & Koros, W.J. (1996). Free-Volume Hole Properties of Gas-Exposed Polycarbonate Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *Macromolecules*, 29(24), 7859–7864. doi:10.1021/ma9603544
- Horn, N.R., & Paul, D.R. (2011). Carbon dioxide plasticization and conditioning effects in thick vs. thin glassy polymer films. *Polymer*, 52(7), 1619–1627. doi:10.1016/j.polymer.2011.02.007
- HSE (2003). Health and Safety Executive Prepared by TWI Ltd. An assessment of skin sensitisation by the use of epoxy resin in the construction industry.
- Hu, H., & Sun, C.T. (2002). The Equivalence of Moisture and Temperature in Physical Aging of Polymeric Composites. *Journal of Composite Materials*, 37(10), 913–928. doi:10.1177/0021998303037010004
- Huang, Y., & Paul, D.R. (2004). Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability. *Polymer*, 45(25), 8377–8393. doi:10.1016/j.polymer.2004.10.019
- Huang, Y., & Paul, D.R. (2004^a). Experimental methods for tracking physical aging of thin glassy polymer films by gas permeation. *Journal of Membrane Science*, 244(1-2), 167–178. doi:10.1016/j.memsci.2004.06.058
- Hughes, R.J., & Deutch, B.I. (1992). Electric charges of positrons and antiprotons. *Physical Review Letters*, 69(4), 578–581. doi:10.1103/physrevlett.69.578
- Humberston, J.W. (1986). Positronium—its Formation and Interaction with Simple Systems. *Advances in Atomic and Molecular Physics Volume 22*, 1–36. doi:10.1016/s0065-2199(08)60333-4
- Hutchinson, J.M. (1995). Physical aging of polymers. *Progress in Polymer Science*, 20(4), 703–760. doi:10.1016/0079-6700(94)00001-i
- Hutchinson, J.M., & Kovacs, A.J. (1976). A simple phenomenological approach to the thermal behavior of glasses during uniform heating or cooling. *Journal of*

Polymer Science: Polymer Physics Edition, 14(9), 1575–1590. doi:10.1002/pol.1976.180140905

Hutchinson, J.M., & Kovacs, A.J. (1984). Effects of thermal history on structural recovery of glasses during isobaric heating. *Polymer Engineering and Science*, 24(14), 1087–1103. doi:10.1002/pen.760241404

Hyodo, T., Nakayama, T., Saito, H., Saito, F., & Wada, K. (2009). The quenching of ortho-positronium. *Physica Status Solidi (c)*, 6(11), 2497–2502. doi:10.1002/pssc.200982118

IHS (2018). IHS Markit. <https://ihsmarkit.com/index.html> consultada em 7 de julho de 2018.

Ikeda, M., & Aniya, M. (2010). Bond Strength—Coordination Number Fluctuation Model of Viscosity: An Alternative Model for the Vogel-Fulcher-Tammann Equation and an Application to Bulk Metallic Glass Forming Liquids. *Materials*, 3(12), 5246–5262. doi:10.3390/ma3125246

Ingold, C.K. (1933). 266. Significance of tautomerism and of the reactions of aromatic compounds in the electronic theory of organic reactions. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1120. doi:10.1039/jr9330001120

Ito, K., Saito, Y., Yamamoto, T., Ujihira, Y., & Nomura, K. (2001). Correlation Study between Oxygen Permeability and Free Volume of Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymer through Positronium Lifetime Measurement. *Macromolecules*, 34(18), 6153–6155. doi:10.1021/ma001813a

Jaeger, G. (1998). The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution. *Archive for History of Exact Sciences*, 53(1), 51–81. doi:10.1007/s004070050021

Jarlborg, T., & Singh, A.K. (1987). Local-density approach for calculation of electron-positron enhancement in transition metals. *Physical Review B*, 36(9), 4660–4663. doi:10.1103/physrevb.36.4660

Jean, Y.C. (1990). Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers. *Microchemical Journal*, 42(1), 72–102. doi:10.1016/0026-265x(90)90027-3

- Jelinski, L.W., Dumais, J.J., Cholli, A.L., Ellis, T.S., & Karasz, F.E. (1985). Nature of the water-epoxy interaction. *Macromolecules*, 18(6), 1091–1095. doi:10.1021/ma00148a008
- Johnson, W.R., Buss, D.J., & Carroll, C.O. (1964). Single-Quantum Annihilation of Positrons. *Physical Review*, 135(5A), A1232–A1235. doi:10.1103/physrev.135.a1232
- Kansy, J. (1996). Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 374(2), 235–244. doi:10.1016/0168-9002(96)00075-7
- Keresztury, G. (2006). Raman Spectroscopy: Theory. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. doi:10.1002/0470027320.s0109
- Kern, 2020. Kern. <https://www.kern-sohn.com/> consultada em 15 de julho de 2020
- Kiefer, C. (2009). CPT Theorem. *Compendium of Quantum Physics*, 138–139. doi:10.1007/978-3-540-70626-7_42
- Kinjo, N., Ogata, M., Nishi, K., Kaneda, A., & Dušek, K. (1989). Epoxy Molding Compounds as Encapsulation Materials for Microelectronic Devices. *Advances in Polymer Science*, 1–48. doi:10.1007/bfb0017963
- Kirkwood, J.G., Baldwin, R.L., Dunlop, P.J., Gosting, L.J., & Kegeles, G. (1960). Flow Equations and Frames of Reference for Isothermal Diffusion in Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 33(5), 1505–1513. doi:10.1063/1.1731433
- Klein, O. (1926). Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie, *Zeitschrift für Physik*, 37(12), 895–906. doi:10.1007/bf01397481
- Klemperer, O., & Chadwick, J. (1934). On the annihilation radiation of the positron. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 30(03), 347. doi:10.1017/s0305004100012536
- Klompen, E.T.J., Engels, T.A.P., Govaert, L.E., & Meijer, H.E.H. (2005). Modeling of the Postyield Response of Glassy Polymers: Influence of Thermomechanical History. *Macromolecules*, 38(16), 6997–7008. doi:10.1021/ma050498v

Knoll, G.F. (2010). *Radiation Detection and Measurement*. 4 ed. John Wiley & Sons.

