

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Janetty Jany Pereira Barros

CINÉTICA DE CURA DE BLENDA EPÓXI/PCL

Campina Grande – PB

2020

Janetty Jany Pereira Barros

CINÉTICA DE CURA DE BLENDA EPÓXI/PCL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen

Coorientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2020

B277c Barros, Janetty Jany Pereira.
Cinética de cura de blendas epóxi/PCL./Janetty Jany Pereira Barros. -
Campina Grande, 2020.
137f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e
Tecnologia, 2020.
"Orientação: Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen, Dr. Prof.
Marcus Vinicius Lia Fook".
Referências.

1. Cinética de Cura. 2. Epóxi. 3. PCL. 4. Modelos Isoconversionais.
5. Trabalhabilidade. I. Wellen, Renate Maria Ramos. II. Fook, Marcus
Vinicius Lia. III. Título.

CDU 544.4(043)

CURRICULUM VITAE

Janetty Jany Pereira Barros

- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal da Paraíba – UFPB (2018).
- Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG (2020).

JANETTY JANY PEREIRA BARROS

CINÉTICA DE CURA DE BLENDA EPÓXI/PCL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 14/08/2020

Renate Maria Ramos Wellen

Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen
Orientadora
CGEMAT/UFPB

Suédina M. de L. Silva

Dr.^a Suédina Maria de Lima Silva
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Carlos Thiago Candido Cunha

Dr. Carlos Thiago Candido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG

RESUMO

Visando produzir termofixo trabalhável a Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) foi adicionada nas concentrações de 10, 20 e 30 partes por cem (pcr) ao composto epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), anidrido metil tetra-hidroftálico (MTHPA) e 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol (DEH35), na proporção de 100/87/5. Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia ótica (MO) foram realizadas para obter evidências de interações químicas, cinética de cura e separação de fases. A partir dos espectros de FTIR, pode-se considerar miscibilidade parcial entre epóxi e PCL, principalmente devido a ligações de hidrogênio entre a carbonila (C=O) da PCL e a hidroxila (OH) do epóxi, todavia ao atingir o limite de solubilidade do epóxi, a PCL segrega formando uma estrutura com fases separadas, que pode ocorrer através dos mecanismos de decomposição espinodal (SD) e ou nucleação e crescimento (NG), os quais dependem da temperatura e concentração, conforme ilustrado em imagens de MO. Estudo da cinética de cura por DSC indicou diminuição da densidade de reticulação com adição de PCL, e menor T_g relacionada ao epóxi puro. Os modelos isoconversionais de Ozawa, Kissinger, Friedman; Friedman autocatalítico e Málek foram utilizados para avaliar a cinética de cura. Ozawa e Kissinger apresentaram maior desvio, provavelmente devido à energia de ativação (E_a) ser considerada invariável; os modelos de Friedman e Málek, forneceram melhores ajustes de dados. Pressupõe-se que as blendas Epóxi+PCL apresentem microestrutura espaçada, composta por reticulações físicas (ligações de hidrogênio) e químicas (ligações covalentes), promovendo caráter trabalhável. Os resultados reportados neste trabalho fornecem ferramentas de manipulação dos processos químicos, energéticos e morfológicos.

Palavras-chave: epóxi; PCL; cinética de cura, modelos isoconversionais, trabalhabilidade.

ABSTRACT

In order to produce workable thermosets, Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) was added at 10, 20 and 30 parts per hundred (phr) to epoxy compound based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) and 2,4,6-tris (dimethylaminomethyl) phenol (DEH35) at 100/87/5 (phr). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and optical microscopy (OM) experiments were performed seeking evidencing chemical interactions, cure kinetics and phase separation. From FTIR spectra, partial miscibility between epoxy and PCL can be assumed, mainly due to hydrogen bonds between PCL carbonyl (C=O) and epoxy hydroxyl (OH), nevertheless, reaching the epoxy solubility limit the PCL secretes producing separated phases, which may take place through spinodal decomposition (SD) and/or nucleation and growth (NG), which depend on the temperature and concentration, as verified in MO images. Investigations of the curing kinetics indicated decrease in the crosslink density and lower Tg in epoxy/PCL compounds. The isoconversional Ozawa, Kissinger and Friedman; autocatalytic Friedman and Málek models were used during the curing modelling. Ozawa and Kissinger showed greater deviation, probably due to the activation energy (E_a) being considered invariable, the Friedman and Málek models provided better data adjustments. Epoxy/PCL compounds are supposed to have a spaced microstructure, composed of physical (hydrogen bonding) and chemical (covalent bonding) crosslinking affording the workable character. Reported results in this work provide tools for manipulating chemical, energetic and morphological processes.

Keywords: epoxy; PCL; curing kinetics, isoconversional models, workability.

PUBLICAÇÕES

Artigos publicados e aceitos em periódicos.

BARROS, J. J. P.; DOS SANTOS SILVA, I. D.; JAQUES, N. G.; FOOK, M. V. L.; WELLEN, R. M. R. Influence of PCL on the epoxy workability, insights from thermal and spectroscopic analyses. **Polymer Testing**, p. 106679, 2020.

BARROS, J. J. P.; DOS SANTOS SILVA, I. D.; JAQUES, N. G.; WELLEN, R. M. R. Non-isothermal curing kinetics of epoxy/pcl blends. **Journal of Materials Research and Technology**, 2020.

JAQUES, N. G.; BARROS, J. J. P.; DOS SANTOS SILVA, I. D.; POPP, M.; KOLBE, J.; WELLEN, R. M. R. New approaches of curing and degradation on epoxy/eggshell composites. **Composites Part B: Engineering**, p.108125, 2020.

SILVA, I. D. S.; JAQUES, N. G.; BARROS, J. J. P.; ALMEIDA, D. E. O.; LIMA, E. P. N.; ARAÚJO, R. N.; CESARIO, L. V.; SIQUEIRA D. D.; WELLEN, R. M. R. Clever use of PCL as kinetic controller in PBT/PCL blends. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, p.115313, 2019.

SILVA, I. D. S.; BARROS, J. J. P.; ALBUQUERQUE A.; JAQUES, N. G.; FOOK, M. V. L.; WELLEN, R. M. R. Insights into the curing kinetics of Epoxy/PLA. Implications to the networking structure. Submitted: **Express Polymer Letter**, 2020.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Grupo epóxido	22
Figura 2- Estrutura química do DGEBA	23
Figura 3- Reação de obtenção da Poli(ϵ -caprolactona).	25
Figura 4- Diagrama de fases mostrando o comportamento LCST e UCST para blendas poliméricas.	30
Figura 5- Reação de reticulação do sistema DGEBA:anidrido:endurecedor pela esterificação do MTHPA e DGEBA.	33
Figura 6- Diagrama esquemático do processo de cristalização em função do tempo, com definição de grandezas características.	44
Figura 7- Estruturas químicas das matérias-primas.	46
Figura 8- Curva de DSC do epóxi para todo o programa de temperatura empregado. 1°: estágio de aquecimento. 2°: estágio de resfriamento. 3°: estágio de reaquecimento.	49
Figura 9- Curva de DSC da PCL para todo o programa de temperatura empregado. 1°: estágio de aquecimento. 2°: estágio de resfriamento. 3°: estágio de reaquecimento.	50
Figura 10- (a) Espectros de FTIR do Epóxi, da PCL e das blendas Epóxi+PCL sem endurecedor e catalisador. (b) Espectros ampliados na faixa de 1780 a 1680 cm^{-1}	53
Figura 11- Reações secundárias entre Epóxi+PCL	53
Figura 12- (a) Espectros de FTIR do Epóxi, da PCL e das blendas Epóxi+PCL Antes da cura (b) Espectros ampliados na faixa de 1840 a 1680 cm^{-1}	55
Figura 13- (a) Espectros de FTIR do Epóxi, da PCL e das blendas Epóxi+PCL após a cura; (b) Espectros ampliados na faixa de 1800 a 1650 cm^{-1} , (c) Espectros ampliados na faixa de 3700 a 3300 cm^{-1}	57
Figura 14- Esquema de reações de reticulação proposto: (A) Esterificação de MTHPA/DGEBA e ligação secundária de hidrogênio DGEBA/PCL. (B) Abertura do anel oxirano na presença de amina terciária.	59
Figura 15- Espectros de FTIR sob diferentes condições de temperatura (a) Epóxi, (b) Epóxi+PCL (30pcr), (c) Epóxi+PCL (30pcr), na faixa entre 4000 – 3100 cm^{-1} (d) Epóxi+PCL (30pcr), na faixa entre 2000 – 1750 cm^{-1}	61
Figura 16- Grau de conversão estimado usando a Lei de Beer-Lambert.	62
Figura 17- (a) Curvas DSC do primeiro aquecimento. (b) Curvas DSC do segundo aquecimento. Composições indicadas.	64
Figura 18- (a) Tg das blendas Epóxi+PCL, (b) Tg em função da taxa de aquecimento. Efeito da composição evidenciado.	65
Figura 19- Grau de conversão de cura em função da temperatura, (a) efeito da composição evidenciado, (b) efeito da taxa de aquecimento evidenciado.	68
Figura 20 - Processo esquemático de separação de fases e miscibilidade entre Epóxi+PCL durante a reação de cura.	70

Figura 21- Regressão linear de Ozawa $\log \beta$ versus $1000/T_p$ para o epóxi e para as blendas Epóxi+PCL.....	71
Figura 22-Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linha) calculados usando o modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (20pcr).....	72
Figura 23- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi + PCL (30pcr).....	72
Figura 24- Regressão linear de Kissinger $\log (\beta/ T_p^2)$ versus $1000/T_p$ para o epóxi e para as blendas Epóxi+PCL.....	73
Figura 25- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linha) avaliados a partir do modelo de Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).....	74
Figura 26- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) usando o modelo Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas, (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).	75
Figura 27- Regressão linear de Friedman isoconversional $\ln (da/dt)$ versus $1000/T_p$ do Epóxi e da blenda Epóxi+PCL (30pcr) nos graus de conversão indicado.	75
Figura 28- Parâmetro cinético do modelo de Friedman isoconversional: Ea versus α	76
Figura 29-Parâmetro cinético do modelo isoconversional de Friedman: $\ln A$ versus α	77
Figura 30- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linha) medidos usando o modelo de Friedman isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).	79
Figura 31- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo de Friedman isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).	79
Figura 32- Gráficos de $\ln[A_f(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$ utilizados para definir o mecanismo de reação.	80
Figura 33- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linha) calculados a partir do modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (20pcr).	81
Figura 34- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (20pcr).	81
Figura 35- Função (α) e $z(\alpha)$ de Málek: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).	82
Figura 36- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) avaliados a partir do modelo de Málek nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).....	83
Figura 37- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo de Málek nas taxas de aquecimento indicadas (a) Epóxi e (b) Epóxi + PCL (30pcr).	84
Figura 38- Gráficos comparativos de dados experimentais e teóricos aplicando modelos descritos para Epoxy+PCL (30pcr) a $10^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) taxa de conversão versus T e (b) Δ versus α	86

Figura 39- Microscopia ótica: (a) Epóxi, (b) Epóxi+PCL (10pcr), (c) Epóxi+PCL (20pcr), (d) Epóxi+PCL (30pcr).....	88
Figura 40- Espectros de FTIR na faixa de comprimento de onda entre 2000-1600 cm^{-1} nas temperaturas indicadas: (a) Epóxi+MTHPA/DEH35; (b) Epóxi+PCL (10 pcr); (c) Epóxi+PCL (20 pcr); (d) Epóxi+PCL (30 pcr).	106
Figura 41- Curva de DSC para todo o programa de temperatura aplicado. 1°: estágio de aquecimento. 2°: estágio de resfriamento. 3°: estágio de reaquecimento.....	109
Figura 42- Curvas DSC do primeiro aquecimento para todas as blendas Epóxi+PCL. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.	110
Figura 43- Fração fundida versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da PCL durante o primeiro aquecimento. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.	111
Figura 44- Taxa de fusão (min^{-1}) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da PCL durante o primeiro aquecimento. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.	112
Figura 45- Grau de conversão do Epóxi e das blendas Epóxi+PCL nas taxas de aquecimento indicadas.....	113
Figura 46- Taxa de cura (min^{-1}) para o Epóxi e para as blendas Epóxi+PCL nas taxas de aquecimento indicadas.....	114
Figura 47- Grau de conversão do Epóxi e das blendas Epóxi+PCL. Efeito da composição evidenciado.	115
Figura 48-Taxa de cura (min^{-1}) para o Epóxi e para as blendas Epóxi+PCL. Efeito da composição evidenciado.	116
Figura 49- Curvas DSC do segundo aquecimento para todas as blendas Epóxi+PCL. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.	117
Figura 50- Fração fundida versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da PCL durante o segundo aquecimento. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.	118
Figura 51- Taxa de fusão (min^{-1}) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da PCL durante o segundo aquecimento. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.	119
Figura 52- Curvas DSC do primeiro aquecimento para todas as blendas Epóxi+PCL. Efeito da composição evidenciado.	120
Figura 53- Curvas DSC do segundo aquecimento para todas as blendas Epóxi+PCL. Efeito da composição evidenciado.	121
Figura 54- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas.	122
Figura 55- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas.	123
Figura 56- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo de Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas.	124
Figura 57- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas.....	125
Figura 58- Regressão linear $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ do modelo Friedman isoconversional nos graus de conversão indicados.	126

Figura 59- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo de Friedman isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas.	127
Figura 60- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Friedman isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas.	128
Figura 61- Gráficos de $\ln [Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-a)$ adotados para definir o mecanismo de cura a partir do modelo de Friedman autocatalítico.	129
Figura 62- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas.	130
Figura 63- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas.	131
Figura 64- Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ de Málek nas taxas de aquecimento indicadas.	132
Figura 65- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo Málek nas taxas de aquecimento indicadas.	133
Figura 66- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo Málek nas taxas de aquecimento indicadas.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades da PCL	26
Tabela 2- Composições produzidas das blendas Epóxi+PCL.....	47
Tabela 3- Dados FTIR Epóxi e PCL.....	54
Tabela 4- Dados FTIR MTHPA.....	56
Tabela 5- Parâmetros de cura das blendas Epóxi+PCL calculados a partir das curvas de DSC.....	66
Tabela 6- Parâmetros cinéticos do epóxi e das blendas Epóxi+PCL nos modelos indicados.....	85
Tabela 7- Parâmetros obtidos para a primeira fusão da PCL.....	107
Tabela 8- Parâmetros obtidos para a segunda fusão da PCL.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- BAPP - 2,2-Bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano
- DEH 35 – Nome comercial do composto 3,4,6-tris[(N, N-dimetilamino) metil]fenol
- DER 383 – Nome comercial da resina DGEBA
- DGEBA – Bisfenol A de diglicidil éter
- DGEBF – Bisfenol F de diglicidil éter
- DMTA - Análise térmica dinâmica mecânica
- DSC – Calorímetro exploratório diferencial
- FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier
- IBGE – Instituto brasileiro de geografia e estatística
- IPN - Reticulados interpenetrantes
- LCST - Solução crítica inferior
- MCDEA - 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilamina)
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MO – Microscopia Ótica
- MTHPA – Anidrido metiltetrahidroftálico
- NG – Nucleação e crescimento
- PCL – Poli(ϵ -caprolactona)
- Pcr - Partes por cem
- PEEK – Poli(éter-éter-cetona)
- PES – Polietersulfona
- PSU – Polisulfona
- PVC – Policloreto de vinila
- ROP - Polimerização por abertura de anel
- SD – Decomposição espinodal
- TGA – Análise termogravimétrica
- TGMDA – Tetraglicidil metilenodianilina
- UCST - Solução crítica superiores

LISTA DE SÍMBOLOS

α - Grau de conversão relativo

β - Taxa de aquecimento (°C/min)

\varnothing - Fração volumétrica

\tilde{V} - Volume molar dos componentes

V - Volume total dos componentes

ρ - Densidade

M - Massas molares

m_s - Massa da amostra

B - Energia de interação

ΔF_c - Barreira de energia livre para formação de núcleo crítico

ΔH - Entalpia da reação de cura (J/g)

ΔH_m^0 - Calor latente de fusão do polímero 100% cristalino

ΔG_m - Energia livre da mistura

ΔS - Entropia da mistura

ΔX_c - Mudança de cristalinidade durante o evento

$\frac{d\alpha}{dt}$ - Taxa de reação (s⁻¹)

$(A_r)_{0 \rightarrow t}$ - Banda de referência

$(A_c)_{0 \rightarrow t}$ - Banda de análise

A - Fator pré-exponencial (s⁻¹)

E_a - Energia de ativação (kJ/mol)

$f(\alpha)$ - Função do mecanismo de reação

G_0 - Pré-fator cinético

$k(T)$ - Função de Arrhenius

k_B - Constante de Boltzmann

$m + n$ - Ordem total da reação de cura

R - Constante universal dos gases perfeitos equivalente (J.K⁻¹.mol⁻¹)

T - Temperatura

T_g - Temperatura de transição vítrea (°C)

T_m - Temperatura de fusão (°C)

T_α - Temperatura em um determinado grau de conversão relativo α (°C)

$T_{0,01}$ - Temperatura em 0,01 de grau de conversão relativo (assumido como início da reação) (°C)

T_p - Temperatura de pico (°C)

$T_{0,999}$ - Temperatura em 0,999 de grau de conversão relativo (assumido como fim da reação) (°C)

X - Medida da extensão ou do grau de cristalização/cura

W_p - Fração de polímero

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	Resina Epóxi	22
2.2	Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)	24
2.3	Blendas	26
2.3.1	Termodinâmica da mistura	27
2.3.2	Blendas Termofixo/Termoplástico	30
2.4	Mecanismos de Cura em Resina Epóxi	32
2.4.1	Cinética de Cura	35
2.4.2	Modelagem Cinética de Cura	37
2.5	Cristalização.....	41
2.5.1	Cinética de Cristalização	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1	Materiais.....	46
3.2	Metodologia.....	47
3.2.1	Preparação das blendas Epóxi+PCL.....	47
3.2.2	Caracterização das amostras	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Análise química por FTIR.....	52
4.1.1	Investigação das blendas antes da cura.....	52
4.1.2	Investigação das blendas após a cura.....	56
4.2	Análise de cura por FTIR	59
4.3	Cinética de cura da blenda Epóxi+PCL por DSC	63
4.3.1	Ozawa	70
4.3.2	Kissinger	73
4.3.3	Friedman Isoconversional.....	75
4.3.4	Friedman Autocatalítico	79
4.3.5	Málek	82
4.4	Microscopia Ótica (MO).....	86
	CONCLUSÕES	89
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	91
	REFERÊNCIAS.....	92

APÊNDICE.....	106
ANEXO.....	135

1 INTRODUÇÃO

Resinas epóxi são polímeros termofixos que se destacam por possuírem propriedades mecânicas, resistência química, adesão a diferentes substratos, estabilidade dimensional e térmica superiores a maioria dos polímeros convencionais. Propriedades adquiridas e manipuláveis através do processo de cura, onde os monômeros da resina epóxi com adição de agentes de cura e endurecedores promovem obtenção de um sistema reticulado (Ferdosian *et al.*, 2016; Wan *et al.*, 2016).

A cura de resinas epóxi é uma reação complexa, com distintos processos reativos ocorrendo simultaneamente, como abertura do anel epóxi na presença do endurecedor e consequente formação de grupos carboxilas e hidroxilas, que promovem a continuidade da reação de cura. Além disso, eventos físicos, como fenômenos de gelificação e vitrificação, mudanças de mecanismo reacional (autocatalítico para difusional nos estágios finais da cura) fazem parte do processo de reticulação. Sendo necessário o entendimento cinético da cura, a fim de estabelecer relações entre processamento e propriedades nos termofixos (Moroni *et al.*, 1986; Blanco *et al.*, 2009; Zheng *et al.*, 2019).

Modelos que descrevam a cinética de cura são guias essenciais nas simulações de fabricação de misturas termofixas. A partir deles é possível prever com confiabilidade como o sistema se comportará durante a cura. Os métodos isoconversionais, mostram vantagens em relação aos convencionais, pois proveem informações cinéticas precisas sobre os processos envolvidos, além de fornecer parâmetros importantes, como a energia de ativação E_a , fator pré exponencial $\ln A$, possibilitando o cálculo entre desvios teóricos e experimentais os quais são indicativo do poder preditivo dos modelos utilizados (Cole, 1991; Yousefi *et al.*, 1997).

No intuito de obter novos materiais que ampliem o uso dos termofixos usuais, visto que, a rede reticulada possui baixa tenacidade o que as tornam frágeis e em casos específicos limitam suas aplicações. Têm-se reportado misturas com termoplástico, por exemplo, diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) com Poli(éter-éter-cetona) (PEEK) (Francis *et al.*, 2003), DGEBA com Polietersulfona (PES) (Jenninger *et al.*, 2000), DGEBA com Polisulfona (PSU) (Varley *et al.*, 2000), entre outros. Um

termoplástico promissor para a incorporação em resinas epóxi é a policaprolactona (PCL), que apresenta possibilidade de reações secundárias com o epóxi (Barros *et al.*, 2020).

A PCL possui em sua estrutura grupos ésteres com carbonilas ($-C=O$) que são capazes de interagir por ligações secundárias de hidrogênio com os grupos hidroxilas ($-OH$) do DGEBA, essa interação confere ao sistema Epóxi+PCL miscibilidade parcial, a qual varia com o tipo de endurecedor utilizado na cura, por exemplo, com adição de aminas há formação de grupos hidroxilas em maior quantidade do que em sistemas epóxis curados com anidridos, indicando maior grau de miscibilidade (Clark *et al.*, 1984; Chen *et al.*, 1999; Chen e Chang, 2001); parâmetros reacionais como temperatura e pressão também têm influência significativa na miscibilidade do sistema epóxi (Barros *et al.*, 2020).

Previamente reportado, Luo *et al.* (2009) analisaram blendas Epóxi+PCL, os resultados mostraram separação de fase entre o epóxi e a PCL, a qual foi benéfica ao promover mecanismos de absorção energética, onde a fase PCL segregada quando submetida ao aquecimento tem capacidade de fluir e preencher falhas, evitando a inviabilização do material.

Guo e Groeninckx (2001) reportaram estudos sobre a cinética de cristalização isotérmica das blendas de DGEBA/PCL não curadas, e curadas com o extensor de cadeia 4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilamina) (MCDEA), foi observado que a adição de um componente não cristalizável na PCL causa diminuição tanto da taxa de cristalização global como da T_m , resultante das interações entre os grupos hidroxilas do epóxi com os grupos carbonilas da PCL.

No entanto, até o momento, não está clara a influência da PCL na cinética de cura da resina epóxi, principalmente quando se utiliza anidridos como agente de cura. Consciente que o grau de reticulação está relacionado ao desempenho e às propriedades finais desenvolvidas, torna-se necessário uma compreensão profunda do mecanismo reacional e sua influência na cinética de cura. O controle racional das reações químicas pode ser assumido como eficaz ferramenta a qual permite manipular e atingir o grau de reticulação adequado do sistema operacional almejando propriedades ideais (Fraga *et al.*, 2008). Sendo necessário também o estudo cinético

aprofundado, por modelos matemáticos, para o melhor entendimento da relação entre estrutura, propriedades e processamento destes sistemas.

Este trabalho tem como objetivo a produção de blendas, Epóxi+PCL, reunindo respostas obtidas por FTIR e DSC, serão elucidadas as reações de cura dessas blendas. O estudo cinético será conduzido em um calorímetro exploratório diferencial (DSC) em regimes não-isotérmicos. A cinética de cura será investigada pelos modelos isoconversional de Ozawa, Kissinger, Friedman e Málek. A influência da PCL na morfologia da resina epóxi, será reportada por imagens de microscopia ótica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resina Epóxi

Resinas epóxi foram descobertas em 1909 por Prileschajew (May, 1988). São definidas como pré-polímeros de baixo peso molecular contendo mais de um grupo epóxido, também conhecidos como grupo glicidil ou oxirano, apresentam a estrutura molecular (Jin *et al.*, 2015):

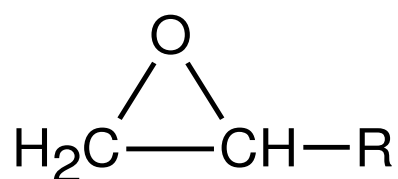


Figura 1- Grupo epóxido (Kalal *et al.*, 1974).

Os monômeros de epóxi podem reagir com eles próprios através de homopolimerização aniônica ou catiônica, ou com uma vasta gama de correagentes, incluindo aminas polifuncionais, ácidos, anidridos, fenóis, álcoois e tióis (Auvergne *et al.*, 2013). De maneira geral, as resinas epóxi representam uma classe de reação de polimerização de dois componentes principais: uma cadeia de pré-polímero fluido, com o grupo epóxido reativo em cada extremidade da cadeia e um endurecedor (Mohan, 2013).

A maior parte dos pré-polímeros são produzidos pela reação entre a molécula de bisfenol A e uma molécula contendo o grupo epóxido, geralmente a epícloridrina. O bisfenol-A é formado pela copolimerização de um monômero que possui dois grupos OH nucleofílicos, e o monômero da epícloridrina possui uma ligação polar C-O e C-Cl. Ocorrendo reação de substituição nucleofílica, onde o nucleófilo ataca o anel epóxido (epícloridrina) deslocando o cloro por uma reação intermolecular. A outra molécula de bisfenol-A reage novamente com a epícloridrina através da abertura do anel, Figura 2. O produto dessa reação é o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) (Mohan, 2013).

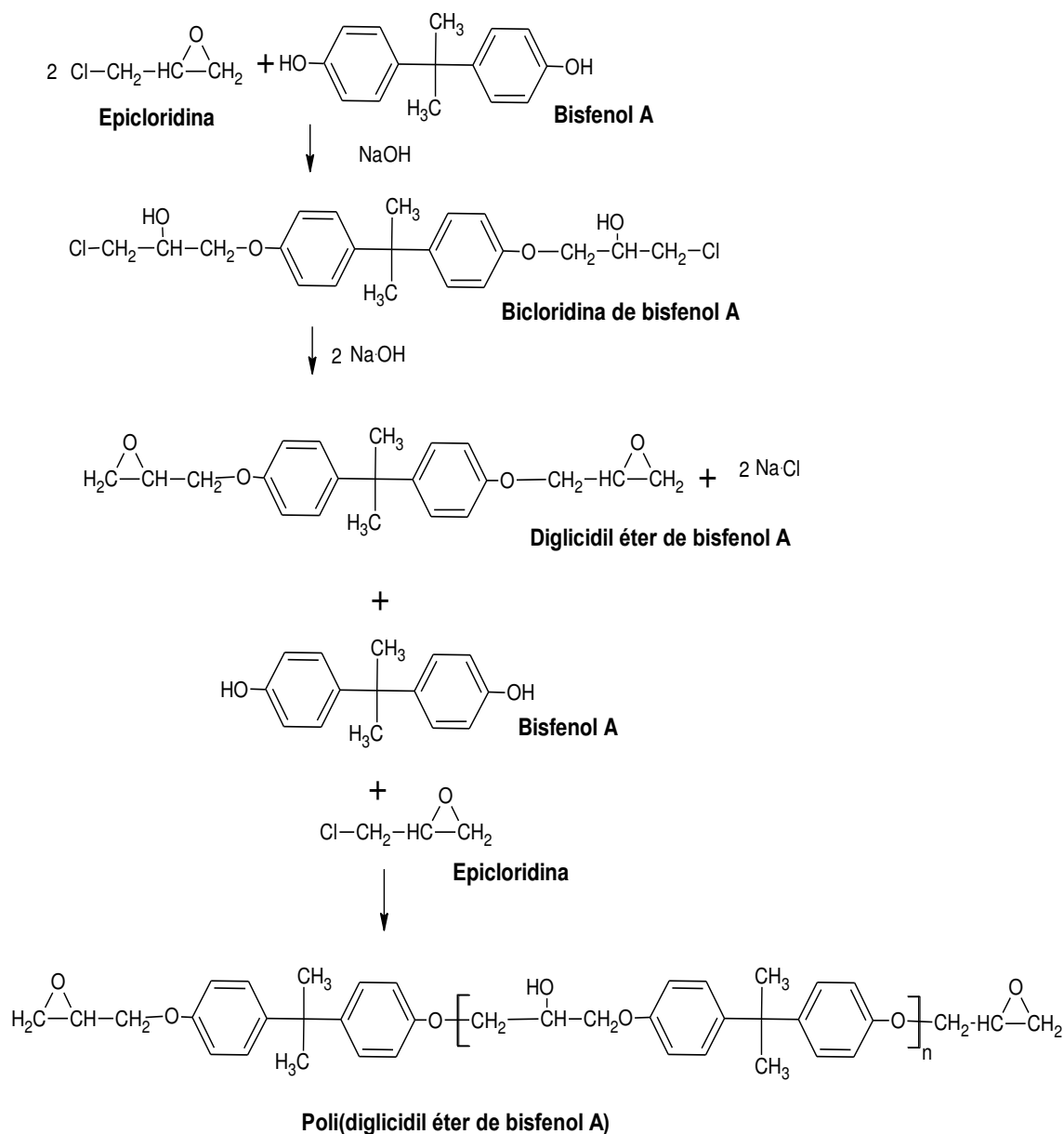


Figura 2- Estrutura química do DGEBA (Uglea, 1998).

As excelentes propriedades das resinas epóxi DGEBA são resultantes dos seus constituintes, a exemplo da propriedade adesiva: devido à presença de epóxi e grupo hidroxila; a resistência química: devido à presença de ligação éter e grupos aromáticos; a rigidez: devido ao bisfenol-A. As propriedades do DGEBA também dependem do número de unidades repetidas. Moléculas com peso equivalente de epóxi até 229 g/eq tendem a ser líquidas, com valores de 230 a 459 g/eq, semi-sólidas e acima de 460 g/eq são sólidas (Mohan, 2013; Jin *et al.*, 2015).

Os epóxis são provavelmente a família mais versátil de adesivos de engenharia/estrutural porque são compatíveis com muitos substratos e podem ser facilmente modificados para alcançar propriedades amplamente variáveis; são utilizados em encapsulamentos de geradores, microeletrônicos, adesivos eletrônicos e estruturais, em aplicações automotivas, aeroespaciais, construção naval, entre outros. Existe uma grande variedade de resinas epóxi, como por exemplo: tetraglicidilo éter de dianilina de metilo (TGMDA); o éter diglicidílico de bisfenol F (DGEBF). No entanto, o maior volume de resinas epóxi é produzido a partir do DGEBA (Auvergne *et al.*, 2013; Sprenger, 2013).

As propriedades mecânicas e químicas superiores das resinas epóxi resultam do processo de cura, onde uma resina é transformada em um polímero com elevado peso molecular, com uma estrutura de rede tridimensional. Durante o processo de cura, as resinas passam por mudanças irreversíveis. A cura da resina é realizada pela adição de um agente de cura, este, influencia na cinética do processo e na T_g das resinas (Ham *et al.*, 2010; Jin *et al.*, 2015).

No entanto, algumas das propriedades das resinas epóxi não são desejáveis, como a fragilidade inerente devido à alta densidade de reticulação formada na cura, o que limita aplicações de uso final (Jin e Park, 2008). Outra limitação é devido aos danos que as resinas obtidas a partir do BPA podem causar a saúde e principalmente nos sistemas imunológico e reprodutivo (Wang *et al.*, 2017).

2.2 Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

A PCL é um polímero semicristalino com um grau de cristalinidade que pode atingir 70%. Pertence à família de poliéster alifático, apresentando T_g por volta de -60 °C, com ponto de fusão variando entre 54 a 60 °C e alta temperatura de decomposição, aproximadamente 350 °C. É um polímero sintético não tóxico, facilmente biodegradável, biocompatível e de fácil obtenção. Tornou-se comercialmente disponível após os esforços para identificar polímeros sintéticos que poderiam ser degradados por microrganismos (Labet e Thielemans, 2009). Estudos mostraram que a PCL apresenta biodegradabilidade em condições aeróbicas de enterramento, compostagem e respirometria, também podendo ser biodegradada por

organismos vivos ao ar livre (bactérias e fungos) (Goldberg, 1995; Woodruff e Hutmacher, 2010).

Existem dois métodos para obtenção da PCL: a condensação de Ácido (6-hidroxihexanóico) e a polimerização por abertura de anel (ROP) da (ϵ -caprolactona) (Labet e Thielemans, 2009). A polimerização por abertura de anel da PCL pode ser realizada utilizando uma variedade de catalisadores, aniônicos, catiônicos e de coordenação, ou via polimerização por abertura de anel de radical livre 2-metileno-1-3-dioxepano (Woodruff e Hutmacher, 2010). A Figura 3 ilustra de maneira simples a obtenção da PCL.

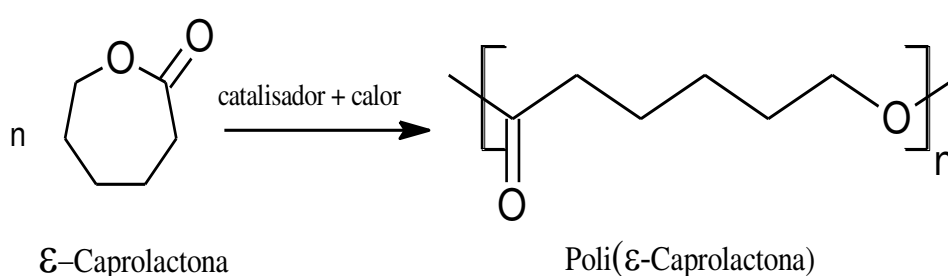


Figura 3- Reação de obtenção da Poli(ϵ -caprolactona) (Osathanon *et al.*, 2017).

Em temperatura ambiente, a PCL é solúvel em clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclo-hexanona e 2-nitropropano; parcialmente solúvel em acetona, 2 butanona, acetato de etilo, dimetilformamida e acetonitrilo; e insolúvel em álcoois, éter de petróleo, éter dietílico e água. A PCL possui miscibilidade com outros polímeros, como poli (cloreto de vinila), poli (estireno-acrilonitrila), poli (acrilonitrila butadieno estireno), poli (bisfenol-A) e outros policarbonatos (Labet e Thielemans, 2009).

Devido a suas características e propriedades, a PCL é utilizada popularmente como um biopolímero; no entanto, também é utilizada como aditivo em resinas para melhorar as características de processamento e propriedades de uso final da blenda epóxi (por exemplo, resistência ao impacto) (Aazem *et al.*, 2017). Na Tabela 1, estão demonstrados valores para algumas propriedades da PCL encontrados na literatura.

Tabela 1- Propriedades da PCL (Labet e Thielemans, 2009).

Propriedades	Valores
Peso Molecular Médio ($M_n/g \text{ mol}^{-1}$)	530-630.000
Densidade ($\rho/g \text{ cm}^{-3}$)	1.071-1.200
Temperatura de transição vítrea ($T_g/^\circ\text{C}$)	(-65)-(-60)
Temperatura de Fusão ($T_m/^\circ\text{C}$)	56-65
Temperatura de Decomposição ($^\circ\text{C}$)	350
Viscosidade Inerente ($\eta_{inh}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	100-130
Viscosidade Intrínseca ($\eta/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0,9
Resistência à Tração (σ/MPa)	4-785
Módulo de Elasticidade (E/GPa)	0,21-0,44
Alongamento na Ruptura ($\epsilon/\%$)	20-1000

2.3 Blendas

Blendas poliméricas são misturas de pelo menos dois polímeros ou copolímeros com ou sem ligações químicas entre eles. É uma alternativa comum para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos com propriedades personalizadas. As blendas poliméricas podem ser obtidas por três principais rotas: (i) através da mistura dos componentes no estado fundido; (ii) a partir da mistura de uma solução composta de cada polímero em um solvente comum, seguida da evaporação do solvente, conhecida como (casting) e (iii) reticulados interpenetrantes (IPN), onde os constituintes da blenda estão na forma de reticulados, estes se interpenetram e originam um único reticulado sem que ocorra interações químicas entre eles (Shokoohi e Arefazar, 2009; Grande, 2015).

A partir do grau de miscibilidade apresentado pelas blendas, elas podem ser classificadas como miscível, parcialmente miscível e imiscível. Miscibilidade é um termo termodinâmico que descreve o número de fases das blendas poliméricas. A análise do grau de miscibilidade dos componentes misturados pode ser feita a partir da T_g e da morfologia. Por exemplo, misturas feitas de dois componentes que são completamente miscíveis, têm uma única T_g com morfologia homogênea. As misturas parcialmente miscíveis tendem a mudar o valor da T_g do componente em direção ao outro e possui uma morfologia de fase homogênea (ou heterogênea) com uma parte

de cada fase/componente dissolvida inteiramente na outra. A mistura termodinamicamente imiscível exibe morfologia heterogênea com grande fase de inclusão, fraca adesão interfacial entre os componentes e duas T_{gs} distinguíveis (Utracki e Favis, 1989; Robeson, 2007). Misturas heterogêneas aparecem sob diferentes tipos de morfologias. As mais conhecidas e frequentemente observadas são: (i) dispersão de um polímero na matriz do outro polímero; e (ii) morfologia bifásica co-contínua. O tipo de morfologia depende da natureza dos componentes da mistura, da viscosidade, da razão de viscosidade de ambos os polímeros, da temperatura de mistura e da composição da mistura (Koning *et al.*, 1998).

As propriedades mecânicas, térmicas e reológicas das blendas poliméricas dependem do seu grau de miscibilidade. Esse estado é determinado pela termodinâmica da interação entre os componentes da mistura, e essa interação é uma função de suas estruturas físicas e químicas (Barlow e Paul, 1981).

2.3.1 Termodinâmica da mistura

A relação mais importante que governa as blendas poliméricas é determinada pela energia livre da mistura, representada pela equação de energia livre de Gibbs, Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde ΔG_m é a energia livre da mistura, ΔH_m é a entalpia da mistura (calor da mistura), T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação da entropia da mistura.

Para ocorrer miscibilidade, ΔG_m deve ser menor que 0. Para variações de energias de misturas positivas ($\Delta G_m > 0$), têm-se uma blenda instável, ocorrendo assim imiscibilidade com formação de duas ou mais fases. Quando não há variação de energia ($\Delta G_m = 0$), a blenda estará em equilíbrio dinâmico, ou seja, é uma situação de equilíbrio, porém a estabilidade da blenda é determinada pela Equação 2 (Robeson, 2007; Grande, 2015):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

Onde ϕ é a fração volumétrica do componente 1. Esta equação representa a estabilidade da blenda para determinadas condições de contorno de T e P .

Valores negativos da Equação 2 podem produzir uma área do diagrama de fases em que a mistura se separa em uma fase rica no componente 1 e uma fase rica no componente 2. Para materiais de baixo peso molecular, o aumento da temperatura geralmente leva a um aumento da miscibilidade à medida que o termo $T\Delta S_m$ aumenta, levando ΔG_m a valores mais negativos (Robeson, 2007). Porém em blendas poliméricas o ΔS_m costuma ser muito pequeno devido à baixa mobilidade das moléculas em função do alto peso molecular apresentado pelos polímeros. A entropia sendo inversamente proporcional ao peso molecular dos componentes da mistura. Assim, para a condição ($\Delta S_m \leq 0$), ser atingida, é necessário que a força de interação seja maior entre as moléculas diferentes do que entre os polímeros iguais, o que dificilmente ocorre (Cruz, 2006).

Originalmente, a teoria de Flory-Huggins (Flory, 1941) foi desenvolvida para descrever a interação termodinâmica entre misturas de polímeros sintéticos ou soluções de polímeros sintéticos. Provando também ser um modelo versátil e conveniente para descrever as propriedades termodinâmicas de misturas de polímeros fundidos (Van Der Sman, 2017). Neste sentido, a entropia do sistema é definida pela, Equação 3:

$$\Delta S_m = -R(V_A - V_B) \left[\frac{\phi_A \ln \phi_A}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B \ln \phi_B}{\tilde{V}_B} \right] \quad (3)$$

Onde R é a constante universal dos gases, ϕ_A e ϕ_B fração volumétrica dos componentes, \tilde{V}_A e \tilde{V}_B volume molar dos componentes, V_A e V_B volume total dos componentes. A energia livre pode ser calculada pela Equação 4:

$$\Delta G_m = B\phi_A\phi_B + RT \left[\frac{\rho_A\phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B\phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad (4)$$

Onde ρ_A e ρ_B são as densidades; M_A e M_B são as massas molares dos componentes e B é a energia de interação (Grande, 2015).

Através da derivação da equação em relação a composição, pode-se obter os pontos de inflexão da função ΔG_m em condições críticas. A partir da derivada terceira obtém-se a Equação 5, que determina o valor máximo de energia de interação (B) para que ocorra miscibilidade da blenda ($B_{crítico}$) (Grande, 2015).

$$B_{crítico} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{(M_W)_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{(M_W)_B}} \right)^2 \quad (5)$$

Quando B é menor que $B_{crítico}$, a blenda é termodinamicamente miscível, quando o valor de B é superior ao valor de $B_{crítico}$ ocorre a separação de fase das blendas poliméricas. Se o valor de B for muito superior, corresponde a elevada diferença química entre os componentes, implicando em baixa dispersão e adesão e consequente imiscibilidade (Grande, 2015).

Os limites de estabilidade para misturas líquidas são definidos como as condições de temperatura, pressão e composição, onde uma única fase homogênea não existe mais e a mistura líquida se separa em duas ou mais fases distintas. Graficamente, o ponto crítico está na interseção das curvas binodal e espinodal, o que significa que o ponto crítico é classificado termodinamicamente como estável, mas ao mesmo tempo cai nos limites da estabilidade (Binder, 1987; Darwish *et al.*, 2018). Em resumo, as curvas binodais representam os limites de miscibilidade, separa a região monofásica da região bifásica espinodal. Dentro da região bifásica, a divisão de fases da solução de polímero pode seguir dois caminhos com diferentes cinéticas de separação de fase; decomposição espinodal ou nucleação e crescimento (Binder, 1987; Darwish *et al.*, 2018). Dentro da região espinodal, a blenda é instável a todas as flutuações de concentração e a mistura se separa espontaneamente em fases coexistentes via decomposição espinodal. Na região metaestável entre as duas curvas, as fases da blenda se separam por nucleação e crescimento de uma segunda fase dentro da mistura original, que é um processo ativado termicamente e geralmente ocorre em escalas de tempo mais longas (Cabral e Higgins, 2018).

