

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

Ingridy Dayane dos Santos Silva

CINÉTICA DE CURA DOS COMPOSTOS EPÓXI/PLA

Campina Grande – PB

2020

Ingridy Dayane dos Santos Silva

CINÉTICA DE CURA DOS COMPOSTOS EPÓXI/PLA

Dissertação de Mestrado
apresentado 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

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2020

S586c Silva, Ingridy Dayane dos Santos.

Cinética de cura dos compostos Epóxi/PLA / Ingridy Dayane dos Santos Silva. – Campina Grande, 2020.

108 f. : 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, Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook".

Referências.

1. Resina Epóxi. 2. PLA. 3. FTIR. 4. DSC. 5. Cinética de Cura.
6. Trabalhabilidade. I. Wellen, Renate Maria Ramos. II. Fook, Marcus Vinicius Lia. III. Título.

CDU 678.686(043)

INGRID DAYANE DOS SANTOS SILVA

CINÉTICA DE CURA DOS COMPOSTOS EPÓXI/PLA

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**.

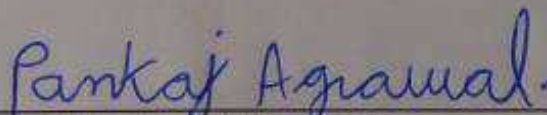
Aprovado em: 08/05/2020



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



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Pankaj Agrawal
Examinador Externo
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG

RESUMO

As aplicações comerciais e científicas das resinas epóxi dependem da combinação e do caráter reacional entre resina/endurecedor/catalisador, formando um sistema reativo bastante complexo. Neste trabalho composto epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), anidrido metil tetra-hidroftálico (MTHPA) como endurecedor e 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol (DEH 35) como catalisador, na concentração fixa 100/87/5 foi inicialmente processado. Com o objetivo de desenvolver sistema epóxi com caráter *trabalhável*, foi adicionado o poli (ácido láctico) (PLA) em teores de 10, 20, 30 e 90 pcr ao composto epóxi. Análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-H), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram executadas a fim de obter evidências de interações químicas e cinética de cura das composições investigadas. A partir dos espectros de de RMN-H e FTIR, pode-se considerar parcial miscibilidade entre epóxi e PLA, principalmente devido à ligações de hidrogênio entre a carbonila do PLA e hidroxilas do epóxi. A cinética de cura seguida pelo calor liberado durante as varreduras de DSC indicou diminuição da densidade de reticulação após a adição do PLA, como também menor Tg relacionada ao epóxi puro. A estrutura em rede do epóxi dificultou a cristalização do PLA não sendo verificado nas curvas de DSC exotermas nem endotermas referentes à sua cristalização e fusão, respectivamente; parcial solubilidade entre as fases termoplástica-termorrígida é sugerida também como propulsora da dificuldade à organização/reorganização estrutural do PLA. Aumento das temperaturas de cura, diminuição da taxa de conversão e diminuição da entalpia de cura foram obtidos nos compostos epóxi com PLA. Mediante definição das diretrizes das reações químicas e parâmetros cinéticos de cura o controle do processo é atingido, o qual permite a manipulação do sistema operacional e definição das propriedades, ampliando o campo de aplicação dos produtos finais.

Palavras-chave: epóxi, PLA, RMN-H, FTIR, DSC, cinética de cura, trabalhabilidade

ABSTRACT

The commercial and scientific applications of epoxy resins depend on the combination and reaction characters among resin/hardener/catalyst, forming a very complex reactive system. In this work, the epoxy compound based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) as hardener and 2,4,6-tris (dimethylaminomethyl) phenol (DEH 35) as catalyst, at fixed concentration 100 / 87/5 was initially processed. In order to develop a workable epoxy system, poly (lactic acid) (PLA) was added at contents of 10, 20, 30 and 90 phr to the epoxy compound. Analysis of hydrogen nuclear magnetic resonance (H-NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC), were performed in order to obtain evidence of chemical interactions and curing kinetics of investigated compositions. From the H-NMR and FTIR spectra, partial miscibility between epoxy and PLA can be considered, mainly due to the hydrogen bonds between the PLA carbonyl and epoxy hydroxyls. The curing kinetics followed by the released heat during DSC scans indicated decrease in the crosslink density after PLA addition, as well as lower T_g related to neat epoxy. The epoxy network forbidden PLA crystallization, whereas neither exotherms nor endotherms were displayed in DSC scans, regarding its crystallization and melting, respectively. Partial solubility between the thermoplastic-thermosetting phases is also suggested as driving force for the complex PLA structural organization/reorganization. Increased curing temperatures, decreased conversion rate and decreased curing enthalpy were obtained in epoxy/PLA compounds. By defining the guidelines for chemical reactions and kinetics parameters of curing, the great control is achieved, which allows manipulation of the operating system and definition of properties, expanding the field of final products application.