Kobayashi, Y., Haraya, K., Kamiya, Y., & Hattori, S. (1992). Correlation between the ortho-Positronium Pick-off Annihilation Lifetime and the Free Volume in Molecular Liquids and Polymers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 65(1), 160–163. doi:10.1246/bcsj.65.160

Kobayashi, Y., Ito, K., Oka, T., & Hirata, K. (2007). Positronium chemistry in porous materials. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(2), 224–230. doi:10.1016/j.radphyschem.2006.03.042

Kobayashi, Y., Zheng, W., Meyer, E.F., McGervey, J.D., Jamieson, A.M., & Simha, R. (1989). Free volume and physical aging of poly(vinyl acetate) studied by positron annihilation. *Macromolecules*, 22(5), 2302–2306. doi:10.1021/ma00195a052

Kochsiek, M., & Gläser, M. (2000). *Comprehensive Mass Metrology*, Wiley-VCH, Berlin, 2000, ISBN 3-527-29614-X.

Kohlrausch, R. (1854). Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche. *Annalen Der Physik Und Chemie*, 167(1), 56–82. doi:10.1002/andp.18541670103

Komarov, P.V., Yu-Tsung, C., Shih-Ming, C., Khalatur, P.G., & Reineker, P. (2007). Highly Cross-Linked Epoxy Resins: An Atomistic Molecular Dynamics Simulation Combined with a Mapping/Reverse Mapping Procedure. *Macromolecules*, 40 (22), 8104-8113. doi: 10.1021/ma070702+

Kong, E.S.W. (1981). Sub-T_g annealing studies of advanced epoxy-matrix graphite fiber reinforced composites. *Journal of Applied Physics*, 52(10), 5921–5925. doi:10.1063/1.329832

Kontrym-Sznajd, G., & Sormann, H. (2008). Many-body effects observed in the positron annihilation experiments, *Acta Phys. Polon.* A113, 1417.

Kovacs, A.J. (1958). La contraction isotherme du volume des polymères amorphes. *Journal of Polymer Science*. 30(121), 131–147. doi:10.1002/pol.1958.1203012111

Kovacs, A.J. (1964). Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique. *Advances in Polymer Science*, 394–507. doi:10.1007/bfb0050366

Kovacs, A.J., Aklonis, J.J., Hutchinson, J.M., & Ramos, A.R. (1979). Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 17(7), 1097–1162. doi:10.1002/pol.1979.180170701

Kovacs, A.J., Stratton, R.A., & Ferry, J.D. (1963). Dynamic Mechanical Properties of Polyvinyl Acetate in Shear in the Glass Transition Temperature Range. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(1), 152–161. doi:10.1021/j100795a037

Kragh, H. (1990). From "Electrum" to Positronium. *Journal of Chemical Education*, 67(3), 196.

Krane, K.S. (1988). *Introductory Nuclear Physics*. John Wiley & Sons. New York.

Krause-Rehberg, R. (2015). Positron annihilation Spectroscopy on Defects in Semiconductors. 28th International Conference on Defects in Semiconductors. Espoo, Finland.

Krishnan, R.S., & Shankar, R.K. (1981). Raman effect: History of the discovery. *Journal of Raman Spectroscopy*, 10(1), 1–8. doi:10.1002/jrs.1250100103

Kroese, D.P., Brereton, T., Taimre, T., & Botev, Z.I. (2014). Why the Monte Carlo method is so important today. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 6(6), 386–392. doi:10.1002/wics.1314

Lakowicz, J.R. (1999). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. doi:10.1007/978-1-4757-3061-6

Lee, S.G., Jang, S.S., Kim, J., & Kim, G. (2010). Distribution and Diffusion of Water in Model Epoxy Molding Compound: Molecular Dynamics Simulation Approach. *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 33(2), 333–339. doi:10.1109/tadvp.2009.2033570

Li, L., Yu, Y., Wu, Q., Zhan, G., & Li, S. (2009). Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins. *Corrosion Science*, 51(12), 3000–3006. doi:10.1016/j.corsci.2009.08.029