A maioria das blendas com elevada massa molecular apresentam um comportamento de temperatura de solução crítica inferior (LCST). O oposto é observado para blendas de baixa massa molecular, apresentam temperaturas de solução crítica superiores (UCST). Blendas com comportamento UCST são imiscíveis em uma condição de temperatura abaixo de um valor crítico, e quando submetida a aquecimento acima desta temperatura, a blenda torna-se miscível. Já as blendas com comportamento LCST são miscíveis para temperaturas abaixo de um valor crítico, quando aquecidas sofrem separação de fase, ver Figura 4 (Ternes Neto, 2012).

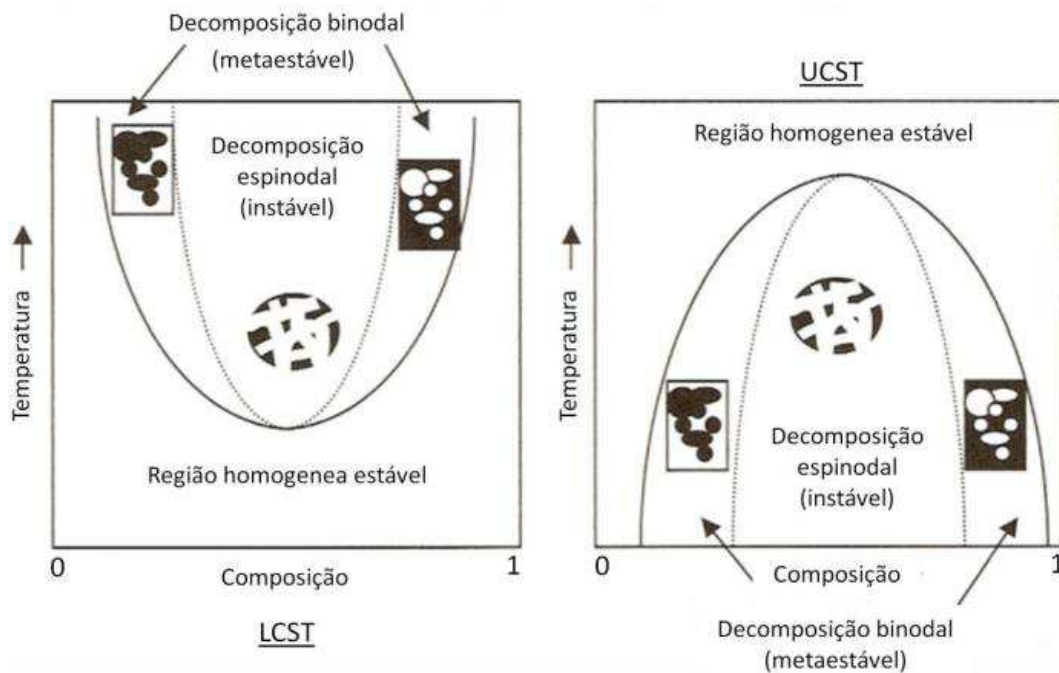


Figura 4- Diagrama de fases mostrando o comportamento LCST e UCST para blendas poliméricas (Ternes Neto, 2012).

2.3.2 Blendas Termofixo/Termoplástico

Termofixos e termoplásticos geralmente formam blendas imiscíveis devido a diferenças de polaridade e altas tensões interfaciais. No entanto, essas misturas podem reduzir custos e aumentar as propriedades mecânicas, térmicas e químicas dos termoplásticos. Além de promover o aumento da resistência ao impacto e adesão dos termofixos. Normalmente, a mistura inicial é homogênea e, devido ao aumento da massa molar do termofixo, ocorre separação de fase líquido-líquido em uma determinada faixa de conversão. O processo de cura induz a separação de fase, e isso afeta a cristalização e a morfologia das misturas termofixas/termoplásticas (Kim *et al.*, 1995; Siddhamalli e Kyu, 2000).

Os eventos envolvidos no processo de separação de fases induzidos pela reação de cura são determinados por fatores termodinâmicos e cinéticos. Uma análise termodinâmica permite determinar regiões em coordenadas de composição de conversão, em que a blenda permanece estável (ou seja, nenhuma separação de fases é produzida), metaestável (pode ocorrer separação de fases) ou instável (ocorre a separação de fases) (Bonnet *et al.*, 1999). Quando a blenda evolui através da região

metaestável, a possibilidade de iniciar a separação de fases é determinada pela razão entre a taxa intrínseca do processo de separação de fases (nucleação, crescimento, coalescência) e a taxa de reação. Se a razão for alta o suficiente, uma nova fase será formada com uma composição que pode ser prevista pela análise termodinâmica. Se a proporção for baixa o suficiente, nenhuma separação de fases será observada até que a região instável seja atingida. Neste ponto, a separação espinodal ocorrerá (Williams *et al.*, 1997).

Fatores termodinâmicos e cinéticos determinam as morfologias geradas em qualquer região do material. Uma vez racionalizada a influência de diferentes variáveis, os tipos de morfologias produzidas podem variar ajustando a formulação, isto é, natureza e concentração do modificador, ou o ciclo de cura (temperatura versus tempo).

Lützen e Hartwig (2013) investigaram as interações da PCL em epóxi reticulado. Para a realização do estudo, prepararam uma blenda de 45,45 % em peso de epóxi e 54,55 % em peso de PCL. Observaram separação de fase da PCL, e notaram a formação de domínios de PCL de forma ordenada (cristalina). O processo foi acompanhado por um considerável aumento nos módulos mecânicos devido à formação de domínios finamente distribuídos de PCL na matriz de epóxi reticulado.

Arnebold *et al.* (2015) estudaram o comportamento da reação, e o mecanismo de separação de fases de uma resina epóxi polimerizada cationicamente, na presença de PCL reativa (diol) e não reativa (diéster). A partir dos estudos de DSC eles relataram que a PCL reativa reagiu de acordo com o mecanismo de monômero ativado (MA) formando um copolímero, enquanto a PCL não reativa não reagiu com a resina epóxi, resultando em uma liga polimérica. Observaram também que o mecanismo de polimerização com a PCL ativada prosseguiu mais rápido comparado a PCL não reativa. Atribuíram essa diferença cinética, ao alto grau de integração da PCL reativa na rede tridimensional e por possuir maior miscibilidade no estado curado, essas características foram indicadas por uma diminuição drástica na T_g ; pela ausência de cristalinidade, e por apresentar separação de fase apenas com altos teores de PCL reativa (50%). O oposto foi observado para a blenda obtida com a PCL não reativa, onde foi observado cristalinidade e separação de fase com baixos teores de PCL.

Cohades *et al.* (2016) investigaram a separação de fases, propriedades mecânicas e a capacidade de auto cura de blendas Epóxi+PCL comercial curado com DDS. Observaram três tipos de morfologia por MO, variando de acordo com a concentração de PCL: (i) em concentrações acima de 23,2% de PCL, a morfologia consistia em uma fase epóxi particulada interconectada e uma co-fase PCL contínua, as partículas epóxi diminuindo em diâmetro à medida que a concentração de PCL aumentava; (ii) em concentrações de até 13,1% em volume de PCL, a morfologia consistia em uma fase epóxi contínua com inclusões de PCL; (iii) em concentrações entre 13,1 e 23,2% em volume de PCL, foi observada uma morfologia complexa com domínios de PCL e/ou epóxi co-contínuo, relativamente grandes, contendo inclusões de epóxi e PCL menores, respectivamente. Sugeriram a decomposição espinodal como modo dominante de separação de fases e reportaram que morfologias do tipo, partículas de epóxi interconectadas e incorporadas em uma fase PCL contínua, são mais adequadas para fornecer uma blenda com propriedades de auto cura.

Por se tratar de uma blenda contendo um termofixo e um termoplástico, o conhecimento das reações e interações se torna de maior complexidade. Para a compreensão mais aprofundada das blendas Epóxi+PCL, é necessário a realização de estudos cinéticos e entendimento dos mecanismos de cura.

2.4 Mecanismos de Cura em Resina Epóxi

A cura de uma resina termorrígida é um processo bastante complexo, pode ser definida como a mudança nas propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação, resina/endurecedor/catalisador. Estas mudanças ocorrem irreversivelmente, por intermédio de reação química, usualmente acompanhada pela ação de calor (Costa *et al.*, 1999). As variadas propriedades dos epóxios são adquiridas quando submetidos ao processo de cura, após a formação da rede reticulada. Sendo os agentes de cura divididos em: aminas; anidridos; alcalinos; e agentes de cura catalítica de acordo com as suas composições químicas (Jin *et al.*, 2015).

A Figura 5 mostra o mecanismo de reação de cura do epóxi com o anidrido, o qual reage primeiro com os grupos hidroxila secundários das resinas para produzir monoéster, e depois os grupos carbóxilos formados reagem com os grupos epóxidos para formar um diéster. Em contraste, a reação catalisada por aminas terciárias é

iniciada pela ativação do anidrido com a amina, sendo iniciada em temperaturas relativamente inferiores. O processo de cura é autocatalítico porque as moléculas hidroxílicas formadas como produto de reação, em parte protonam o átomo de oxigênio do grupo epóxi, facilitando as reações de abertura do anel (Park e Jin, 2004).

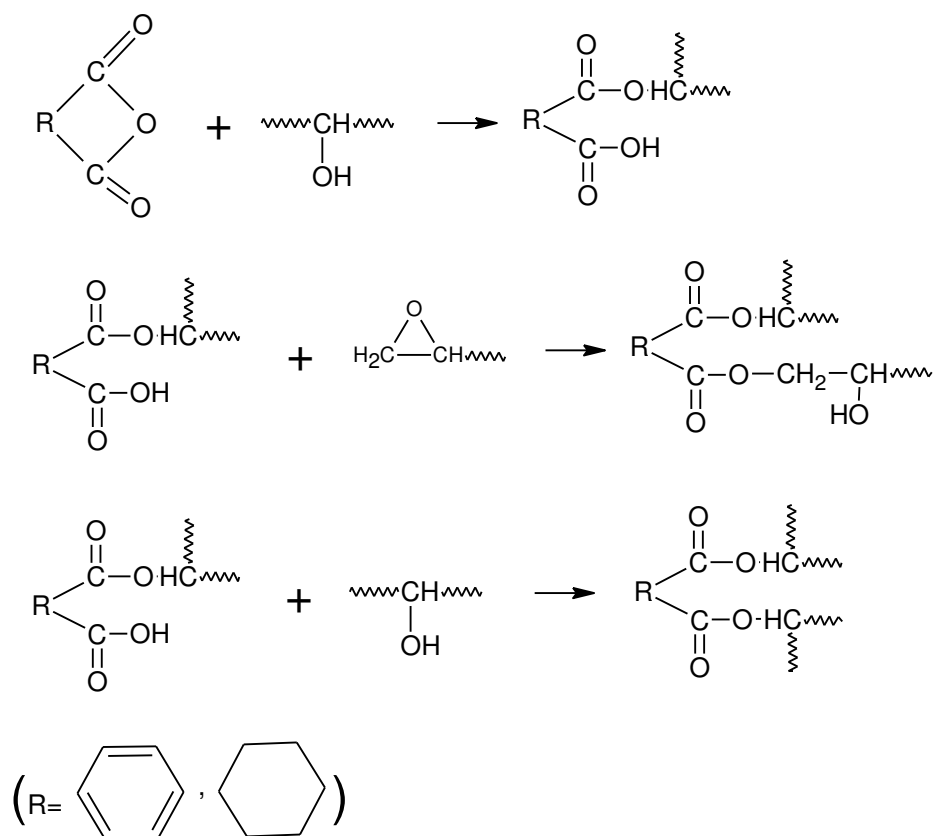


Figura 5- Reação de reticulação do sistema DGEBA:anidrido:endurecedor pela esterificação do MTHPA e DGEBA (Park e Jin, 2004).

Analisando pelo ponto de vista físico, ocorrem dois principais eventos na reação de reticulação: A gelificação, isto é, transição líquido-borracha e a vitrificação, ou seja, transição líquida ou de borracha para vidro. A gelificação ocorre primeiro, sendo um evento bem caracterizado, distinto e não reversível. O ponto de gel é definido como o ponto crítico, no qual a primeira macromolécula de dimensões infinitas é formada e determina a transição de líquido para sólido, essa etapa indica as condições de processabilidade do material. Antes da gelificação, o sistema é solúvel, mas após a gelificação, se torna parcialmente solúvel. À medida que ocorre o processo de gelificação, a viscosidade aumenta consideravelmente seguido do

aumento da massa molecular (Lange *et al.*, 2000; Mortimer *et al.*, 2001; López *et al.*, 2002).

O evento de vitrificação é a transformação de material líquido ou em estado de borracha para material vítreo. Na vitrificação, o material solidifica e as reações químicas podem ser interrompidas. Durante essa transformação a T_g da blenda pode igualar ou exceder a temperatura de reação de cura (López *et al.*, 2002). Isso ocorrendo a mobilidade molecular é reduzida e a taxa da reação se torna frequentemente controlada por difusão, mudando de um regime cinético para um regime difusional.

Estando acima da T_g , a dependência da constante de velocidade k na temperatura é governada pela proporcionalidade de Arrhenius, Equação 6:

$$-\ln k \propto \frac{Ea}{RT} \quad (6)$$

Onde Ea é a energia de ativação, na região de transição vítrea. A dependência de k em T é determinada pela mobilidade segmentar. Perto da T_g , pode ser descrito pela teoria do volume livre e espera-se que a seguinte proporcionalidade se mantenha, Equação 7:

$$\ln k \propto \frac{T - T_g}{T - T_g + c^g} \quad (7)$$

Onde k deve se aproximar de zero quando $(T_g - T = c^g)$; c^g sendo uma constante. Se a T_g se torna suficientemente maior que a temperatura de reação, a reação praticamente deixa de prosseguir. A extensão do movimento segmentar sendo dependente da diferença entre a temperatura de reação e da T_g e é expressa em termos do princípio de superposição de Williams-Landel-Ferry (WLF). Portanto, durante a cura de alguns sistemas epóxi, a reação é inicialmente controlada pela reatividade química dos grupos, mas como a T_g aumenta com a conversão, os movimentos segmentares são retardados e a taxa de reação torna-se eventualmente controlada pela difusão (Gordon e Simpson, 1961; Lunak *et al.*, 1978; Dušek, 1986).

Todas essas alterações, refletem nas características da cinética de cura e da química de cada sistema de resina individual. Sendo necessário, o estudo da cinética para o entendimento dos mecanismos, e determinação do conjunto ideal de

parâmetros de processo para a produção de um material com melhores propriedades morfológicas e estruturais, para uma almejada aplicação (Karkanas e Partridge, 2000).

2.4.1 Cinética de Cura

A cinética de uma reação apresenta a relação entre taxas de processo e diferentes parâmetros. Geralmente, a taxa de reação pode ser formulada por três variáveis, isto é, a temperatura, T ; a extensão da conversão, α ; e a pressão, P , como pode ser visto na Equação 8:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (8)$$

Deve-se mencionar que a maioria dos métodos cinéticos ignora a dependência da pressão, então a taxa de reação pode ser apresentada pela Equação 9:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (9)$$

Onde da/dt é a taxa de reação, $k(T)$ é a constante da taxa dependente da temperatura, e $f(\alpha)$ corresponde ao modelo da reação. A dependência da temperatura da taxa de reação $k(T)$ é comumente descrita pela equação de Arrhenius, Equação 10:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (10)$$

Onde R é a constante universal dos gases, A e Ea são o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente. A função $f(\alpha)$ pode ser exibida por vários modelos de reação (Montserrat, Flaquer, Calafell, *et al.*, 1995).

Nas reações de cura, as funções mais utilizadas são o modelo de ordem n , Equação 11:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (11)$$

E o modelo autocatalítico, Equação 12:

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (12)$$

Em geral os modelos de reação de ordem n^1 e autocatalítico², se enquadram para representar a cura de resinas termofixas. Para a cinética de ordem n , a taxa de reação é proporcional ao expoente n da concentração de reagente, a Equação (11) assume que n é uma constante independente da temperatura e da conversão, além disso, o modelo de ordem n assume que apenas uma reação pode representar o processo de cura, destacando uma limitação desse modelo para descrever o progresso de toda a reação, uma vez que reações simultâneas ocorrem durante o processo de cura, causando discrepâncias com a realidade. No modelo autocatalítico, os produtos da reação catalisam a reação, e a taxa de reação aumenta com o tempo no estágio inicial, atinge um máximo e depois diminui (Yousefi *et al.*, 1997; Hu *et al.*, 2014). A etapa essencial no estudo da cinética de cura pelo DSC está relacionada ao uso de um modelo matemático realista para descrever a dependência da taxa de cura com o tempo e temperatura.

Para experimentos nos quais as amostras são aquecidas a uma taxa constante, a dependência explícita do tempo na Equação 8 pode ser eliminada de modo que $\beta = dT/dt$ seja a taxa de aquecimento, Equação 13.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (13)$$

O grau de cura relativo (α) é uma variável de estado na qual todas as outras propriedades estão relacionadas, ele varia de 0 (não curado) a 1 (totalmente curado). O grau máximo de cura (α) é atingido quando todas as reticulações possíveis ocorrem. Nesse ponto, o grau de conversão alcançado no instante do tempo (t) pode ser calculado como mostrado na Equação 14. (Kenny, 1994; Yousefi *et al.*, 1997; Hardis *et al.*, 2013).

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_R} \quad (14)$$

Onde $H(t)$ é a entalpia da reação até o tempo t e H_R é a entalpia total da reação (Kessler e White, 2002; Mashouf Roudsari *et al.*, 2014).

¹ Reação de ordem n ocorre quando os produtos da reação não afetam a taxa da reação.

² Reação autocatalítica ocorre quando a taxa da reação é acelerada pelos produtos da reação, por exemplo, reações entre anidrido e a hidroxila do epóxi.

Estudos têm sido realizados sobre a cinética das reações de cura, e uma variedade de modelos cinéticos têm sido utilizados para relacionar a taxa das reações químicas ao tempo, temperatura e extensão da cura (Yousefi *et al.*, 1997).

Ferdosian *et al.* (2016) estudaram a cinética de cura e as propriedades mecânicas do compósito constituído por resinas epóxis a base de lignina, e resina epóxi a base de bisfenol-A convencional, reforçados com fibra de vidro. A análise DSC foi utilizada para investigar a cinética de cura dos compósitos, e foi mostrado que o epóxi a base de bisfenol-A apresentou valor mais alto para o calor de reação de cura (entalpia). A resistência a tração e a flexão dos compósitos epóxi de base biológica foram superiores ou comparáveis as do compósito a base de Bisfenol-A.

2.4.2 Modelagem Cinética de Cura

A cura em resinas epóxi é conhecida por envolver diferentes etapas, além de etapas químicas, ocorrem etapas físicas como indução, gelificação e vitrificação, que podem ter diferentes energias de ativação, uma vez que nas etapas iniciais há maior mobilidade molecular e disposição de pontos reativos; à medida que a reação de cura prossegue, os pontos reativos são consumidos, a viscosidade e o peso molecular aumentam, e conseqüentemente a barreira energética também aumenta. Mecanismos desses processos são muitas vezes desconhecidos ou complexos para serem caracterizados por um modelo cinético simples. Uma alternativa é a utilização de métodos isoconversionais, que consideram a energia de ativação como uma função da conversão ou temperatura. Assim os métodos isoconversionais produzem valores consistentes da energia de ativação para condições isotérmicas e não isotérmicas (Sbirrazzuoli *et al.*, 2003; Šimon, 2004). Os modelos isoconversionais podem ser obtidos através da integração dos métodos de Ozawa e Kissinger, derivação de Friedman e incremento de Vyazovskin (Jaques *et al.*, 2020). Neste trabalho a cinética de cura será avaliada pelos métodos de Ozawa, Kissinger, Friedman e Málek.

2.4.2.1 Ozawa

O método de Ozawa foi desenvolvido pela integração da equação de Arrhenius, assumindo que a energia de ativação E_a e o modelo cinético permanecem

constantes por toda a reação. A análise cinética é feita a partir de várias taxas de aquecimento, onde a temperatura de pico (T_p) é independente da taxa de aquecimento. A E_a mensura a energia mínima necessária para que ocorra as reações, no DSC, ela pode ser relacionada com a entalpia da reação, na cura de epóxis está diretamente ligada a exotermia. O fator pré-exponencial A , é uma medida da frequência de colisões entre as moléculas; tanto a E_a quanto A , podem ser obtidos a partir da regressão linear do $\log \beta$ versus $1000/T_p$, Equação 15, onde E_a corresponde à inclinação linear do gráfico e $\ln A$ sua interseção. No processamento de termorrígidos os parâmetros de Ozawa podem ser aplicados a diferentes graus de conversão de resinas curadas, para cada grau de conversão, o logaritmo da taxa de aquecimento é correlacionado com o inverso da temperatura para uma dada taxa de aquecimento, assim é possível conhecer as temperaturas em diferentes graus de conversão (Alonso *et al.*, 2006).

$$\frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{-1,502 E_a}{R} \quad (15)$$

2.4.2.2 Kissinger

O modelo de Kissinger (1957) determina E_a a partir de várias taxas de aquecimento independente da ordem de reação, onde os parâmetros cinéticos são obtidos pela variação de T_p em relação à taxa de aquecimento (β), assumindo que a taxa de reação em uma conversão constante depende apenas da temperatura. O valor da E_a é obtido a partir do gráfico $\ln \beta/T_p^2$ versus $1/T_p$, Equação 16. Além disso, o método de Kissinger é similar ao de Ozawa, determinam os parâmetros a partir da temperatura de pico e o valor da E_a é constante para todo o processo (Kissinger, 1957; Boey e Qiang, 2000).

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = \frac{-E_a}{R} \quad (16)$$

2.4.2.3 Friedman Isoconversional

De acordo com o modelo de Friedman (1964), a E_a da reação de cura, depende do grau de conversão, possibilitando a obtenção da E_a proporcionalmente à alteração da conversão, portanto de forma mais precisa (Nonahal *et al.*, 2018). O modelo de Friedman pode ser expresso conforme Equação 17. Os valores da E_a e de $\ln A$, podem ser obtidos a partir da inclinação e da interseção do gráfico linear, respectivamente, onde se relaciona o logaritmo da taxa de reação à temperatura inversa para um determinado grau cura.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

2.4.2.4 Friedman Autocatalítico

Com base no método de Friedman, o modelo de reação de cura do epóxi pode ser determinado utilizando a Equação 18:

$$\ln(Af(\alpha)) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{E_a}{RT} = \ln A + n \ln(1 - \alpha) \quad (18)$$

O método de Friedman é uma ferramenta importante para compreensão do mecanismo autocatalítico. Ele sugere que a relação entre $\ln(Af(\alpha))$ versus $\ln(1 - \alpha)$ deve produzir uma linha reta cuja inclinação corresponde ao coeficiente da reação de ordem n . Caso contrário, para o processo autocatalítico o gráfico de Friedman revela um máximo de $\ln(1 - \alpha)$ aproximadamente em torno de -0,51 a -0,22, o que equivale a um grau de cura α por volta de 0,2 e 0,4. Isto ocorre devido à natureza autocatalítica que mostra a taxa máxima de reação na conversão entre 20 e 40% (Jubsilp *et al.*, 2010).

2.4.2.5 Málek

Málek *et al.* (1992) sugere o modelo cinético com base na transformação dos dados experimentais não isotérmicos de DSC, se a energia de ativação for conhecida

anteriormente, assim, consegue-se plotar as funções $y(\alpha)$ e $Z(\alpha)$ versus α , as quais são expressas conforme as Equações 19 e 20 respectivamente:

$$Z(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha T_\alpha \left[\frac{\pi\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right)}{\beta} \right] \quad (19)$$

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \exp\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right) \quad (20)$$

T_α é a temperatura em um determinado grau de conversão, $\frac{d\alpha}{dt}$ é a taxa de conversão e $\pi\left(\frac{E_a}{RT_\alpha}\right)$ é a função das integrais de temperatura, cujos valores podem ser aproximados com precisão suficiente usando uma expressão racional de quarta ordem de Senum e Yang (Senum e Yang, 1977; Shin e Hahn, 2000; Jaques *et al.*, 2020; Jouyandeh *et al.*, 2020), Equação 21:

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (21)$$

A expressão geral para a taxa de reação é descrita de acordo com a Equação 22:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-x} f(\alpha) \quad (22)$$

Onde $f(\alpha)$ é o modelo cinético a ser identificado (Málek, 1992).

As funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ são invariantes em relação à temperatura ou taxa de aquecimento e são sensíveis a pequenas mudanças no modelo cinético $f(\alpha)$. Na prática, $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ são normalizados no intervalo (0, 1) por conveniência. A função $y(\alpha)$ é diretamente proporcional a $f(\alpha)$ e a forma da função $y(\alpha)$ plotada em relação a α fornece um meio direto para identificar o modelo cinético mais apropriado. Por exemplo, se o máximo em $y(\alpha)$ ocorre em $a_M = 0$, então o modelo apropriado é o modelo de ordem de reação [$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$], enquanto que se o máximo ocorre para $0 < a_M < a_p$, onde a_p é o valor de α no máximo na curva de fluxo de calor, então é o modelo autocatalítico [$f(\alpha) = a^m (1 - \alpha)^n$] (Málek, 1992; Montserrat *et al.*, 2008; Jaques *et al.*, 2020). Em estudos não isotérmicos de resinas epóxi, as funções $z(\alpha)$ e $y(\alpha)$ resultam em gráficos com padrão côncavo, com parâmetros seguindo o critério $0 < a_M < a_p \neq 0,632$, caracterizando uma reação autocatalítica. Visto que, $p = \frac{m}{n} =$

$\frac{\alpha_m}{(1-\alpha_m)}$ e a partir do logaritmo natural das Equações 9, 10 e 12, consegue-se chegar na Equação 23:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right) = \ln A + n[\alpha^p(1-\alpha)] \quad (23)$$

Através do gráfico $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right)$ versus $[\alpha^p(1-\alpha)]$ determina-se $\ln A$ pela interseção e n pelo coeficiente angular. O parâmetro m pode ser obtido a partir de $m = n.p$ (Shin e Hahn, 2000; Jaques *et al.*, 2020).

2.5 Cristalização

O mecanismo de cristalização envolve algumas etapas, podendo ser divididas em: nucleação e crescimento de cristais (cristalização primária e secundária).

Nucleação: Pode ocorrer sem a presença de impurezas, nucleação homogênea, ou na presença de impurezas, nucleação heterogênea. No primeiro caso, a nucleação começa aleatoriamente no fundido como resultado das flutuações térmicas da ordem local. No segundo processo, a nucleação ocorre na superfície de partículas microscópicas insolúveis, dispostas aleatoriamente no sistema (Mercier, 1990; Hu *et al.*, 2003). As heterogeneidades com as quais a nucleação está envolvida são frequentemente referidas como catalisadores de nucleação, ou agentes de nucleação. Assim, a nucleação heterogênea necessita de super-resfriamento inferior ao da nucleação homogênea (Long *et al.*, 1995).

O processo de nucleação é dividido em dois períodos: O período de indução, onde a taxa de nucleação aumenta com o tempo, e o período de nucleação estável (ou estacionário), onde pequenos núcleos (em escala nanométrica) serão formados, alguns dos núcleos se transformam em núcleos críticos, seguindo o processo para a formação de cristais macroscópicos (Canevarolo Jr, 2002; Cheng e Lotz, 2005).

A taxa G desta nucleação primária é geralmente descrita pela teoria da nucleação clássica, Equação 24:

$$G = G_0 \exp[-\Delta F_c / (k_B T)] \quad (24)$$

Sendo k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, G_0 um pré-fator cinético, e ΔF_c a barreira de energia livre para formação de núcleo crítico (Mercier, 1990; Hu *et al.*, 2003).

Cristalização primária: É caracterizada pelo crescimento das dimensões do núcleo em cada direção, por unidade de tempo. A taxa de crescimento é limitada à medida que os núcleos encontram regiões já cristalizadas e finalmente cessa quando toda a massa disponível está transformada (Wellen, 2007).

Cristalização Secundária: Consiste no crescimento ou na melhoria adicional da ordem cristalina, onde pode ocorrer rearranjos lentos em regiões não cristalizadas ou no preenchimento dos espaços remanescentes após a cristalização primária (Rybníkář, 1960).

Skoglund e Fransson (1996) investigaram o comportamento de cristalização não isotérmica da PCL com massas moleculares variando de $5,0 \times 10^4$ a $4,0 \times 10^5$; usando taxas de resfriamento na faixa de 0,31 a 40 °C/min. Observaram que a temperatura de cristalização diminuiu de 47 para 27°C com o aumento da massa molecular e da taxa de resfriamento. Os dados de resfriamento analisados com o modelo de Ozawa apresentaram expoente de Ozawa de 2,9 para as amostras de menor massa molecular e 3,6 para as demais. As amostras de massa molecular mais alta, exibiram taxa de cristalização inferior.

Lützen *et al.* (2012) investigaram a formação de interações cristalinas da PCL no epóxi, com intuito de obter propriedades de memória de forma. Observaram que os compósitos PCL/epóxi apresentaram cristalinidade significativamente reduzida quando comparados a PCL pura. Explicaram que em alta concentração de epóxi e alta densidade de reticulação, ocorre restrição da cristalização. Concluíram que há um mínimo de concentração de PCL necessária para atuar como fase comutável e formar interações cristalinas necessárias para a fixação temporária da forma. Sendo o reportado, o melhor resultado foi obtido com 75% em peso de PCL e 25% em peso de epóxi.

2.5.1 Cinética de Cristalização

O processo de cristalização em termoplásticos semicristalinos é uma transformação cinética e termodinâmica, pois estes possuem estrutura química capaz

de organização regular e repetitiva, formando regiões cristalinas. Este processo ocorre em um intervalo de temperatura entre a T_g e a T_m . A formação dos cristais tanto pode ocorrer durante o resfriamento quanto durante o aquecimento. Durante o aquecimento se caracteriza por cristalização a frio, e durante o resfriamento é tido como cristalização a partir do fundido (Berl *et al.*, 2014).

A cristalização, como qualquer transformação de fase, obedece às leis da termodinâmica. Segundo Avrami (1939), sob condições específicas, os cristais podem existir ou não. O início da cristalização é causado por uma alteração no estado termodinâmico do sistema, por exemplo, diminuição da temperatura abaixo de um valor crítico. O excesso de energia termodinâmica livre no sistema gera forças internas, provocando a transformação das moléculas da fase líquida desordenada (fusão ou solução) para a fase sólida ordenada (cristal) e com isso o rearranjo das moléculas. Essa transformação de fase é geralmente descrita em termos da nucleação e subsequente crescimento. Em um nível fenomenológico, é geralmente descrita pela equação cinética geral, Equação 25:

$$X = X(t, T) \quad (25)$$

Onde X é uma medida da extensão ou do grau de cristalização, e é definido como a relação dependente do tempo e temperatura da massa cristalizada com a massa do polímero original. Onde t é o tempo decorrido desde o início da cristalização, e T é a temperatura absoluta (Long *et al.*, 1995).

Um resultado típico da medição experimental de um processo de cristalização é mostrado na Figura 6, no qual várias características, pertinentes a Equação 25 são definidas. Em particular, a linha traçada tangente à curva no ponto de inflexão define três grandezas características:

- (i) O gradiente da linha é igual à taxa máxima de cristalização $\left(\frac{dx}{dt}\right)_{máx}$
- (ii) A interseção da linha com o eixo do tempo, define o tempo de indução τ_i
- (iii) O tempo, em que $X = 0,5$, é definido como o meio tempo de cristalização, $\tau_{0,5}$.

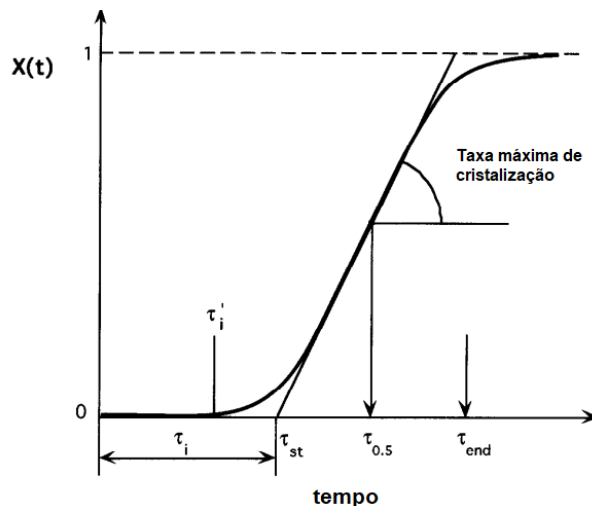


Figura 6- Diagrama esquemático do processo de cristalização em função do tempo, com definição de grandezas características (Long *et al.*, 1995).

O tempo de nucleação é também definido como o início da cristalização mensurável, τ_{st} . Por razões práticas, o fim da cristalização pode ser definido como $\tau_{end} = 2(\tau_{0,5} - \tau_{st}) + \tau_i$.

Portanto, o período inicial da nucleação é definido como o intervalo de tempo exigido em um estado super-resfriado antes que a dimensão do núcleo de equilíbrio crítico seja estabelecida, e o tempo de indução é definido como o tempo para atingir o estado estacionário de nucleação N . O intervalo de tempo antes dos esferulitos serem vistos no microscópio óptico é o período de nucleação aparente (Long *et al.*, 1995).

A cristalização primária, é a parte principal de todo o processo, é descrita por uma equação geral de Avrami, Equação 26. A cristalização secundária torna-se dominante no estágio terminal, e pode ser considerada ocorrendo simultaneamente ou consecutivamente à cristalização primária por várias razões, tais como espessamento lamelar, cristalização de moléculas segregadas, alguns tipos de reorganização em regiões já transformadas (Nakamura *et al.*, 1973).

$$X = 1 - \exp(-K\tau^n) \quad (26)$$

Zheng *et al.* (2003) relataram a miscibilidade e cinética de cristalização das blendas Epóxi+PCL curadas com 2,2-Bis[4-(4-aminofenoxi)fenil]propano (BAPP). O estudo foi realizado através da reação de cura *in situ*, utilizando clorofórmio. As blendas foram descritas como miscíveis devido ao comportamento da transição vítrea

única, evidenciada por DSC e DMA. Comparando a cinética de cristalização após e antes da reação de reticulação, observaram que a reação de cura causou um aumento considerável na taxa de cristalização total e que o mecanismo de nucleação e o crescimento dos cristais de PCL também foram alterados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Diglicidil éter de bisfenol A (DER 383) com peso equivalente de epóxi de 176–186 g/eq, anidrido metil tetra-hidroftálico (MTHPA) e 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol (DEH 35) foram fornecidos pela Olin Corporation (São Paulo, Brasil). Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) - Capa® 6500 foi fornecida pela Perstorp Winning. A Figura 7 apresenta as estruturas químicas dos componentes utilizados, realçando os grupos de maior reatividade, em azul o anel epóxido, em vermelho o grupo hidroxil, em verde a carbonila da PCL, e a reação entre MTHPA e DEH 35.

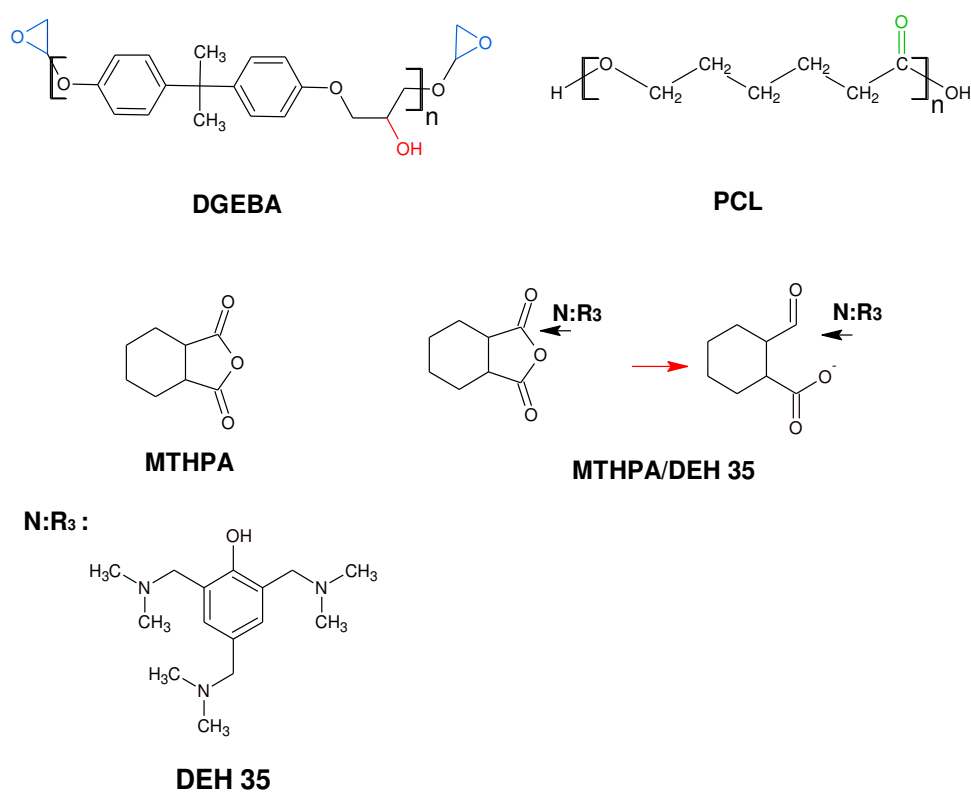


Figura 7- Estruturas químicas das matérias-primas.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das blendas Epóxi+PCL

Composições com 100:87:5 (epóxi:endurecedor:catalisador), com concentração de 10, 20 e 30 partes por cem (pcr) de PCL, foram produzidas e codificadas conforme Tabela 2. A mistura seguiu as etapas a seguir:

- Primeira etapa: A PCL e a resina epóxi foram misturadas mecanicamente, utilizando um agitador magnético da Corning (México), à 800 rpm, 90°C, por 1 h, a fim de garantir a fusão completa da PCL e a mistura efetiva com a resina epóxi.
- Segunda etapa: Ao término da primeira etapa de mistura, o sistema foi permitido resfriar até ~25°C. Em seguida foram adicionados o endurecedor (MTHPA), e o catalisador (DEH 35) a mistura, sob agitação magnética à 800 rpm, 25°C, por 30 minutos.

Tabela 2- Composições produzidas das blendas Epóxi+PCL.

Composição	Resina Epóxi	Endurecedor	Catalisador	Termoplástico
	DER 383	MTHPA	DEH 35	PCL
Epóxi	100	87	5	0
PCL	0	0	0	100
Epóxi +PCL (10pcr)	100	87	5	10
Epóxi +PCL (20pcr)	100	87	5	20
Epóxi +PCL (30pcr)	100	87	5	30

3.2.2 Caracterização das amostras

3.2.2.1 Análise química aplicando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Visando elucidar as interações que ocorrem nas blendas investigadas, foram analisadas amostras antes e após a cura, ou seja:

- Antes da cura: após mistura, utilizando o procedimento 3.2.1.

- Após cura: Aquecimento de 20 °C a 140 °C com isoterma de 30 minutos. Aquecimento no forno em taxa de 10 °C/min.

Análises de FTIR foram realizadas no espectrômetro Spectrum 400 Series da Perkin Elmer. Os ensaios foram executados na faixa do infravermelho médio com comprimentos de onda variando de 4000-650 cm⁻¹, com 16 scans e resolução de 4 cm⁻¹ utilizando o acessório refletância total atenuada (ATR).

3.2.2.2 Análise da cura por FTIR

Com o objetivo de se avaliar a influência da temperatura nas interações químicas e o grau de conversão a partir das reações características da cura, foram realizadas análises de FTIR em amostras submetidas a diferentes temperaturas. As amostras foram levadas ao forno, em taxa de aquecimento de 10 °C/min nas temperaturas de 40, 60, 80, 100, 120, e 140 °C, com permanência de 30 minutos nas temperaturas indicadas, uma nova amostra foi utilizada para cada temperatura empregada.

O grau de conversão (α) foi calculado a partir de análises quantitativas dos espectros de infravermelho, usando um método derivado da lei de Beer-Lambert (Abbate *et al.*, 1994; Finzel *et al.*, 1995; Montero *et al.*, 2013; Ozaytekin *et al.*, 2016), conforme Equação 27, onde $(Ar)_{0 \rightarrow t}$ é a área da banda de referência e $(Ac)_{0 \rightarrow t}$ é a área associada aos grupos funcionais convertidos durante a reação de reticulação.

$$\alpha = 1 - \frac{\left(\frac{Ac}{Ar}\right)_t}{\left(\frac{Ac}{Ar}\right)_0} \quad (27)$$

3.2.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi utilizada nesta pesquisa para elucidar as transições térmicas das blendas Epóxi+PCL e as transições de fase que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento, incluindo a exotermia de cura da resina epóxi, exotermia de cristalização da PCL e endotermia de fusão da PCL.

As análises foram acompanhadas e mensuradas pelo equipamento DSC Q20 da TA Instruments. Amostras com aproximadamente 3 mg foram seladas em cadinhos de alumínio; o gás de purga utilizado foi nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. O ciclo térmico em três estágios foi utilizado, com aquecimento de 0 °C até 250 °C, isoterma de 3 minutos, resfriamento até 0 °C e reaquecimento até 250 °C. As análises foram realizadas sob condições não-isotérmicas, em taxas constantes de aquecimento de: 2,5; 5; 10; 15 e 20 °C/min, e taxa fixa de resfriamento de 50 °C/min. A modelagem cinética foi realizada com uso do *Software Kinetics Neo da Netzsch*.