Keywords: epoxy, PLA, H-NMR, FTIR, DSC, curing kinetics, workability

CURRICULUM VITAE

dos Santos Silva, I. D., Schäfer, H., Jaques, N. G., Siqueira, D. D., Ries, A., de Souza Morais, D. D., Wellen, R. M. R. An investigation of PLA/Babassu cold crystallization kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1-9, 2019.

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., Marcus Vinícius Lia 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.

Jaques, N., Barros, J., Silva, I., Popp, M., Kolbe, J., Wellen, R. New approaches of curing and degradation on Epoxy/Eggshell composites. **Composites Part B**, 2020.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 . Anel oxirano e seu mecanismo de ruptura.....	18
Figura 2 . Estruturas das moléculas da epícloridrina e do bisfenol A.....	19
Figura 3 . Mecanismo de síntese do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).	20
Figura 4 . Estrutura química do PA, HHPA e MTHPA.....	21
Figura 5 . Reação de cura da resina epóxi DGEBA: anidrido: endurecedor, através da reação de abertura do anel epóxi.....	22
Figura 6 . Abertura do anel oxirano na presença de amina terciária.	23
Figura 7 . Representação esquemática do processo de cura de um termofixo.....	24
Figura 8 . Estrutura do Poli (ácido láctico) - PLA.....	27
Figura 9 . Estereoisômeros do lactídeo. (3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione).....	27
Figura 10 . Principais rotas para a síntese do PLA.....	28
Figura 11 . Polimerização do PLA por abertura de anel do lactídeo iniciada por um álcool.....	29
Figura 12 . Curva ilustrativa de DSC do Poli (ácido láctico) - PLA no aquecimento/resfriamento a 10 °C/min, ilustrando os eventos de mudança de fase: transição vítrea (T _g), cristalização a frio (C _F), fusão (T _m) e cristalização a partir do fundido (C _M).	30
Figura 13 . Pico exotérmico de cristalização.	32
Figura 14 . Evolução da cristalização em função do tempo (t) para o PLA.	33
Figura 15 . Estruturas químicas das matérias-primas utilizadas.....	37
Figura 16 . Esquema da obtenção dos compostos E/P/M/D.....	39
Figura 17 . Curva de DSC típica de resina epóxi curada com MTHPA/DEH35 em taxas de aquecimento/resfriamento de 10°C/min (pico exotérmico para cima).....	41
Figura 18 . Espectro de ¹ H-RMN para o DGEBA, PLA, E/P e compostos E/P/M/D...47	
Figura 19 . Espectros FTIR do PLA (P100), da resina epóxi DGEBA (E) e dos compostos de E/P.....	49
Figura 20 . Proposta de pontes de hidrogênio entre epóxi e PLA.....	50
Figura 21 . Espectros de FTIR de composto não curado E/P/M/D.....	51
Figura 22 . Espectros de FTIR de compostos E/P/M/D adquiridos nas temperaturas indicadas. (a) E/P10/M/D e (b) E/P90/M/D.....	52
Figura 23 . Espectros de FTIR dos compostos E/P/M/D em função da temperatura para E/P30/M/D.....	53
Figura 24 . Reações de reticulação: por abertura do anel epóxi para compostos E/P/M/D.....	54
Figura 25 . Grau de conversão estimado usando a Lei de Beer-Lambert.....	56