- Li, X.S., & Boyce, M.C. (1993). On the measurement of structural relaxation in polymers using positron annihilation lifetime spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31(7), 869–873. doi:10.1002/polb.1993.090310714
- Lin, Y.C., & Chen, X. (2005). Investigation of moisture diffusion in epoxy system: Experiments and molecular dynamics simulations. *Chemical Physics Letters*, 412(4-6), 322–326. doi:10.1016/j.cplett.2005.07.022
- Lionetto, F., Rizzo, R., Luprano, V.A.M., & Maffezzoli, A. (2004). Phase transformations during the cure of unsaturated polyester resins. *Materials Science and Engineering: A*, 370(1-2), 284–287. doi:10.1016/j.msea.2003.07.025
- Liu, L.B., Yee, A.F., & Gidley, D.W. (1992). Effect of cyclic stress on enthalpy relaxation in polycarbonate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 30(3), 221–230. doi:10.1002/polb.1992.090300301
- Luís, J.M.M. (2010). Espectroscopia de tempos de vida de aniquilação do positrão no estudo dos processos de relaxação e absorção de humidade num polímero comercial. Tese de mestrado. Coimbra.
- Luís, J.M.M., Duarte Naia, M., Ferreira Marques, M.F., Morais, J.J.L., & Gordo, P.M. (2012). Epoxide Moisture Absorption Studied by Positron Lifetime Spectroscopy. *Materials Science Forum*, 730–732, 988–993. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.730-732.988>
- MacKenzie, I.K., Eady, J.A., & Gingerich, R.R. (1970). The interaction between positrons and dislocations in copper and in an aluminum alloy. *Physics Letters A*, 33(5), 279–280. doi:10.1016/0375-9601(70)90138-6
- MacKenzie, I.K., Shulte, C.W., Jackman, T., & Campbell, J.L. (1973). Positron Transmission and Scattering Measurements Using Superposition of Annihilation Line Shapes: Backscatter Coefficients. *Physical Review A*, 7(1), 135–145. doi:10.1103/physreva.7.135
- Mailhot, B., Morlat-Thérias, S., Ouahioune, M., & Gardette, J.L. (2005). Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin, 1. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(5), 575–584. doi:10.1002/macp.200400395

- Masaro, L., & Zhu, X. (1999). Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progress in Polymer Science*, 24(5), 731–775. doi:10.1016/s0079-6700(99)00016-7
- Masoumi, S., & Valipour, H. (2016). Effects of moisture exposure on the crosslinked epoxy system: an atomistic study. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 24(3), 035011. doi:10.1088/0965-0393/24/3/035011
- Matsumoto, T., Chiba, M., Hamatsu, R., Hirose, T., Yang, J., & Yu, J. (1996). Measurement of five-photon decay in orthopositronium. *Physical Review A*, 54(3), 1947–1951. doi:10.1103/physreva.54.1947
- Mattson, 2020. Madison. <http://www.madisonir.com/used-ftir/#galaxy> consultada em 20 de junho de 2020
- Mazurin, O.V. (2007). Problems of compatibility of the values of glass transition temperatures published in the world literature. *Glass Physics and Chemistry*, 33(1), 22–36. doi:10.1134/s108765960701004x
- McBain, J.W., & Bakr, A.M. (1926). A New Sorption Balance. *Journal of the American Chemical Society*, 48(3), 690–695. doi:10.1021/ja01414a021
- McCaig, M., Paul, D., & Barlow, J. (2000^a). Effect of film thickness on the changes in gas permeability of a glassy polyarylate due to physical aging Part II. Mathematical model. *Polymer*, 41(2), 639–648. doi:10.1016/s0032-3861(99)00173-1
- McCaig, M.S., & Paul, D.R. (2000). Effect of film thickness on the changes in gas permeability of a glassy polyarylate due to physical aging Part I. Experimental observations. *Polymer*, 41(2), 629–637. doi:10.1016/s0032-3861(99)00172-x
- Mehra, J., & Rechenberg, H. (1982). *The historical development of quantum theory*. Springer-Verlag.
- Merrall, G.T., & Meeks, A.C. (1972). Effect of thermal aging on mechanical properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(12), 3389–3392. doi:10.1002/app.1972.070161229
- Meyer, E.F., Jamieson, A.M., Simha, R., Palmen, J.H.M., Booij, H.C., & Maurer, F.H.J. (1990). Free volume changes in polyvinyl acetate measured by

fluorescence spectroscopy. *Polymer*, 31(2), 243–247. doi:10.1016/0032-3861(90)90113-d

Mikhailov, A.I., & Porsev, S.G. (1992). Double ionization of the atomic K shell in the annihilation of a positron with a bound K electron. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 25(5), 1097–1101. doi:10.1088/0953-4075/25/5/020

Millikan, R.A., & Bishop, E.S. (1917). *Elements of Electricity*. American Technical Society.

Minelli, M., De Angelis, M.G., & Sarti, G.C. (2017). Predictive calculations of gas solubility and permeability in glassy polymeric membranes: An overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 11(3), 405–413. doi:10.1007/s11705-017-1615-5

Mogensen, O.E. (1974). Spur reaction model of positronium formation. *The Journal of Chemical Physics*, 60(3), 998–1004. doi:10.1063/1.1681180

Mohorovičić, S. (1934). Möglichkeit neuer Elemente und ihre Bedeutung für die Astrophysik. *Astronomische Nachrichten*, 253(4), 93–108. doi:10.1002/asna.19342530402

Monney, L., Belali, R., Vebrel, J., Dubois, C., & Chambaudet, A. (1998). Photochemical degradation study of an epoxy material by IR-ATR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 62(2), 353–359. doi:10.1016/s0141-3910(98)00018-4

Moustaghfir, A., Tomasella, E., Rivaton, A., Mailhot, B., Jacquet, M., Gardette, J.L., & Cellier, J. (2004). Sputtered zinc oxide coatings: structural study and application to the photoprotection of the polycarbonate. *Surface and Coatings Technology*, 180-181, 642–645. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.109

Moy, P., & Karasz, F.E. (1980). Epoxy-water interactions. *Polymer Engineering and Science*, 20(4), 315–319. doi:10.1002/pen.760200417

Moynihan, C.T., Bruce, A.J., Gavin, D.L., Loehr, S.R., Opalka, S.M., & Drexhage, M.G. (1984). Physical aging of heavy metal fluoride glasses—sub-T_g enthalpy relaxation in a ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃ glass. *Polymer Engineering and Science*, 24(14), 1117–1122. doi:10.1002/pen.760241407