As Figuras 8 e 9 ilustram curvas típicas de DSC, a partir das quais serão obtidos os dados para a realização da modelagem cinética e cálculo dos parâmetros deste estudo.

A Figura 8 exibe a curva de DSC do epóxi nos três estágios do ciclo térmico, aquecimento/resfriamento/aquecimento, descrito anteriormente, na qual pode-se observar os eventos de mudanças de fases. No primeiro ciclo de aquecimento, é observado o pico exotérmico, característico da cura do epóxi. Em seguida, a etapa de resfriamento em altas taxas (50 °C/min), onde não foi observado nenhum evento térmico. No segundo ciclo de aquecimento, é possível verificar a T_g do epóxi, por volta de 100 °C, nenhum pico exotérmico foi observado evidenciando que toda a massa foi reticulada durante 1º aquecimento.

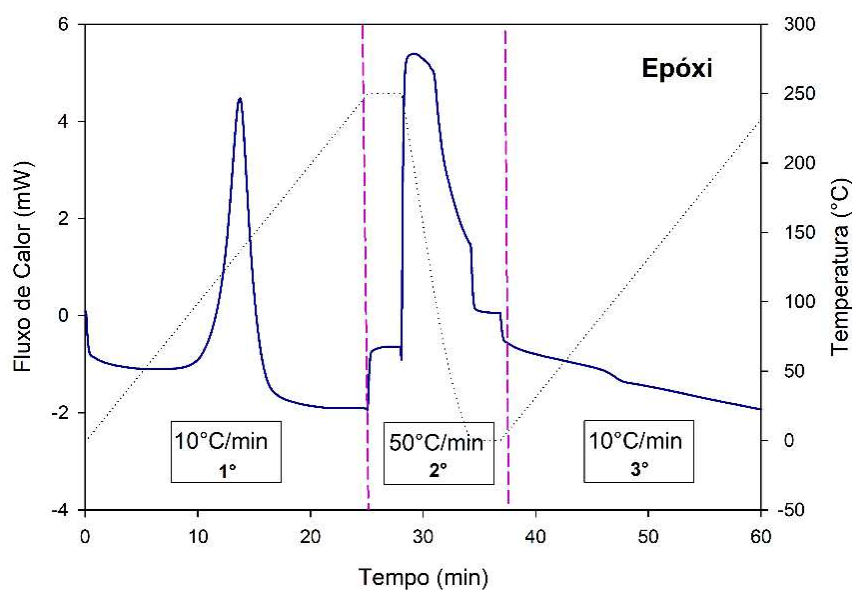


Figura 8- Curva de DSC do epóxi para todo o programa de temperatura empregado. 1º: estágio de aquecimento. 2º: estágio de resfriamento. 3º: estágio de reaquecimento.

A Figura 9 exibe a curva de DSC da PCL para o mesmo programa de temperatura. No primeiro ciclo de aquecimento, é observado o pico endotérmico, característico da fusão da PCL, que ocorre na faixa entre 54-60 °C. Em seguida, durante o resfriamento, mesmo ocorrendo em altas taxas (50 °C/min) é observado um pico exotérmico, referente a cristalização da PCL a partir do fundido, seguido do segundo ciclo de aquecimento, onde se nota a presença de um pico endotérmico, correspondente a fusão dos cristais formados no resfriamento.

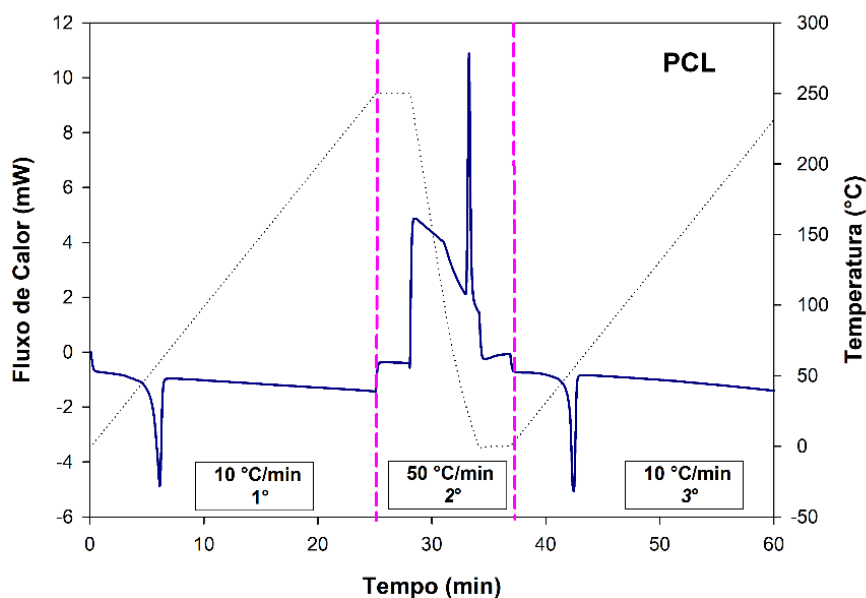


Figura 9- Curva de DSC da PCL para todo o programa de temperatura empregado. 1º: estágio de aquecimento. 2º: estágio de resfriamento. 3º: estágio de reaquecimento.

A análise de dados, cálculos e modelagem cinética, foram realizadas com o auxílio do *Software INTEGRAL*.

Para cada evento térmico, os pontos iniciais e finais de partida da linha de base foram visualmente estabelecidos na curva de fluxo de energia (J) em função do tempo (t). A fração de cristalização X (ou de fusão) e no caso da cura, o grau de conversão (α), para o evento foi calculado como uma função do tempo pela área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final, Equação 28:

$$x(t); \alpha(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (28)$$

O parâmetro E_0 (a área entre o pico J e a linha de base J_0) é a energia total liberada durante o evento, Equação 29.

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (29)$$

Onde: t_1 e t_2 são os momentos iniciais e finais do evento térmico. A velocidade de alteração de fase (fusão, cristalização ou cura) “ c ” é descrita pela Equação 30:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (30)$$

Com estes dados, o pico (máximo) e as taxas de (cristalização, fusão ou cura) média podem ser calculados. A fração de cristalização/fusão (X) ou conversão (α) e a taxa de cristalização/fusão/conversão (c) podem ser expressas como funções da temperatura (T), conhecendo a relação linear entre o tempo e a temperatura durante o evento, Equação 31:

$$T = T_1 + \varphi(t - t_1) \quad (31)$$

Onde: T_1 é a temperatura da amostra no ponto de partida, e φ é a taxa (constante) de aquecimento ou de resfriamento durante o evento. O calor específico latente de cristalização ou fusão (ou entalpia, pois a mudança de fase ocorre em pressão constante) é calculado a partir do E_0 , da fração de polímero W_p e da massa da amostra m_s , Equação 32:

$$\Delta H = \frac{E_0}{W_p m_s} \quad (32)$$

A mudança de cristalinidade durante o evento (ΔX_c) é estimada como, Equação 33:

$$\Delta X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (33)$$

Onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino.

3.2.2.4 Microscopia ótica (MO)

A análise foi realizada na superfície de fratura do epóxi e das blendas Epóxi+PCL, através do Microscópio Óptico da marca Hirox, Modelo KH-1300, utilizando o método de observação por reflexão. Esta análise foi conduzida com o objetivo de analisar a morfologia e miscibilidade das blendas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise química por FTIR

4.1.1 Investigação das blendas antes da cura

A Figura 10 apresenta espectros de FTIR da primeira fase da mistura entre o epóxi e a PCL, ou seja, sem adição do endurecedor (MTHPA) e catalisador (DEH 35), esses espectros foram coletados com o objetivo de verificar possíveis interações entre epóxi e PCL.

No espectro da resina epóxi, Figura 10 (a) observam-se as bandas 2942 cm^{-1} (alongamento -CH), 2874 cm^{-1} (alongamento -CH₃), 1612 cm^{-1} anéis aromáticos do epóxi, 1510 cm^{-1} vibração de alongamento (C=C) associada ao anel aromático, 1245 cm^{-1} vibração simétrica de alongamento do anel epóxido e vibração de alongamento assimétrica (C-O-C) no caso de éter aromático, 1036 cm^{-1} vibração do (C-H) do benzeno e vibração simétrica do (C-O-C) no caso de um éter aromático, 1184 cm^{-1} vibração de flexão no plano (C-H) do benzeno, a banda característica do anel epóxido por volta de 915 cm^{-1} e em 831 cm^{-1} vibração de flexão fora do plano de (C-H) do benzeno e vibração de flexão fora do plano de (CH₂) do grupo epóxido (Cherdoud-Chihani *et al.*, 2003; Dhanapal *et al.*, 2018). No espectro da PCL são identificadas bandas em 2948 cm^{-1} (alongamento assimétrico -CH₂), 2871 cm^{-1} (alongamento -CH₃), a banda característica da PCL em 1721 cm^{-1} correspondente ao alongamento da carbonila (-C=O), 1294 cm^{-1} (alongamento de C-O e C-C na fase cristalina), 1244 cm^{-1} (alongamento assimétrico de -C=O), 1190 cm^{-1} (alongamento O-C-O), 1164 cm^{-1} (alongamento simétrico de C-O-C) (Elzein *et al.*, 2004; Yusoh *et al.*, 2018). A Tabela 3 apresenta os dados de FTIR do epóxi e da PCL acima reportados.

Na Figura 10 (b) está ilustrado o espectro de FTIR na faixa de comprimento de onda entre 1780 a 1680 cm^{-1} para visualização da banda característica da PCL, 1721 cm^{-1} , e eventuais modificações e/ou interações na estrutura molecular que resultam em perturbações no espectro de infravermelho (Clark *et al.*, 1984). Nas blendas Epóxi+PCL observa-se que a banda em 1721 cm^{-1} foi deslocada para comprimentos de ondas maiores, um aumento de aproximadamente 9 cm^{-1} , indicativo de ligações secundárias entre a carbonila (C=O) presente na estrutura da PCL e a

hidroxila (OH) presente na estrutura do epóxi, promovendo a solubilidade da blenda, conforme mostrado na Figura 11 (Ni e Zheng, 2005; Yin e Zheng, 2005).

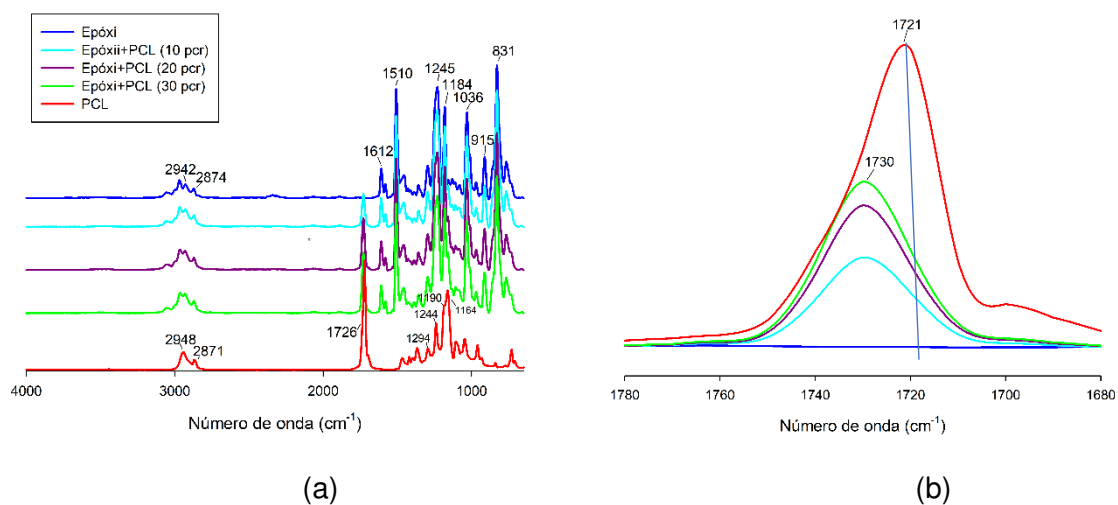


Figura 10- (a) Espectros de FTIR do Epóxi, da PCL e das blends Epóxi+PCL sem endurecedor e catalisador. (b) Espectros ampliados na faixa de 1780 a 1680 cm^{-1} .

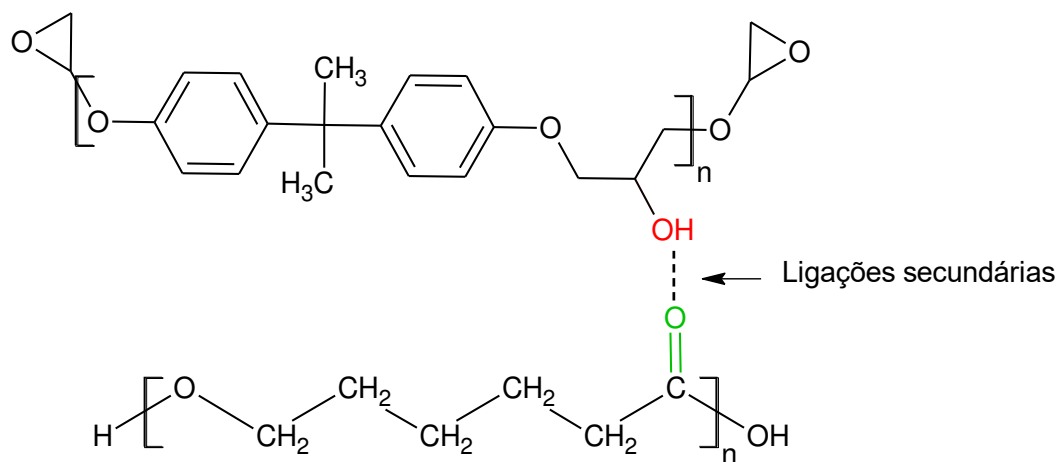


Figura 11- Reações secundárias entre Epóxi+PCL (He *et al.*, 2014).

Tabela 3- Dados FTIR Epóxi e PCL.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Epóxi	PCL
2948	-	Alongamento CH ₂
2942	Alongamento -CH	-
2874	Alongamento -CH ₃	-
2871	-	Alongamento -CH ₃
1721	-	Alongamento da carbonila C=O
1612	Anéis aromáticos	-
1510	Vibração de alongamento C=C	-
1294	-	Alongamento de C-O e C-C
1245	Vibração simétrica anel epóxido e Alongamento assimétrico C-O-C do éter aromático	-
1244	-	Alongamento assimétrico de -C=O
1164	-	Alongamento simétrico de C-O-C
1190	-	Alongamento O-C-O
1036	Vibração CH do benzeno e do C-O-C	-
1184	Vibração de flexão do benzeno (C-H)	-
915	Vibração anel epóxido	-
831	Flexão C-H do benzeno; flexão CH ₂ do grupo epóxido	-

A Figura 12 apresenta os espectros de FTIR coletados após a segunda etapa da mistura da blenda Epóxi+PCL, ou seja, após adição do MTHPA (endurecedor) e do DEH 35 (catalisador), blenda codificada *Antes da cura* (antes de ser submetido ao tratamento térmico).

No espectro da Figura 12 (a) além das bandas correspondentes ao epóxi e a PCL, são identificadas bandas referentes ao MTHPA, nos comprimentos de ondas de 2956 cm⁻¹ (alongamento -CH), 2933 cm⁻¹ e 2872 cm⁻¹ (alongamento -CH₃), como

também em 1859 cm^{-1} (deformação axial simétrica -C=O), 1781 cm^{-1} (deformação axial assimétrica -C=O), 1469 cm^{-1} (deformação angular simétrica -CH_2) (Silverstein e Bassler, 1962; Nikolic *et al.*, 2010; Tudorachi e Mustata, 2017). Não foram observadas nos espectros, vibrações referentes ao DEH 35, por possuírem vibrações em comprimentos de ondas semelhantes ao epóxi. A Tabela 4 apresenta os dados de FTIR do MTHPA.

A Figura 12 (b) mostra os espectros de FTIR na faixa de comprimento de onda entre 1840 a 1680 cm^{-1} , faixa de vibração dos grupos (-C=O). Foi observado comportamento similar ao apresentado na Figura 10 (b), a banda referente a carbonila da PCL, 1721 cm^{-1} , foi deslocada para comprimentos de ondas maiores, 1729 cm^{-1} ($\sim 8\text{ cm}^{-1}$), indicando ligações secundárias entre os grupos OH e C=O , como explicado anteriormente e visto na Figura 11. O aumento da intensidade da banda 1729 cm^{-1} é devido ao aumento na concentração de PCL. Na faixa de comprimento de onda ($1840\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$), nota-se também vibração da banda correspondente a carboxila do MTHPA, 1781 cm^{-1} .

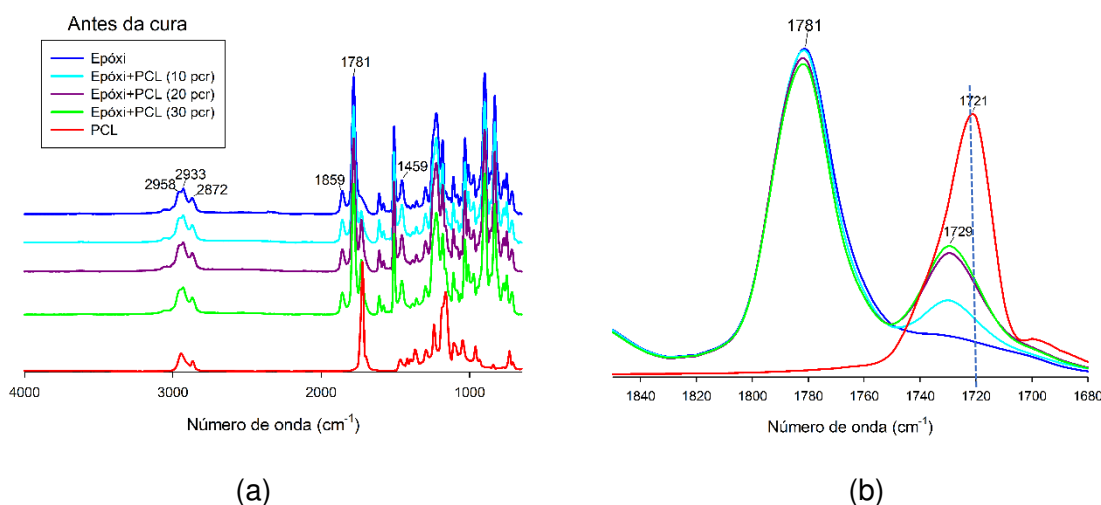


Figura 12- (a) Espectros de FTIR do Epóxi, da PCL e das blends Epóxi+PCL antes da cura (b) Espectros ampliados na faixa de 1840 a 1680 cm^{-1} .

Tabela 4- Dados FTIR MTHPA.

Comprimento de onda (cm^{-1})	MTHPA
2956	Alongamento -CH
2933	Alongamento -CH ₃
2872	Alongamento -CH ₃
1859	Deformação axial simétrica -C=O
1781	Deformação axial assimétrica -C=O
1469	Deformação angular simétrica -CH ₂

4.1.2 Investigação das blendas após a cura

A Figura 13 ilustra os espectros de FTIR das blendas após a cura, sob efeito da temperatura, aquecimento à 140 °C. A Figura 13 (a) mostra os espectros para todas as composições, nota-se ausência da banda referente ao anel oxirano do epóxi em 915 cm^{-1} , sugerindo que todos os anéis oxirano reagiram durante a cura.

A região entre 1800 e 1650 cm^{-1} mostra movimentos característicos da carbonila presente na PCL, a qual foi ampliada para ilustrar possíveis interações entre Epóxi+PCL após a cura, Figura 13 (b). As bandas em 1730 cm^{-1} não apresentaram deslocamento, indicando que há predominância de ligações primárias, uma vez que as reações ocorrem preferencialmente entre o epóxi e o MTHPA, por ser mais reativo do que a PCL, resultando no processo de reticulação.

A Figura 13 (c) mostra os espectros na faixa entre 3700 a 3300 cm^{-1} , referente ao estiramento dos grupos hidroxilas da resina epóxi. Uma análise cuidadosa dessa região revela um ombro em torno de 3560 cm^{-1} , que é atribuído aos grupos hidroxilas livres não associados, e uma banda larga centrada em 3444 cm^{-1} , atribuída aos grupos hidroxilas autoassociados. Esses grupos hidroxilas podem formar ligação de hidrogênio com o grupo carbonila da PCL. Observa-se na Figura 13 (c) que o aumento na adição de PCL diminui a intensidade e promove deslocamento dos comprimentos de ondas de ambas as bandas, 3560 e 3444 cm^{-1} , indicando que à medida que a quantidade de PCL aumenta, as interações secundárias entre os grupos carbonilas

da PCL e os grupos hidroxilas aumentam (Yin e Zheng, 2005; Parameswaranpillai *et al.*, 2016).

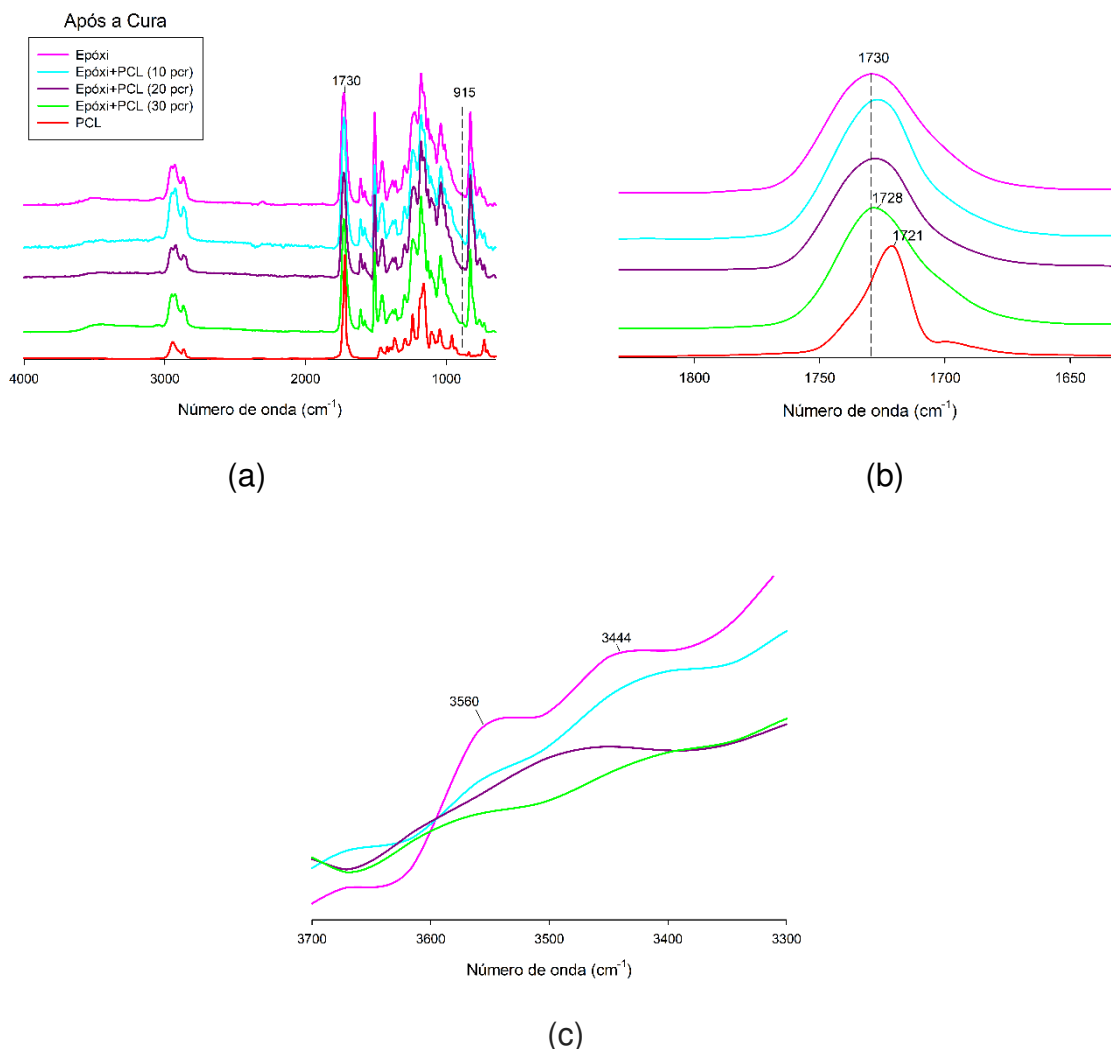


Figura 13- (a) Espectros de FTIR do Epóxi, da PCL e das blendas Epóxi+PCL após a cura; (b) Espectros ampliados na faixa de 1800 a 1650 cm^{-1} , (c) Espectros ampliados na faixa de 3700 a 3300 cm^{-1} .

A Figura 14 (a) mostra o mecanismo de reação de cura do epóxi com o anidrido, envolvendo a presença do grupo hidroxila, que atua como um iniciador para a reação. Os grupos hidroxilas atacam o anidrido formando um monoéster e um grupo carboxila, iniciando a reação de cura. De outra forma, a reação catalisada por aminas terciárias, Figura 14 (b), é iniciada pela ativação do anidrido com a amina, começando em temperaturas relativamente inferiores³. O principal produto da reticulação é um

³ Temperatura inicial de cura com catalisador DEH 35 ~ 90°C. Sem catalisador ~ 190°C.

éster. Grupamentos hidroxil (OH) estão presentes, os quais atuam como pontos de interação com a PCL (Chen *et al.*, 2002). Sugerindo solubilidade parcial das blendas Epóxi+PCL, devido a possíveis interações secundárias entre a hidroxila da rede epóxi e a carbonila da PCL.

Parameswaranpillai *et al.* (2016) analisaram a blenda Epóxi+PCL curada com diferentes agentes de cura, foi constatado que a blenda curada com 4, 4'-diamino difenilmetano (DDM) apresentou miscibilidade superior a blenda curada com 4, 4'-diamino difenil sulfona (DDS), devido às interações por ligações secundárias de hidrogênio entre os grupos carbonilas da PCL e os grupos hidroxilas da resina epóxi, enquanto a blenda Epóxi+PCL curada com (DDS) apresentou separação de fases mais evidente, com morfologia do tipo matriz/gota, devido às interações por ligações primárias entre os grupos sulfonil do DDS e hidroxil do epóxi.

No presente trabalho, sugere-se que após ser atingido o limite de solubilidade da PCL na rede epóxi, ocorrência de segregação da PCL, ou seja, separação de fases, a PCL segregada assume forma contínua ou de partículas dispersas na matriz epóxi, conforme evidenciado à frente através de imagens de MO, Figura 39 (c) e (d). Entendimento da solubilidade e controle do diâmetro da fase dispersa são primordiais para definição do desempenho da blenda Epóxi+PCL.

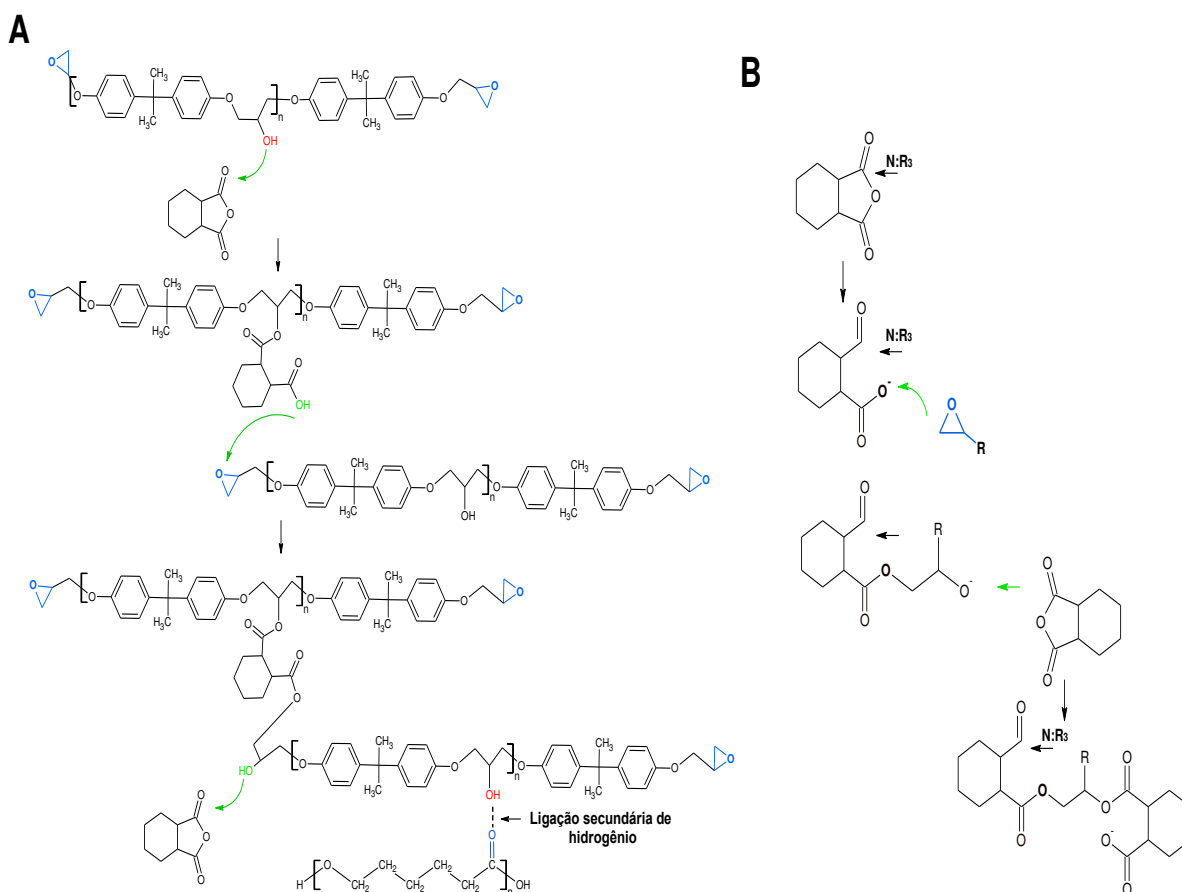


Figura 14- Esquema de reações de reticulação proposto: (A) Esterificação de MTHPA/DGEBA e ligação secundária de hidrogênio DGEBA/PCL. (B) Abertura do anel oxirano na presença de amina terciária (Uglea, 1998).

4.2 Análise de cura por FTIR

A Figura 15 (a) apresenta espectros da evolução da cura do epóxi (MTHPA + DEH 35) e na Figura 15 (b) da blenda epóxi (MTHPA + DEH 35) + PCL (30 pcr), nas temperaturas indicadas. Observa-se com o aumento da temperatura que a banda correspondente ao anel oxirano 915 cm^{-1} diminui e desaparece completamente à 140 °C , nesta temperatura também é observado aumento da banda em 3450 cm^{-1} (alongamento de -OH), produzido na abertura do anel oxirano, indicando reação de reticulação, conforme Figura 15 (c). A banda em 1510 cm^{-1} permanece inalterada, indicando estabilidade térmica e química do anel aromático.

A Figura 15 (d) mostra espectros das composições com 30 pcr de PCL na faixa de vibração da carbonila do éster em 1729 cm^{-1} e da carboxila do anidrido em 1783 cm^{-1} . A banda referente ao anidrido diminui em área e intensidade com aumento

da temperatura, indicando conversão de grupos carbonila e éter do anidrido em éster por reações de esterificação (Jaques *et al.*, 2020). Fundamentando o mecanismo de reação mostrado na Figura 14, envolvendo a presença de grupos hidroxilas, que atuam como um iniciador para a reação. Os grupos hidroxilas atacam o anidrido formando um monoéster, visto em 1729 cm^{-1} e um grupo carboxila, observado em 1700 cm^{-1} , iniciando a reação de cura. A banda da carboxila desaparece com o aumento da temperatura, indicando participação da mesma no mecanismo de reticulação, o produto é um éster, observado em 1729 cm^{-1} . As composições Epóxi+PCL (10 pcr) e Epóxi+PCL (20 pcr), apresentaram espectros similares, mostrados no Apêndice deste material.

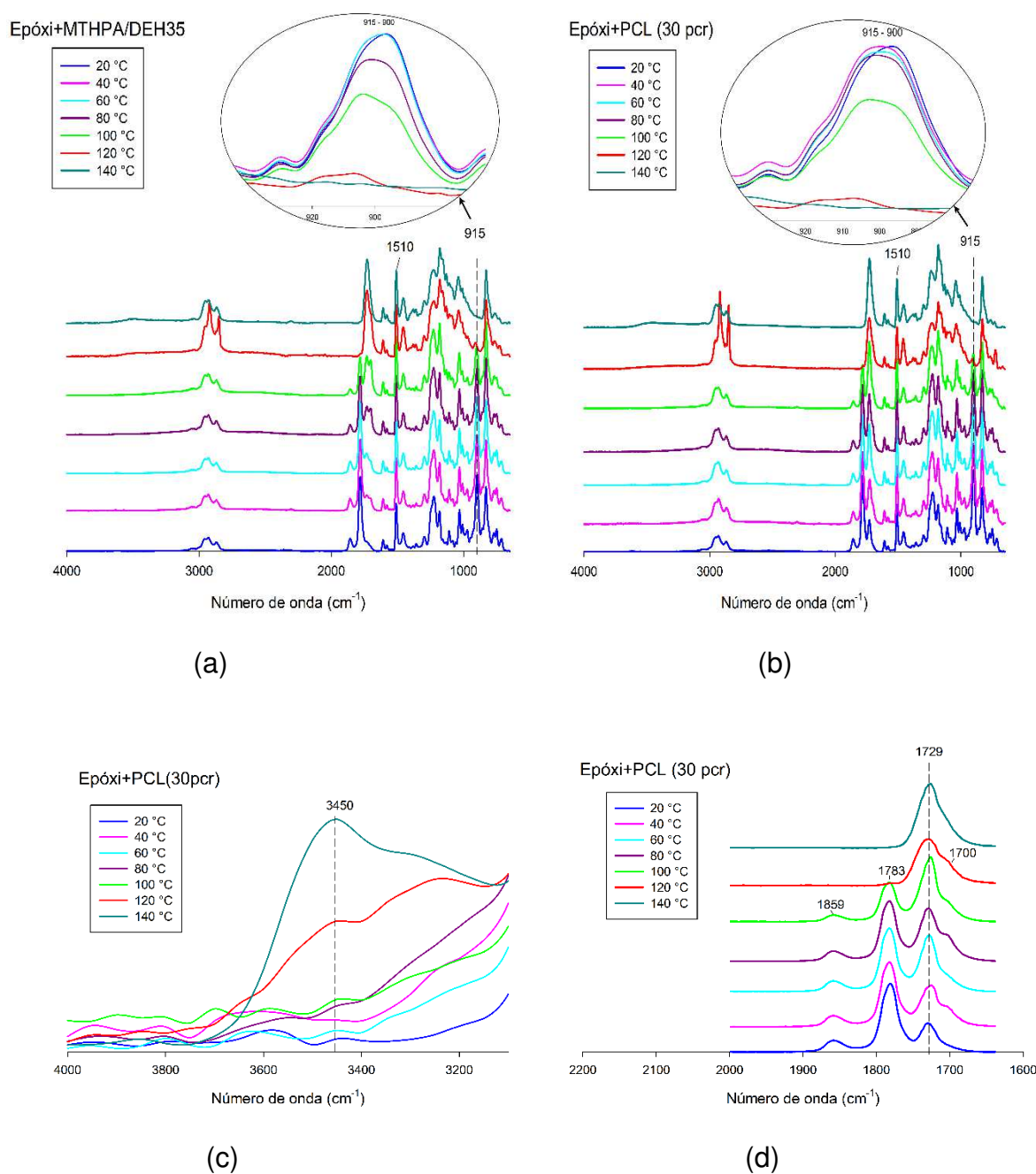


Figura 15- Espectros de FTIR sob diferentes condições de temperatura (a) Epóxi, (b) Epóxi+PCL (30pcr), (c) Epóxi+PCL (30pcr), na faixa entre 4000 – 3100 cm^{-1} (d) Epóxi+PCL (30pcr), na faixa entre 2000 – 1750 cm^{-1} .

Para o melhor entendimento do grau de conversão e da cinética de cura, foi utilizada a equação modificada da lei de Beer-Lambert, Equação 18. A banda de referência utilizada foi 1510 cm^{-1} correspondente as ligações (C=C) associadas ao anel aromático, por ser uma absorção muito forte e não estar envolvida em nenhuma das reações de cura. A banda em 915 cm^{-1} (flexão de epóxi) foi utilizada para monitorar a conversão de epóxi, a diminuição e ausência desta banda indica a

abertura do anel epóxico e participação na reação de reticulação. A banda de referência 1510 cm^{-1} e a banda 915 cm^{-1} foram integradas pelo software *Fityk* para determinação das áreas. As razões de área de pico da banda do anel epóxico em comparação com o pico de referência foram determinadas e os resultados estão apresentados na Figura 16. Os valores obtidos para o grau de conversão em relação à temperatura, apresentaram comportamento sigmoidal, sem descontinuidades, mostrando que com o aumento da temperatura, ocorre o aumento do grau de conversão, obtendo a máxima conversão à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Em relação ao efeito da adição da PCL na taxa de cura do epóxi, notou-se aceleração nos estágios iniciais com adição da PCL. Analisando o intervalo de cura entre 0 e 30%, os seguintes graus de conversão foram obtidos para o epóxi: $\alpha_{40^{\circ}\text{C}} = 4\%$; $\alpha_{60^{\circ}\text{C}} = 14,1\%$; $\alpha_{80^{\circ}\text{C}} = 32,6\%$ enquanto na blenda Epóxi+PCL (30 pcr) $\alpha_{40^{\circ}\text{C}} = 8,4\%$; $\alpha_{60^{\circ}\text{C}} = 25,3\%$; $\alpha_{80^{\circ}\text{C}} = 31,6\%$.

⁴Em temperaturas superiores a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ o epóxi cura em taxas similares independente da presença da PCL.

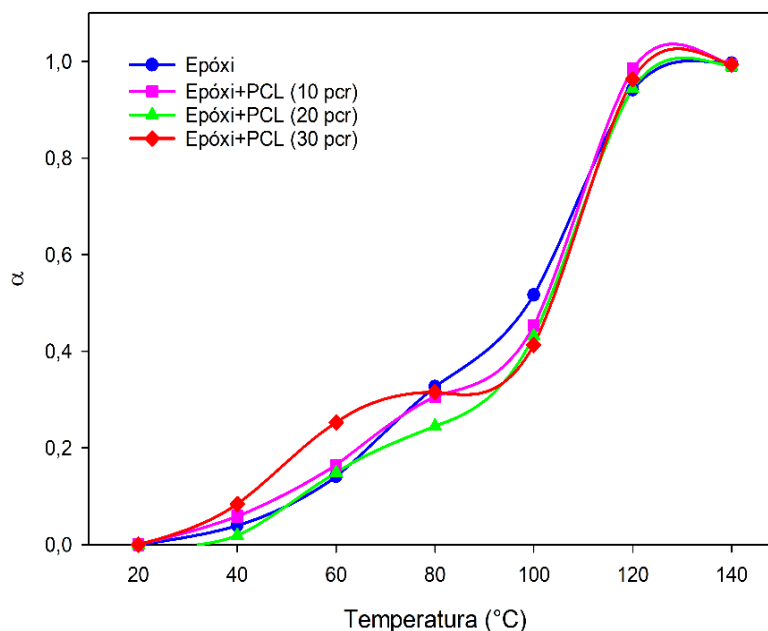


Figura 16- Grau de conversão estimado usando a Lei de Beer-Lambert.

⁴ Importante esclarecer que são dados de conversão relativos, ou seja, o pico é normalizado e a área assumida como 100% de conversão. Valores reais de conversão estão apresentados na análise por DSC.

4.3 Cinética de cura da blenda Epóxi+PCL por DSC

As Figuras 17 (a) e (b) mostram as curvas de DSC da PCL, do epóxi e das blendas Epóxi+PCL, para o primeiro e segundo aquecimentos. No primeiro aquecimento, é identificado na curva da PCL um pico endotérmico referente a sua fusão, com temperatura de pico entre 52-56 °C. As curvas do epóxi e das blendas Epóxi+PCL são caracterizadas pela presença do pico exotérmico, relativo à cura do epóxi (Hardis *et al.*, 2013). Com a adição da PCL, nota-se diminuição na exoterma de cura, os dados quantitativos como o valor do ΔH e taxas de cura estão ilustrados na Tabela 5. Aumento da concentração de PCL promoveu aparecimento de um pico endotérmico na blenda Epóxi+PCL (30 pcr) entre 22-24 °C, referente a fusão de cristais imperfeitos de PCL. Na Figura 17 (b) estão ilustradas as curvas de DSC para o segundo aquecimento das blendas Epóxi+PCL, caracterizada pela presença de picos endotérmicos na faixa de temperatura entre 50-56 °C, correspondente a fusão da PCL, observados apenas nas composições com 20 e 30 pcr de PCL. Para Epóxi+PCL (10 pcr), é possível que a PCL encontre-se solubilizada ou presa dentro da matriz epóxi, com mobilidade insuficiente para fenômenos de ordenação cristalina. Em termos gerais, a cristalizabilidade da PCL é diminuída em matrizes epóxis (Kratohvíl *et al.*, 2013).