Figura 26 . curvas DSC de (a) E/M/D, (b) E/P10/M/D, (c) E/P20/M/D (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D. Compostos e taxas de aquecimento indicadas.....	59
Figura 27 . Curvas de DSC dos compostos E/P/M/D para as taxas (a) 2,5°C/min, (b) 5°C/min, (c) 10°C/min, (d) 15°C/min e (e) 20°C/min. Composições e taxas de aquecimento indicadas.....	61
Figura 28 . Tg dos compostos (a) E/M/D, (b) E/P10/M/D, (c) E/P20/M/D (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D. Composições e taxas de aquecimento indicadas.....	62
Figura 29 . Grau de conversão para (a) E/M/D, (b)E/P10/M/D, (c) E/P20/M/D (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D. Composições e taxas de aquecimento indicadas.....	64
Figura 30 . Grau de conversão dos compostos E/P/M/D para as taxas (a) 2,5°C/min, (b) 5°C/min, (c) 10°C/min, (d) 15°C/min e (e) 20°C/min. Composições e taxas de aquecimento indicadas.....	65
Figura 31 . Taxa de grau de conversão em função da temperatura. (a) E/M/D (b) E/P20/M/D. (c) e (d) Taxa de conversão, adquiridos nas taxas de aquecimento 10 e 20°C/min respectivamente.....	66
Figura 32 . Taxa do grau de conversão de (a) E/P30/M/D e (b) taxa de grau de conversão de compostos produzidos adquiridos na taxa de aquecimento 10 °C / min.....	67
Figura 33 . Efeito das taxas de aquecimento e do teor de PLA em (a) C_{max} (min^{-1}), (b) T_p ($^{\circ}\text{C}$) e (c) ΔH (J/g).....	68
Figura 34 . Regressão linear de Ozawa $\log \beta$ versus $1000/T_p$ para E/M/D and E/P/M/D.....	69
Figura 35 . Comparação entre dados experimentais (linha) e teóricos (símbolos) calculados usando o modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.....	71
Figura 36 . Discrepância entre dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo Ozawa às taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.	72
Figura 37 . Regressão linear de Kissinger $\ln (\beta/ T_p^2)$ versus $1000/T_p$ para E/M/D e E/P/M/D.....	73
Figura 38 . Comparação entre dados experimentais (linha) e teóricos (símbolos) calculados usando o modelo de Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.....	74
Figura 39 . Discrepância entre dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Kissinger às taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.	75
Figura 40 . Regressão linear isoconversional de Friedman $\ln (da/dt)$ versus $1000/T_p$ para (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D nos graus de conversão indicados.....	77
Figura 41 . Parâmetros cinéticos do modelo isoconversional de Friedman (a) $\ln A$ versus α e (b) E_a versus α	78
Figura 42 . Comparação entre dados experimentais (linha) e teóricos (símbolos) medidos usando o modelo isoconversional de Friedman nas taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.....	79

Figura 43 . Discrepância entre dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo isoconversional de Friedman às taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.....	80
Figura 44 . Plots do $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$ usado para definir o mecanismo de reação E / P10 / M / D.....	81
Figura 45 . Comparação entre dados experimentais (linha) e teóricos (símbolos) calculados a partir do modelo autocatalítico de Friedman nas taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.	82
Figura 46 . Discrepância entre dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo autocatalítico de Friedman nas taxas de aquecimento indicadas (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.....	83
Figura 47 . $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizado a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D. as taxas de aquecimento são mostradas por vários pontos: 2,5; 5; 10;15; e 20°C/min.....	84
Figura 48 . Regressão de Málek $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right)$ versus $[\alpha^p(1-\alpha)]$ para E/P20/M/D.....	85
Figura 49 . Gráficos comparativos de dados experimentais e teóricos aplicando modelos descritos para os compostos E/P/M/D em 10°C/min (a) taxa de conversão versus T e (b) Discrepância entre dados teóricos e experimentais ($\Delta\alpha$) versus α	87
Figura 50 . Curvas de DSC do PLA puro nas taxas de aquecimento de (a) 2,5°C/min, (b) 5°C/min, (c) 10°C/min, (d) 15°C/min e (e) 20°C/min.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 . Composições dos compostos.....	38
Tabela 2 . Valores das integrais dos sinais de $^1\text{H-RMN}$ do grupo funcional do DGEBA.....	48
Tabela 3 . Atribuição das bandas de frequência do MTHPA e DEH 35.....	51
Tabela 4 . Deslocamento das principais bandas referentes aos grupos químicos reativos dos compostos E/P/M/D.....	55
Tabela 5 . Parâmetros de cura para os compostos E/P/M/D.....	60
Tabela 6 . Tg dos compostos E/P/M/D durante o segundo aquecimento.....	63
Tabela 7 . Parâmetros cinéticos de E/M/D e E/P/M/D nos modelos indicados.....	76
Tabela 8 . Parâmetros cinéticos de Málek.....	86