- Moynihan, C.T., Macedo, P.B., Montrose, C.J., Gupta, P.K., DeBolt, M.A., Dill, J.F., Dom, B.E., Drake, P.W., Eastal, A.J., Elterman, P.B., Moeller, R.P., Sasabe, H., & Wilder, J.A. (1976). Structural Relaxation in Vitreous Materials. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 279, 15–35. doi:10.1111/j.1749-6632.1976.tb39688.x
- Mubashar, A., Ashcroft, I. A., Critchlow, G. W., & Crocombe, A. D. (2009). Moisture absorption–desorption effects in adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(8), 751–760. doi:10.1016/j.ijadhadh.2009.05.001
- Müller, B., & Thoma, M.H. (1992). Vacuum polarization and the electric charge of the positron. *Physical Review Letters*, 69(24), 3432–3434. doi:10.1103/physrevlett.69.3432
- Müller, J., & Wendorff, J.H. (1988). Thermal density-fluctuations in rejuvenated and aged polycarbonate. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 26(10), 421–427. doi:10.1002/pol.1988.140261001
- Naia, M. P. D. (1997). Átomos hidrogenóides: Espectro do átomo de Hidrogénio e do átomo de Positrónio. Relatório para uma aula teórico-prática da disciplina de Física Atómica. Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica.
- Narayanaswamy, O.S. (1971). A Model of Structural Relaxation in Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(10), 491–498. doi:10.1111/j.1151-2916.1971.tb12186.x
- Netravali, A.N., Fornes, R.E., Gilbert, R.D., & Memory, J.D. (1984). Investigations of water and high energy radiation interactions in an epoxy. *Journal of Applied Polymer Science*, 29(1), 311–318. doi:10.1002/app.1984.070290129
- Newton, R.G. (1982). *Scattering theory of waves and particles*. 2nd ed., Springer Science.
- Nič, M., Jiráť, J., Košata, B., Jenkins, A., & McNaught, A. (Eds.). (2009). *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. doi:10.1351/goldbook
- Nieminen, R.M., & Oliva, J. (1980). Theory of positronium formation and positron emission at metal surfaces. *Physical Review B*, 22(5), 2226–2247. doi:10.1103/physrevb.22.2226

NIST (2015). National Institute of Standards and Technology. <https://www.nist.gov/> consultada em 26 de abril de 2015.

Odegard, G.M., & Bandyopadhyay, A. (2011). Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(24), 1695–1716. doi:10.1002/polb.22384

Oerter, R. (2006). *The Theory of Almost Everything: The Standard Model, the Unsung Triumph of Modern Physics*. Penguin Group.

Oguni, M., Hikawa, H., & Suga, H. (1990). Enthalpy relaxation in vapor-deposited butyronitrile. *Thermochemica Acta*, 158(1), 143–156. doi:10.1016/0040-6031(90)80061-3

Oleszko, A., Hartwich, J., Wójtowicz, A., Gaşior-Głogowska, M., Huras, H., & Komorowska, M. (2017). Comparison of FTIR-ATR and Raman spectroscopy in determination of VLDL triglycerides in blood serum with PLS regression. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 183, 239–246. doi:10.1016/j.saa.2017.04.020

Ophir, Z.H., Emerson, J.A., & Wilkes, G.L. (1978). Sub-Tg annealing studies of rubber-modified and unmodified epoxy systems. *Journal of Applied Physics*, 49(10), 5032–5038. doi:10.1063/1.324437

Ore, A., & Powell, J.L. (1949). Three-Photon Annihilation of an Electron-Positron Pair. *Physical Review*, 75(11), 1696–1699. doi:10.1103/physrev.75.1696

Osswald, T.A., & Menges, G. (2012). *Materials Science of Polymers for Engineers*. 3 ed., Hanser Publishers, Munich.

Osticioli, I., Mendes, N.F.C., Porcinai, S., Cagnini, A., & Castellucci, E. (2009). Spectroscopic analysis of works of art using a single LIBS and pulsed Raman setup. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(4), 1033–1041. doi:10.1007/s00216-009-2653-8

PA (2019). Positron Annihilation. <http://www.positronannihilation.net/> consultada em 21 de abril de 2019.

Palacio, C. (2008). Some effects on polymers of low-energy implanted positrons. PhD thesis, Physics, Ghent University.