Resultados semelhantes foram observados por Zheng *et al.* (2003) ao investigarem a miscibilidade de resina epóxi DGEBA reticulada com 2,2-bis [4- (4-aminofenoxi) fenil] propano (BAPP) e PCL de alto peso molecular (M_n 100.000 g/mol), foi observado que a cristalização da PCL foi progressivamente restringida nas blendas com maior concentração de DGEBA, à 90% em peso de DGEBA, as blendas não mostraram nenhuma cristalinidade, verificou-se diminuição da T_m da PCL, e foi reportado que esse fenômeno resultou da miscibilidade da blenda, e devido o componente amorfo (epóxi) possuir uma T_g mais alta, dificultando a movimentação e ordenação macromolecular da PCL. Noshay e Robeson (1974) utilizaram a PCL para modificar a resina epóxi, foram observadas blendas monofásicas até o peso molecular crítico da PCL de 5000 g/mol, valores superiores conduziram a fases separadas com o epóxi.

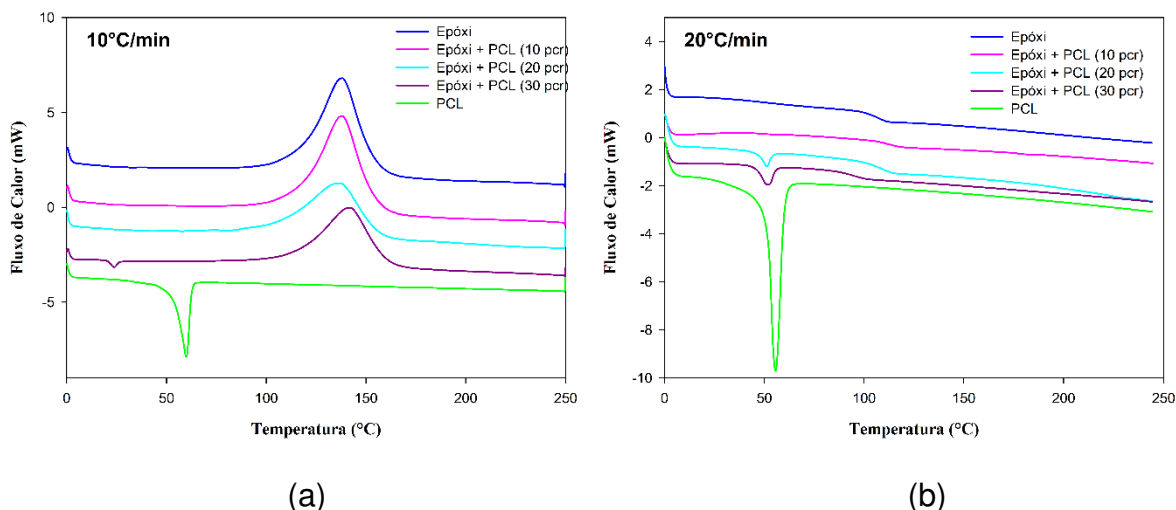


Figura 17- (a) Curvas DSC do primeiro aquecimento. (b) Curvas DSC do segundo aquecimento. Composições indicadas.

A Figura 18 (a) mostra a faixa de temperatura em que a T_g do epóxi é observada, ou seja, entre 100-108 °C, variando com a taxa de aquecimento. Nota-se que com o aumento da concentração de PCL, a T_g é deslocada para temperaturas inferiores, conforme observado na Figura 18 (b). Variações da T_g e no presente trabalho, a diminuição da T_g é um dos critérios de indicação da miscibilidade (Clark *et al.*, 1984; De Juana e Cortazar, 1993), no presente estudo este indicativo é comprovado com os resultados de FTIR, onde foi observado que epóxi e PCL são parcialmente solúveis, devido às interações por ligações secundárias de hidrogênio entre a carbonila da PCL e as hidroxilas presentes no epóxi.

A literatura reporta aumento progressivo da T_g de um termofixo e sua densidade de reticulação (Chen *et al.*, 2002; Sangermano *et al.*, 2010), ou seja, menor densidade de reticulação conduz para T_g inferior. É razoável assumir, ocorrência de flexibilização na blenda Epóxi+PCL, fundamentada pela redução na densidade de reticulação, conforme observado através da diminuição da exoterma de cura, Figura 17 e Tabela 5, interações entre a PCL e o epóxi Figura 11, também contribuem para esse caráter, e as cadeias alifáticas da PCL conduzem à menores energias de rotação e translação, juntos promovem diminuição da T_g e contribuem para maleabilidade da blenda, ou seja, o caráter *trabalhável*. Trabalhabilidade assume importância tecnológica, pois possibilita desenvolvimento de produtos com maior resistência ao impacto, reparos de microfaturas são possíveis sem consideráveis danos.

Luo *et al.* (2009) obtiveram uma estrutura termicamente reparável com uma blenda Epóxi+PCL de fases separadas. Foi reportado que a PCL inicialmente miscível na matriz epóxi; passa por um processo de separação de fases induzida pela reação de reticulação. Estudos térmicos mostraram que sob efeito da temperatura a PCL flui, preenchendo as superfícies livres da matriz epóxi, sendo capaz de reparar danos causados por trincas. Acima da T_m a blenda Epóxi+PCL se comporta como um sólido elástico rígido.

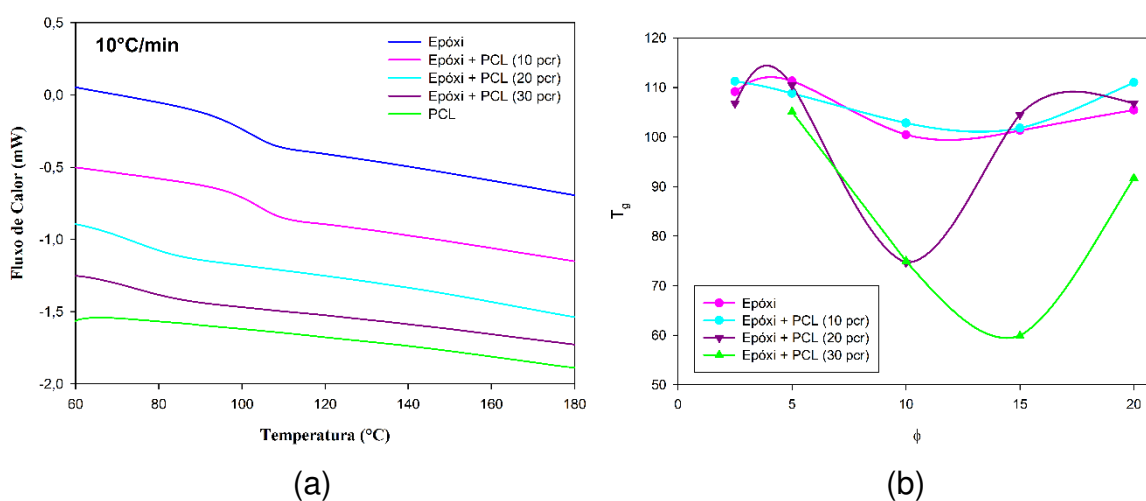


Figura 18- (a) T_g das blendas Epóxi+PCL, (b) T_g em função da taxa de aquecimento. Efeito da composição evidenciado.

A Tabela 5 mostra os parâmetros cinéticos e termodinâmicos computados das curvas de DSC durante a cura das blendas Epóxi+PCL. O aumento da taxa de aquecimento promoveu aumento dos parâmetros: $C_{máx}$, $T_{0,01}$, T_p e $T_{0,99}$, para todas as composições. Em relação à entalpia de cura, ΔH , conforme acima mencionado, houve diminuição deste parâmetro com o aumento da adição da PCL, o que sugere menor teor de reticulações nas blendas Epóxi+PCL.

Tabela 5- Parâmetros de cura das blendas Epóxi+PCL calculados a partir das curvas de DSC.

Composição	Φ (°C/min)	2.5	5	10	15	20
Epóxi	C_{max} (min ⁻¹)	0.1068	0.2148	0.3957	0.5761	0.7444
	$T_{0.01}^1$ (°C)	72.3	79.3	87.5	91.3	93.1
	T_P^2 (°C)	114	124	137	144.2	149.6
	$T_{0.99}^3$ (°C)	142.3	156.0	164.7	175.4	180.0
	ΔH^4 (J/g)	275.6	312.6	359	288.7	319.2
Epóxi+PCL (10pcr)	C_{max} (min ⁻¹)	0.1125	0.2099	0.3849	0.5768	0.7625
	$T_{0.01}^1$ (°C)	70.9	83.7	90.4	100.9	106.4
	T_P^2 (°C)	114.3	126.2	138.3	145.4	149.9
	$T_{0.99}^3$ (°C)	143.8	153	168.1	174.6	179.5
	ΔH^4 (J/g)	360.6	258.1	306.1	271.7	257.6
Epóxi+PCL (20pcr)	C_{max} (min ⁻¹)	0.108	0.210	0.307	0.562	0.730
	$T_{0.01}^1$ (°C)	70.9	80.7	87.1	99.1	102
	T_P^2 (°C)	112.3	123.5	137.2	142.4	148.6
	$T_{0.99}^3$ (°C)	136.3	149	163.8	171.0	177.2
	ΔH^4 (J/g)	305	276	250	316	370
Epóxi+PCL (30pcr)	C_{max} (min ⁻¹)	0.095	0.209	0.343	0.475	0.711
	$T_{0.01}^1$ (°C)	76	88.5	94	99.3	108.6
	T_P^2 (°C)	117.1	127.4	142	150.1	153.8
	$T_{0.99}^3$ (°C)	142	156.8	172.8	175.7	181.7
	ΔH^4 (J/g)	225	255	236	272	258

1- $T_{0.01}$ temperatura no grau de conversão de 0,01 (assumida como temperatura de cura inicial). 2- T_P temperatura de pico. 3- $T_{0.99}$ temperatura no grau de conversão de 0,99. 4- ΔH calor de reação geral.

As Figuras 19 (a) e (b) mostram a conversão de cura da resina epóxi e das blendas Epóxi+PCL em função da temperatura. Observa-se a forma sigmoideal (curvas em “S”) indicando que o processo de cura está sendo governado por uma cinética autocatalítica. Lee *et al.* (1997) observaram comportamento similar no estudo sobre o efeito de zeólita natural na cinética de cura da resina epóxi. Nonahal *et al.* (2018)

obtiveram curvas sigmoidais em revestimentos de nanocompósitos à base de epóxi com óxido de grafeno (OG), indicando mecanismo autocatalítico.

As curvas em “S” da Figura 19 podem ser divididas em três etapas:

1ª Etapa: $0 < \alpha_1 < 5\%$ apresentando uma taxa lenta, provavelmente devido a reações de catalisação/produção de centros ativos; que no presente trabalho pode acontecer por dois mecanismos:

- i) pela esterificação entre o anidrido e a resina epóxi, onde o anidrido reage primeiro com o grupo hidroxilo da resina e depois o grupo carboxílico formado reage com os grupos epóxidos, ou
- ii) pela ativação do anidrido pela amina terciária, seguida da abertura do anel epóxido.

2ª Etapa: $5 < \alpha_2 < 90\%$ a taxa de cura aumenta rapidamente, como resultado da disponibilidade de grupos funcionais e do fácil movimento molecular no processo de reticulação e formação da rede tridimensional.

3ª Etapa: $90 < \alpha_3 < 100\%$ a cura prossegue em taxa lenta, devido à competitividade entre alta viscosidade e diminuição da presença de grupos funcionais, tendo-se um controle difusional (López *et al.*, 2002; Park e Jin, 2004; Souza *et al.*, 2019).

Em relação ao efeito da taxa de aquecimento, os gráficos “S” são deslocados para temperaturas mais altas em maiores taxas, conforme ilustrado na Figura 19 (b), tendência semelhante também é verificada com a adição de PCL, que atrasa a taxa de cura em aproximadamente 6 °C para temperaturas mais altas, Figura 19 (a) e em geral, a taxa de conversão nas blendas é mais lenta que no epóxi puro. Resultado semelhante foi observado por Parameswaranpillai *et al.* (2016) para sistemas DGEBA+PCL curados com 4,4'-diamino diphenyl methane (DDM). Reportaram que a T_p aumenta com o aumento do conteúdo de PCL, ou seja a PCL atrasa a reação de cura; assumiram que isto é devido à ocorrência da interação por ligação de hidrogênio entre o epóxi e a PCL.

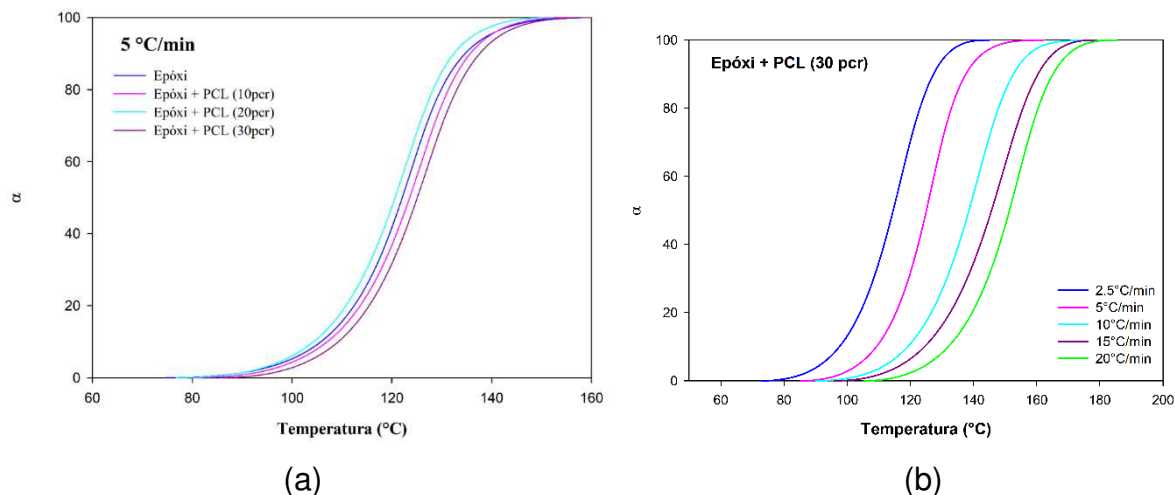


Figura 19- Grau de conversão de cura em função da temperatura, (a) efeito da composição evidenciado, (b) efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

Para a melhor compreensão dos mecanismos cinéticos que estão ocorrendo nas blendas Epóxi+PCL, é importante esclarecer os mecanismos de separação de fases que ocorrem juntamente com a reação de cura. O processo de separação de fases pode ser entendido através da termodinâmica da mistura; à medida que a resina termofixa reage e inicia o processo de reticulação, a massa molecular (M_w) aumenta, provocando diminuição da entropia (ΔS) devido diminuição da mobilidade molecular, de acordo com a Equação (1) da energia livre da mistura:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Onde o termo ΔS_m , apresentando baixos valores, conduz à maior valor de ΔG_m , o que direciona o sistema para fases separadas, ou seja, redução de miscibilidade. Sistemas com $\Delta G_m > 0$, têm-se blendas imiscíveis, com formação de duas ou mais fases. Nos sistemas Epóxi+PCL devem-se considerar os seguintes fenômenos:

- A progressão da reticulação conduz ao aumento da massa molecular e também diminuição de centros ativos, ou seja, diminuição de ΔS_m . Neste caso, a diminuição de interações entre PCL e epóxi conduz à diminuição da solubilidade e maior propensão à fase separada (Poncet *et al.*, 1999; Gan *et al.*, 2003). Conforme mostrado na Figura 17 (a) e (b).
- Aumento do teor da PCL e conteúdo fixo de epóxi, atingido o limite de solubilidade da PCL dentro da matriz epóxi, a PCL passa a ser uma fase

separada. Apenas sobre variação de outros parâmetros como temperatura e pressão a solubilidade poderia ser alterada.

- Em relação ao ΔH , ou seja, exotermia de cura, foi verificado que sob aumento da PCL ocorre diminuição em ΔH , portanto menor reticulação. Em relação ao epóxi não reagido⁵, esse pode estar interagindo, em forma de oligômero e/ou monômero com a fase PCL, sendo, portanto uma possibilidade de flexibilização do sistema Epóxi+PCL. Conforme mostrado na Figura 17 (b) e Figura 20.
- Supõe-se também que as cadeias moleculares da PCL dificultam a cura; juntamente com seu progresso, elas aumentam o espaço entre as ligações covalentes da rede e, eventualmente, uma estrutura interconectada que penetra no sistema, resultando em (macro) gelificação em vez de reticulação, esses fenômenos adicionariam à capacidade trabalhável nas misturas de Epóxi+PCL.

A separação de fases ocorre produzindo diferentes tipos de morfologias, variando de acordo com a concentração do termoplástico, com desenvolvimento de regiões com fase rica em epóxi, regiões com fase rica em PCL, e regiões de miscibilidade entre os componentes (Varley *et al.*, 2000). A fusão dos cristais de PCL observada no DSC é um indicativo da separação de fase, uma vez que a PCL teve condições de cristalizar e essa fase cristalina é dita como a fase rica em PCL. A fase parcialmente miscível é evidenciada nos espectros de FTIR, a partir das interações secundárias por ligações de hidrogênio entre a carbonila da PCL e a hidroxila do epóxi, vistas nas Figuras 12 (b) e Figura 13 (c).

Analisando do ponto de vista energético, sugere-se menor energia para a formação de ligações secundárias em relação às ligações primárias (covalentes), e por consequente as blendas Epóxi+PCL com miscibilidade parcial, apresentariam uma estrutura de rede mais aberta. O processo esquemático de miscibilidade e separação de fase entre Epóxi+PCL é ilustrado na Figura 20.

⁵ Sem habilidade de posterior reticulação, ver Figura 17 (b) inexistência de exoterma de cura.

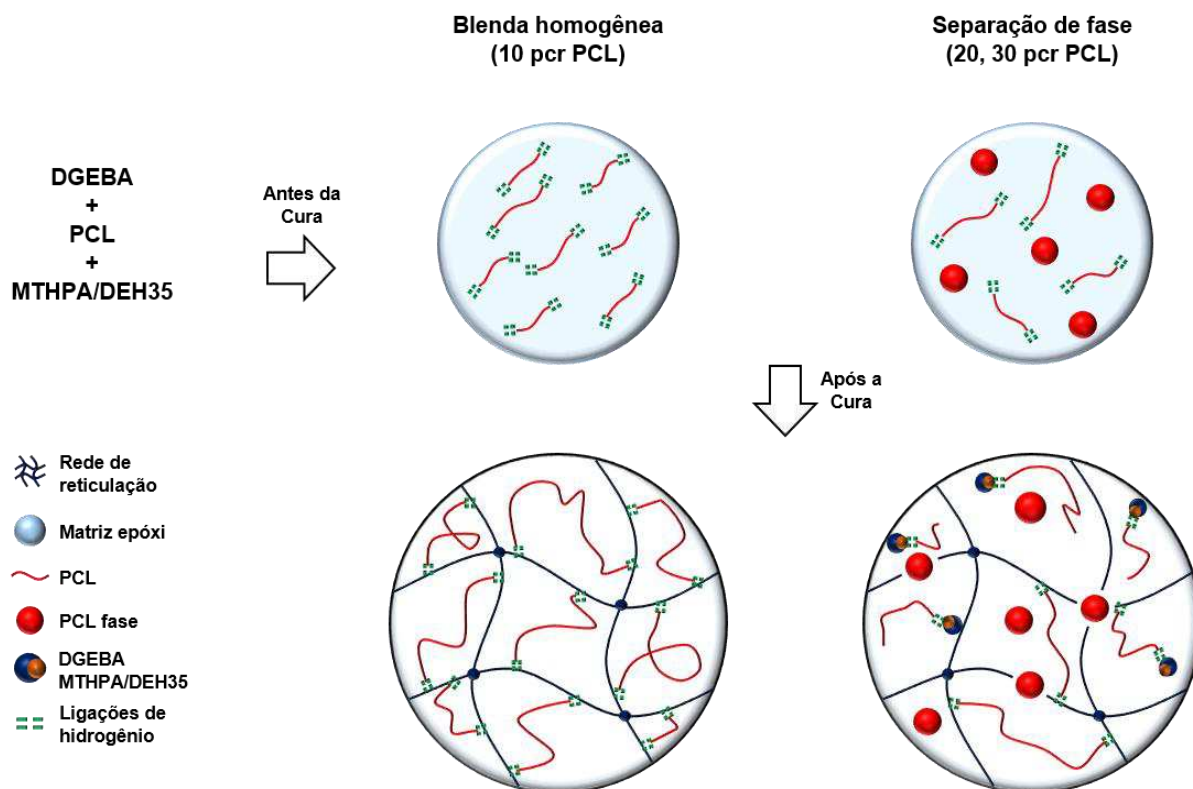


Figura 20 - Processo esquemático de separação de fases e miscibilidade entre Epóxi+PCL durante a reação de cura.

Diante da complexidade apresentada do sistema Epóxi+PCL, surge a necessidade de esclarecimentos e definições de parâmetros cinéticos, como energias de ativação, taxas de colisões moleculares, confiabilidade de modelos, por exemplo, dados teóricos versus experimentais com aplicabilidade em processos industriais. Visando, portanto este entendimento, a partir das curvas de DSC, modelagens cinéticas foram realizadas utilizando os modelos abordados no seguir desse trabalho.

4.3.1 Ozawa

A Figura 21 mostra a regressão linear, $\ln \beta$ versus $1000/T_p$ do modelo de Ozawa para o epóxi e para as blendas Epóxi+PCL. A partir desses plots foram determinados E_a e o fator pré-exponencial $\ln A$, mostrados na Tabela 6. Com a adição de 10 pcr de PCL, houve aumento de 1,2 %, do valor da E_a , enquanto as misturas com 20 e 30 pcr de PCL diminuíram 1,2 e 4 % respectivamente, valores considerados dentro da faixa do erro experimental. Do ponto de vista energético, com o aumento da

concentração de PCL ocorre diminuição das exotermas de cura, visto nas curvas de DSC, conseqüentemente diminuição do ΔH , indicando menor grau de reticulação.

Zhang *et al.* (2018) reportaram a investigação da cinética de cura do sistema epóxi modificado com copolímero em bloco de poli (ϵ caprolactona) -poliestireno (PCL-c-PS), foi constatada a separação de fases, diminuição do ΔH proporcionalmente ao conteúdo de copolímero na amostra. Consideraram relação da diminuição do ΔH com interações de ligação de hidrogênio intermolecular entre as sub-cadeias de PCL e a matriz epóxi reticulada. A separação de fases dificultou a formação da rede reticulada. Os parâmetros cinéticos de cura obtidos pelos modelos de Kissinger e Ozawa, mostraram atraso nas reações de cura do sistema epóxi com a adição de (PCL-c-PS). Além de observarem maior energia de ativação no início da cura. No entanto, o mecanismo de reação não foi alterado.

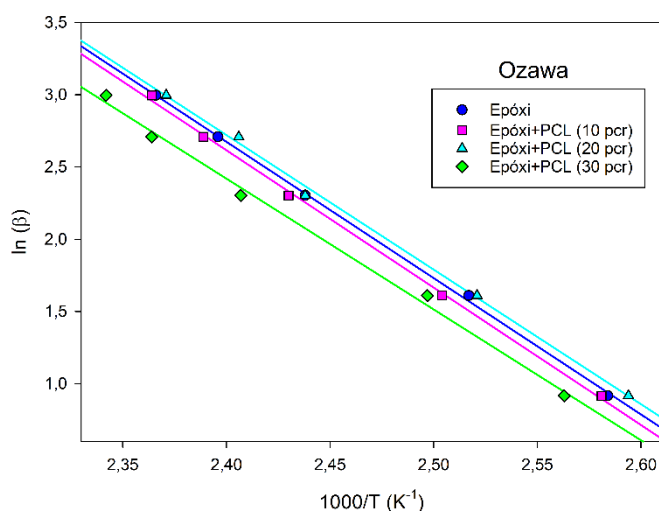


Figura 21- Regressão linear de Ozawa $\log \beta$ versus $1000/T_p$ para o epóxi e para as blendas Epóxi+PCL.

A Figura 22 mostra a comparação entre o grau de conversão experimental e teórico, calculados utilizando o modelo de Ozawa. Os resultados obtidos apresentaram valores de desvios médios de 14% para a composição Epóxi+PCL (20 pcr), entre os graus de conversão na faixa de $0,05 \leq \alpha \leq 0,25$, e valores de discrepância de aproximadamente -25 % para o epóxi e para a blenda Epóxi+PCL (30 pcr) nas fases iniciais de conversão, vistos na Figura 23. Indicando que o modelo de Ozawa apresenta limitações para demonstrar a cinética de cura das blendas Epóxi+PCL. Ozawa considera a E_a constante durante todas as etapas do processo

de reticulação, o que conduz a desvios do modelo, pois a medida que a rede reticulada se forma, há diminuição dos reagentes e aumento da viscosidade, atuando como barreira energética e conduzindo a valores de E_a superiores para a continuidade da reação, somando assim aos desvios de Ozawa.

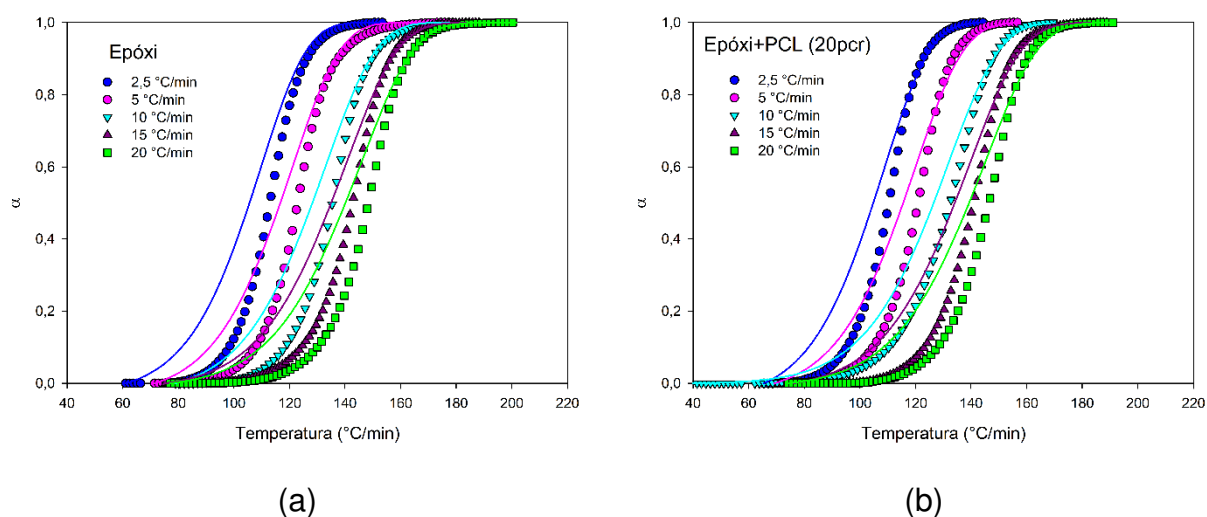


Figura 22-Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linha) calculados usando o modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (20pcr).

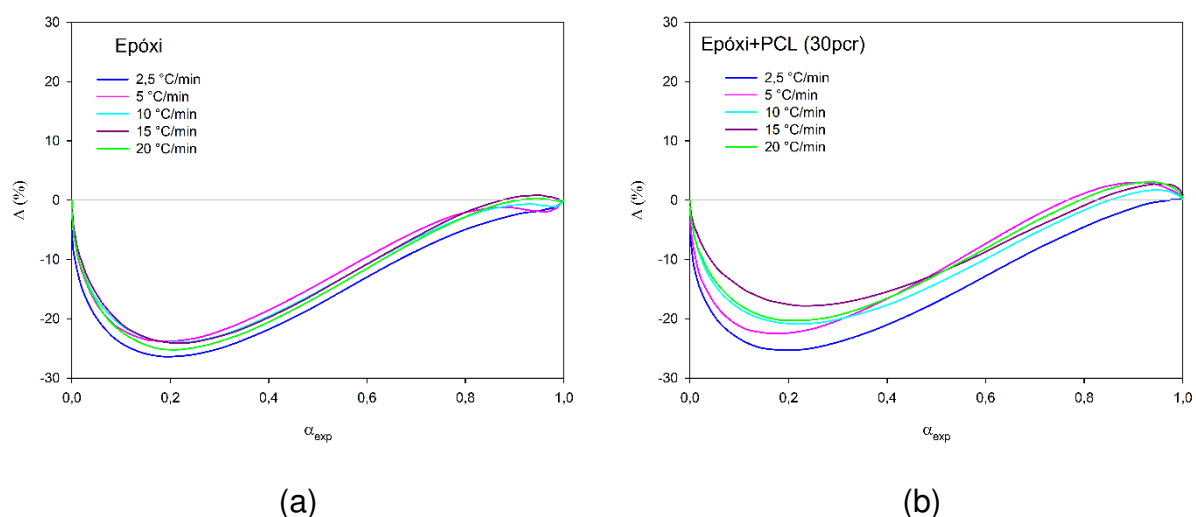


Figura 23- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi + PCL (30pcr).

4.3.2 Kissinger

Os plots de Kissinger estão ilustrados na Figura 24, a partir deles os parâmetros E_a e o fator pré-exponencial $\ln A$ foram calculados. O epóxi apresentou E_a : 72,34 kJ/mol e a blenda epóxi+PCL (30 pcr) E_a : 68,57 kJ/mol, resultados similares foram reportados para o sistema DGEBA/Anidrido hexa-hidro-4-metilftálico (MHHPA) E_a : 71,6 kJ/mol, e para o sistema DGEBA/MTHPA E_a : 77 kJ/mol (Montserrat, Flaque, Pages, *et al.*, 1995; Boey e Qiang, 2000). Os valores da E_a obtidos de acordo com os métodos de Kissinger e Ozawa são corroborados, o que pode estar associado à similaridade dos modelos, Kissinger também considera E_a constante durante todo o processo de cura.

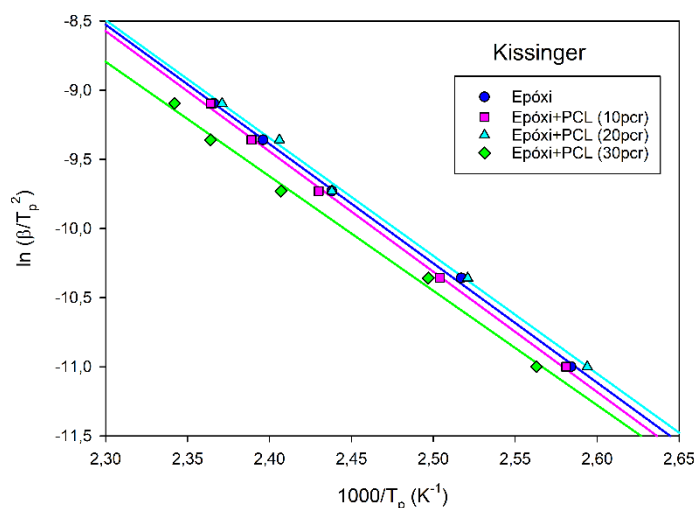


Figura 24- Regressão linear de Kissinger $\log(\beta/T_p^2)$ versus $1000/T_p$ para o epóxi e para as blends Epóxi+PCL.

A Figura 25 mostra a comparação do grau de conversão experimental e teórico, e a Figura 26, a discrepância obtida a partir do modelo de Kissinger, para o epóxi e para a blenda Epóxi+PCL (30 pcr). Os desvios de linearidade são verificados para a conversão inicial $\alpha = 0,2-0,3$. Em relação à temperatura, em $\alpha = 0,2$, existe um atraso de 10 °C entre os dados teóricos e experimentais, Figura 25. Os valores de discrepância entre o intervalo de $\alpha = 0,2-0,4$ de conversão atinge a média de -15 % para o epóxi e -14% para a blenda com 30 pcr de PCL, Figura 26. Esses desvios devem estar ligados ao período inicial de indução, quando os centros ativos são

produzidos a partir de reações entre catalisador (DEH 35), endurecedor (MTHPA) e epóxi (DGEBA), com subsequente reação de reticulação.

Para os intervalos de conversão $\alpha = 0,5-0,8$ o desvio é menor, a diferença entre temperaturas é em média 2,5-3,0 °C. Nos estágios finais de cura $\alpha = 0,9$, o desvio aumentou sutilmente, para o intervalo entre 2 e 5 °C. Nesse estágio o desvio é explicado por após a vitrificação, o processo de cura exibir um mecanismo controlado por difusão, e como consequência, a conversão experimental e a taxa de conversão são inferiores às previstas, acarretando em desvios (Yousefi *et al.*, 1997; Opfermann *et al.*, 2002). Além disso, nos modelos de Kissinger e Ozawa a T_p é utilizada para calcular os parâmetros cinéticos, a E_a determinada na T_p da reação pode não ser a mesma observada durante as fases inicial ou final das reações (Blaine e Kissinger, 2012). Em relação à adição de PCL, combina tendências de heterogeneidade com mecanismo difusional complexo, levando a desvios mais altos, conforme apresentado pelas blendas Epóxi+PCL.

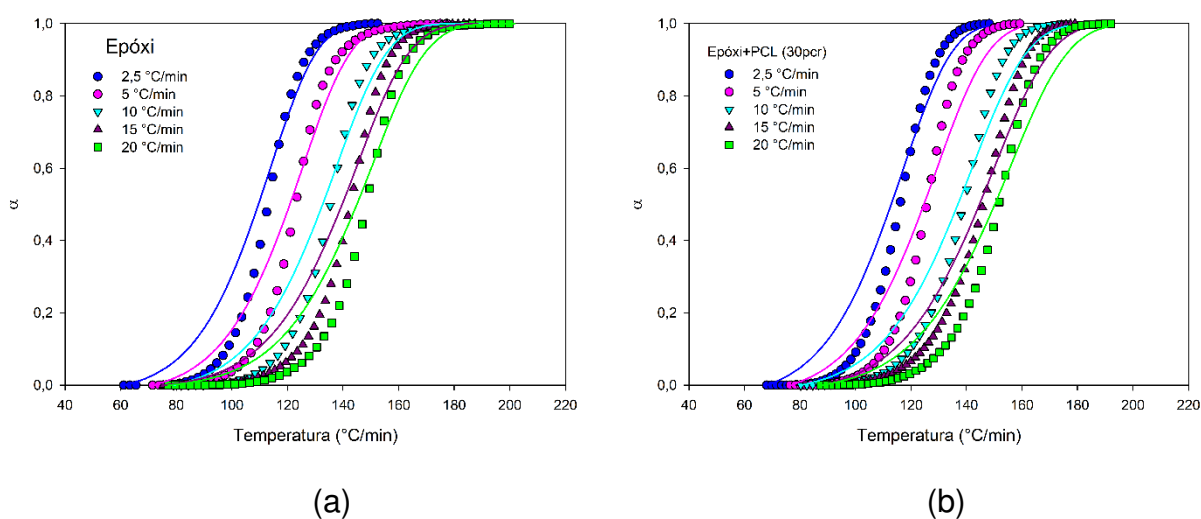


Figura 25- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linha) avaliados a partir do modelo de Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).

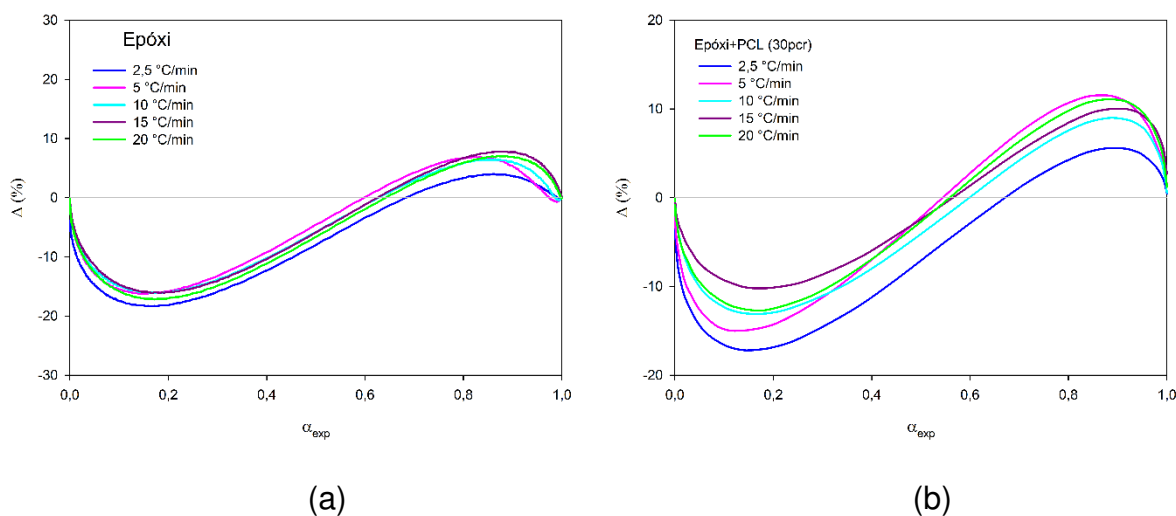


Figura 26- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) usando o modelo Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas, (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).

4.3.3 Friedman Isoconversional

A Figura 27 mostra os gráficos da regressão linear de $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ para o intervalo de conversão de 0,1 a 0,9. A partir desses dados, a Ea e o fator pré-exponencial $\ln A$ foram obtidos, e estão mostrados na Figura 28 e 29, respectivamente.

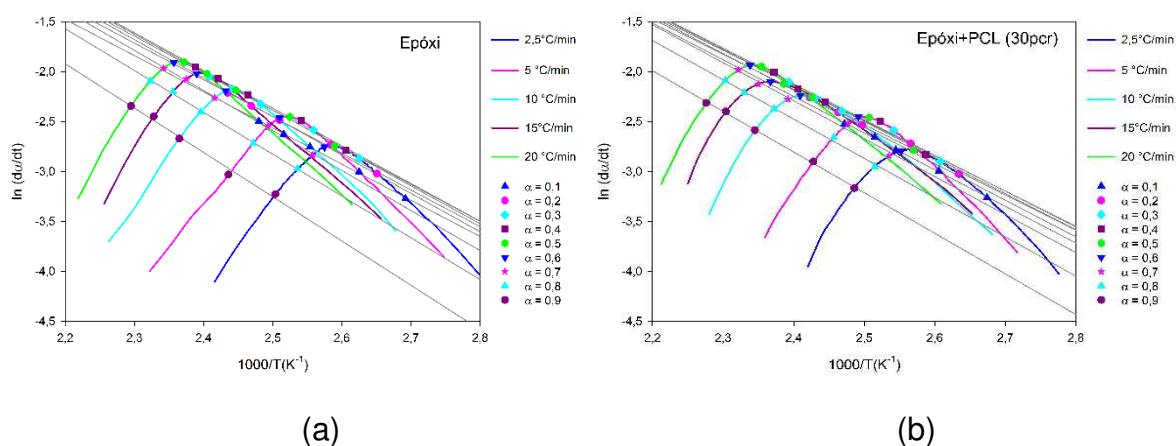


Figura 27- Regressão linear de Friedman isoconversional $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ do Epóxi e da blenda Epóxi+PCL (30 pcr) nos graus de conversão indicado.

A Figura 28 mostra a Ea em relação ao grau de conversão das blendas Epóxi+PCL. Em relação a adição de PCL, observa-se diminuição de 3,3, 6,6 e 4,5%

para as blendas com 10, 20 e 30 pcr de PCL respectivamente, em relação ao epóxi, também informado na Tabela 6.

No geral as blendas e a resina epóxi apresentaram dois estágios de E_a , na faixa entre $0,1 \leq \alpha \leq 0,5$ de conversão, ocorreu diminuição da E_a , nesse estágio ocorre a formação dos centros ativos, abertura do anel epóxido e processo de reticulação.

O Segundo estágio ocorre entre $0,5 \leq \alpha \leq 0,9$ de conversão. À medida que a reação de cura prossegue, o volume livre diminui e o sistema sofre transições de gelificação (líquido para borracha) e vitrificação (borracha para estado vítreo). A reticulação intensiva que ocorre em altas conversões causa uma queda na mobilidade molecular e, em seguida, a cura muda de mecanismo controlado por cinética para controlado por difusão (Saeb *et al.*, 2017). Todos esses fatores, provocam aumento da E_a de forma acelerada, conforme mostrado na Figura 28.

Em relação a adição de PCL, observa-se na faixa entre $0,4 \leq \alpha \leq 0,9$ de grau de conversão, valores inferiores da E_a em comparação ao epóxi, possivelmente isso ocorre devido a cura incompleta das blendas, processos como separação de fase entre Epóxi+PCL, e miscibilidade, que diminuem as ligações covalentes e fornecem as novas ligações de hidrogênio, uma vez que as últimas são de menor energia; elas seriam responsáveis por diminuir a E_a , conforme relatado. Os dados apresentados neste trabalho são corroborados com os da literatura para o epóxi DGEBA (Atarsia e Boukhili, 2000; Calabrese e Valenza, 2003; Jaques *et al.*, 2020).

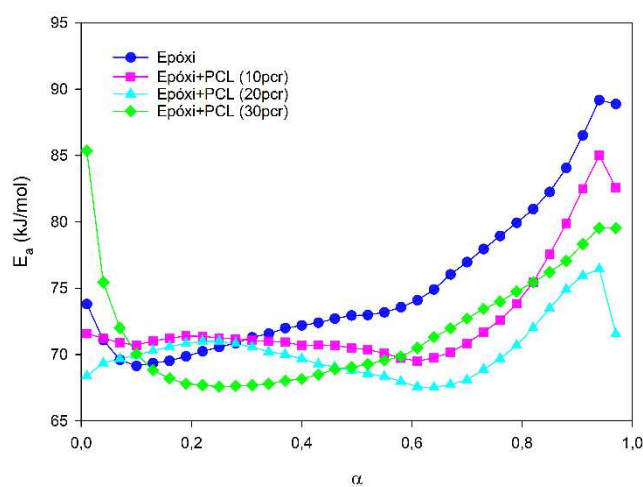


Figura 28- Parâmetro cinético do modelo de Friedman isoconversional: E_a versus α .