LISTA DE SIMBOLOS

α – Grau de conversão de cura

β - Taxa de aquecimento

ΔH – Entalpia da reação de cura

$\frac{d\alpha}{dt}$ – Taxa de reação

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

$(A_c)_{0 \rightarrow t}$ – Banda de cura

A – Fator pré-exponencial

D - DEH 35

E – Resina epóxi DGEBA

E_a - Energia de ativação

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

K_{IC} – Resistência a fratura

$k(T)$ – Função de Arrhenius

$(m + n)$ – Ordem total da reação de cura

M – MTHPA

P - PLA

P_{cr} – Partes por cem

R – Constante universal dos gases

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_0 – Temperatura inicial de decomposição

c_{max} – Taxa máxima de degradação na temperatura de pico de cada etapa

$T_{0.05}$ – Temperatura de degradação em 5% de conversão

$t_{1/2}$ – Tempo em 50% de conversão

$T_{0,01}$ – Temperatura em 0,01 de grau de conversão (assumido como início da reação)

T_p – Temperatura de pico

$T_{0,999}$ – Temperatura em 0,999 de grau de conversão (assumido como fim da reação)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DEH 35 – Nome comercial do composto 3,4,6-tris[(N, N-dimetilamino) metil]fenol

DER 331 – Nome comercial da resina DGEBA

DGEBA – diglicidil éter de bisfenol A

DGEBF – diglicidil éter de bisfenol F

DSC – Calorímetro exploratório diferencial

FTIR –Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MTHPA – Anidrido metiltetrahidroftálico

PC - Policarbonato

PCL - Poli (ε-caprolactona)

RMN: Ressonância magnética nuclear

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Resinas epóxi.....	18
2.2 Mecanismos de cura de resinas epóxi.....	21
2.3 Polímeros termoplásticos biodegradáveis.....	26
2.3.1 Poli (ácido láctico) (PLA).....	26
2.4 Cristalização de polímeros.....	30
2.5 Resina epóxi reforçada com termoplástico.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Materiais.....	37
3.2 Metodologia.....	38
3.2.1 Compostos epóxi/PLA.....	38
3.2.2 Compostos epóxi/PLA/MTHPA/DEH 35 não curados.....	38
3.2.3 Compostos epóxi/PLA/MTHPA/DEH 35 curados sob influência da temperatura.....	38
3.3 Caracterizações.....	39
3.3.1 Investigação das reações de cura por FTIR.....	39
3.3.2 Ressonância magnética nuclear (RMN-H).....	40
3.3.3 Investigação da cinética de cura usando FTIR.....	40
3.3.4 Investigação da cinética de cura por DSC.....	40
3.4 Modelagem cinética de Cura.....	43
3.4.1 Modelo de Ozawa.....	43
3.4.2 Modelo de Kissinger.....	43
3.4.3 Modelo de Friedman.....	44
3.4.4 Modelo de Málek.....	45
4 RESULTADOS.....	47
4.1 Investigações de interações e reações químicas por RMN-H e FTIR.....	47
4.2 Investigação da conversão de cura por espectros de FTIR.....	55
4.3 Medições DSC.....	58
4.4 Modelagem da cinética de cura.....	69
4.4.1 Modelo de Ozawa.....	69
4.4.2 Modelo de Kissinger.....	73
4.4.3 Modelo de Friedman Isoconversional.....	76
4.4.4 Modelo de Friedman autocatalítico.....	81