- Palathingal, J.C., Asoka-Kumar, P., Lynn, K.G., & Wu, X.Y. (1995). Nuclear-charge and positron-energy dependence of the single-quantum annihilation of positrons. *Physical Review A*, 51(3), 2122–2130. doi:10.1103/physreva.51.2122
- Patil, P.N., Roilo, D., Brusa, R.S., Miotello, A., & Checchetto, R. (2015). Influence of nano-level molecular packing on the gas transport properties in amine-modified epoxy resins. *Polymer*, 58, 130–138. doi:10.1016/j.polymer.2014.12.049
- Pauli, W. (1925). Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. *Zeitschrift Für Physik*, 31(1), 765–783. doi:10.1007/bf02980631
- Pearson, K. (1905). The Problem of the Random Walk. *Nature*, 72(1865), 294–294. doi:10.1038/072294b0
- Perrin, J. (1909). Mouvement brownien et grandeurs moléculaires. *Radium (Paris)*, 6 (12), pp.353-360. doi:10.1051/radium:01909006012035300
- Petrie, S.E.B. (1972). Thermal behavior of annealed organic glasses. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 10(7), 1255–1272. doi:10.1002/pol.1972.160100706
- Petropoulos, J.H., & Roussis, P.P. (1967). Study of “Non-Fickian” Diffusion Anomalies through Time Lags. I. Some Time-Dependent Anomalies. *The Journal of Chemical Physics*, 47(4), 1491–1496. doi:10.1063/1.1712107
- Petropoulos, J.H., & Roussis, P.P. (1968). Study of “Non-Fickian” Diffusion Anomalies through Time Lags. III. Simple Distance-Dependent Anomalies in Microporous Media. *The Journal of Chemical Physics*, 48(10), 4619–4624. doi:10.1063/1.1668037
- Petropoulos, J.H., & Roussis, P.P. (1969). Study of “Non-Fickian” Diffusion Anomalies through Time Lags. V. Simple Distance-Dependent Anomalies in Laminated Media. *The Journal of Chemical Physics*, 51(4), 1332–1335. doi:10.1063/1.1672178
- Pfromm, P.H., Pinnau, I., & Koros, W.J. (1993). Gas transport through integral-asymmetric membranes: A comparison to isotropic film transport properties.

Journal of Applied Polymer Science, 48(12), 2161–2171.
doi:10.1002/app.1993.070481210

Pham, H.Q., & Marks, M.J. (2004). Epoxy Resins. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 3 ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
doi:10.1002/0471440264.pst119

Philibert, J. (2005). One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond. The Open-Access Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application. Diffusion Fundamentals, 2.

Pilz, I., Glatter, O., & Kratky, O. (1979). [11] Small-angle x-ray scattering. Methods in Enzymology, 148–249. doi:10.1016/0076-6879(79)61013-3

PPG, (2015). Página oficial da PPG: <https://www.ppgpmc.com> em 30 de novembro de 2015.

Priestley, R.D. (2009). Physical aging of confined glasses. Soft Matter, 5(5), 919.
doi:10.1039/b816482g

Priestley, R.D., Ellison, C.J., Broadbelt, L.J., & Torkelson, J.M. (2005). Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces, and In Between. Science, 309(5733), 456–459. doi:10.1126/science.1112217

Puska, M.J., & Nieminen, R.M. (1994). Theory of positrons in solids and on solid surfaces. Reviews of Modern Physics, 66(3), 841–897.
doi:10.1103/revmodphys.66.841

Qayyum, M.M., & White, J.R. (1983). Anomalous deformation behavior of poly(ether sulfone): An example of stress-accelerated aging? Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 21(1), 31-37. doi:10.1002/pol.1983.130210105

Rayleigh, F.R.S. (1899). XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 47(287), 375–384. doi:10.1080/14786449908621276

Rezac, M.E., Pfromm, P.H., Costello, L.M., & Koros, W.J. (1993). Aging of thin polyimide-ceramic and polycarbonate-ceramic composite membranes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 32(9), 1921–1926.
doi:10.1021/ie00021a016

- Rich, J.A. (1951). Experimental Evidence for the Three-Photon Annihilation of an Electron-Positron Pair. *Physical Review*, 81(1), 140–141. doi:10.1103/physrev.81.140
- Robens, E., Massen, C.H., Poulis, J.A., & Staszczuk, P. (1999). Fast Measurements of Adsorption on Porous Materials Using Jäntti's Method. *Adsorption Science & Technology*, 17(10), 801–804. doi:10.1177/026361749901701002
- Robertson, C.G., & Wilkes, G.L. (1998). Refractive index: A probe for monitoring volume relaxation during physical aging of glassy polymers. *Polymer*, 39(11), 2129–2133. doi:10.1016/s0032-3861(97)00508-9
- Robertson, C.G., Monat, J.E., & Wilkes, G.L. (1999). Physical aging of an amorphous polyimide: Enthalpy relaxation and mechanical property changes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(15), 1931–1946. doi:10.1002/(sici)1099-0488(19990801)37:15<1931::aid-polb17>3.0.co;2-i
- Rochester, J.R., & Bolden, A.L. (2015). Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes. *Environmental Health Perspectives*. doi:10.1289/ehp.1408989
- Roe, R.J., & Curro, J.J. (1983). Small-angle x-ray scattering study of density fluctuation in polystyrene annealed below the glass transition temperature. *Macromolecules*, 16(3), 428–434. doi:10.1021/ma00237a018
- Romão, B.M.V., Diniz, M.F., Pardini, L.C., & Dutra, R.C.L. (2004). Aplicação de FT-MIR e FT-NIR ao estudo de reação de cura de sistemas epoxídicos. *Polímeros*, 14(3), 142–149. doi:10.1590/s0104-14282004000300008
- Roşu, D., Caşcaval, C., Mustaţă, F., & Ciobanu, C. (2002). Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. *Thermochimica Acta*, 383(1-2), 119–127. doi:10.1016/s0040-6031(01)00672-4
- Royal, J.S., & Torkelson, J.M. (1992). Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 5. Effects of physical aging on bisphenol A polycarbonate and poly(vinyl acetate) as sensed by a size distribution of photochromic probes. *Macromolecules*, 25(18), 4792–4796. doi:10.1021/ma00044a047