A Figura 29 mostra o fator pré exponencial $\ln A$ em função da conversão α . No geral, o sistema epóxi apresenta valores de $\ln A$ superiores, uma vez que a evolução da reação de cura ocorre de forma sucessiva e encadeada, como visto na Figura 14, as moléculas a medida que vão reagindo, diminuem a distância entre elas, e com isso a frequência de choque é maior, isto é, $\ln A$. Em relação a adição de PCL, em geral, as blendas apresentaram menor $\ln A$, em comparação ao epóxi puro. Supõe-se que a PCL presente na estrutura epóxi, mantém maior distanciamento entre as moléculas de epóxi, além da separação de fases que ocorre entre Epóxi+PCL dificultar a reação entre a fase de epóxi segregada, com a fase epóxi miscível com a PCL, acarretando na formação de uma rede tridimensional mais aberta. Comportamento similar foi verificado no sistema epóxi/poli(álcool furfurílico), que apresentou diminuição do $\ln A$ em relação ao epóxi puro devido a formação de uma rede mais solta (Mohajeri *et al.*, 2017). Como mencionado acima, também supõe-se que a PCL, contribuindo para uma menor densidade de reticulação química, aumentaria o espaço entre as ligações de reticulação e, eventualmente, uma estrutura interconectada que percorre o sistema, resultando em (macro) gelificação em vez de reticulação, tais fenômenos dariam à capacidade trabalhável as blendas Epóxi+PCL.

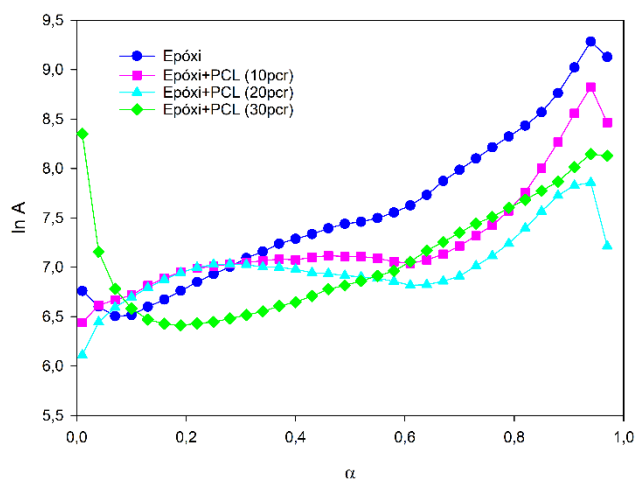


Figura 29-Parâmetro cinético do modelo isoconversional de Friedman: $\ln A$ versus α .

A Figura 30 ilustra a comparação entre os dados experimentais e teóricos do grau de conversão em função da temperatura baseados no modelo de Friedman isoconversional. Os dados apresentaram excelente ajuste, sem desvio de linearidade. Conforme mostrado na Figura 31, os valores de discrepância para o epóxi variaram

entre -6 e 0,7 %, e para a blenda com 30 pcr de PCL entre -6 e 3,35 %, valores considerados dentro do erro experimental, indicando que o modelo de Friedman isoconversional pode ser utilizado para representar a cinética de cura de blendas Epóxi+PCL.

Em relação a adição de PCL, não observam-se variações significativas, no entanto, em relação a taxa de aquecimento, nota-se maior discrepância na taxa de 2,5 °C/min para ambas as composições, isso pode estar associado ao modelo de Friedman assumir que a taxa de reação é igual a $d\alpha/dt$ em diferentes graus de cura, e empregar valores instantâneos de taxa, sendo sensível ao ruído experimental. Em taxas de aquecimento muito baixas o ruído experimental pode se tornar maior nas temperaturas iniciais de conversão, onde ocorre a indução e formação dos centros ativos. Resultados semelhantes foram reportados na literatura para a investigação isotérmicas e não isotérmicas da cinética isoconversional do sistema epóxi-amina contendo bisfenol A como catalisador externo. Na análise pelo método de Friedman observaram desvios na Ea e de linearidade na região inicial e final de conversão, associaram a sensibilidade do método ao empregar valores instantâneos de taxa, uma vez que é calculada como um quociente entre um sinal calorimétrico instantâneo e a integração desse sinal, o que pode acarretar em erros da taxa de reação. Além do alto nível de ruído experimental medido em condições isotérmicas, particularmente em temperaturas mais baixa de conversão, é somado ao desvio verificado (Perrin *et al.*, 2007).

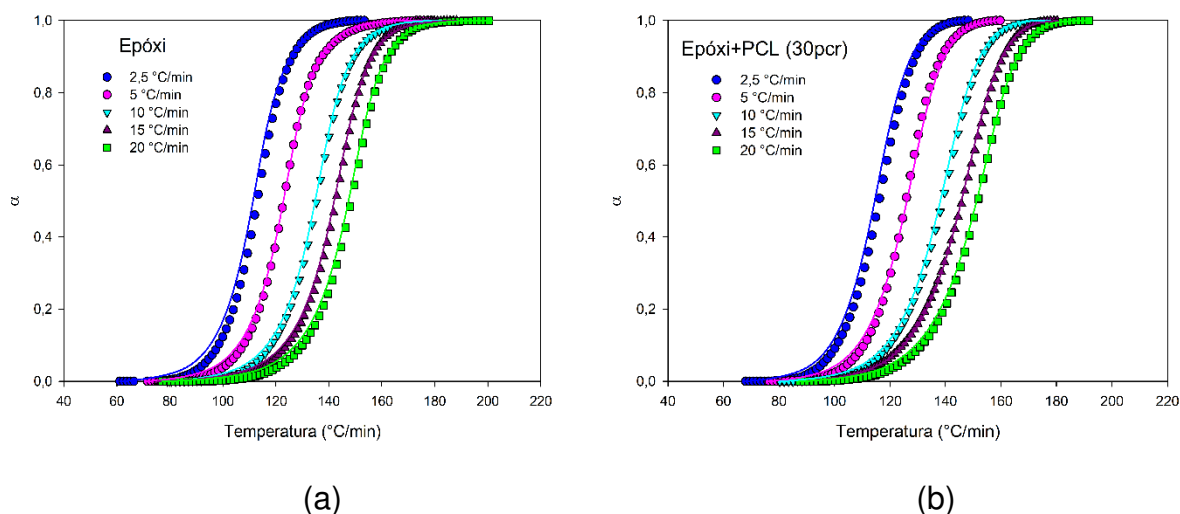


Figura 30- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linha) medidos usando o modelo de Friedman isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).

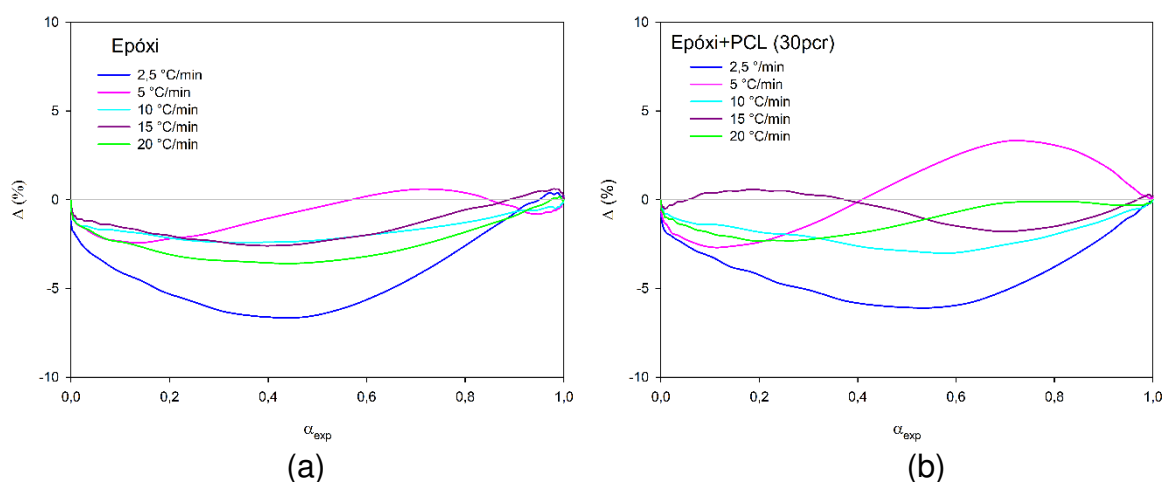


Figura 31- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo de Friedman isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).

4.3.4 Friedman Autocatalítico

Os plots de Friedman adquiridos com taxa de 10 °C/min são mostrados na Figura 32. Observa-se que tanto o epóxi quanto as blends Epóxi+PCL apresentaram comportamento similar, aumento linear de $\ln[Af(\alpha)]$ com $\ln(1 - a)$, e valores máximos aproximados, entre -0,65 e -0,70, indicando que a adição de PCL não altera o mecanismo de reação de cura. Os valores obtidos são próximos aos estimados para um processo autocatalítico, possivelmente devido as moléculas hidroxílicas formadas como produto da reação protonar parcialmente o átomo de oxigênio do grupo epóxi,

facilitando as reações de abertura do anel (Vyazovkin e Sbirrazzuoli, 1996), visto na Figura 14.

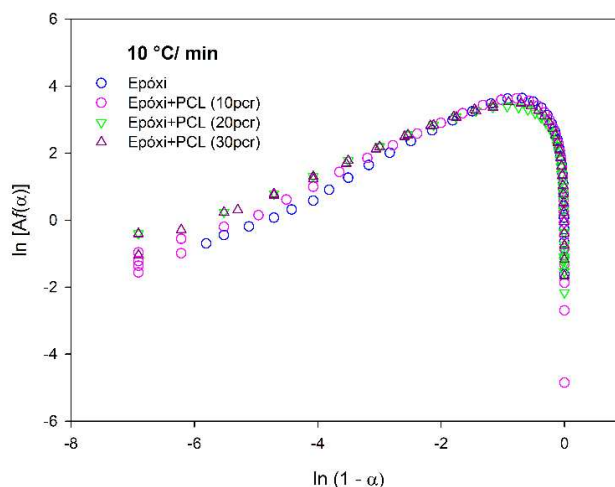


Figura 32- Gráficos de $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$ utilizados para definir o mecanismo de reação.

A Figura 33 mostra a comparação entre os resultados experimentais e teóricos para o modelo de Friedman autocatalítico. Os dados apresentaram excelente ajuste, sem desvio de linearidade, e a discrepância entre eles foi 4 - 6 %, Figura 34, indicando que o modelo de Friedman autocatalítico consegue prever de forma confiável e precisa a cinética das blendas Epóxi+PCL. O excelente poder preditivo do método de Friedman autocatalítico, pode ser relacionado ao modelo assumir a reação que governa a cinética de cura, e de acordo com os dados vistos acima, é governada pelo modelo autocatalítico, Figura 32. Em relação a Ea , as blendas com 10, 20 e 30 pcr de PCL apresentaram valores de 3,6, 5,1 e 3,2 % respectivamente, menores em comparação ao epóxi, conforme mostrado na Tabela 6.

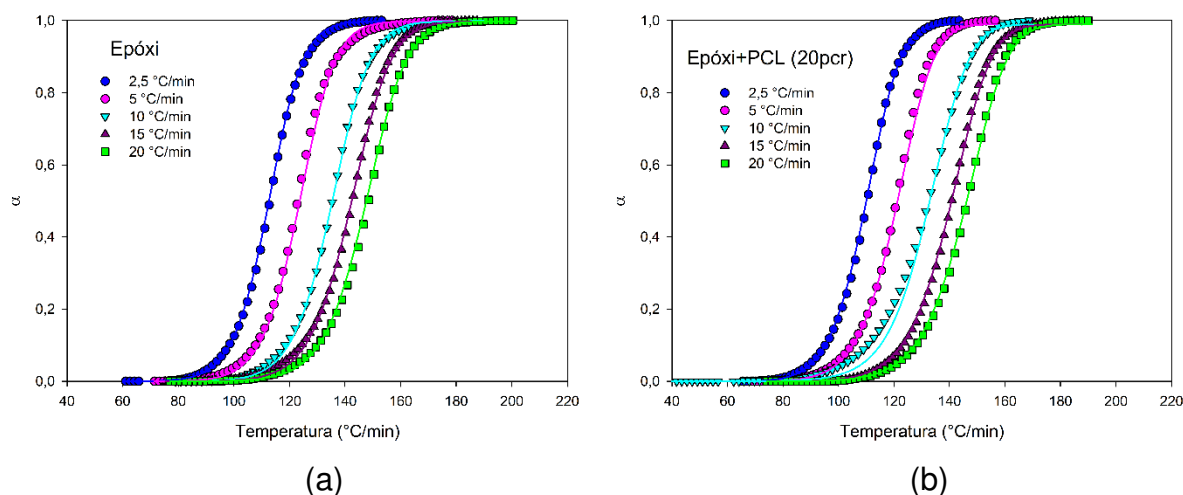


Figura 33- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linha) calculados a partir do modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (20pcr).

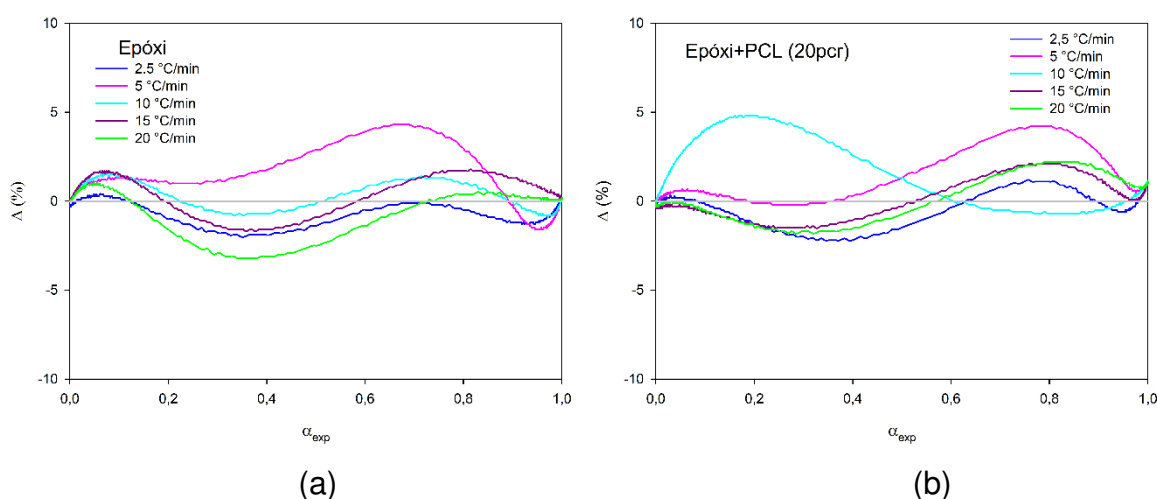
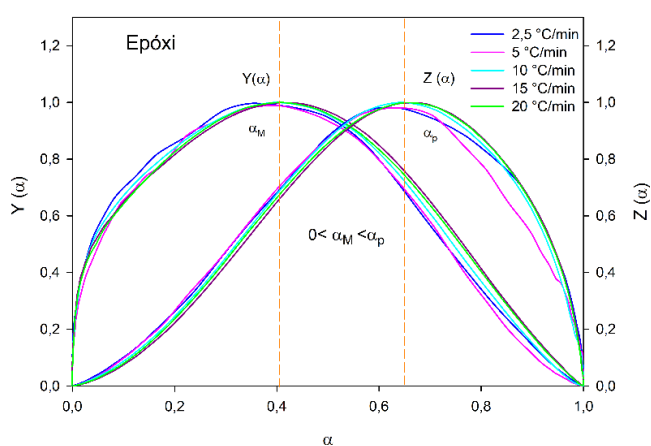


Figura 34- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (20pcr).

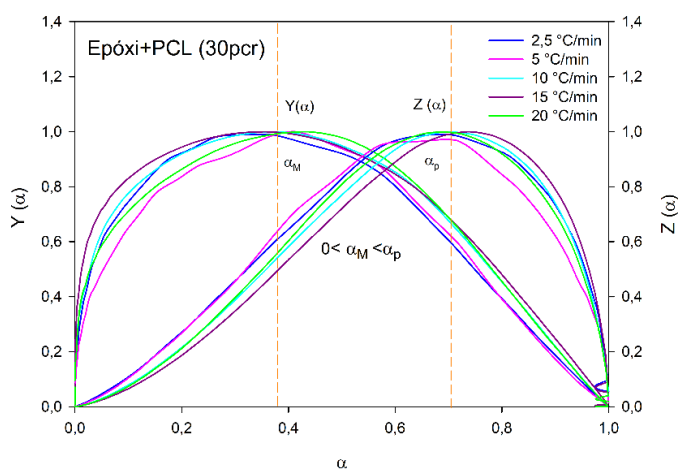
A diferença entre os modelos de Friedman é baseada no fato de que Friedman isoconversional fornece Ea assumindo estágios de reação distintos e alterações no mecanismo da cinética, ou seja, considera a cinética governada por reações químicas, bem como quando passa a ser governada por difusão, portanto, o modelo fornece Ea de acordo com o grau de conversão. De outra forma, o modelo de Friedman autocatalítico, possibilita a determinação do tipo de cinética que governa a reação do sistema, identificando se o modelo que representa é autocatalítico ou de ordem n , fornecendo a Ea de uma forma geral.

4.3.5 Málek

A Figura 35 (a) e (b) mostra a variação dos valores de $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ em relação α , para todas as taxas de aquecimento. As curvas de $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ exibem máximos em α_M e α_p , respectivamente. Aparentemente a adição de PCL não promoveu modificação no comportamento das curvas, os valores para ambas as composições foram α_M entre 0,38-0,43 e α_p entre 0,62-0,68, satisfazendo as condições: $0 < \alpha_M < \alpha_p$ e $\alpha_p \neq 0,632$, indicando que o mecanismo de cura segue a cinética de reação autocatalítica (Jaques *et al.*, 2020).



(a)



(b)

Figura 35- Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ de Málek: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).

Os parâmetros cinéticos e as plotagens teóricas, foram avaliados utilizando a E_a calculada a partir do modelo de Friedman isoconversional. A Figura 36 mostra a comparação entre os resultados experimentais e teóricos do modelo de Málek para o

epóxi e para a blenda Epóxi+PCL (30 pcr). Ambos os sistemas apresentaram bom ajuste em todas as taxas de aquecimento aplicadas. A Figura 37 mostra a discrepância entre os dados teóricos e experimentais, o erro foi entre 3-8 % para o epóxi e entre -1-8 % para a blenda Epóxi+PCL (30 pcr) em praticamente toda a faixa de conversão, o que está dentro do erro experimental (Huo *et al.*, 2014).

A cinética de cura em resinas DGEBA utilizando o modelo Málek foi estudada anteriormente por alguns pesquisadores. A cinética de reação não isotérmica do DGEBA utilizando como agente de cura uma poliamina em forma de estrela de quatro braços com um núcleo de benzeno (MXBDP), reportou resultados de $0 < \alpha_M < \alpha_p$ $\alpha_p \neq 0,632$ indicando reação autocatalítica, além dos dados teóricos e experimentais apresentarem bons ajustes (Wan *et al.*, 2010). A investigação da cinética de cura das blendas DGEBA, resinas epóxi cicloalifáticas e copolímero aleatório de butadieno-acrilonitrila terminado em carboxil (CTBN) utilizando 4,40-diamino difenil sulfona (DDS) como agente de cura, reportou valores de α_M e α_p independentes da taxa de aquecimento, e $\alpha_M < \alpha_p < 0,632$, a partir disso, constataram que o processo de cura das blendas pode ser descrito utilizando o modelo cinético autocatalítico. Os dados experimentais e teóricos do modelo também apresentaram bons ajustes (Tripathi e Srivastava, 2009).

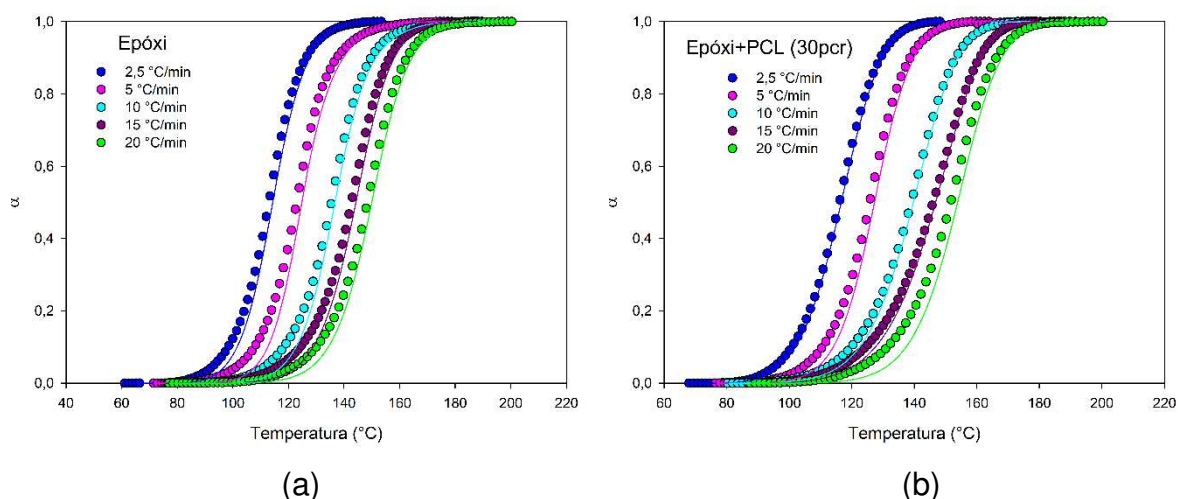


Figura 36- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) avaliados a partir do modelo de Málek nas taxas de aquecimento indicadas: (a) Epóxi e (b) Epóxi+PCL (30pcr).

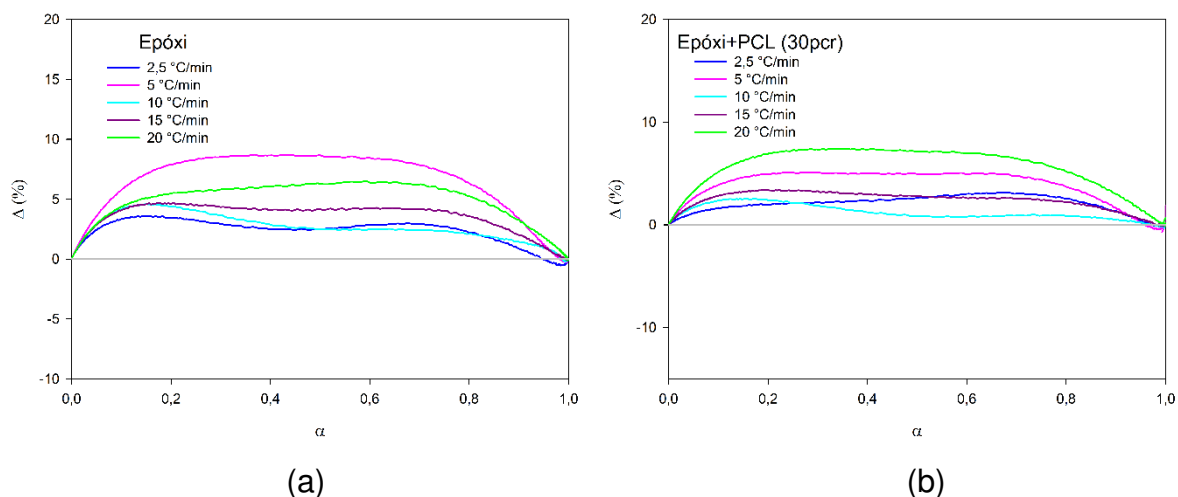


Figura 37- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo de Málek nas taxas de aquecimento indicadas (a) Epóxi e (b) Epóxi + PCL (30pcr).

A Tabela 6 mostra os valores dos parâmetros cinéticos obtidos em todos os modelos aplicados neste trabalho. O parâmetro $n + m$ apresentou valores superiores a 1, indicando que são reações de caráter complexo, porém a partir desses modelos não foi possível definir a tendência dos parâmetros (Ryu et al., 2014; Jaques et al., 2020). Com a adição de PCL observa-se diminuição de $n + m$, o que pode indicar que a reação se torna menos autocatalítica. Resultado semelhante foi encontrado para o sistema DGEBA curado com dendrímeros de poli (propilenoimina) modificados com éter butilglicidílico (Wan et al., 2011).

Em relação a Ea para as composições produzidas, notam-se faixas de valores aproximados. A variação em todos os modelos foi entre 68-75 kJ/mol, indicando que mesmo os modelos de Ozawa e Kissinger apresentando maiores valores de discrepância, podem ser utilizados como uma base e fornecer um indicativo aproximado da Ea .

Tabela 6- Parâmetros cinéticos do epóxi e das blendas Epóxi+PCL nos modelos indicados.

Composições		Friedman Autocatalítico	Málek	Ozawa	Kissinger	Friedman Isoconversional
Epóxi	E_a (kJ/mol)	73.30	75.22	71.48	71.47	75.22
	$\ln A$	7.68	17.89	7.16	7.04	7.58
	$n+m$	1.75	2.03	-	-	-
Epóxi+PCL (10 pcr)	E_a (kJ/mol)	70.64	72.71	72.35	72.34	72.71
	$\ln A$	7.29	17.03	7.24	7.13	7.27
	$n+m$	1.64	1.96	-	-	-
Epóxi+PCL (20 pcr)	E_a (kJ/mol)	69.54	70.20	70.57	70.56	70.20
	$\ln A$	7.16	16.76	7.06	6.94	7.01
	$n+m$	1.55	1.95	-	-	-
Epóxi+PCL (30 pcr)	E_a (kJ/mol)	70.92	71.79	68.59	68.57	71.79
	$\ln A$	7.19	16.53	6.67	6.55	7.08
	$n+m$	1.47	1.73	-	-	-

A Figura 38 mostra a comparação entre os dados experimentais e teóricos dos modelos cinéticos aplicados neste estudo, para a blenda Epóxi+PCL (30 pcr). Os modelos cinéticos de Ozawa e Kissinger, não apresentaram bom ajuste, Figura 38 (a), como mencionado anteriormente, em ambos os métodos a E_a é considerada constante durante toda a conversão, acarretando em erros consideráveis com valores de discrepância atingindo -21% em conversões iniciais ou seja, $0,1 < \alpha < 0,2$, Figura 38 (b). Para os modelos de Friedman isoconversional, Friedman autocatalítico e Málek, observa-se excelente ajuste, com discrepância inferior a -7 % durante a conversão.

Os dados para as demais composições apresentaram comportamento similar aos apresentados e podem ser consultados no Apêndice deste trabalho.

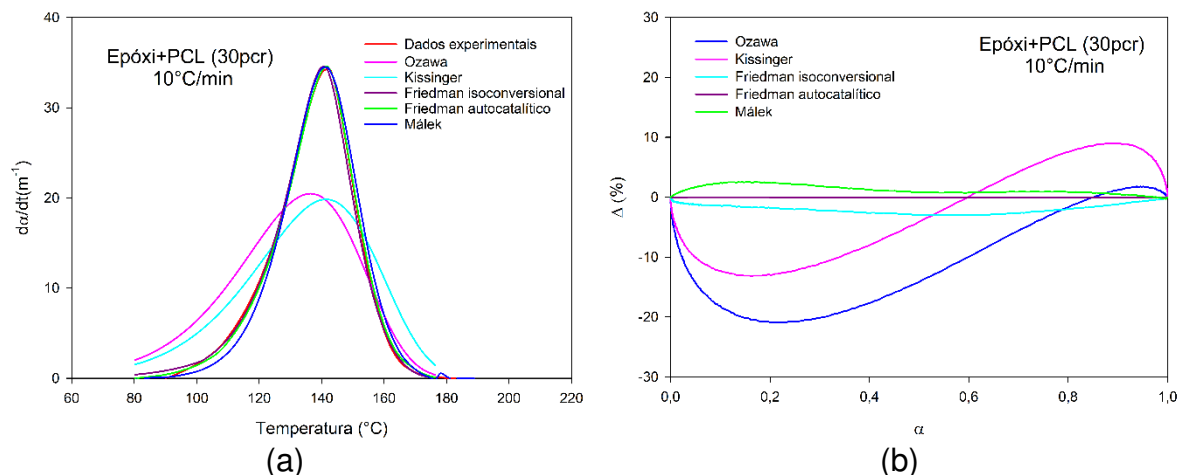


Figura 38- Gráficos comparativos de dados experimentais e teóricos aplicando modelos descritos para Epoxy+PCL (30pcr) a 10 °C/min: (a) taxa de conversão versus T e (b) Δ versus α .

4.4 Microscopia Ótica (MO)

A Figura 39 mostra as micrografias da superfície de fratura do epóxi e das blendas Epóxi+PCL. A resina epóxi pura exibe uma superfície de fratura lisa com trincas paralelas à direção de propagação, típica de fratura frágil, após iniciar a trinca, ela se propaga rapidamente, o sistema apresenta falho mecanismo de absorção energética, Figura 39 (a). Com adição da PCL, observa-se rugosidade na superfície, o que sugere propagação lenta da falha em relação ao epóxi puro, rugosidades podem ser assumidas como caminhos que as falhas devem percorrer antes da fratura, o gasto energético é maior em relação à fraturas *lisas*, sistemas que fraturam com rugosidades e maior capacidade de absorção energética, sugerem ocorrência do mecanismo de tenacificação, ou seja, adição da PCL ao epóxi, tende à promover o desenvolvimento de mecanismos tenacificadores nas blendas Epóxi+PCL. O fenômeno de separação de fases também é verificado entre epóxi e PCL.

A separação de fases pode ocorrer por dois mecanismos, decomposição espinodal (SD), onde a fase formada tem tamanho constante, na qual a concentração dos componentes varia com o tempo e nucleação-crescimento (NG), onde forma-se uma segunda fase com composição constante, o tamanho da fase variando com o tempo (Kinloch *et al.*, 1994; Tanaka, 2000). A Figura 39 (b) mostra a micrografia da blenda Epóxi+PCL (10 pcr), a separação de fase não é nítida, o que deve resultar principalmente da solubilidade da PCL no epóxi, corroborando os dados de FTIR e

DSC. Nas imagens das Figuras 39 (c) e (d), a separação de fase é clara. Para a composição com 20 pcr de PCL, observam-se fases contínuas, característica de separação de fase por decomposição espinodal, além disso, a composição com 20 pcr de PCL também apresenta uma região com partículas dispersas na matriz, similar ao processo de separação de fase por nucleação e crescimento.

Para a composição com 30 pcr de PCL, observam-se partículas dispersas, esse desenvolvimento morfológico pode ser atribuído a separação de fases líquido-líquido por meio de um mecanismo de nucleação e crescimento, que pode ser explicado pelo afastamento de frações de fases iguais e aumento da tensão interfacial (Poel *et al.*, 2005). Na blenda Epóxi+PCL, esta morfologia também pode ser explicada devido a diminuição da miscibilidade com aumento do grau de conversão, podendo resultar na formação de precipitados dentro da matriz.

Chen e Chang (1999) analisaram a separação de fases das blendas Epóxi+PCL, foi reportado que blendas com composição acima do ponto crítico (11% de PCL) exibiram separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal do epóxi, resultando na dispersão de *gotas* de epóxi na fase PCL. As *gotas* epóxi cresceram gradualmente e se conectaram, obtendo domínios epóxi com formato irregular, paralelamente, separação de fases por nucleação e crescimento foi verificado, resultando na dispersão de *gotas* menores de epóxi na PCL.

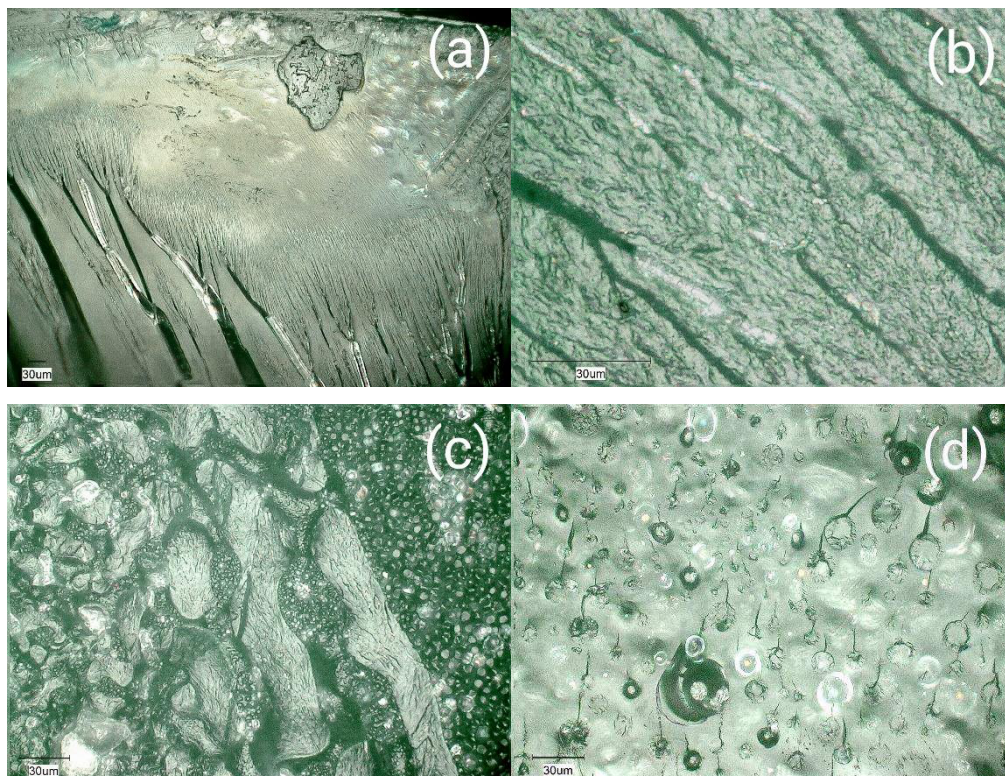


Figura 39- Microscopia ótica: (a) Epóxi, (b) Epóxi+PCL (10pcr), (c) Epóxi+PCL (20pcr), (d) Epóxi+PCL (30pcr).

O conhecimento químico aliado ao estudo cinético do mecanismo de cura da blenda Epóxi+PCL é de fundamental importância para o controle das interações entre os componentes e adequação dos melhores parâmetros para as propriedades que se pretende alcançar, uma vez que as ligações mostradas na blenda Epóxi+PCL podem ser controladas a partir da modificação do endurecedor, cálculos estequiométricos e funcionalização do DGEBA ou da PCL com grupos funcionais para torná-los mais reativos. Os resultados cinéticos obtidos por DSC, baseados nos calores de reação, podem ser usados para definir exatamente o grau de reticulação almejado. Além do conhecimento baseado nos dados cinéticos apresentados poder atuar como ferramentas suportáveis em processos industriais, permitindo a manipulação de morfologia e propriedades, bem como parâmetros de processamento adequados para misturas de Epóxi+PCL. Adicionalmente, a blenda com fase separada pode ser vantajosa, apresentando propriedade interessante, como um sistema termofixo termicamente reparável (Luo *et al.*, 2009).

CONCLUSÕES

Blendas Epóxi+PCL foram produzidas com sucesso, o processo de cura foi acompanhado por espectros de FTIR e curvas de DSC possibilitaram a análise cinética pelos modelos isoconversionais de Ozawa, Kissinger, Friedman isoconversional, Friedman autocatalítico e Málek, adicionalmente imagens de microscopia ótica corroboraram evidências dos mecanismos de solubilidade e separação de fases sugeridos.

Especificamente, espectros de FTIR ilustraram interações secundárias entre a PCL e o epóxi, conduzindo à solubilidade e trabalhabilidade da blenda. O uso da lei de Beer-Lambert promoveu o acompanhamento químico do processo de cura, fornecendo ferramentas confiáveis para o controle racional da cura.

Termogramas de DSC mostraram os calores reacionais durante a cura, como também evidenciaram ocorrência de separação de fases das blendas Epóxi+PCL. A adição de PCL diminuiu a exotermia de cura, indicando a reação de cura incompleta do epóxi e menor densidade de reticulação.

Os modelos Ozawa e Kissinger, considerando E_a invariável ao longo do processo de cura, apresentaram maiores desvios, enquanto os modelos de Friedman e Málek ajustaram excelentemente os dados. A adição de PCL não promoveu mudanças significativas no mecanismo de reação; o epóxi e as blendas Epóxi+PCL são governados pelo mecanismo autocatalítico. O acréscimo de PCL ao epóxi promoveu a formação de uma rede heterogênea, com separação de fases verificada nas composições com 20 e 30 pcr de PCL, o que provavelmente conduz a uma estrutura interconectada que percola o sistema, resultando em (macro) gelificação em vez de reticulação, tais fenômenos permitiriam o caráter trabalhável no Epóxi+PCL.

Imagens de MO descreveram os caminhos de fratura, que fundamentadas com os espectros e termogramas computados, evidenciam o desenvolvimento de blendas epóxi com caráter tenacificado, ou seja, com aprimorada capacidade de absorção energética.

Entre as composições estudadas a blenda com 10 pcr de PCL apresentou maior homogeneidade e resultados mais próximos ao Epóxi. As blendas com 20 e 30 pcr de PCL apresentaram maior heterogeneidade. A tenacidade e trabalhabilidade

aumentaram de acordo com o aumento da concentração de PCL. Assim, as blendas Epóxi+PCL são uma alternativa viável em aplicações que o epóxi não se adequa devido a fragilidade.

Em suma, os resultados ora reportados, elucidam a importância da compreensão dos mecanismos cinéticos em sistema poliméricos, a fim de obter ferramentas de manipulação dos processos químicos, energéticos e morfológicos, intencionando-se propriedades ideais para aplicações desejadas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da cinética de separação de fases;
- Determinação da densidade de reticulação;
- Avaliação das propriedades mecânicas;
- Alteração do sistema composicional, utilização de óleos epoxidados, anidridos e catalisadores *biobased*.

REFERÊNCIAS

AAZEM, I.; KUMAR, A.; MOHAPATRA, M.; CHO, J. H.; JOYNER, J.; OWUOR, P. S.; PARAMESWARANPILLAI, J.; THAKUR, V. K.; GEORGE, J. J.; PRASANTH, R. Thermal Properties of Epoxy/Thermoplastic Blends. **Handbook of Epoxy Blends**, p. 1-35, 2017.

ABBATE, M.; MARTUSCELLI, E.; MUSTO, P.; RAGOSTA, G.; SCARINZI, G. Toughening of a highly cross-linked epoxy resin by reactive blending with bisphenol A polycarbonate. I. FTIR spectroscopy. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 32, n. 3, p. 395-408, 1994.

ALONSO, M.; OLIET, M.; GARCIA, J.; RODRIGUEZ, F.; ECHEVERRÍA, J. Gelation and isoconversional kinetic analysis of lignin–phenol–formaldehyde resol resins cure. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, n. 3, p. 159-166, 2006.

ARNEBOLD, A.; THIEL, K.; KENTZINGER, E.; HARTWIG, A. Morphological adjustment determines the properties of cationically polymerized epoxy resins. **RSC Advances**, v. 5, n. 53, p. 42482-42491, 2015.

ATARSIA, A.; BOUKHILI, R. Relationship between isothermal and dynamic cure of thermosets via the isoconversion representation. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 3, p. 607-620, 2000.

AUVERGNE, R.; CAILLOL, S.; DAVID, G.; BOUTEVIN, B.; PASCAULT, J.-P. Biobased thermosetting epoxy: present and future. **Chemical reviews**, v. 114, n. 2, p. 1082-1115, 2013.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103-1112, 1939.

BARLOW, J.; PAUL, D. R. Polymer blends and alloys—a review of selected considerations. **Polymer Engineering & Science**, v. 21, n. 15, p. 985-996, 1981.

BARROS, J. J. P.; DOS SANTOS SILVA, I. D.; JAQUES, N. G.; FOOK, M. V. L.; WELLEN, R. M. R. Influence of PCL on the epoxy workability, insights from thermal and spectroscopic analyses. **Polymer Testing**, p. 106679, 2020.

BERL, J.; DA CUNHA SANTOS, A.; LUCAS, A.; CANEVAROLO, S. Quantitative characterization of polymer crystallization via instrumented polarized light optical microscopy. In: Regional Meeting da Polymer Processing Society PPS-Tel Aviv, 2014.

BINDER, K. Dynamics of phase separation and critical phenomena in polymer mixtures. **Colloid and Polymer Science**, v. 265, n. 4, p. 273-288, 1987.

BLAINE, R. L.; KISSINGER, H. E. Homer Kissinger and the Kissinger equation. **Thermochimica Acta**, v. 540, p. 1-6, 2012.

BLANCO, M.; LÓPEZ, M.; FERNÁNDEZ, R.; MARTÍN, L.; RICCARDI, C.; MONDRAGON, I. Thermoplastic-modified epoxy resins cured with different functionalities amine mixtures. Kinetics and miscibility study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 3, p. 969-978, 2009.

BOEY, F.; QIANG, W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexa-anhydro-4-methylphthalicanhydride (MHHPA) system. **Polymer**, v. 41, n. 6, p. 2081-2094, 2000.

BONNET, A.; PASCAULT, J.; SAUTEREAU, H.; TAHA, M.; CAMBERLIN, Y. Epoxy-diamine thermoset/thermoplastic blends. 1. Rates of reactions before and after phase separation. **Macromolecules**, v. 32, n. 25, p. 8517-8523, 1999.

CABRAL, J. T.; HIGGINS, J. S. Spinodal nanostructures in polymer blends: On the validity of the Cahn-Hilliard length scale prediction. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 1-21, 2018.

CALABRESE, L.; VALENZA, A. Effect of CTBN rubber inclusions on the curing kinetic of DGEBA-DGEBF epoxy resin. **European Polymer Journal**, v. 39, n. 7, p. 1355-1363, 2003.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos polímeros. **Artiber editora, São Paulo**, p. 110-115, 2002.

CHEN, J.-L.; CHANG, F.-C. Phase Separation Process in Poly (ϵ -caprolactone)-Epoxy Blends. **Macromolecules**, v. 32, n. 16, p. 5348-5356, 1999.