4.4.5 Modelo de Málek.....	83
4.4.6 Comparação dos modelos.....	86
5 CONCLUSÕES.....	89
ESTRATÉGIAS PARA ETAPAS FUTURAS.....	91
REFERÊNCIAS.....	92
ANEXO.....	106

1 INTRODUÇÃO

O diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) é amplamente utilizado na indústria, em aplicações eletroeletrônicas e aeroespaciais, devido às suas características como aderência, baixo encolhimento, alta resistência, excelente isolamento elétrico e resistência à corrosão (Hourston e Lane, 1992; Park e Kim, 2001). As propriedades da resina epóxi dependem da estrutura química, extensão de cura, que é conduzida pelos processos cinéticos e condições ideais de cura. O mecanismo cinético de resinas epóxi DGEBA/anidrido foi reportado na literatura por inúmeros autores, no entanto a cinética de cura da resina epóxi DGEBA/anidrido com termoplásticos não é comumente relatada (Saeb *et al.*, 2018; Kumar *et al.*, 2019).

A fase termoplástica pode atuar como uma fase *trabalhável*¹ na matriz termofixa (Luo *et al.*, 2009; Khor *et al.*, 2013). Mediante o controle das condições da reação e morfologia de fases, as camadas fissuradas ou micro fraturadas podem ser reparadas em nível molecular através de reorganização das redes supramoleculares (interações secundárias), especialmente ligações de hidrogênio (Montarnal *et al.*, 2010; Balkenende *et al.*, 2016). Luo *et al.* (2009), produziram uma mistura epóxi (DGEBA) /poli (ϵ -caprolactona) (PCL) *trabalhável*, com propriedades adesivas reversíveis atribuídas às interações de hidrogênio entre o grupo carbonila da PCL e o grupo hidroxila da resina epóxi DGEBA. Uma rede polimérica reticulada foi sintetizada por Khor *et al.* (2013) usando quantidades variáveis de resina DGEBA reagindo com o termoplástico de ureido-amida. As técnicas de análises térmicas e químicas empregadas demonstraram a formação de uma rede híbrida consistindo de ligações não-reversíveis (covalentes primárias) e reversíveis (secundárias). As interações secundárias foram atribuídas às ligações de hidrogênio entre os grupos carbonila, hidroxilas formadas durante a cura do epóxi e os grupos NH.

O DGEBA apresenta em sua estrutura grupos químicos reativos, como o anel epóxi e grupos hidroxila, os quais possibilitam interações químicas com alguns termoplásticos, como a PCL (Clark *et al.*, 1984), policarbonato (PC) (Abbate *et al.*, 1994), poli (hidroxialcanoatos) (PHA) (Kulshreshtha *et al.*, 2003), poli (éter cetona)

¹ Fase que apresenta ligações de baixa energia que podem repetidamente se desprender e se re-ligar sob a influência de agentes externos, como aquecimento e / ou tensão, sem danificar consideravelmente a microestrutura.

(PEEK) (Francis *et al.*, 2005) e poli (ácido láctico) (PLA) (Corre *et al.*, 2011). Especificamente, a estrutura química do PLA contém grupos ésteres, carboxila e hidroxila, os quais favorecem interações químicas e físicas com polímeros que apresentam grupos funcionais reativos como carboxílico, hidroxil, peróxido, isocianato ou epóxido (Corre *et al.*, 2011). De acordo com Acebo *et al.* (2013), a adição de 10% do copolímero de poli (etileno imina) (PEI), conduziu à diminuição da taxa de cura do DGEBA devido à baixa mobilidade das espécies reativas. Foi reportada uma melhora na resistência ao impacto de 16% no composto DGEBA/PEI-PLA em comparação ao DGEBA puro, e separação de fases não foi observada; em condições térmicas apropriadas, a densidade de reticulação dos compostos DGEBA/PEI-PLA diminuiu à medida que as ligações ésteres, presentes no PLA, se clivavam, levando à trabalhabilidade térmica. Hameed *et al.* (2010) verificaram ligações de hidrogênio na mistura nano estruturada de DGEBA/PCL curado com 4,40-metilenodianilina (MDA); interações intermoleculares de hidrogênio ocorreram entre os grupos hidroxila do DGEBA e grupos carbonila da PCL.