- Royal, J.S., & Torkelson, J.M. (1993). Physical aging effects on molecular-scale polymer relaxations monitored with mobility-sensitive fluorescent molecules. *Macromolecules*, 26(20), 5331–5335. doi:10.1021/ma00072a009
- Ruark, A.E. (1945). Positronium. *Physical Review*, 68(11-12), 278–278. doi:10.1103/physrev.68.278
- Rudzinski, W., & Panczyk, T. (2002). Phenomenological Kinetics of Real Gas-Adsorption-Systems: Isothermal Adsorption. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 27(2). doi:10.1515/jnetdy.2002.010
- Rutherford, E., & Royds, T. (1908). XXIV. Spectrum of the radium emanation. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 16(92), 313–317. doi:10.1080/14786440808636511
- Saigusa, T., & Shimizu, S. (1994). A note on nuclear excitation by positron annihilation with K-shell electrons. *Hyperfine Interactions*, 89(1), 445–451. doi:10.1007/bf02064529
- Salame, M. (1986). Prediction of gas barrier properties of high polymers. *Polymer Engineering and Science*, 26(22), 1543–1546. doi:10.1002/pen.760262203
- Salame, M., & Temple, E.J. (1974). High Nitrile Copolymers for Food and Beverage Packaging. *Chemistry of Food Packaging*, 61–76. doi:10.1021/ba-1974-0135.ch006
- Schey, H.M. (2005). *Div, Grad, Curl, and All That. An Informal Text on Vector Calculus*, Fourth Edition. W. W. Norton & Company.
- Schittkowski, K. (2002). *Numerical Data Fitting in Dynamical Systems: A Practical Introduction with Applications and Software*. Springer Science & Business Media, B.V.
- Schittkowski, K. (2013). *Numerical Data Fitting in Dynamical Systems: A Practical Introduction with Applications and Software*. Springer Science & Business Media.
- Schrödinger, E. (1926). An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, 28(6), 1049–1070. doi:10.1103/physrev.28.1049
- Schultz, D.R., & Olson, R.E. (1988). Single-electron-removal processes in

collisions of positrons and protons with helium at intermediate velocities. *Physical Review A*, 38(4), 1866–1876. doi:10.1103/physreva.38.1866

Selvakumar, S., Sivaji, K., Arulchakkaravarthi, A., & Sankar, S. (2014). Electron momentum distribution and singlet–singlet annihilation in the organic anthracene molecular crystals using positron 2D-ACAR and fluorescence spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(30), 15934. doi:10.1039/c4cp01386g

Shavit, A., Douglas, J.F., & Riggleman, R.A. (2013). Evolution of collective motion in a model glass-forming liquid during physical aging. *The Journal of Chemical Physics*, 138(12), 12A528. doi:10.1063/1.4775781

Shen, C.H., & Springer, G.S. (1976). Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. *Journal of Composite Materials*, 10(1), 2–20. doi:10.1177/002199837601000101

Shi, G., Liu, Y., & Wu, G. (2020). β fast Relaxation Governs the Damping Stability of Acrylic Polymer/Hindered Phenol Hybrids. *Macromolecules*, 53, 12, 4692–4703 doi:10.1021/acs.macromol.0c00255

Shigue, C.Y., dos Santos, R.G.S., Baldan, C.A., & Ruppert-Filho, E. (2004). Monitoring the Epoxy Curing by the Dielectric Thermal Analysis Method. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 14(2), 1173–1176. doi:10.1109/tasc.2004.830477

Shiraishi, N. (1989). Recent Progress in Wood Dissolution and Adhesives from Kraft Lignin. *Lignin*, 488–495. doi:10.1021/bk-1989-0397.ch038

Shirrell, C.D. (1978). Diffusion of Water Vapor in Graphite/Epoxy Composites. In: *Advanced Composite Materials-Environmental Effects*, ASTM STP 658, Vinson, J.R., Ed., American Society for Testing and Materials.

Sicomín, (2015). Página oficial da Sicomin: www.sicomin.com consultada em 20 de outubro de 2015.

Sienel, G., Rieth, R., & Rowbottom, K.T. (2000). Epoxides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.a09_531

Simha, R., Curro, J.G., & Robertson, R.E. (1984). Molecular dynamics of physical aging in the glassy state. *Polymer Engineering and Science*, 24(14), 1071–1078. doi:10.1002/pen.760241402

Simon, F. (1931). Über den Zustand der unterkühlten Flüssigkeiten und Gläser. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 203(1), 219–227. doi:10.1002/zaac.19312030120

Simon, S.H. (2013). *The Oxford solid state basics*, 1st ed., pp 82-84. Oxford: Oxford University Press.

Sinclair, J.W. (1992). Effects of Cure Temperature on Epoxy Resin Properties. *The Journal of Adhesion*, 38(3-4), 219–234. doi:10.1080/00218469208030456

Sindhu, P.S., Mitra, N., Ghindani, D., & Prabhu, S.S. (2021). Epoxy Resin (DGEBA/TETA) Exposed to Water: a Spectroscopic Investigation to Determine Water-Epoxy Interactions. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 42(5), 558–571. doi:10.1007/s10762-021-00788-5

Smail, M.K., Hacib, T., Pichon, L., & Loete, F. (2011). Detection and Location of Defects in Wiring Networks Using Time-Domain Reflectometry and Neural Networks. *IEEE Transactions on Magnetics*, 47(5), 1502–1505. doi:10.1109/tmag.2010.2089503

Sobrinho, L.L. (2005). Desenvolvimento de matriz polimérica para material compósito visando o reforço de dutos de aço. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Pós-Graduação de Engenharia, UFRJ, Rio de Janeiro.

Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. John Wiley & Sons.