CHEN, J.-L.; CHANG, F.-C. Temperature-dependent phase behavior in poly (ϵ -caprolactone)-epoxy blends. **Polymer**, v. 42, n. 5, p. 2193-2199, 2001.

CHEN, J.-S.; OBER, C. K.; POLIKS, M. D. Characterization of thermally reworkable thermosets: materials for environmentally friendly processing and reuse. **Polymer**, v. 43, n. 1, p. 131-139, 2002.

CHEN, J. L.; HUANG, H. M.; LI, M. S.; CHANG, F. C. Transesterification in homogeneous poly (ϵ -caprolactone)–epoxy blends. **Journal of applied polymer science**, v. 71, n. 1, p. 75-82, 1999.

CHENG, S. Z.; LOTZ, B. Enthalpic and entropic origins of nucleation barriers during polymer crystallization: the Hoffman–Lauritzen theory and beyond. **Polymer**, v. 46, n. 20, p. 8662-8681, 2005.

CHERDOUD-CHIHANI, A.; MOUZALI, M.; ABADIE, M. Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA systems by FTIR. **Journal of applied polymer science**, v. 87, n. 13, p. 2033-2051, 2003.

CLARK, J. N.; DALY, J. H.; GARTON, A. Hydrogen bonding in epoxy resin/poly (ϵ -caprolactone) blends. **Journal of applied polymer science**, v. 29, n. 11, p. 3381-3390, 1984.

COHADES, A.; MANFREDI, E.; PLUMMER, C. J.; MICHAUD, V. Thermal mending in immiscible poly (ϵ -caprolactone)/epoxy blends. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 114-128, 2016.

COLE, K. C. A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 1. Mathematical development. **Macromolecules**, v. 24, n. 11, p. 3093-3097, 1991.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 2, p. 37-44, 1999.

CRUZ, R. G. D. **MODIFICAÇÃO DE ÉSTERES CELULÓSICOS PARA A FORMULAÇÃO DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS**. 2006. 144f. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF Campos dos Goytacazes – Rio de Janeiro.

DARWISH, N. A.; AL SADOON, F. M.; QASIM, M. Stability limits and consolute critical conditions for liquid mixtures. **Chemical Engineering Communications**, v. 205, n. 1, p. 12-22, 2018.

DE JUANA, R.; CORTAZAR, M. Study of the melting and crystallization behavior of binary poly (ϵ -caprolactone)/poly (hydroxy ether of bisphenol A) blends. **Macromolecules**, v. 26, n. 5, p. 1170-1176, 1993.

DHANAPAL, D.; SRINIVASAN, A. K.; RAMALINGAM, N. Role of POSS as coupling agent for DGEBA/GF reinforced nanocomposites. **Silicon**, v. 10, n. 2, p. 537-546, 2018.

DUŠEK, K. Network formation in curing of epoxy resins. In: (Ed.). **Epoxy Resins and Composites III**: Springer, 1986. p. 1-59.

ELZEIN, T.; NASSER-EDDINE, M.; DELAITE, C.; BISTAC, S.; DUMAS, P. FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. **Journal of colloid and interface science**, v. 273, n. 2, p. 381-387, 2004.

FERDOSIAN, F.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; ANDERSON, M.; XU, C. C. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based epoxy composites comprising lignin-based epoxy resins. **European Polymer Journal**, v. 82, p. 153-165, 2016.

FINZEL, M. C.; DELONG, J.; HAWLEY, M. C. Effect of stoichiometry and diffusion on an epoxy/amine reaction mechanism. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 673-689, 1995.

FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 8, p. 660-660, 1941.

FRAGA, F.; VAZQUEZ, E. C.; RODRÍGUEZ-NÚÑEZ, E.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J. M. Curing kinetics of the epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/isophoronediamine by Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 19, n. 11, p. 1623-1628, 2008.

FRANCIS, B.; POEL, G. V.; POSADA, F.; GROENINCKX, G.; RAO, V. L.; RAMASWAMY, R.; THOMAS, S. Cure kinetics and morphology of blends of epoxy resin with poly (ether ether ketone) containing pendant tertiary butyl groups. **Polymer**, v. 44, n. 13, p. 3687-3699, 2003.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In: *Journal of polymer science part C: polymer symposia*, Wiley Online Library, p.183-195, 1964.

GAN, W.; YU, Y.; WANG, M.; TAO, Q.; LI, S. Morphology evolution during the phase separation of polyetherimide/epoxy blends. **Macromolecular rapid communications**, v. 24, n. 16, p. 952-956, 2003.

GOLDBERG, D. A review of the biodegradability and utility of poly (caprolactone). **Journal of environmental polymer degradation**, v. 3, n. 2, p. 61-67, 1995.

GORDON, M.; SIMPSON, W. The rate of cure of network polymers and the superposition principle. **Polymer**, v. 2, p. 383-391, 1961.

GRANDE, R. **Estudo da dispersão, localização seletiva e efeito compatibilizante de argila montmorilonita em blendas poliméricas de policarbonato/SAN**. 2015. 133f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos-São Paulo.

GUO, Q.; GROENINCKX, G. Crystallization kinetics of poly (ϵ -caprolactone) in miscible thermosetting polymer blends of epoxy resin and poly (ϵ -caprolactone). **Polymer**, v. 42, n. 21, p. 8647-8655, 2001.

HAM, Y. R.; LEE, D. H.; KIM, S. H.; SHIN, Y. J.; YANG, M.; SHIN, J. S. Microencapsulation of imidazole curing agent for epoxy resin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 728-733, 2010.

HARDIS, R.; JESSOP, J. L.; PETERS, F. E.; KESSLER, M. R. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 49, p. 100-108, 2013.

HE, X.; LIU, Y.; ZHANG, R.; WU, Q.; CHEN, T.; SUN, P.; WANG, X.; XUE, G. Unique interphase and cross-linked network controlled by different miscible blocks in nanostructured epoxy/block copolymer blends characterized by solid-state NMR. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 13285-13299, 2014.

HU, J.; SHAN, J.; WEN, D.; LIU, X.; ZHAO, J.; TONG, Z. Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins. **Polymer degradation and stability**, v. 109, p. 218-225, 2014.

HU, W.; FRENKEL, D.; MATHOT, V. B. Intramolecular nucleation model for polymer crystallization. **Macromolecules**, v. 36, n. 21, p. 8178-8183, 2003.

HUO, S.-P.; WU, G.-M.; CHEN, J.; LIU, G.-F.; KONG, Z.-W. Curing kinetics of lignin and cardanol based novolac epoxy resin with methyl tetrahydrophthalic anhydride. **Thermochimica Acta**, v. 587, p. 18-23, 2014.

JAIQUES, N. G.; DE LIMA S. J. W.; POPP, M.; KOLBE, J.; FOOK, M. V. L.; WELLEN, R. M. R. Kinetic investigation of eggshell powders as biobased epoxy catalyzer. **Composites Part B: Engineering**, v. 183, p. 107651, 2020.

JENNINGER, W.; SCHAWWE, J.; ALIG, I. Calorimetric studies of isothermal curing of phase separating epoxy networks. **Polymer**, v. 41, n. 4, p. 1577-1588, 2000.

JIN, F.-L.; LI, X.; PARK, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 1-11, 2015.

JIN, F.-L.; PARK, S.-J. Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer. **Materials Science and Engineering: A**, v. 478, n. 1-2, p. 402-405, 2008.

JOUYANDEH, M.; PARAN, S. M. R.; KHADEM, S. S. M.; GANJALI, M. R.; AKBARI, V.; VAHABI, H.; SAEB, M. R. Nonisothermal cure kinetics of epoxy/MnxFe₃-xO₄ nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v. 140, p. 105505, 2020.

JUBSILP, C.; PUNSON, K.; TAKEICHI, T.; RIMDUSIT, S. Curing kinetics of benzoxazine-epoxy copolymer investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry. **Polymer degradation and stability**, v. 95, n. 6, p. 918-924, 2010.

KALAL, J.; ŠVEC, F.; MAROUŠEK, V. Reactions of epoxide groups of glycidyl methacrylate copolymers. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, Wiley Online Library, p.155-166, 1974.

KARKANAS, P. I.; PARTRIDGE, I. K. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems. I. Cure kinetics modeling. **Journal of applied polymer science**, v. 77, n. 7, p. 1419-1431, 2000.

KENNY, J. M. Determination of autocatalytic kinetic model parameters describing thermoset cure. **Journal of applied polymer science**, v. 51, n. 4, p. 761-764, 1994.

KESSLER, M. R.; WHITE, S. R. Cure kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 14, p. 2373-2383, 2002.

KIM, B. S.; CHIBA, T.; INOUE, T. Phase separation and apparent phase dissolution during cure process of thermoset/thermoplastic blend. **Polymer**, v. 36, n. 1, p. 67-71, 1995.

KINLOCH, A. J.; YUEN, M. L.; JENKINS, S. Thermoplastic-toughened epoxy polymers. **Journal of materials science**, v. 29, n. 14, p. 3781-3790, 1994.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702-1706, 1957.

KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 4, p. 707-757, 1998.

KRATOCHVÍL, J.; ROTREKL, J.; KAPRÁLKOVÁ, L.; HROMÁDKOVÁ, J.; KELNAR, I. Epoxy/poly (ϵ -caprolactone) nanocomposites: Effect of transformations of structure on crystallization. **Journal of applied polymer science**, v. 130, n. 5, p. 3197-3204, 2013.

LABET, M.; THIELEMANS, W. Synthesis of polycaprolactone: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3484-3504, 2009.

LANGE, J.; ALTMANN, N.; KELLY, C.; HALLEY, P. Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5949-5955, 2000.

LEE, J.-Y.; SHIM, M.-J.; KIM, S.-W. Autocatalytic cure kinetics of natural zeolite filled epoxy composites. **Materials chemistry and physics**, v. 48, n. 1, p. 36-40, 1997.

LONG, Y.; SHANKS, R. A.; STACHURSKI, Z. H. Kinetics of polymer crystallisation. **Progress in Polymer Science**, v. 20, n. 4, p. 651-701, 1995.

LÓPEZ, J.; RAMIREZ, C.; TORRES, A.; ABAD, M.; BARRAL, L.; CANO, J.; DIEZ, F. Isothermal curing by dynamic mechanical analysis of three epoxy resin systems: gelation and vitrification. **Journal of applied polymer science**, v. 83, n. 1, p. 78-85, 2002.

LUNAK, S.; VLADYKA, J.; DUSEK, K. Effect of diffusion control in the glass transition region on critical conversion at the gel point during curing of epoxy resins. **Polymer**, v. 19, n. 8, p. 931-933, 1978.

LUO, X.; OU, R.; EBERLY, D. E.; SINGHAL, A.; VIRATYAPORN, W.; MATHER, P. T. A thermoplastic/thermoset blend exhibiting thermal mending and reversible adhesion. **ACS applied materials & interfaces**, v. 1, n. 3, p. 612-620, 2009.

LÜTZEN, H.; GESING, T. M.; KIM, B. K.; HARTWIG, A. Novel cationically polymerized epoxy/poly (ϵ -caprolactone) polymers showing a shape memory effect. **Polymer**, v. 53, n. 26, p. 6089-6095, 2012.

LÜTZEN, H.; HARTWIG, A. Dynamics in Poly (ϵ -C aprolactone) Containing Phase Separated Epoxy Thermosets. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 12, p. 1275-1281, 2013.

MÁLEK, J. The kinetic analysis of non-isothermal data. **Thermochimica Acta**, v. 200, p. 257-269, 1992.

MÁLEK, J.; ŠESTÁK, J.; ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; CRIADO, J.; ORTEGA, A. Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature-or rate-controlled) for kinetical studies. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 38, n. 1-2, p. 71-87, 1992.

MASHOUF ROUDSARI, G.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Study of the curing kinetics of epoxy resins with biobased hardener and epoxidized soybean oil. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 9, p. 2111-2116, 2014.

MAY, C. A. Introduction to epoxy resins. **Epoxy Resins Chemistry and Technology**, p. 1-8, 1988.

MERCIER, J. Nucleation in polymer crystallization: A physical or a chemical mechanism? **Polymer Engineering & Science**, v. 30, n. 5, p. 270-278, 1990.

MOHAJERI, S.; VAFAYAN, M.; GHANBARALIZADEH, R.; PAZOKIFARD, S.; ZOHURIAAN MEHR, M. J. Advanced isoconversional cure kinetic analysis of epoxy/poly (furfuryl alcohol) bio-resin system. **Journal of applied polymer science**, v. 134, n. 42, p. 45432, 2017.

MOHAN, P. A critical review: the modification, properties, and applications of epoxy resins. **Polymer-plastics technology and engineering**, v. 52, n. 2, p. 107-125, 2013.

MONTERO, B.; SERRA, A.; RAMÍREZ, C.; RAMIS, X. Epoxy/anhydride networks modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes. **Polymer Composites**, v. 34, n. 1, p. 96-108, 2013.

MONTSERRAT, S.; FLAQUE, C.; CALAFELL, M.; ANDREU, G.; MALEK, J. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. **Thermochimica Acta**, v. 269, p. 213-229, 1995.

MONTSERRAT, S.; FLAQUE, C.; PAGES, P.; MALEK, J. Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system. **Journal of applied polymer science**, v. 56, n. 11, p. 1413-1421, 1995.

MONTSERRAT, S.; ROMÁN, F.; HUTCHINSON, J.; CAMPOS, L. Analysis of the cure of epoxy based layered silicate nanocomposites: reaction kinetics and nanostructure development. **Journal of applied polymer science**, v. 108, n. 2, p. 923-938, 2008.

MORONI, A.; MIJOVIC, J.; PEARCE, E. M.; FOUN, C. C. Cure kinetics of epoxy resins and aromatic diamines. **Journal of applied polymer science**, v. 32, n. 2, p. 3761-3773, 1986.

MORTIMER, S.; RYAN, A.; STANFORD, J. Rheological behavior and gel-point determination for a model Lewis acid-initiated chain growth epoxy resin. **Macromolecules**, v. 34, n. 9, p. 2973-2980, 2001.

NAKAMURA, K.; KATAYAMA, K.; AMANO, T. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition. **Journal of applied polymer science**, v. 17, n. 4, p. 1031-1041, 1973.

NI, Y.; ZHENG, S. Influence of intramolecular specific interactions on phase behavior of epoxy resin and poly (ϵ -caprolactone) blends cured with aromatic amines. **Polymer**, v. 46, n. 15, p. 5828-5839, 2005.

NIKOLIC, G.; ZLATKOVIC, S.; CAKIC, M.; CAKIC, S.; LACNJEVAC, C.; RAJIC, Z. Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. **Sensors**, v. 10, n. 1, p. 684-696, 2010.

NONAHAL, M.; RASTIN, H.; SAEB, M. R.; SARI, M. G.; MOGHADAM, M. H.; ZARRINTAJ, P.; RAMEZANZADEH, B. Epoxy/PAMAM dendrimer-modified graphene oxide nanocomposite coatings: Nonisothermal cure kinetics study. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 233-243, 2018.

NOSHAY, A.; ROBESON, L. Epoxy/modifier block copolymers. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 12, n. 3, p. 689-705, 1974.

OPFERMANN, J.; KAISERSBERGER, E.; FLAMMERSHEIM, H. Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations. **Thermochimica Acta**, v. 391, n. 1-2, p. 119-127, 2002.

OSATHANON, T.; CHANJAVANAKUL, P.; KONGDECHA, P.; CLAYHAN, P.; HUYNH, N. C.-N. Polycaprolactone-Based Biomaterials for Guided Tissue Regeneration Membrane. **Periodontitis-A Useful Reference successful. InTech**, p. 171-188, 2017.

OZAYTEKIN, I.; TUREDI, H. E.; AHMETLI, G. Preparation of epoxy composites with CTAB-modified BN and MWCNTs. **Polymer Composites**, v. 37, n. 12, p. 3423-3432, 2016.

PARAMESWARANPILLAI, J.; SIDHARDHAN, S. K.; JOSE, S.; HAMEED, N.; SALIM, N. V.; SIENGCHIN, S.; PIONTECK, J. R.; MAGUERESSE, A.; GROHENS, Y. Miscibility, phase morphology, thermomechanical, viscoelastic and surface properties of poly (ϵ -caprolactone) modified epoxy systems: effect of curing agents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 38, p. 10055-10064, 2016.

PARK, S.-J.; JIN, F.-L. Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride. **Polymer degradation and stability**, v. 86, n. 3, p. 515-520, 2004.

PERRIN, F. X.; NGUYEN, T. M. H.; VERNET, J. L. Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Epoxy-Amine Cures by Model-Free Isoconversional Methods. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 208, n. 7, p. 718-729, 2007.

POEL, G. V.; GOOSSENS, S.; GODERIS, B.; GROENINCKX, G. Reaction induced phase separation in semicrystalline thermoplastic/epoxy resin blends. **Polymer**, v. 46, n. 24, p. 10758-10771, 2005.

PONCET, S.; BOITEUX, G.; PASCAULT, J.; SAUTEREAU, H.; SEYTRE, G.; ROGOZINSKI, J.; KRANBUEHL, D. Monitoring phase separation and reaction advancement in situ in thermoplastic/epoxy blends. **Polymer**, v. 40, n. 24, p. 6811-6820, 1999.

ROBESON, L. M. Polymer blends. **A Comprehensive Review**. Hanser, 2007. ISBN-10: 3-446-22569-2

RYBNIKÁŘ, F. Secondary crystallization of polymers. **Journal of Polymer Science**, v. 44, n. 144, p. 517-522, 1960.

RYU, S. H.; SIN, J.; SHANMUGHARAJ, A. Study on the effect of hexamethylene diamine functionalized graphene oxide on the curing kinetics of epoxy nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 52, p. 88-97, 2014.

SAEB, M. R.; RASTIN, H.; NONAHAL, M.; GHAFFARI, M.; JANNESARI, A.; FORMELA, K. Cure kinetics of epoxy/MWCNTs nanocomposites: nonisothermal calorimetric and rheokinetic techniques. **Journal of applied polymer science**, v. 134, n. 35, p. 45221, 2017.

SANGERMANO, M.; TONIN, M.; YAGCI, Y. Degradable epoxy coatings by photoinitiated cationic copolymerization of bisepoxide with ϵ -caprolactone. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 2, p. 254-259, 2010.

SBIRRAZZUOLI, N.; VYAZOVKIN, S.; MITITELU, A.; SLADIC, C.; VINCENT, L. A study of epoxy-amine cure kinetics by combining isoconversional analysis with temperature modulated DSC and dynamic rheometry. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 204, n. 15, p. 1815-1821, 2003.

SENUM, G.; YANG, R. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 11, n. 3, p. 445-447, 1977.

SHIN, D.; HAHN, H. A consistent cure kinetic model for AS4/3502 graphite/epoxy. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 31, n. 9, p. 991-999, 2000.

SHOKOOHI, S.; AREFAZAR, A. A review on ternary immiscible polymer blends: morphology and effective parameters. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, n. 5, p. 433-447, 2009.

SIDDHAMALLI, S. K.; KYU, T. Toughening of thermoset/thermoplastic composites via reaction-induced phase separation: Epoxy/phenoxy blends. **Journal of applied polymer science**, v. 77, n. 6, p. 1257-1268, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. Spectrometric identification of organic compounds. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 11, p. 546, 1962.

ŠIMON, P. Isoconversional methods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 1, p. 123, 2004.

SKOGLUND, P.; FRANSSON, Å. Continuous cooling and isothermal crystallization of polycaprolactone. **Journal of applied polymer science**, v. 61, n. 13, p. 2455-2465, 1996.

SOUZA, J. W. D. L.; JAQUES, N. G.; POPP, M.; KOLBE, J.; FOOK, M. V. L.; WELLEN, R. M. R. Optimization of Epoxy Resin: An Investigation of Eggshell as a Synergic Filler. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1489, 2019.

SPRENGER, S. Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 3, p. 1421-1428, 2013.

TANAKA, H. Viscoelastic phase separation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, n. 15, p. R207, 2000.

TERNES NETO, A. **Desenvolvimento de nanoblendas poliméricas PMMA/SAN**. 2012. 151f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, São Carlos-São Paulo

TRIPATHI, G.; SRIVASTAVA, D. Cure kinetics of ternary blends of epoxy resins studied by nonisothermal DSC data. **Journal of applied polymer science**, v. 112, n. 5, p. 3119-3126, 2009.

TUDORACHI, N.; MUSTATA, F. Curing and thermal degradation of diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin crosslinked with natural hydroxy acids as environmentally friendly hardeners. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

UGLEA, C. V. **Oligomer technology and applications**. M. Dekker, 1998. ISBN 082479978X.

UTRACKI, L. A.; FAVIS, B. Polymer alloys and blends. **Handbook of polymer science and technology**, v. 4, p. 121-185, 1989.

VAN DER SMAN, R. Predicting the solubility of mixtures of sugars and their replacers using the Flory–Huggins theory. **Food & function**, v. 8, n. 1, p. 360-371, 2017.

VARLEY, R.; HODGKIN, J.; HAWTHORNE, D.; SIMON, G. P.; MCCULLOCH, D. Toughening of a trifunctional epoxy system Part III. Kinetic and morphological study of the thermoplastic modified cure process. **Polymer**, v. 41, n. 9, p. 3425-3436, 2000.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Mechanism and kinetics of epoxy– amine cure studied by differential scanning calorimetry. **Macromolecules**, v. 29, n. 6, p. 1867-1873, 1996.

WAN, J.; BU, Z.-Y.; XU, C.-J.; LI, B.-G.; FAN, H. Learning about novel amine-adduct curing agents for epoxy resins: Butyl-glycidylether-modified poly (propyleneimine) dendrimers. **Thermochimica Acta**, v. 519, n. 1-2, p. 72-82, 2011.

WAN, J.; GAN, B.; LI, C.; MOLINA-ALDAREGUIA, J.; KALALI, E. N.; WANG, X.; WANG, D.-Y. A sustainable, eugenol-derived epoxy resin with high biobased content, modulus, hardness and low flammability: synthesis, curing kinetics and structure–property relationship. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 1080-1093, 2016.

WAN, J.; LI, B.-G.; FAN, H.; BU, Z.-Y.; XU, C.-J. Nonisothermal reaction kinetics of DGEBA with four-armed starlike polyamine with benzene core (MXBDP) as novel curing agent. **Thermochimica Acta**, v. 510, n. 1-2, p. 46-52, 2010.

WANG, Z.; YUAN, L.; GANEWATTA, M. S.; LAMM, M. E.; RAHMAN, M. A.; WANG, J.; LIU, S.; TANG, C. Plant Oil-Derived Epoxy Polymers toward Sustainable Biobased Thermosets. **Macromolecular rapid communications**, v. 38, n. 11, p. 1700009, 2017.

WELLEN, R. M. R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN**. 2007. 279f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

WILLIAMS, R. J.; ROZENBERG, B. A.; PASCAULT, J.-P. Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers. In: (Ed.). **Polymer analysis polymer physics**: Springer, 1997. p. 95-156.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer— Polycaprolactone in the 21st century. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 10, p. 1217-1256, 2010.

YIN, M.; ZHENG, S. Ternary Thermosetting Blends of Epoxy Resin, Poly (ethylene oxide) and Poly (ϵ -caprolactone). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, n. 9, p. 929-937, 2005.

YOUSEFI, A.; LAFLEUR, P.; GAUVIN, R. Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review. **Polymer Composites**, v. 18, n. 2, p. 157-168, 1997.

YUSOH, K.; KUMARAN, S. V.; ISMAIL, F. S. Surface Modification of Nanoclay for the Synthesis of Polycaprolactone (PCL)–Clay Nanocomposite. In: MATEC Web of Conferences, EDP Sciences, p.2005, 2018.

ZHANG, H.; HENG, Z.; CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M.; ZENG, Z. The effect of reaction-induced micro-phase separation of block copolymer on curing kinetics of epoxy thermosets. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 4, p. 98, 2018.

ZHENG, S.; ZHENG, H.; GUO, Q. Epoxy resin/poly (ϵ -caprolactone) blends cured with 2, 2-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane. I. Miscibility and crystallization kinetics. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 10, p. 1085-1098, 2003.

ZHENG, T.; WANG, X.; LU, C.; ZHANG, X.; JI, Y.; BAI, C.; CHEN, Y.; QIAO, Y. Studies on Curing Kinetics and Tensile Properties of Silica-Filled Phenolic Amine/Epoxy Resin Nanocomposite. **Polymers**, v. 11, n. 4, p. 680, 2019.

APÊNDICE

Este apêndice detalha os resultados para o estudo proposto. Estes dados foram obtidos a partir da metodologia descrita no trabalho. São mostrados os espectros de FTIR, os parâmetros obtidos a partir dos dados de DSC, as curvas de DSC, e a modelagem da cinética de cura utilizando os modelos isoconversionais de Ozawa, Kissinger, Friedman isoconversional, Friedman autocatalítico e Málek para todas as composições Epóxi+PCL.

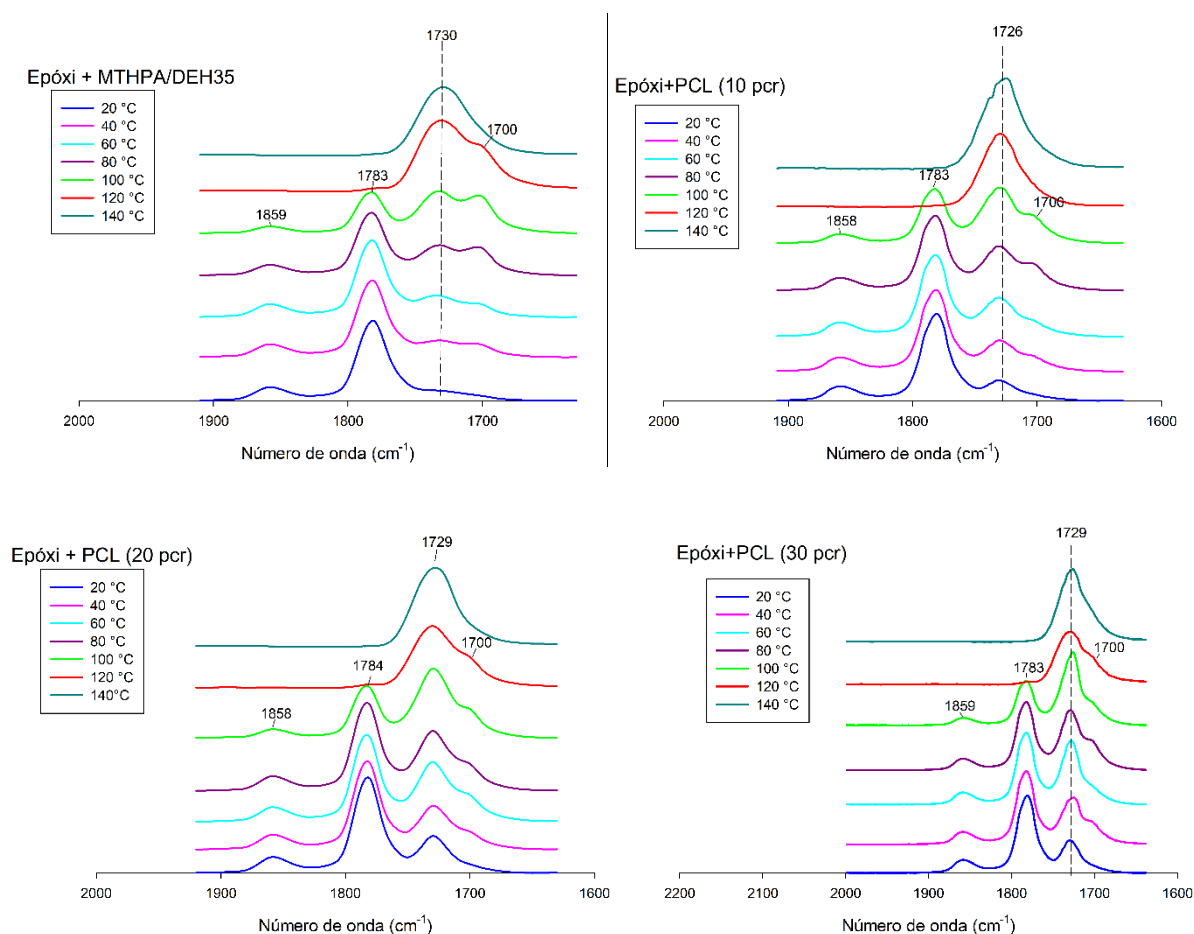


Figura 40- Espectros de FTIR na faixa de comprimento de onda entre 2000-1600 cm⁻¹ nas temperaturas indicadas: (a) Epóxi+MTHPA/DEH35; (b) Epóxi+PCL (10 pcr); (c) Epóxi+PCL (20 pcr); (d) Epóxi+PCL (30 pcr).

Tabela 7-Parâmetros obtidos para a primeira fusão da PCL.

Composição	$\Phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	2.5	5	10	15	20
PCL	C_{max}	0.5674	0.9488	1.6048	1.6558	1.8003
	$T_{0.01}^1 (^{\circ}\text{C})$	43,83	43,20	44,41	30,96	32,53
	$T_{\text{P}}^2 (^{\circ}\text{C})$	58,78	59,07	59,89	60,45	61,68
	$T_{0.99}^3 (^{\circ}\text{C})$	60,74	61,66	63,72	67,46	69,54
	$\Delta H^4 (\text{J/g})$	63.49	61.88	65.64	72.00	67.32
Epóxi +PCL (10pcr)	C_{max}	-	-	-	-	7,3872
	$T_{0.01}^1 (^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	20,10
	$T_{\text{P}}^2 (^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	22,29
	$T_{0.99}^3 (^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	24,77
	$\Delta H^4 (\text{J/g})$	-	-	-	-	6,24
Epóxi +PCL (20pcr)	C_{max}	1.015	1.937	-	-	-
	$T_{0.01}^1 (^{\circ}\text{C})$	22.77	22.51	-	-	-
	$T_{\text{P}}^2 (^{\circ}\text{C})$	24.70	24.05	-	-	-
	$T_{0.99}^3 (^{\circ}\text{C})$	27.62	27.59	-	-	-
	$\Delta H^4 (\text{J/g})$	8.69	4.66	-	-	-
Epóxi +PCL (30pcr)	C_{max}	0.457	0.781	2.464	3.144	3.729
	$T_{0.01}^1 (^{\circ}\text{C})$	18.94	16.33	18.15	15.80	15.22
	$T_{\text{P}}^2 (^{\circ}\text{C})$	23.75	23.43	23.76	22.71	23.05
	$T_{0.99}^3 (^{\circ}\text{C})$	29.46	33.23	29.85	26.63	27.41
	$\Delta H^4 (\text{J/g})$	47.12	59.37	23.28	28.88	35.34

Tabela 8- Parâmetros obtidos para a segunda fusão da PCL.

Composição	$\Phi(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	2.5	5	10	15	20
PCL	C_{max}	0.7085	1.1827	1.8968	2.4051	3.0615
	$T_{0.01}^1 (^{\circ}\text{C})$	44.10	40.39	36.53	33.59	37.98
	$T_P^2 (^{\circ}\text{C})$	55.09	54.95	54.98	55.49	55.65
	$T_{0.99}^3 (^{\circ}\text{C})$	57.94	57.92	58.93	61.10	62.34
	$\Delta H^4 (\text{J/g})$	57.93	58.62	60.23	59.72	53.81
Epóxi +PCL (10pcr)	C_{max}	-	-	-	-	-
	$T_{0.01}^1 (^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-
	$T_P^2 (^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-
	$T_{0.99}^3 (^{\circ}\text{C})$	-	-	-	-	-
	$\Delta H^4 (\text{J/g})$	-	-	-	-	-
Epóxi +PCL (20pcr)	C_{max}	0.458	1.080	-	3.354	4.100
	$T_{0.01}^1 (^{\circ}\text{C})$	47.03	46.02	-	43.66	42.09
	$T_P^2 (^{\circ}\text{C})$	54.64	54.75	-	50.28	51.17
	$T_{0.99}^3 (^{\circ}\text{C})$	57.22	60.31	-	54.74	55.67
	$\Delta H^4 (\text{J/g})$	22.46	21.41	-	20.94	26.14
Epóxi +PCL (30pcr)	C_{max}	-	0.831	1.647	-	2.953
	$T_{0.01}^1 (^{\circ}\text{C})$	-	43.92	45.65	-	42.24
	$T_P^2 (^{\circ}\text{C})$	-	53.65	52.34	-	51.27
	$T_{0.99}^3 (^{\circ}\text{C})$	-	59.07	60.11	-	57.55
	$\Delta H^4 (\text{J/g})$	-	40.61	8.11	-	42.08

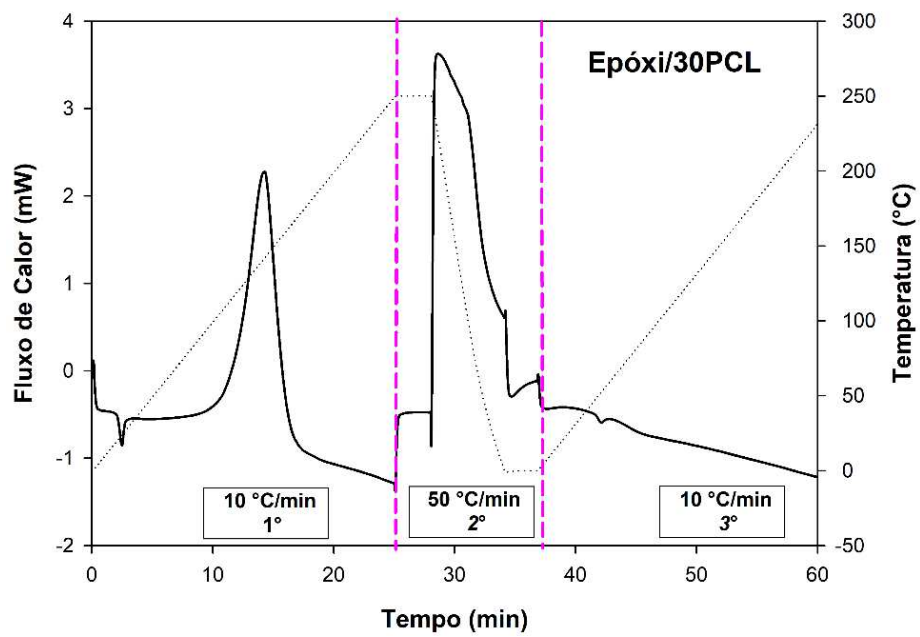


Figura 41- Curva de DSC para todo o programa de temperatura aplicado. 1°: estágio de aquecimento. 2°: estágio de resfriamento. 3°: estágio de reaquecimento.

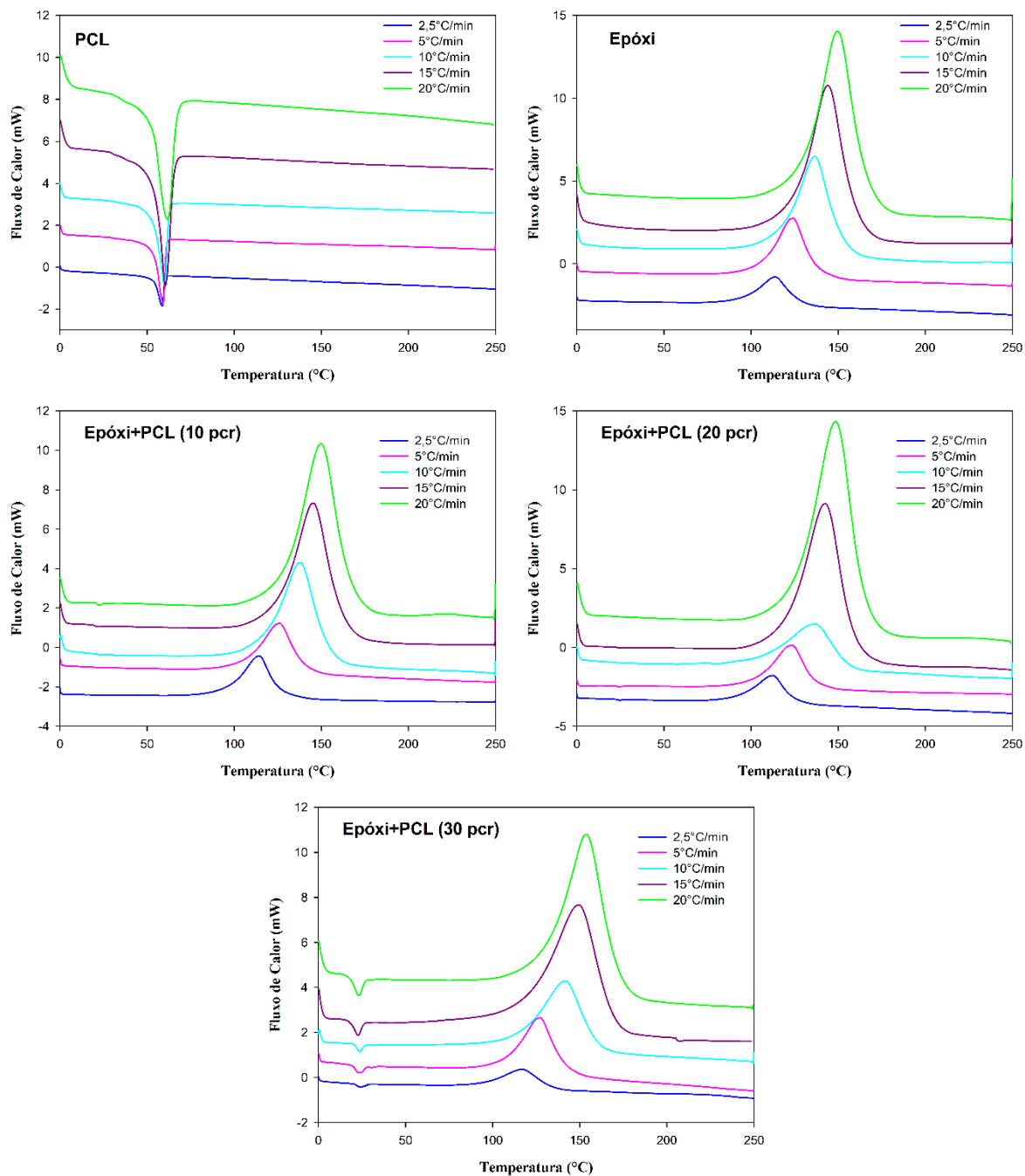


Figura 42- Curvas DSC do primeiro aquecimento para todas as blends Epóxi+PCL. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

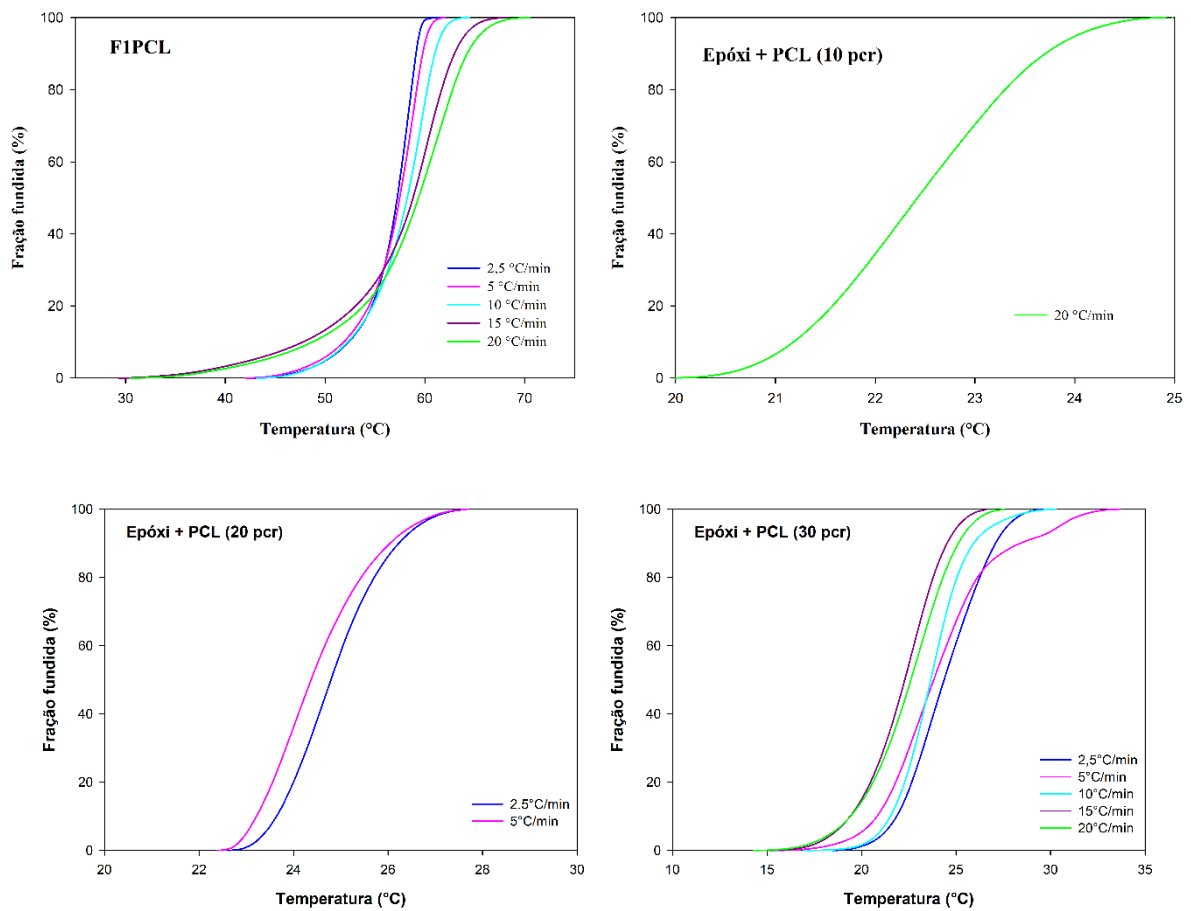


Figura 43- Fração fundida versus temperatura (°C) da PCL durante o primeiro aquecimento. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