As reações químicas desenvolvidas durante a cura em contato com os termoplásticos influenciam a morfologia e a cinética de cura da resina epóxi; geralmente são verificadas alterações significativas, como a densidade de reticulação, parâmetros da cinética de cura, bem como a fusão e a cristalização (para termoplásticos cristalizáveis) que promove alterações nas propriedades (Thomas *et al.*, 2008). Através de análises térmicas e químicas, a cinética de cura podem ser elucidada, e o controle racional de seus mecanismos permite mimetizar o desempenho adequado para diversas aplicações. O objetivo principal deste trabalho foi definir os mecanismos de reação dos compostos DGEBA/PLA aplicando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear por hidrogênio (RMN-H), e a cinética de cura foi seguida usando calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram avaliados parâmetros cinéticos e termodinâmicos, matematicamente modelados usando as abordagens de Ozawa, Kissinger, Friedman isoconversional e autocatalítico e Málek. Os dados coletados, além de fundamentar o entendimento das reações e interações químicas que ocorreram durante os procedimentos de mistura e cura, oferecem ferramentas apropriadas para controlar o grau de cura desejado e, portanto, a microestrutura pretendida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Resinas epóxi

As resinas epóxi se caracterizam pela presença de grupos epóxi ou oxirano (Figura 1), que podem estar no meio da molécula, ou como um grupo terminal da cadeia polimérica. O grupo epóxi consiste em um anel de três átomos, um oxigênio ligado a dois carbonos, formando ângulos de aproximadamente 60° . Além disso, devido à eletronegatividade do heteroátomo, os ângulos e comprimentos internos do anel não são iguais, o que torna suas ligações extremamente tensas. O ataque nucleofílico em um dos átomos de carbono (ou eletrofílico no átomo de oxigênio) quebra o anel oxirano, formando pontos reativos. Sendo assim, grande parte da química das resinas epóxi depende da reatividade dos grupos epóxi, o qual é muito mais reativo do que os éteres não cíclicos. Esta reatividade aumentada de éteres cíclicos é devido à tensão do anel. (Ellis, 1993; Hernández, 2010; Nascimento, 2010)

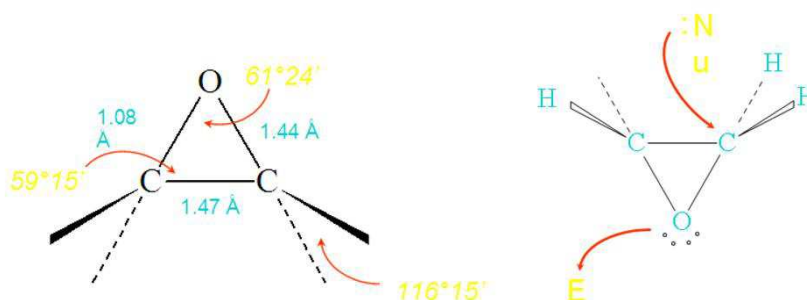


Figura 1. Anel oxirano e seu mecanismo de ruptura (Nascimento, 2010).

As resinas epóxi são termofixos conhecidos por apresentar combinação singular de propriedades, como resistência à tração e tenacidade, resistência química, à umidade e à corrosão, boas propriedades térmicas, adesivas e elétricas, sendo sua aplicação atrativa quando se deseja produzir materiais de alto desempenho em engenharia (Pires *et al.*, 2012). O epóxi mais comumente utilizado é o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) devido à combinação de seu relativo baixo custo, desempenho adequado e superior em muitas aplicações. É uma resina obtida através da reação entre epiclorigidrina e bisfenol A (Ellis, 1993; Gotro e Prime, 2002; Hernández, 2010).