Soles, C.L., & Yee, A.F. (2000). A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(5), 792–802. doi:10.1002/(sici)1099-0488(20000301)38:5<792::aid-polb16>3.0.co;2-h

Somoza, A., Salgueiro, W., Goyanes, S., Ramos, J., & Mondragón, I. (2007). Volume changes at macro- and nano-scale in epoxy resins studied by PALS and PVT experimental techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(2), 118–122. doi:10.1016/j.radphyschem.2006.03.025

Song, K. (2017). Interphase characterization in rubber nanocomposites. *Progress in Rubber Nanocomposites*, 115–152. doi:10.1016/b978-0-08-100409-

8.00004-8

Sperling, L. H. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science (Fourth Edition)*, WileyInterscience, 13987-0-471-70606-9, USA.

Starkweather, H. W., & Avakian, P. (1989). β -Relaxations in phenylene polymers. *Macromolecules*, 22(10), 4060–4062. doi:10.1021/ma00200a042

Stepanov, S.V., & Byakov, V.M. (2002). Electric field effect on positronium formation in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 116(14), 6178–6195. doi:10.1063/1.1451244

Stepanov, S.V., & Byakov, V.M. (2003). Physical and radiation chemistry of the positron and positronium. In Y.C. Jean, P.E. Mallone, and D.M. Schrader, editors, *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*, pp 117–149, Singapore. World Scientific.

Struik, L.C.E. (1966). Volume relaxation in polymers. *Rheologica Acta*, 5(4), 303–311. doi:10.1007/bf02009739

Struik, L.C.E. (1978). *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*. Amsterdam: Elsevier.

Su, C.J. (1975). Reduction of Creep Rate of Amorphous Plastics. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 4(2), 221–238. doi:10.1080/03602557508055819

Taha, M., Hassan, M., Essa, S., & Tartor, Y. (2013). Use of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectroscopy for rapid and accurate identification of Yeasts isolated from human and animals. *International Journal of Veterinary Science and Medicine*, 1(1), 15–20. doi:10.1016/j.ijvsm.2013.03.001

Takeda, K., Yamamuro, O., & Suga, H. (1991). Thermodynamic study of 1-butene. Exothermic and endothermic enthalpy relaxations near the glass transition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52(4), 607–615. doi:10.1016/0022-3697(91)90155-s

Tammann, G., & Hesse, W. (1926). Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 156(1), 245–257. doi:10.1002/zaac.19261560121

Tanaka, K., Kawai, T., Kita, H., Okamoto, K., & Ito, Y. (2000). Correlation between Gas Diffusion Coefficient and Positron Annihilation Lifetime in Polymers with Rigid Polymer Chains. *Macromolecules*, 33(15), 5513–5517. doi:10.1021/ma992051q

Tang, Q., & Hu, W. (2013). Molecular simulation of structural relaxation in ultrathin polymer films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(47), 20679. doi:10.1039/c3cp53555j

Tang, Q., Hu, W., & Napolitano, S. (2014). Slowing Down of Accelerated Structural Relaxation in Ultrathin Polymer Films. *Physical Review Letters*, 112(14). doi:10.1103/physrevlett.112.148306

Tant, M.R., & Wilkes, G.L. (1981). An overview of the nonequilibrium behavior of polymer glasses. *Polymer Engineering and Science*, 21(14), 874–895. doi:10.1002/pen.760211403

Tao, S.J. (1972). Positronium Annihilation in Molecular Substances. *The Journal of Chemical Physics*, 56(11), 5499–5510. doi:10.1063/1.1677067

Tao, S.J. (1976). The formation of positronium in molecular substances. *Applied Physics*, 10(1), 67–79. doi:10.1007/bf00929530

Thankachan, C. (1989). Chemistry of Curing Reactions: Room-Temperature Cure Coatings Based on Epoxies and Uretanes. *Journal of Coatings Technology*, Volume 61, n. 769.

Thermo, 2020. Thermo Fischer Scientific. <https://www.thermofisher.com/pt/en/home.html> consultada em 6 de julho de 2020

Timmermann, E. O. (2003). *Multilayer sorption parameters: BET or GAB values? Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 220(1-3), 235–260. doi:10.1016/s0927-7757(03)00059-1

Tipler, P.A., & Mosca, G. (2008). *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*. W. H. Freeman and Company.

Titus, D., Samuel, E.J.J., & Roopan, S.M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, 303–319. doi:10.1016/b978-0-08-102579-6.00012-5

- Tool, A.Q. (1946). Relation Between Inelastic Deformability and Thermal Expansion of Glass in its Annealing Range. *Journal of the American Ceramic Society*, 29(9), 240–253. doi:10.1111/j.1151-2916.1946.tb11592.x
- Townrow, S., Kilburn, D., Alam, A., & Ubbink, J. (2007). *Molecular Packing in Amorphous Carbohydrate Matrixes*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(44), 12643–12648. doi:10.1021/jp074884l
- Tsay, F.D., & Gupta, A. (1987). Studies of magnetic resonance phenomena in polymers. II. Molecular motions in poly(methyl methacrylate) as studied by spin-probe and spin-label methods. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25(4), 855–881. doi:10.1002/polb.1987.090250413
- Tuomisto, F., & Makkonen, I. (2013). Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory. *Reviews of Modern Physics*, 85(4), 1583–1631. doi:10.1103/revmodphys.85.1583
- Uchidoi, M., Adachi, K., & Ishida, Y. (1978). Volume Relaxation in Amorphous Polymers around Glass-Transition Temperature. *Polymer Journal*, 10(2), 161–167. doi:10.1295/polymj.10.161
- Van Assche, G., Van Hemelrijck, A., Rahier, H., & Van Mele, B. (1997). Modulated temperature differential scanning calorimetry: Cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems. *Thermochimica Acta*, 304-305, 317–334. doi:10.1016/s0040-6031(97)00175-5
- Van Dyck, R.S., Schwinberg, P.B., & Dehmelt, H.G. (1987). New High-Precision Comparison of Electron and Positron g Factors. *Physical Review Letters*, 59(1), 26–29. doi:10.1103/physrevlett.59.26
- Van Krevelen, D.W., & Hoftyzer, P.J. (1976). *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 52(1), 101–109. doi:10.1002/apmc.1976.050520109
- Varandas, A.J.C., Brajczewska, M., da Providência, J., & da Providência, J.P. (2014). Orbitals of the dipositronium. *Chemical Physics Letters*, 610-611, 167–172. doi:10.1016/j.cplett.2014.07.015
- Vrentas, J.S., & Duda, J.L. (1976). Diffusion of Small Molecules in Amorphous Polymers. *Macromolecules*, 9(5), 785–790. doi:10.1021/ma60053a019