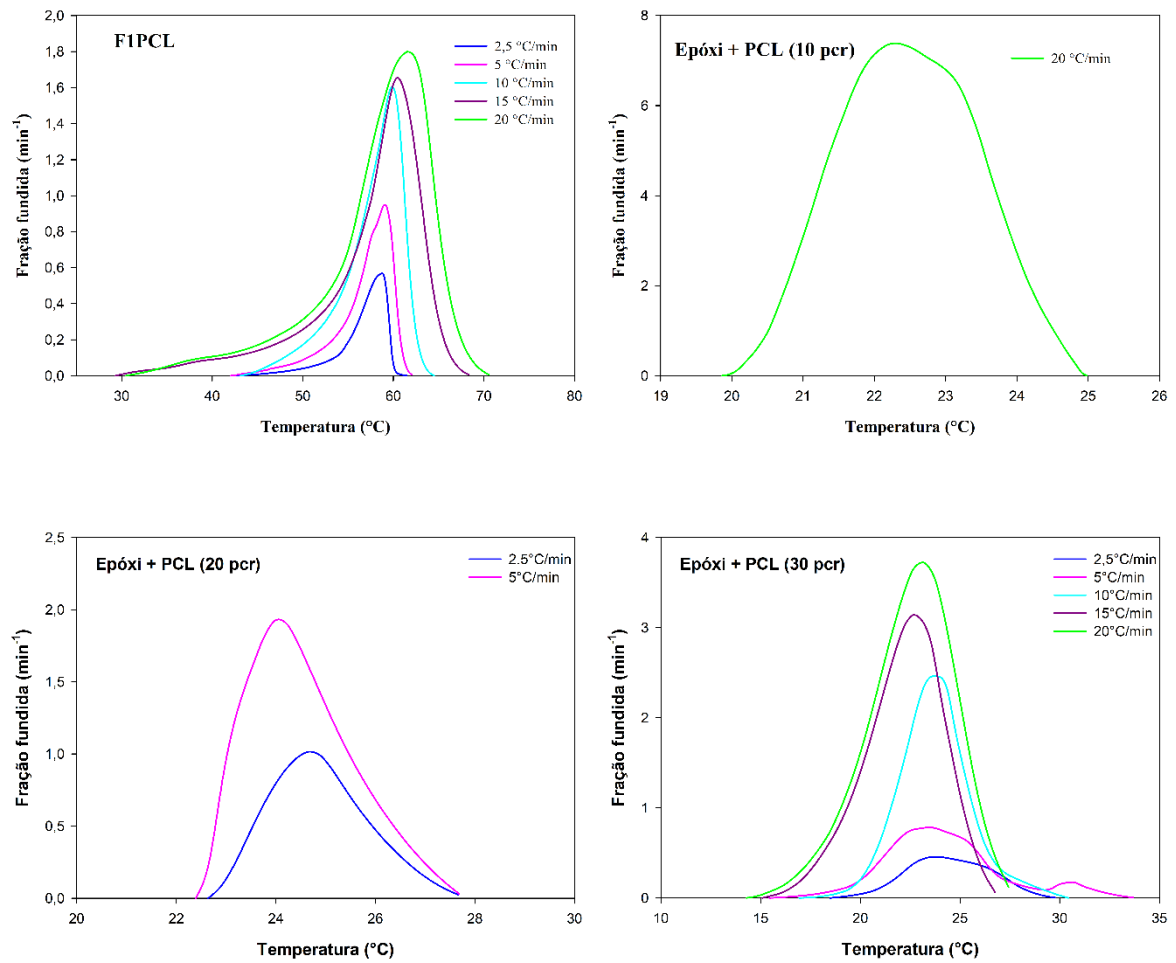


Figura 44- Taxa de fusão (min^{-1}) versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da PCL durante o primeiro aquecimento. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

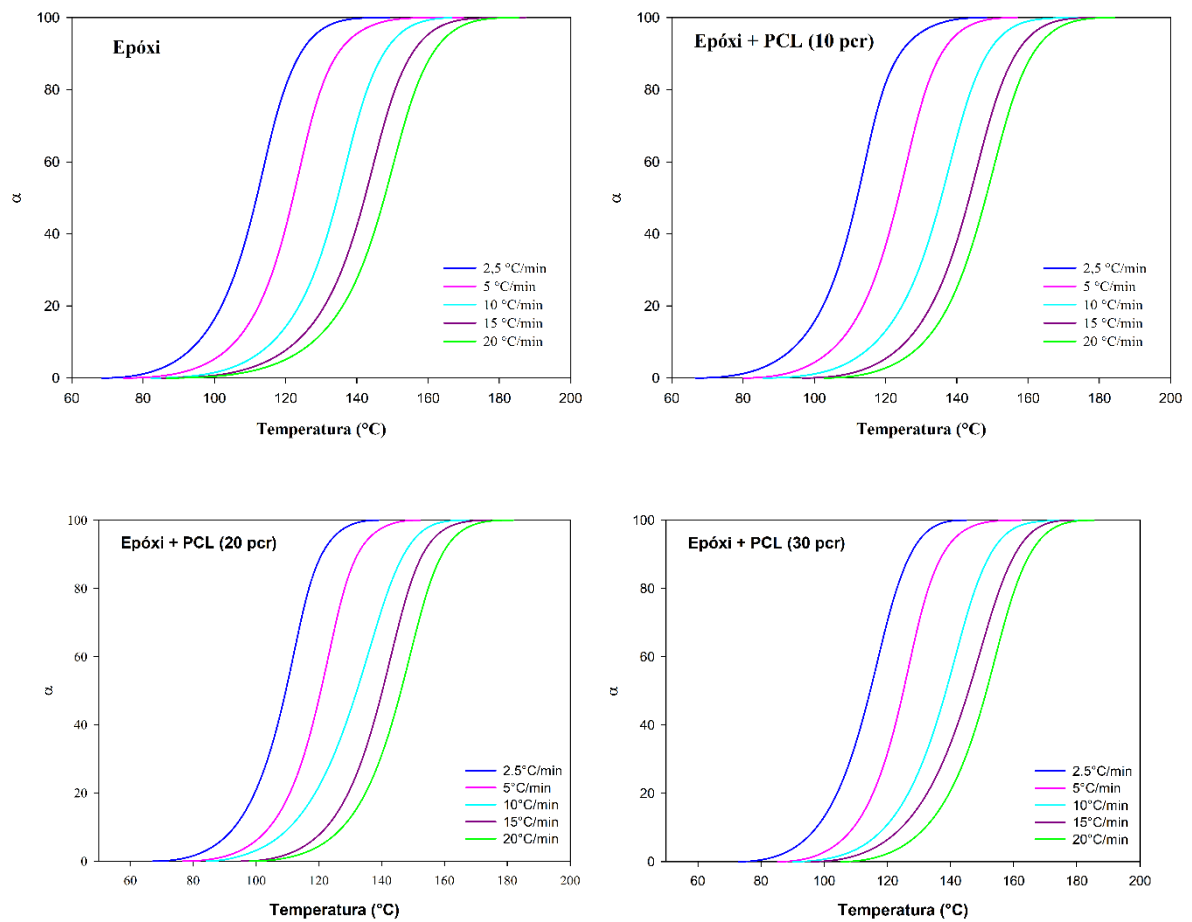


Figura 45- Grau de conversão do Epóxi e das blendas Epóxi+PCL nas taxas de aquecimento indicadas.

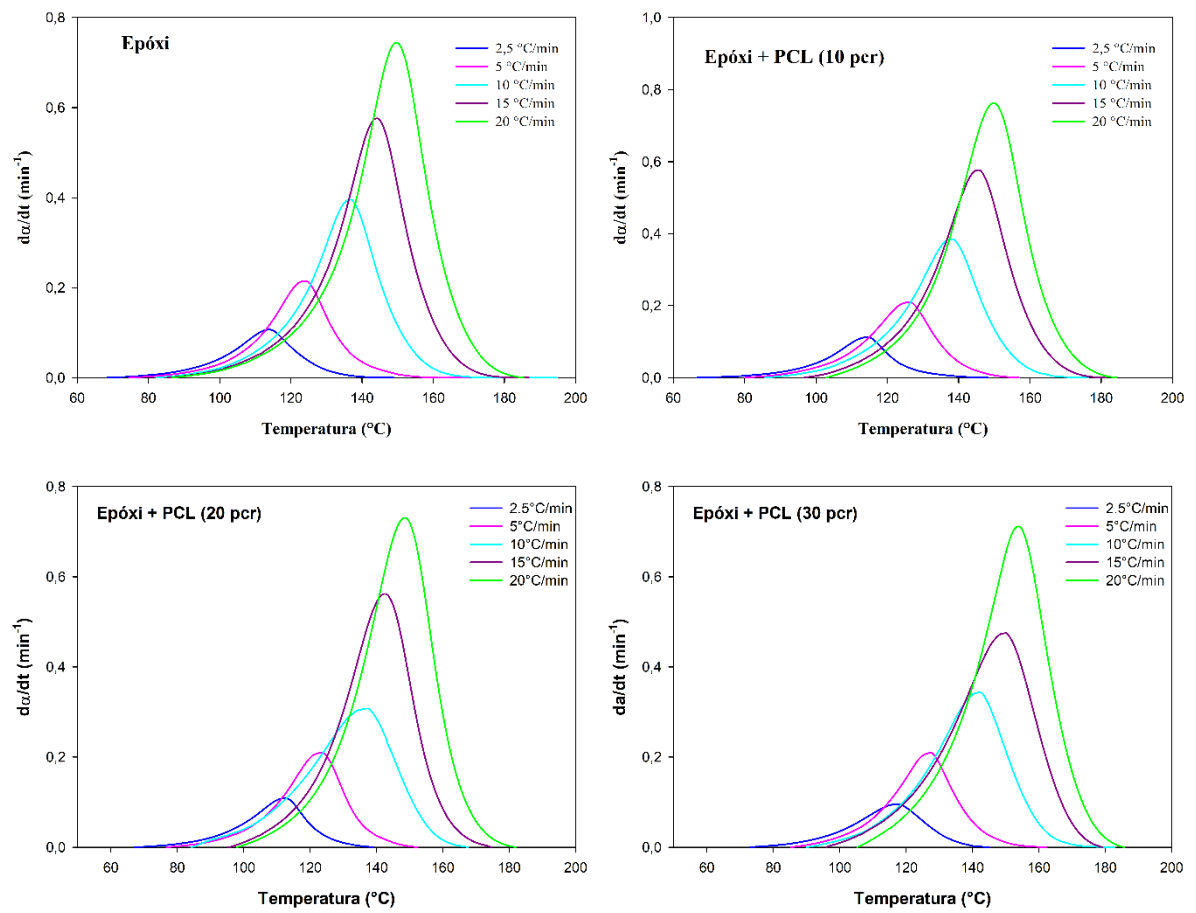


Figura 46- Taxa de cura (min^{-1}) para o Epóxi e para as blends Epóxi+PCL nas taxas de aquecimento indicadas.

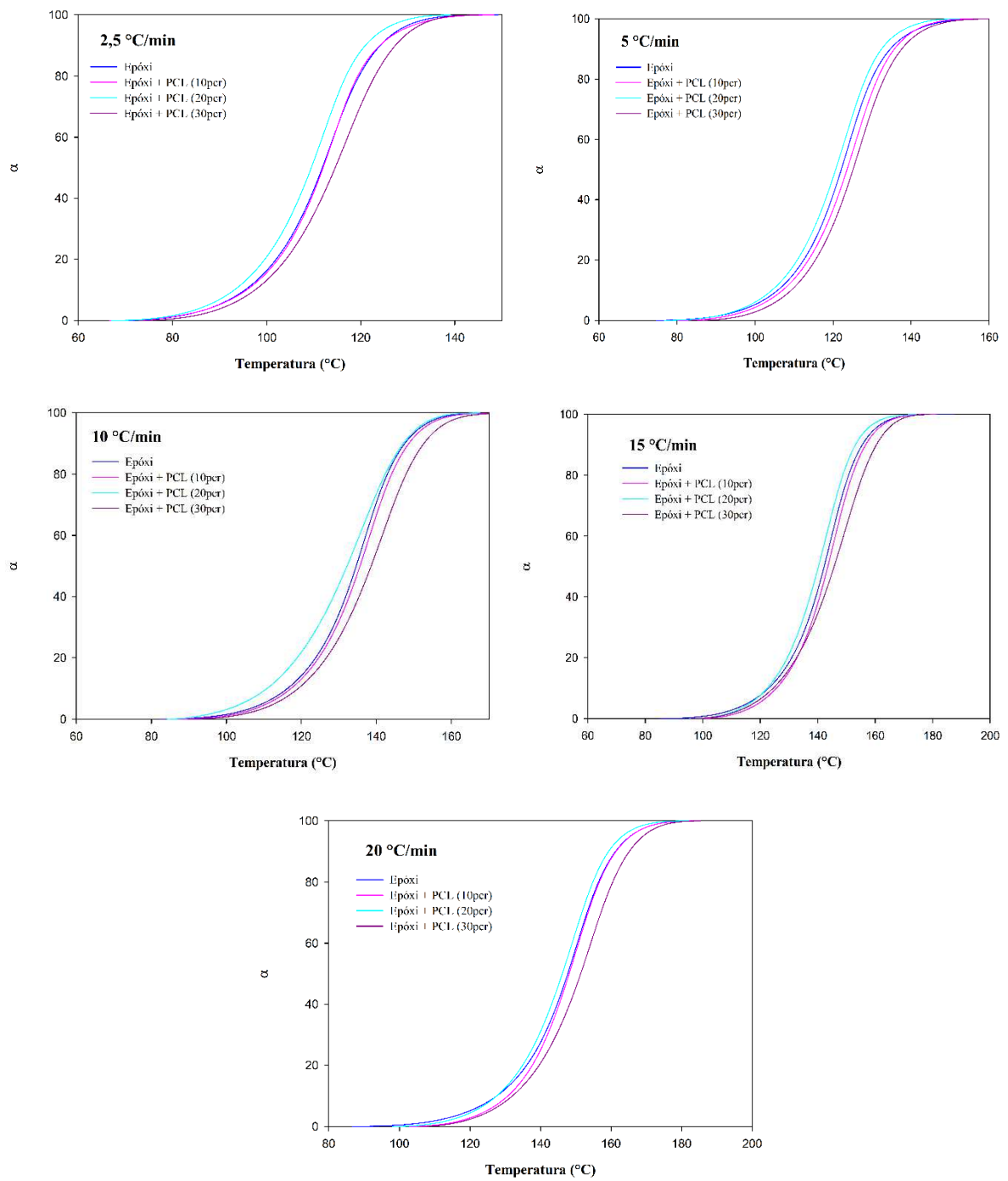


Figura 47- Grau de conversão do Epóxi e das blendas Epóxi+PCL. Efeito da composição evidenciado.

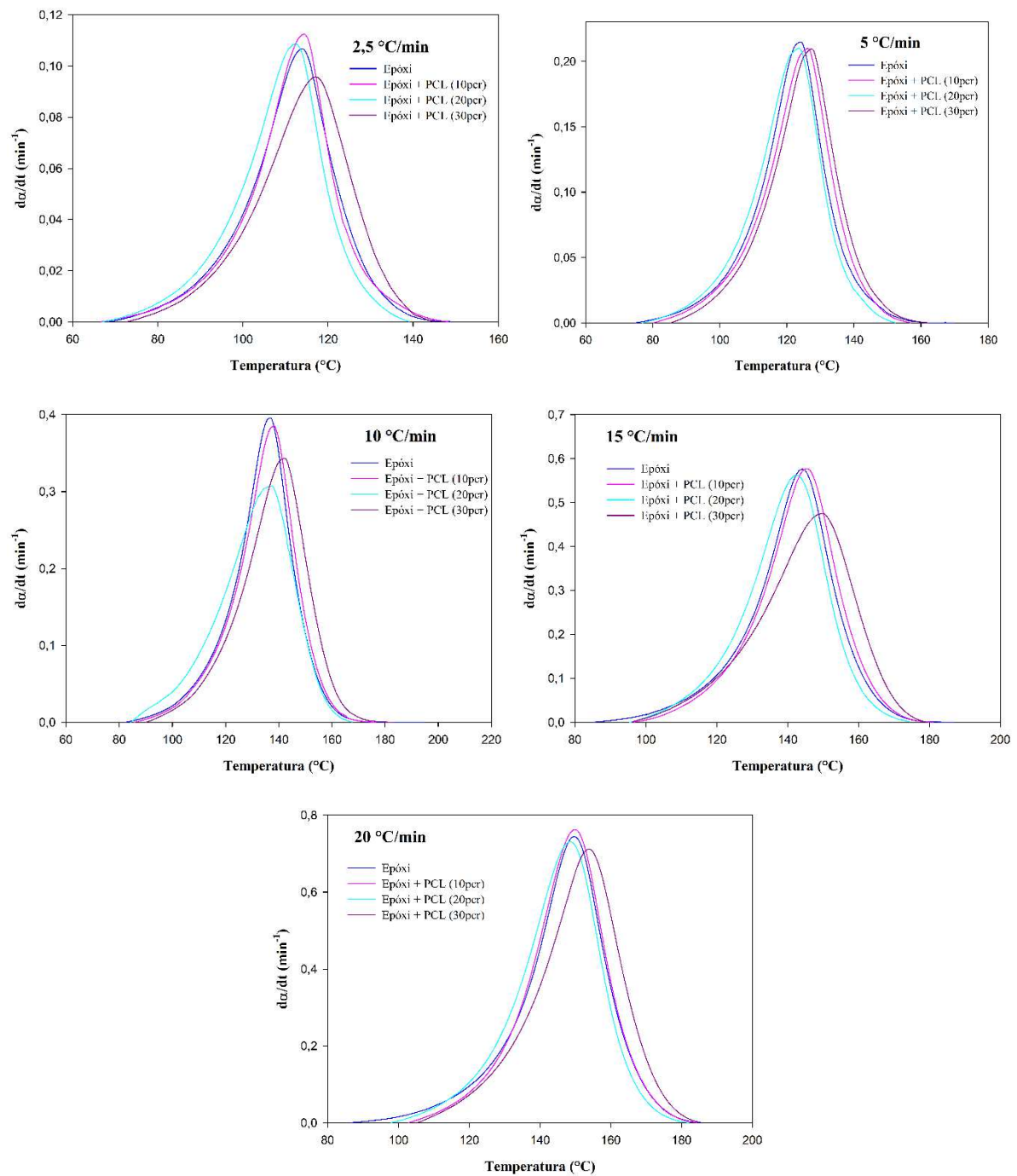


Figura 48-Taxa de cura (min^{-1}) para o Epóxi e para as blendas Epóxi+PCL. Efeito da composição evidenciado.

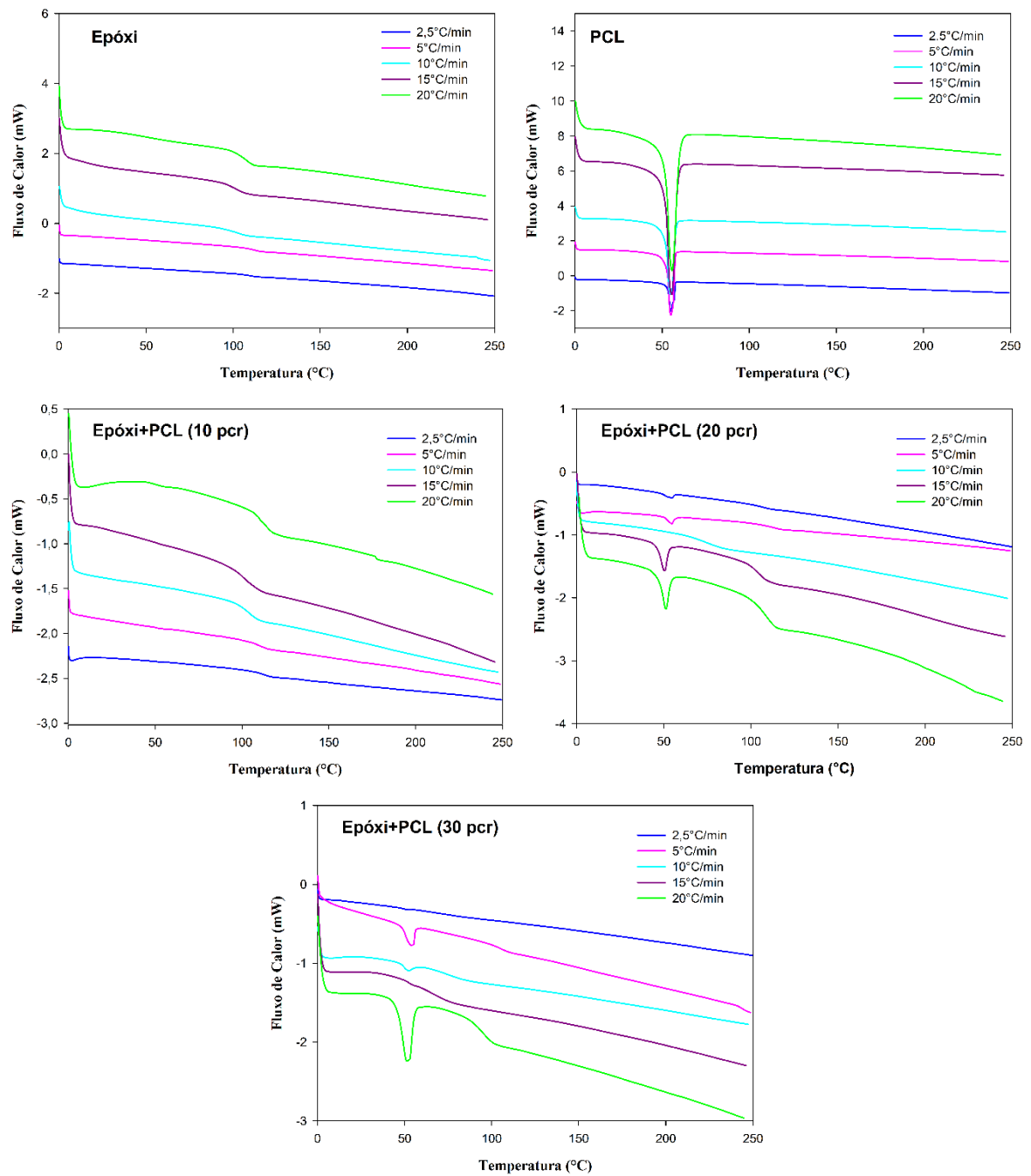


Figura 49- Curvas DSC do segundo aquecimento para todas as blendas Epóxi+PCL. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

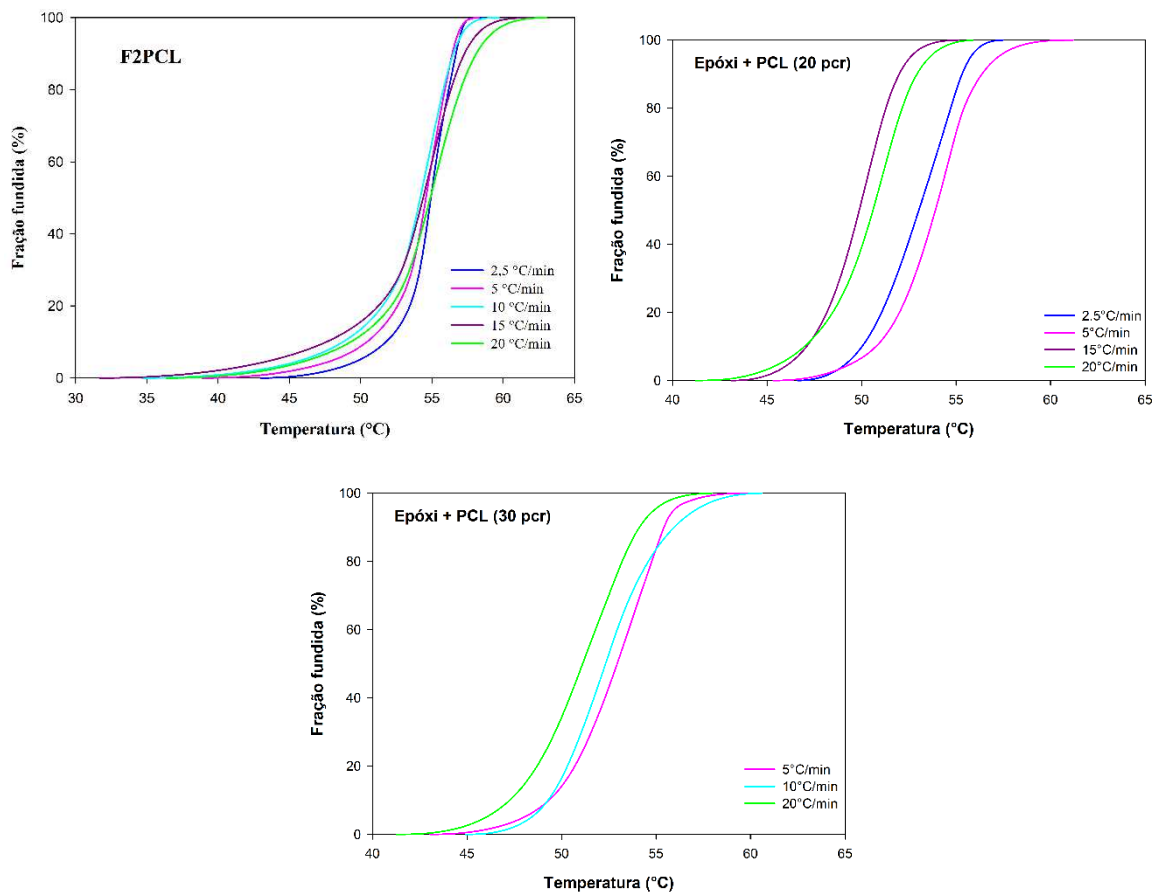


Figura 50- Fração fundida versus temperatura (°C) da PCL durante o segundo aquecimento. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

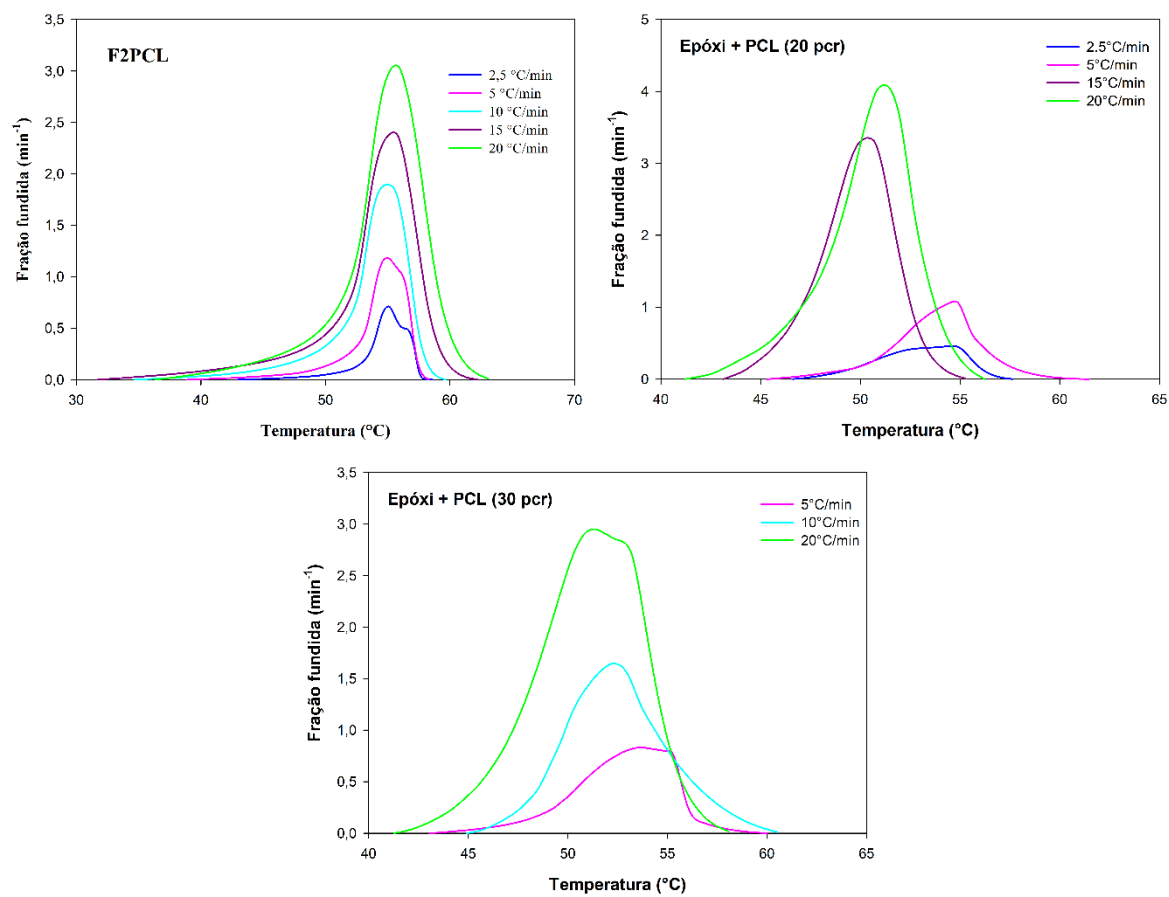


Figura 51- Taxa de fusão (min⁻¹) versus temperatura (°C) da PCL durante o segundo aquecimento. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

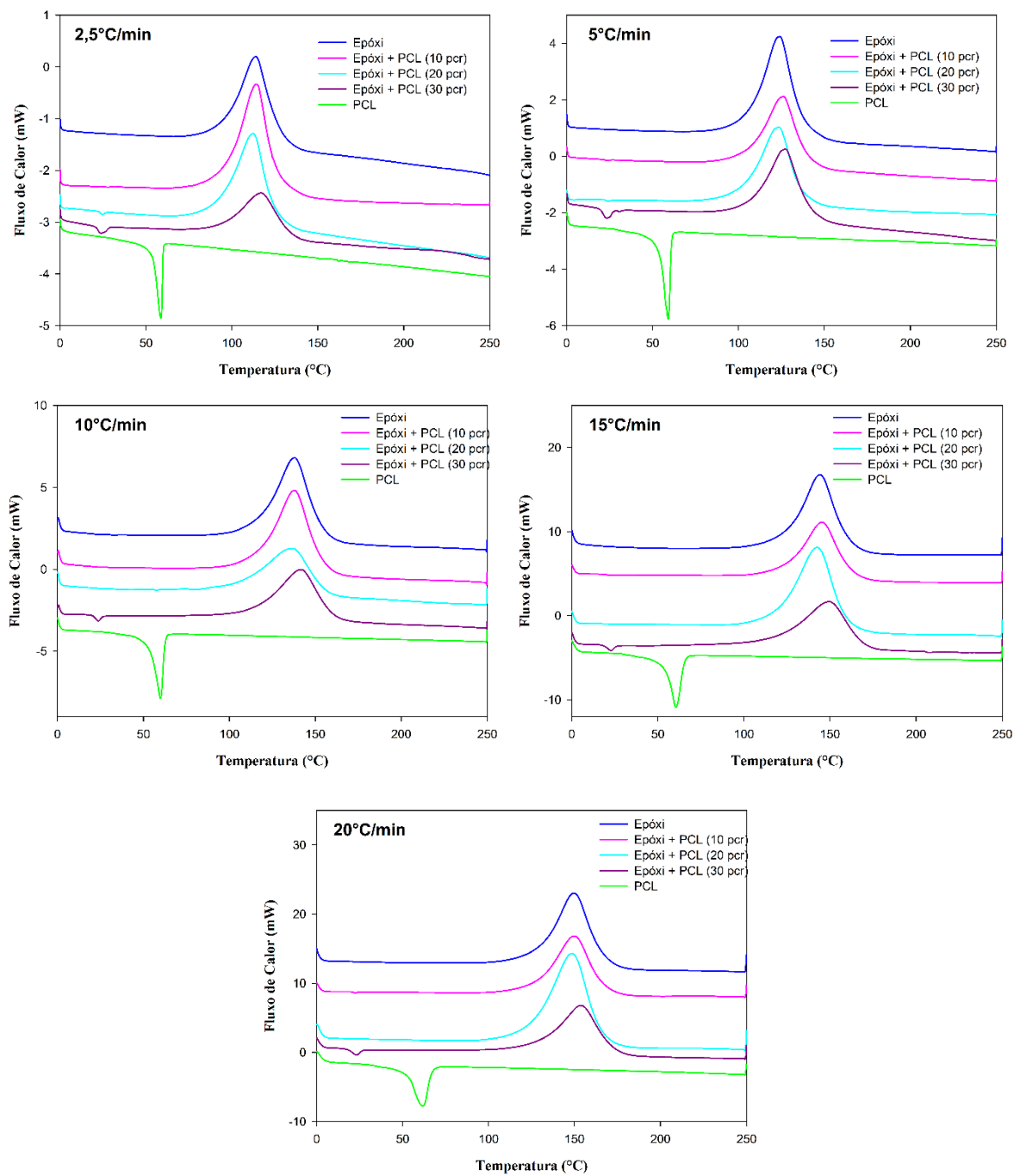


Figura 52- Curvas DSC do primeiro aquecimento para todas as blendas Epóxi+PCL. Efeito da composição evidenciado.

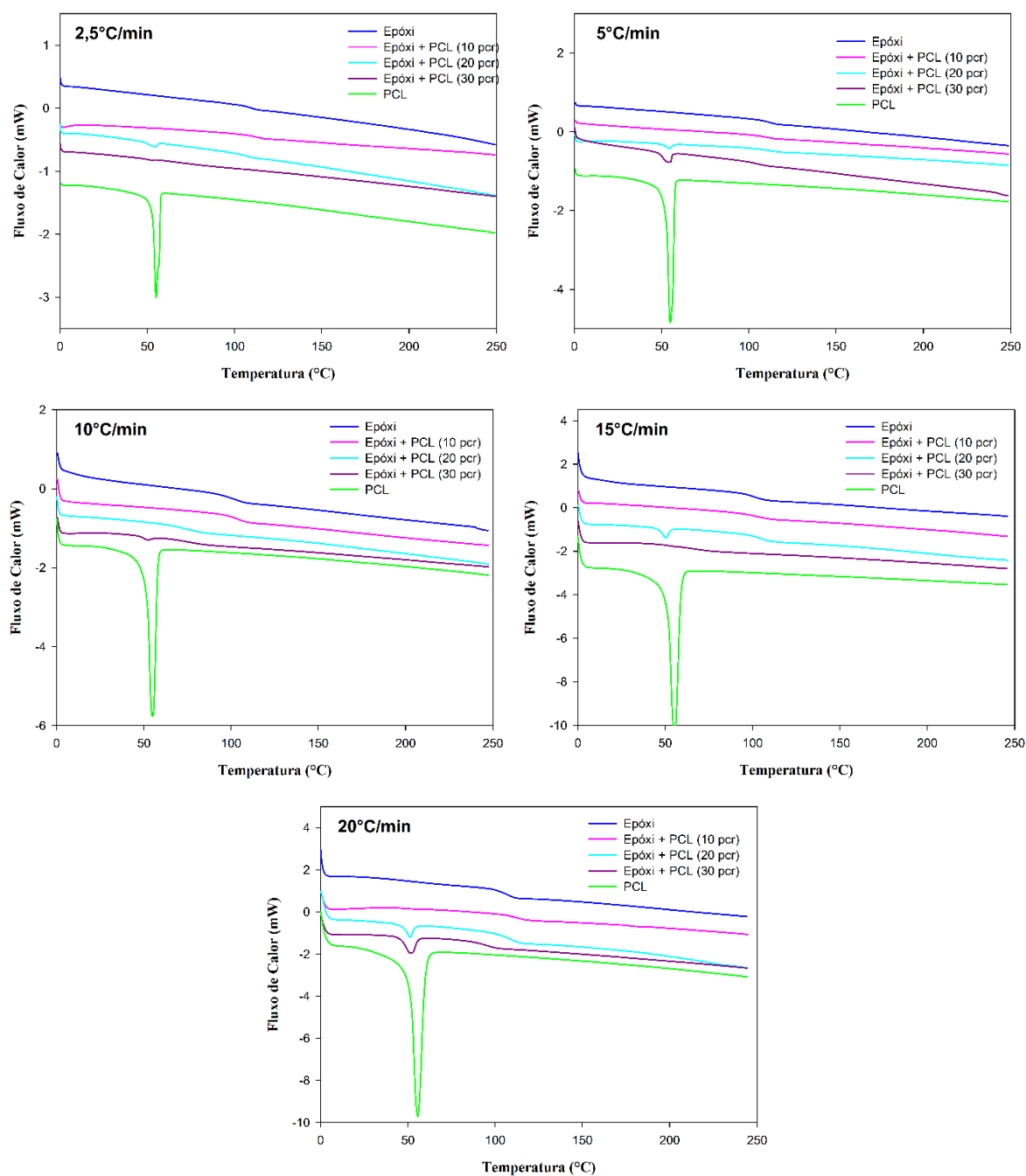


Figura 53- Curvas DSC do segundo aquecimento para todas as blendas Epóxi+PCL. Efeito da composição evidenciado.

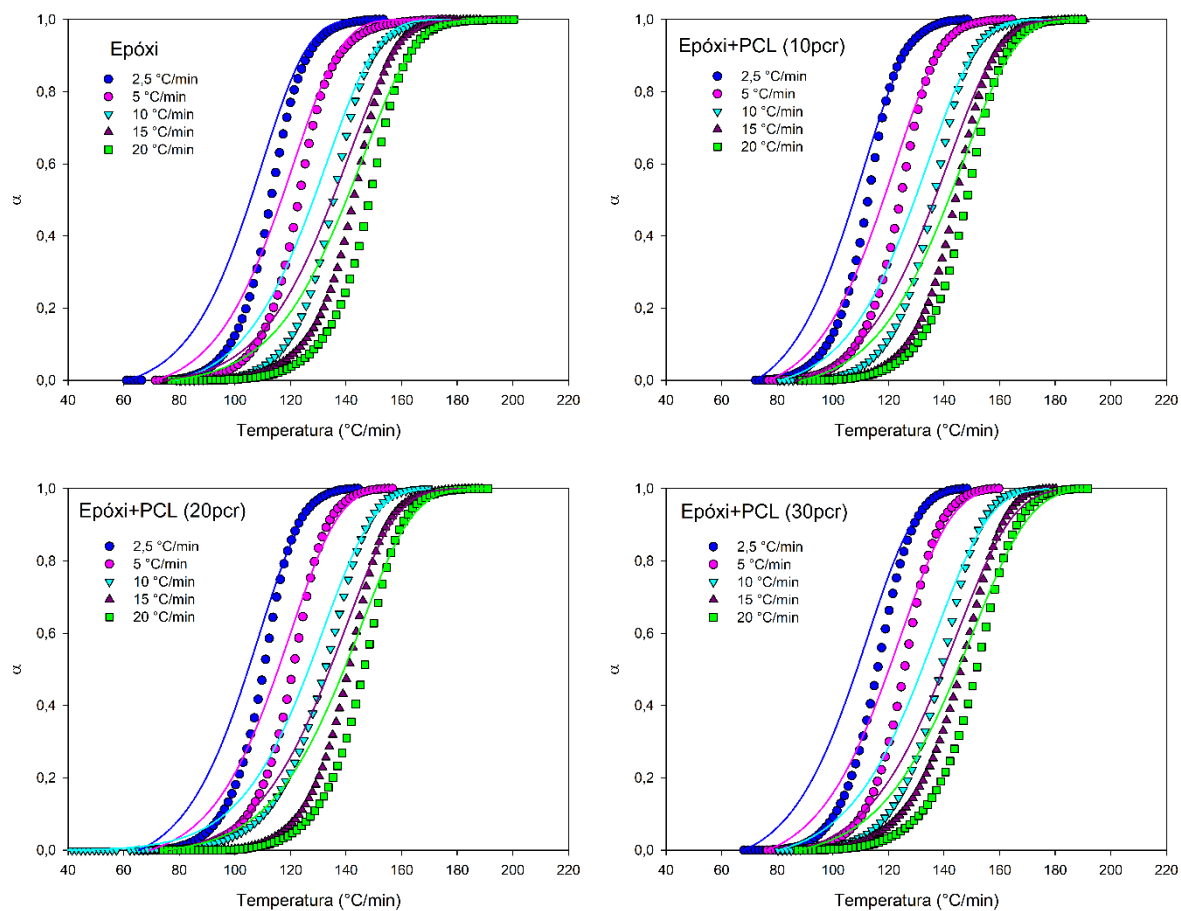


Figura 54- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas.