A epícloridrina é comumente usada para a produção de uma variedade de resinas epóxi, pois o grupo epóxi presente em sua estrutura reage com compostos hidroxílicos na presença de um catalisador alcalino, e então um novo anel epóxi pode ser formado por desidrocloração. A epícloridrina confere à resina resistência à corrosão, resistência química e à solvente, dureza e adesão. Os compostos hidroxílicos usados na reação são multifuncionais, sendo o bisfenol A o mais utilizado para a produção de resinas epóxi. Este composto fenólico é produzido a partir de acetona e fenol com um catalisador ácido. Devido à disponibilidade desses reagentes, além da fácil manufatura do bisfenol, este intermediário não é de alto custo, sendo esta uma das razões pela qual é preferido na produção de resinas epóxi. A estrutura das moléculas de epícloridrina e bisfenol A estão ilustradas na Figura 2 (Ellis, 1993; Hernández, 2010; Nascimento, 2010).

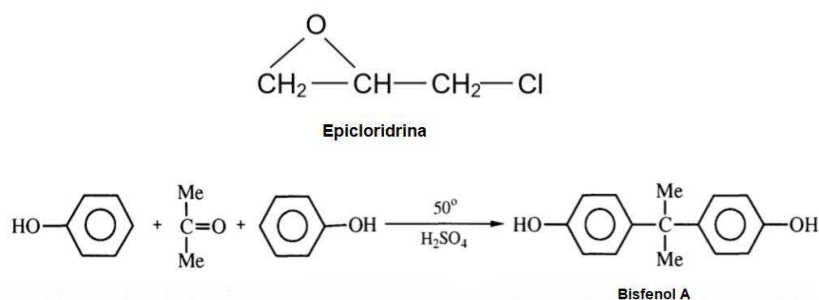


Figura 2. Estruturas das moléculas da epícloridrina e do bisfenol A. Fonte: Ellis (1993).

A reação de síntese da epícloridrina com bisfenol A é catalisada por hidróxido de sódio, na qual o produto final é o DGEBA, o mecanismo de síntese está ilustrado na Figura 3. O excesso de NaOH desencadeia uma competição entre o DGEBA e a epícloridrina pelo bisfenol A não reagido. Conseqüentemente, em baixas concentrações de epícloridrina o DGEBA reagirá com o bisfenol A em maior quantidade, promovendo a formação de resinas de alta massa molecular. Dessa forma, a razão entre epícloridrina e bisfenol A é uma das principais variáveis que determina a distribuição da massa molecular e, portanto, da massa molecular média da resina (Ellis, 1993; Uglea, 1998).

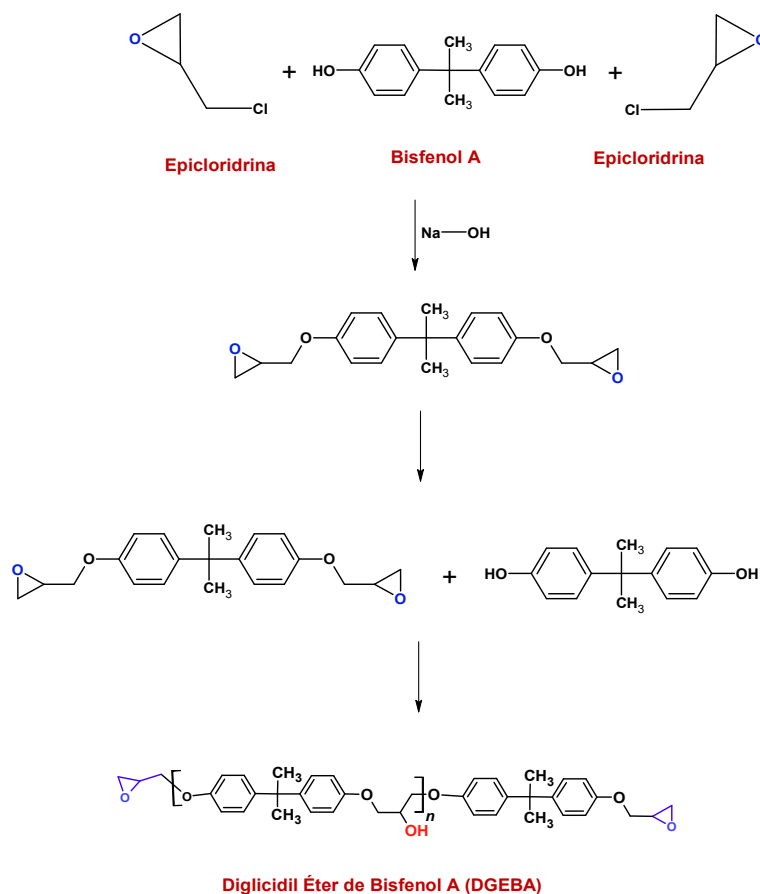


Figura 3. Mecanismo de síntese do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).