- Vrentas, J.S., & Duda, J.L. (1977). Diffusion in polymer—solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15(3), 403–416. doi:10.1002/pol.1977.180150302
- Vrentas, J.S., & Duda, J.L. (1978). A free-volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 22(8), 2325–2339. doi:10.1002/app.1978.070220823
- Vrentas, J.S., & Vrentas, C.M. (1992). Fickian diffusion in glassy polymer-solvent systems. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 30(9), 1005–1011. doi:10.1002/polb.1992.090300908
- Wang, H., Zhang, Y., Zhu, L., Du, Z., Zhang, B., & Zhang, Y. (2011). Curing behaviors and kinetics of epoxy resins with a series of biphenyl curing agents having different methylene units. *Thermochimica Acta*, 521(1-2), 18–25. doi:10.1016/j.tca.2011.03.036
- Wetton, R.E., Marsh, R.D.L., & Van-de-Velde, J.G. (1991). Theory and application of dynamic mechanical thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 175(1), 1–11. doi:10.1016/0040-6031(91)80240-j
- Weyl, H. (1929). Gravitation and the Electron. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 15(4), 323–334. doi:10.1073/pnas.15.4.323
- Williams, M.L., Landel, R.F., & Ferry, J.D. (1955). The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14), 3701–3707. doi:10.1021/ja01619a008
- Winick, J.R., & Reinhardt, W.P. (1978). Moment T-matrix approach to e⁺-H scattering. II. Elastic scattering and total cross section at intermediate energies. *Physical Review A*, 18(3), 925–934. doi:10.1103/physreva.18.925
- Wolfenstein, L., & Ravenhall, D.G. (1952). Some Consequences of Invariance under Charge Conjugation. *Physical Review*, 88(2), 279–282. doi:10.1103/physrev.88.279
- Woo, M. & Piggott, M. (1987). Water Absorption of Resins and Composites: I. Epoxy Homopolymers and Copolymers. *Journal of Composites, Technology and Research* 9, no. 3 (0): 101-107. <https://doi.org/10.1520/CTR10249J>

Wyzgoski, M.G. (1976). Effects of oven aging on ABS, poly(acrylonitrile-butadiene-styrene). *Polymer Engineering and Science*, 16(4), 265–269. doi:10.1002/pen.760160408

Yang, C.N. (1950). Selection Rules for the Dematerialization of a Particle into Two Photons. *Physical Review*, 77(2), 242–245. doi:10.1103/physrev.77.242

Yarovsky, I., & Evans, E. (2002). Computer simulation of structure and properties of crosslinked polymers: application to epoxy resins. *Polymer*, 43(3), 963–969. doi:10.1016/s0032-3861(01)00634-6

Zhou, J., & Lucas, J.P. (1995). The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 53(1), 57–64. doi:10.1016/0266-3538(94)00078-6

Zhou, J., & Lucas, J.P. (1999). Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. *Polymer*, 40(20), 5505–5512. doi:10.1016/s0032-3861(98)00790-3

Anexo A – Rotina informática, modelo de Fick

```
#include <string>
#include <cmath>
#include <iostream>
using namespace std;
#define pi 3.14159265358979323846

double fick(double d, double mmax, double t, int n)
{
    double jj, valor=0;
    double l=2.0;
    int ii=0;
    for (ii=0;ii<n;++ii)
        {
            jj=(double)(2*ii+1);
            valor=valor+mmax*((8.0/(((pow(pi,2.0))*((pow(jj,2.0))))))*exp(((d*((pow(jj,2.0)))*(pow(pi,2.0))*t)/(pow(l,2.0))));        }

// Remoção return (valor) ; Incorporação return(mmax-valor)
//return(valor);
return(mmax-valor);
}

int main()
{
    double mmax, d, t, dados[55000];
    int x, n;

    std::cout << "Valor para o coeficiente de difusão: ";
    std::cin >> d;
    std::cout << "Valor para o Mmax: ";
```

```
std::cin >> mmax;
std::cout << "Número de iterações: ";
std::cin >> n;
x=0;
for (t=0.00;t<25.00; t=t+0.05)
    {
        dados[x]=fick(d, mmax,t , n);
        std::cout << dados[x] << "\n";
        ++x;
    }

x=0;
for (t=25.0; t<40.0; t=t+0.1)
    {
        dados[x]=fick(d, mmax,t , n);
        std::cout << dados[x] << "\n";
        ++x;
    }

x=0;
for (t=40.0;t<3600.0; ++t)
    {
        dados[x]=fick(d, mmax,t , n);
        std::cout << dados[x] << "\n";
        ++x;
    }

}
```