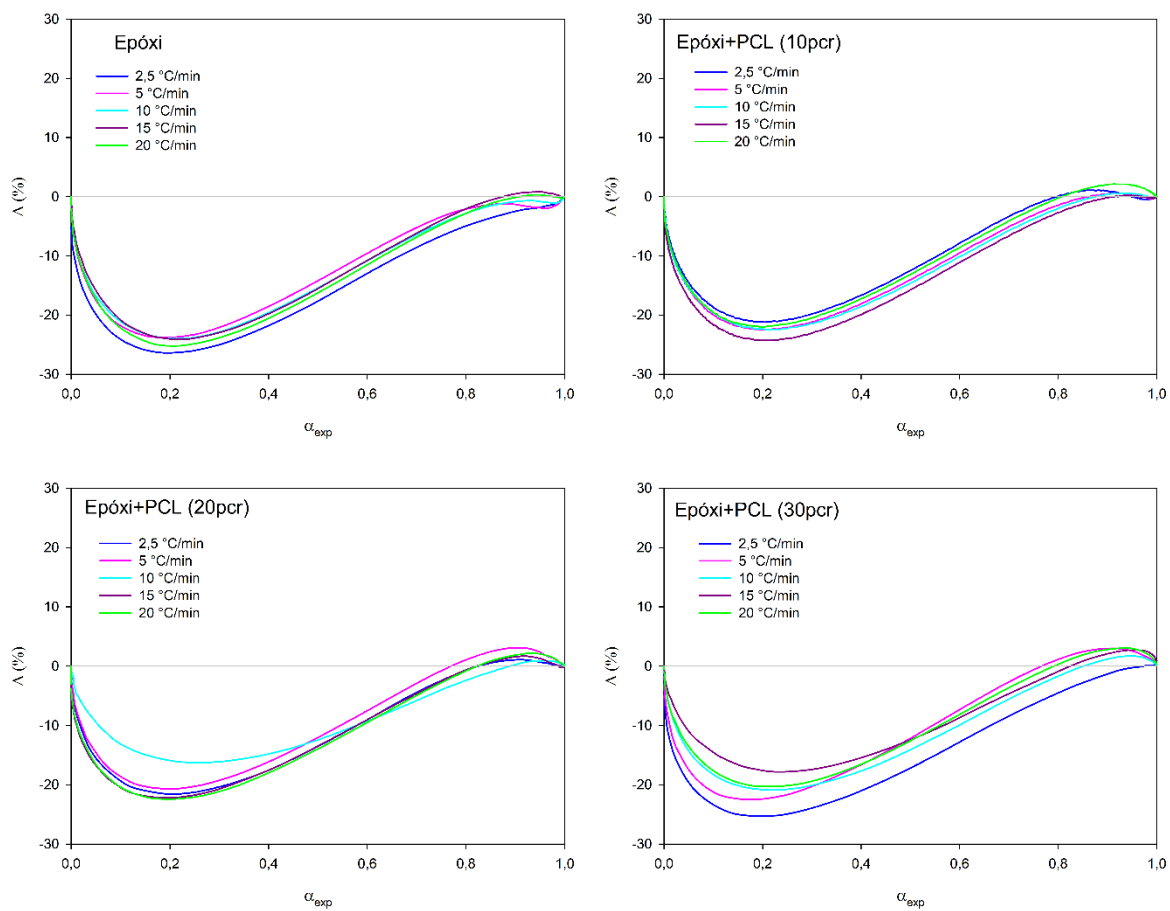


Figura 55- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas.

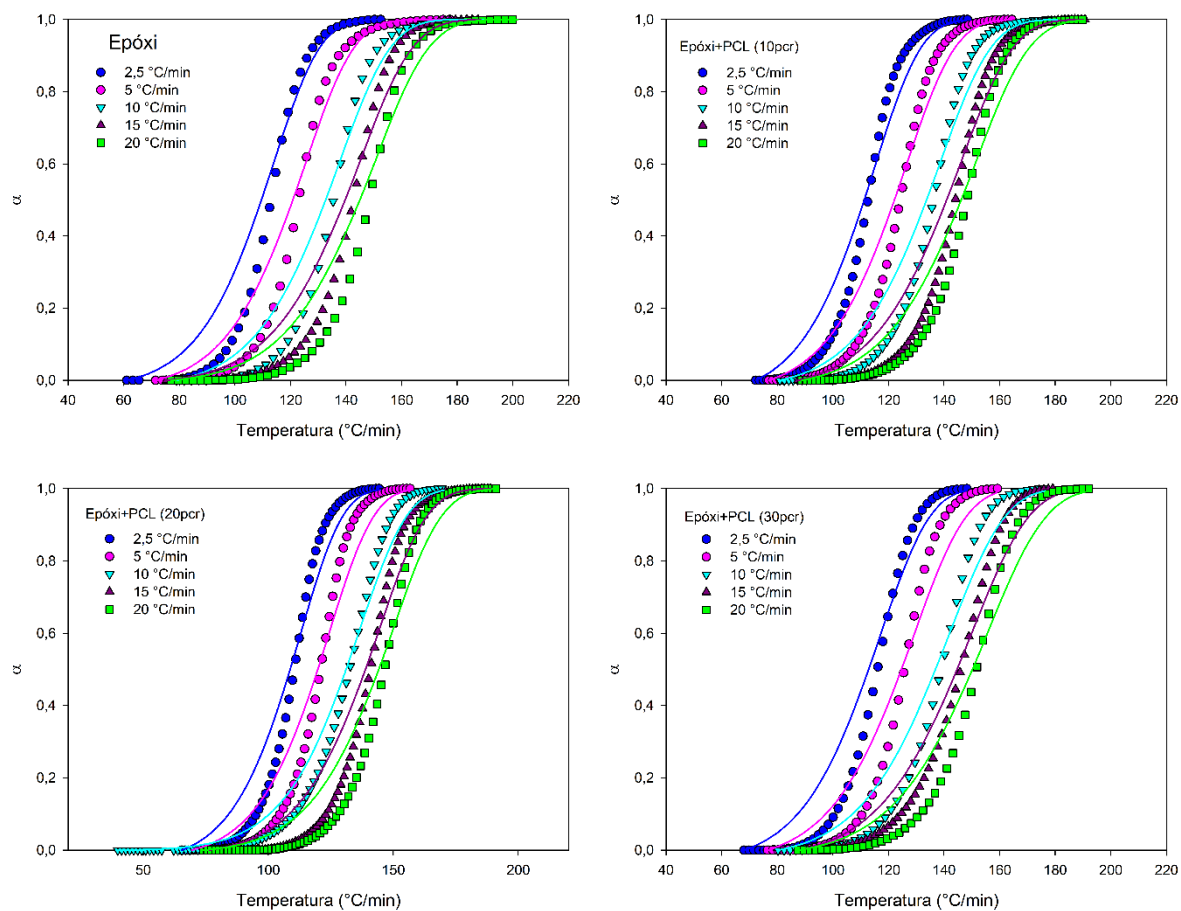


Figura 56- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo de Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas.

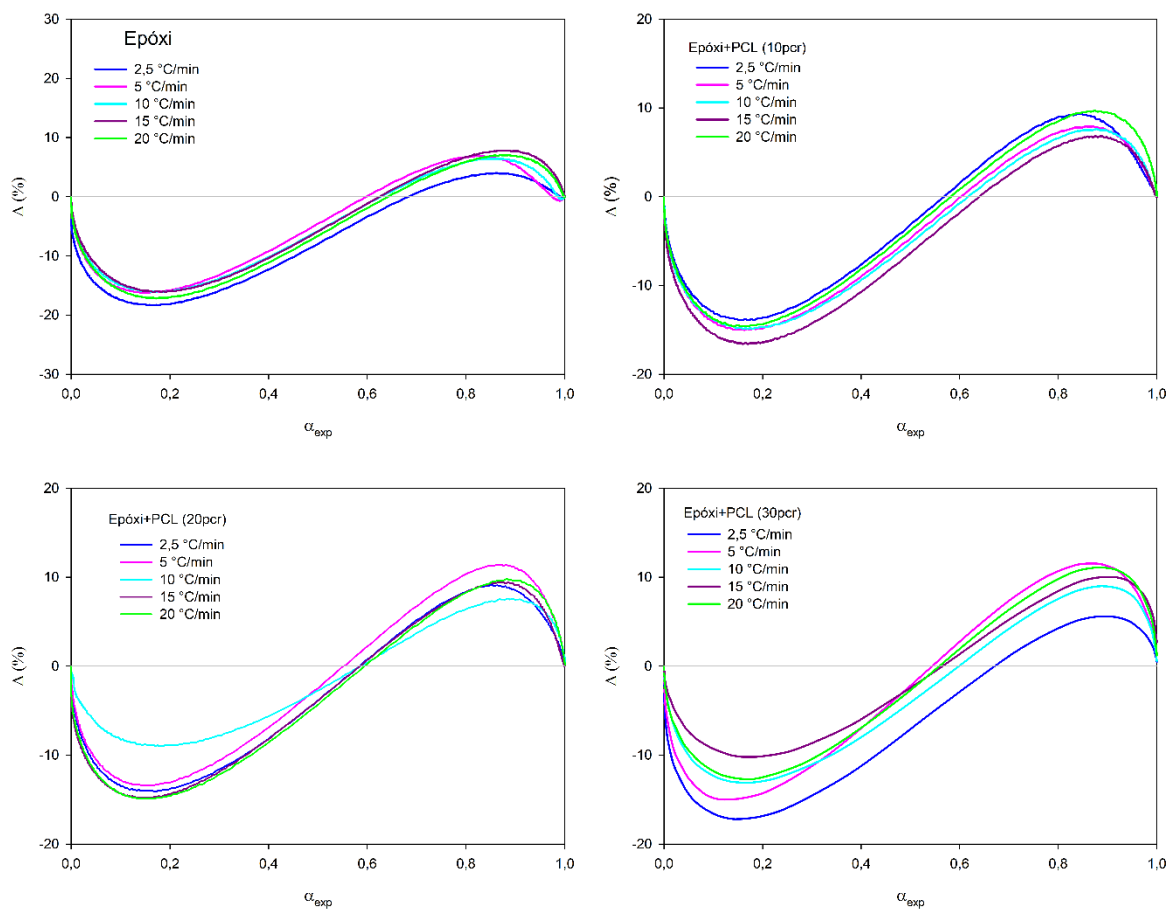


Figura 57- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas.

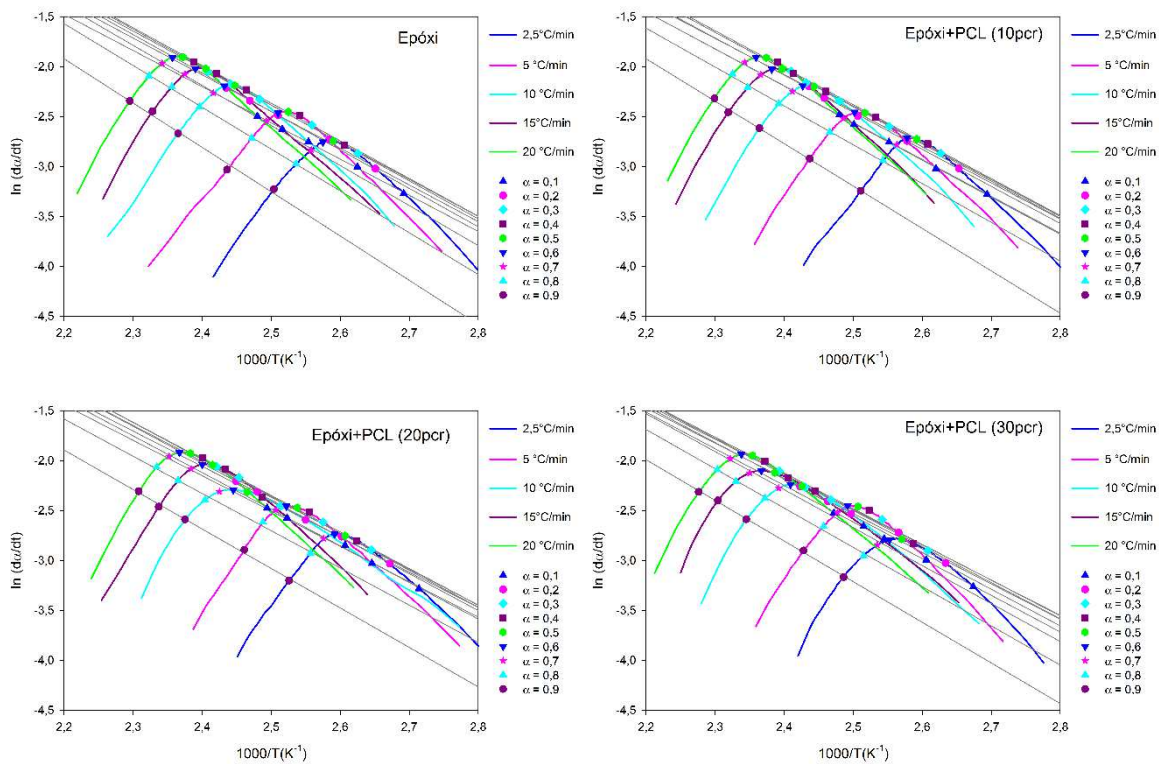


Figura 58- Regressão linear $\ln(da/dt)$ versus $1000/T_p$ do modelo Friedman isoconversional nos graus de conversão indicados.

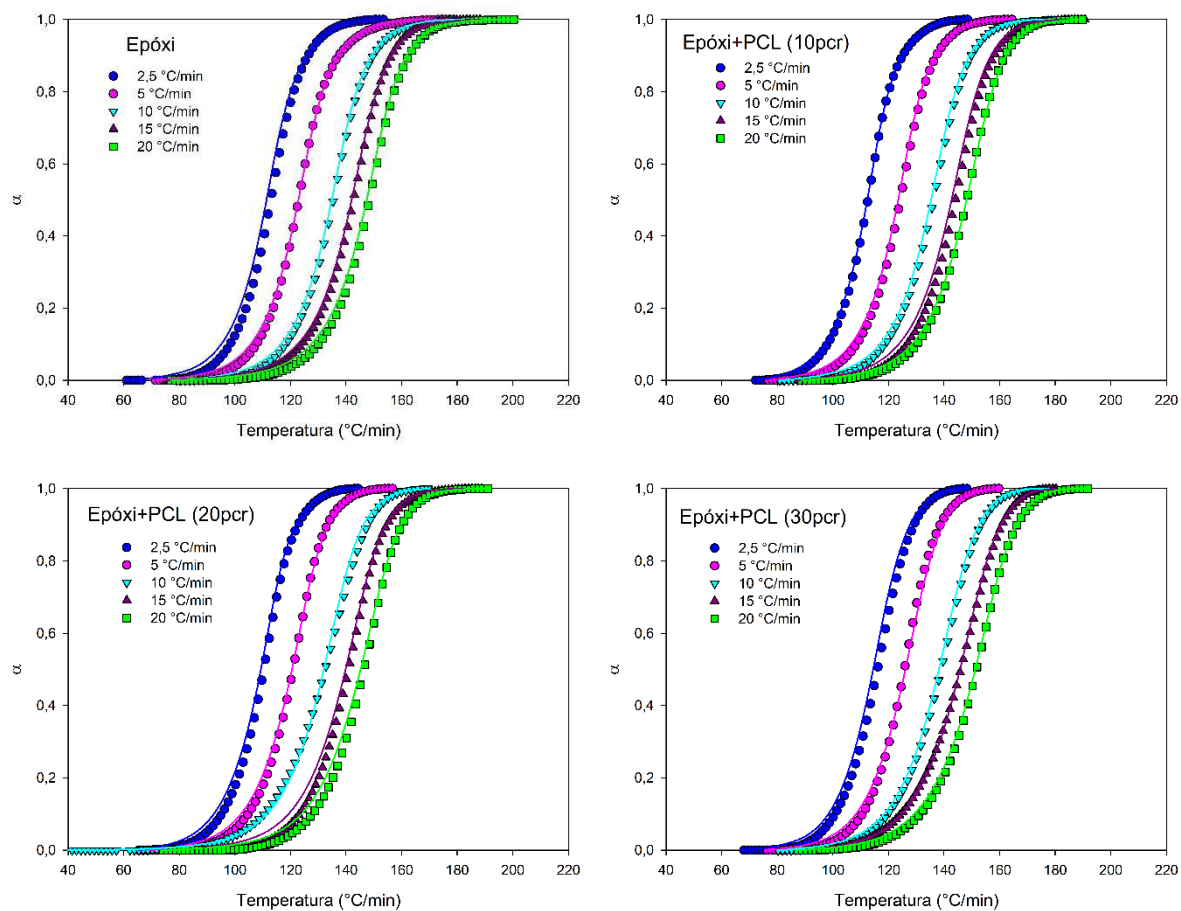


Figura 59- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo de Friedman isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas.

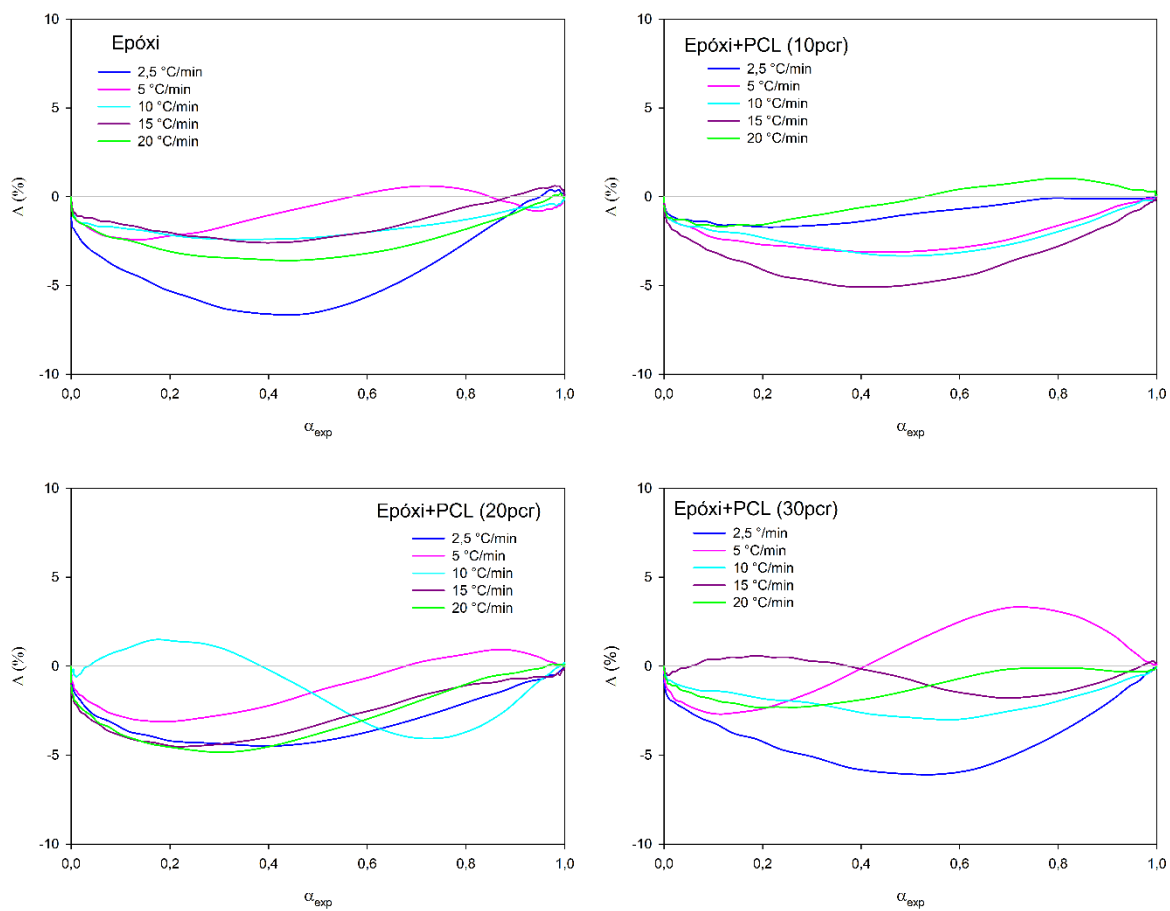


Figura 60- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Friedman isoconversional nas taxas de aquecimento indicadas.

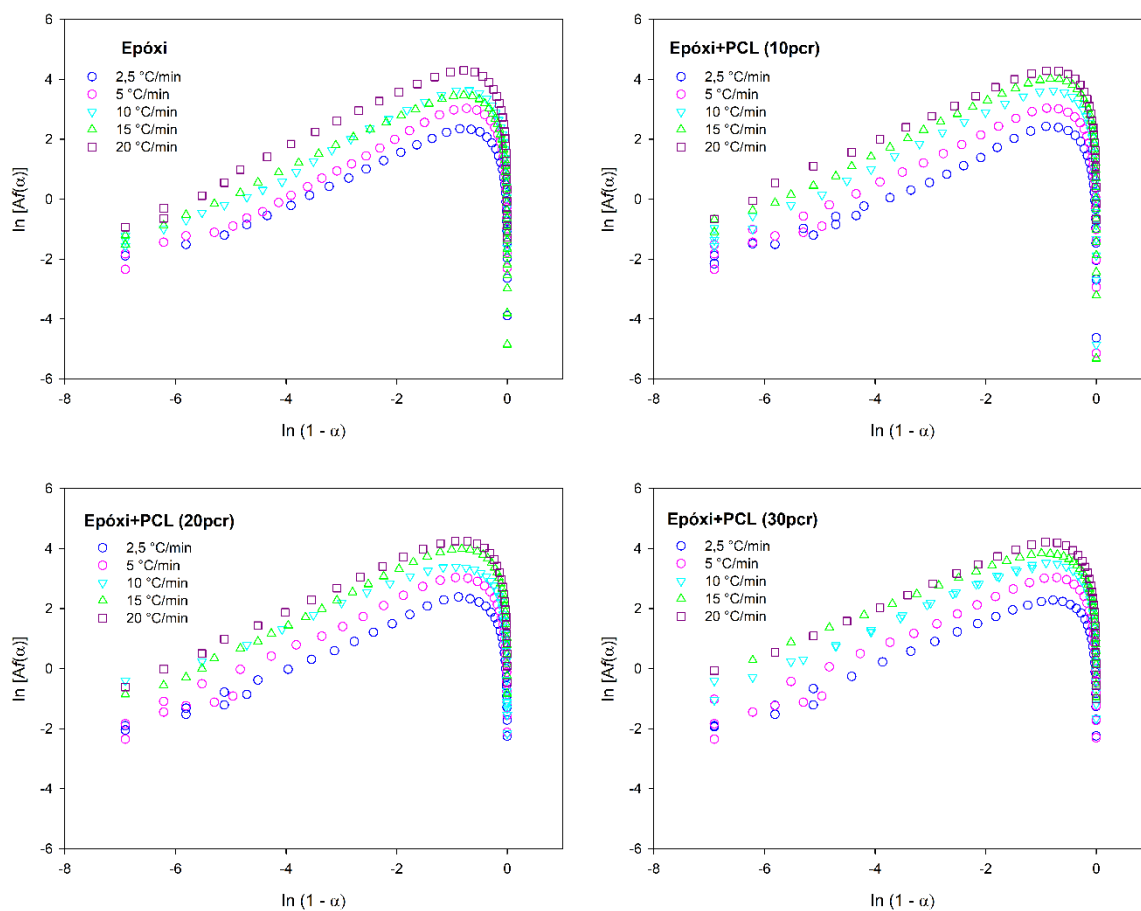


Figura 61- Gráficos de $\ln [Af(\alpha)]$ versus $\ln (1 - \alpha)$ adotados para definir o mecanismo de cura a partir do modelo de Friedman autocatalítico.

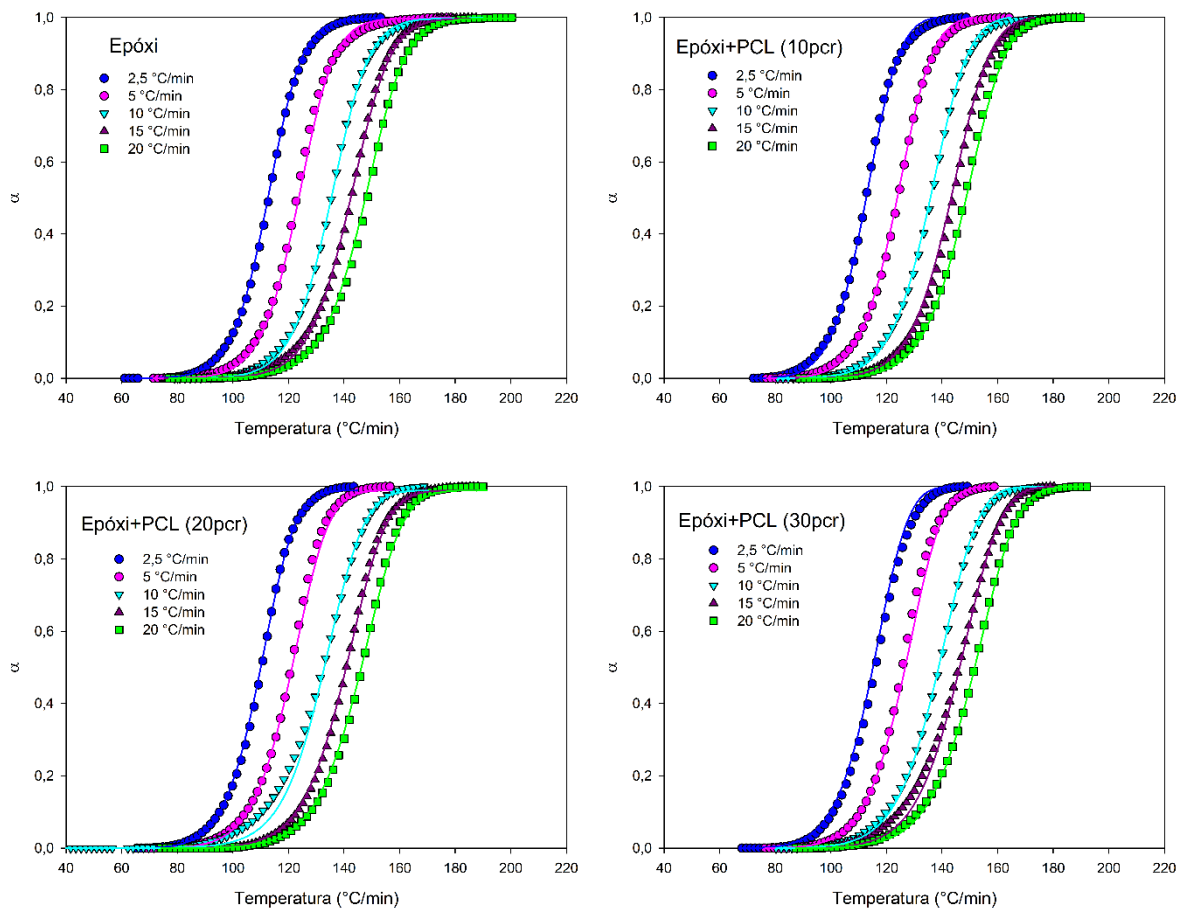


Figura 62- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas.

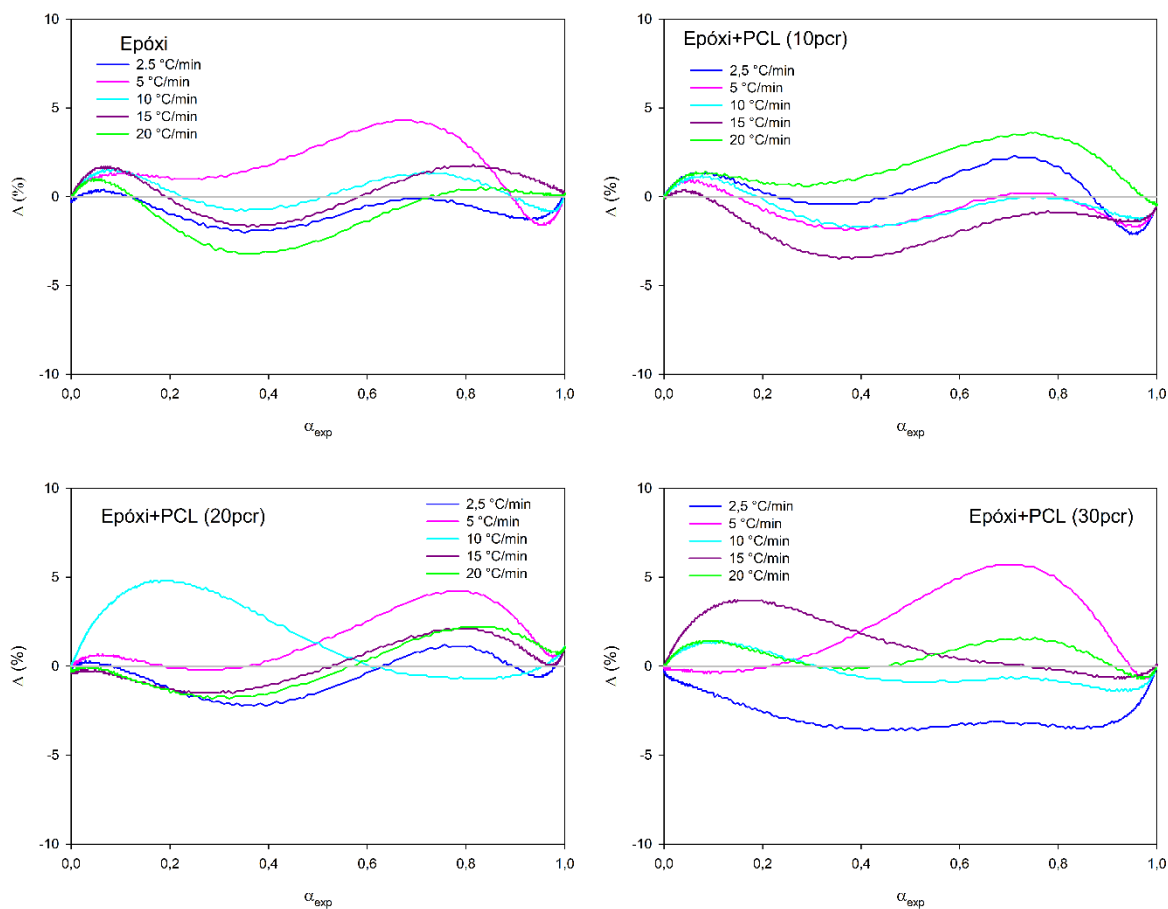


Figura 63- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Friedman autocatalítico nas taxas de aquecimento indicadas.

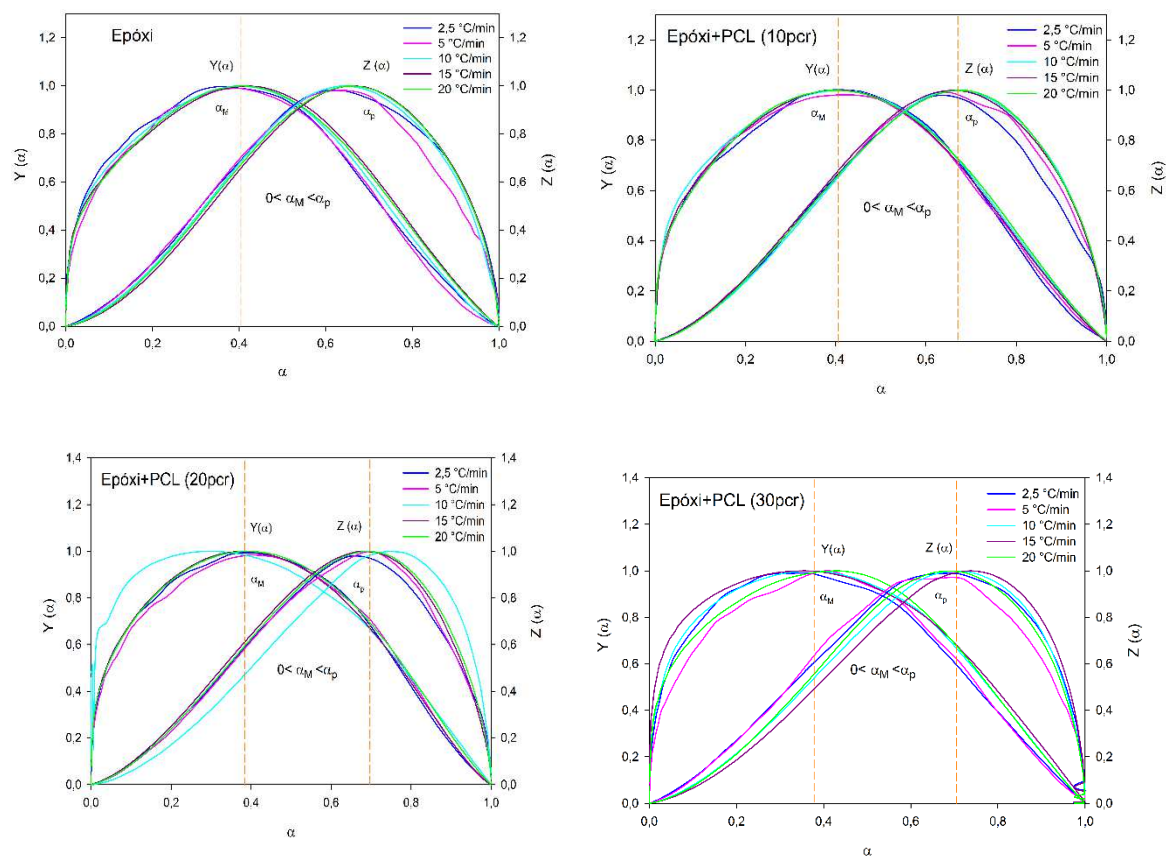


Figura 64- Funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ de Málek nas taxas de aquecimento indicadas.

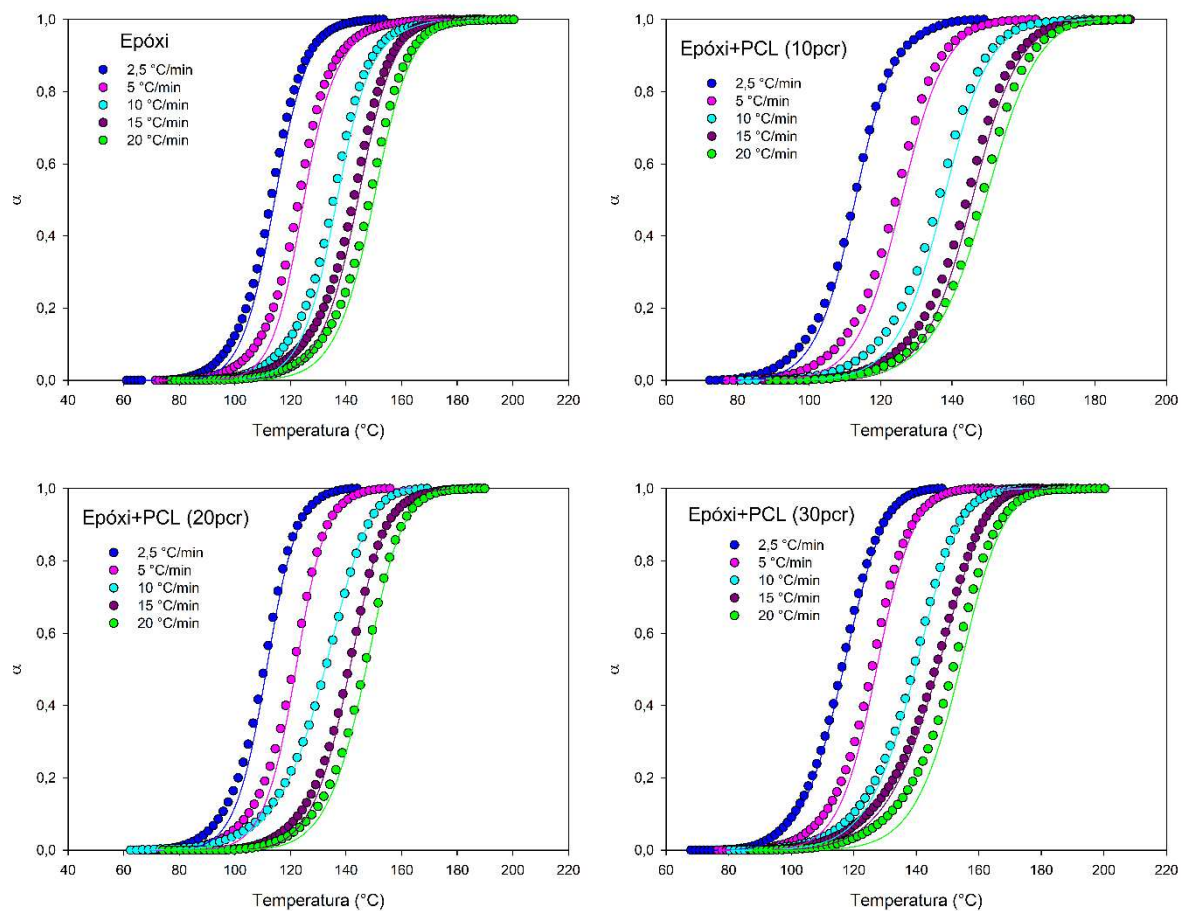


Figura 65- Comparação entre dados experimentais (símbolos) e teóricos (linhas) usando o modelo Málek nas taxas de aquecimento indicadas.

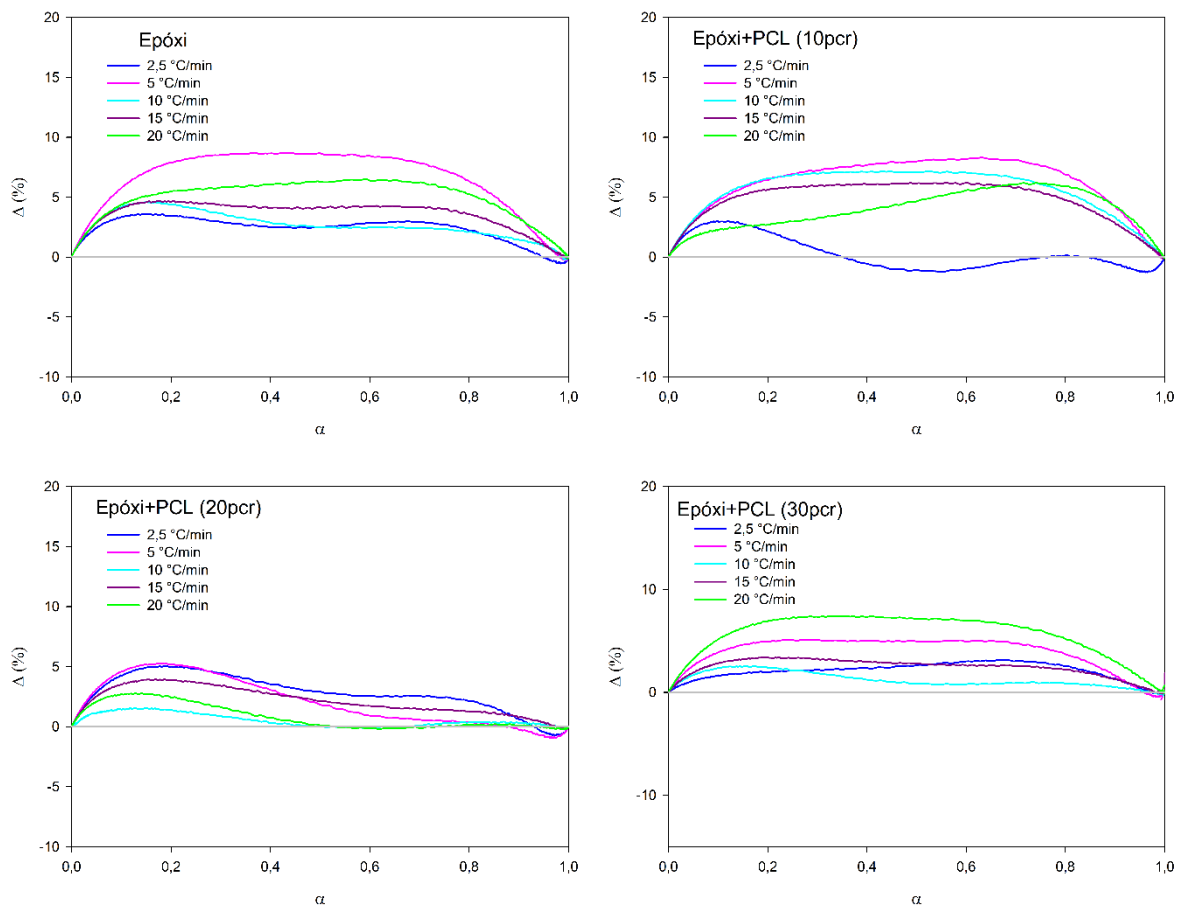


Figura 66- Discrepância entre os dados teóricos e experimentais (Δ) do modelo Málek nas taxas de aquecimento indicadas.

ANEXO

Este anexo contém as especificações técnicas fornecidas pelos fabricantes para todos os materiais que foram utilizados nesta pesquisa.

DER383™

Resina epoxídica bisfenol-A de baixa viscosidade. Permite o uso de menos diluentes ou mais cargas na formulação. Oferece maior vida útil em relação à resina padrão e propriedades de resistência levemente melhoradas quando usadas em aplicações de cura por calor (compósitos).

Obtida pela Olin Corporation (Brasil).

Tipo	Resinas Epóxi Líquidas Bisfenol A
EEW baseado em sólido (g/eq)	176-186
Viscosidade 25°C (mPa.s)	9.000-10.500
Conteúdo sólido (wt%)	100
Disponibilidade regional	APAC, LAA, NAA

DEH35™

Acelerador de amina terciária à base de 2,4,6-tris- (N, N-dimetilaminometil) - fenol. Adequado como acelerador em sistemas de cura de baixa temperatura, utilizado para aplicações de epóxi não decorativas (primers, argamassas, compósitos, etc)

Obtido pela Olin Corporation (Brasil).

AHEW baseado em sólido (g/eq)

NA

EEW baseado em sólido (g/eq)

176-186

Viscosidade 25°C (mPa.s)

100

Ponto de amolecimento

APAC, LAA, NAA

POT life (min)

NA

Referência da resina

NA

Disponibilidade regional

EMEA

Anidrido MTHPA

Características - Baixa viscosidade, boa resistência térmica, proporção elevada (1:1), usado para enrolamento filamentar e pultrusão.

Obtido pela Olin Corporation (Brasil).

Partes em peso por cem partes de resina (phr)	75 - 100
Viscosidade USO (cPs)	700
Temperatura USO (°C)	25
Pot Life (min)	250

Capa® 6500

Poli(ε-caprolactona) termoplástica

Obtida pela Perstorp Winning Fórmulas.

Peso molecular aproximado	50.000
Aparência	Grânulos
Valor OH (mg KOH/g)	Cerca de 2
Índice de fluidez	7
Viscosidade (mPas)	N/A
Faixa de fusão (°C)	58-60