O uso de agentes de reticulação é necessário para converter resinas epóxi em redes termofixas duras e infusíveis. Há uma variedade de agentes de cura que contribuem para as características finais das resinas. As amins são os agentes de cura mais amplamente usados em sistemas de resina epóxi. Os agentes de cura amina estão em várias famílias químicas que incluem as amins alifáticas, amins cicloalifáticas e amins aromáticas (Ellis, 1993).

Poliésteres funcionais de ácido carboxílico e anidridos são a segunda família mais importante de agentes de cura para resinas epóxi, devido as suas excelentes propriedades elétricas, boa resistência química e boas propriedades físicas. No entanto, o mecanismo de cura dos anidridos é mais complexo do que o das amins devido a várias reações concorrentes que podem ocorrer, especialmente quando são adicionados aceleradores para aumentar as taxas de cura (Ellis, 1993; Jin *et al.*, 2015). O mecanismo de cura das resinas epóxi com anidridos será abordado na seção 2.2.

A cura com anidrido é geralmente catalisada por amina. Os anidridos mais comuns incluem anidrido ftálico (PA), anidrido 3,4,5,6-tetra-hidroftálico (3,4,5,6-THPA), anidrido metil tetra-hidroftálico (MTHPA), anidrido hexa-hidroftálico (HHPA), anidrido metil hexa-hidroftálico (MHHPA), etc (Jin *et al.*, 2015; Silva, 2018). A Figura 4 mostra as estruturas químicas de PA, HHPA e MTHPA, respectivamente.

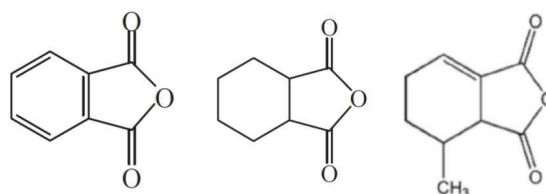


Figura 4. Estrutura química do PA, HHPA e MTHPA. Fonte: Silva (2018).

Na grande maioria dos casos, a cura de resinas epóxis sem a presença de um catalisador torna o processo inviável industrialmente, uma vez que a reação ocorre em taxas lentas gerando custos altos de produção. Sendo assim, o uso de catalisadores para acelerar a reação de cura torna-se imprescindível (Uglea, 1998). Souza *et al.* (2019), investigaram a cinética de cura da resina epóxi de diglicidil éter de bisfenol A (resina)/anidrido-metil-tetrahidroftálico-(endurecedor)/2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol-(catalisador) (DGEBA/MTHPA/DEH 35). Os autores observaram que sem a presença do catalisador o processo de cura da resina epóxi não foi concluído dentro da faixa de temperatura do ensaio realizado (30 - 400°C). No entanto, a adição de catalisador acelerou o processo de cura, promovendo a sua finalização em faixas de temperaturas de aproximadamente 87 à 100°C, para taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.2 Mecanismos de cura de resinas epóxi

O principal processo que confere as propriedades mecânicas e térmicas de resinas epóxi DGEBA é a cura, o qual promove a reticulação das macromoléculas lineares por meio da abertura do anel epóxi na presença de um agente de cura (Uglea, 1998). As reações podem ocorrer com diferentes tipos de agente de cura, como visto na seção 2.1.

A reação de reticulação da resina epóxi com anidrido sucede em temperaturas elevadas e o mecanismo de cura é complexo (ilustrado na Figura 5,

sem presença de catalisador); (1) primeiramente, ocorre uma reação do anidrido com os grupos OH das resinas epóxi, formando monoésteres e ácidos carboxílicos, (2) em seguida, os grupos de ácido carboxílico reagem com os anéis oxirano originando um diéster e um novo grupo hidroxila², o qual reage com outro grupo anidrido propagando a reação de reticulação.

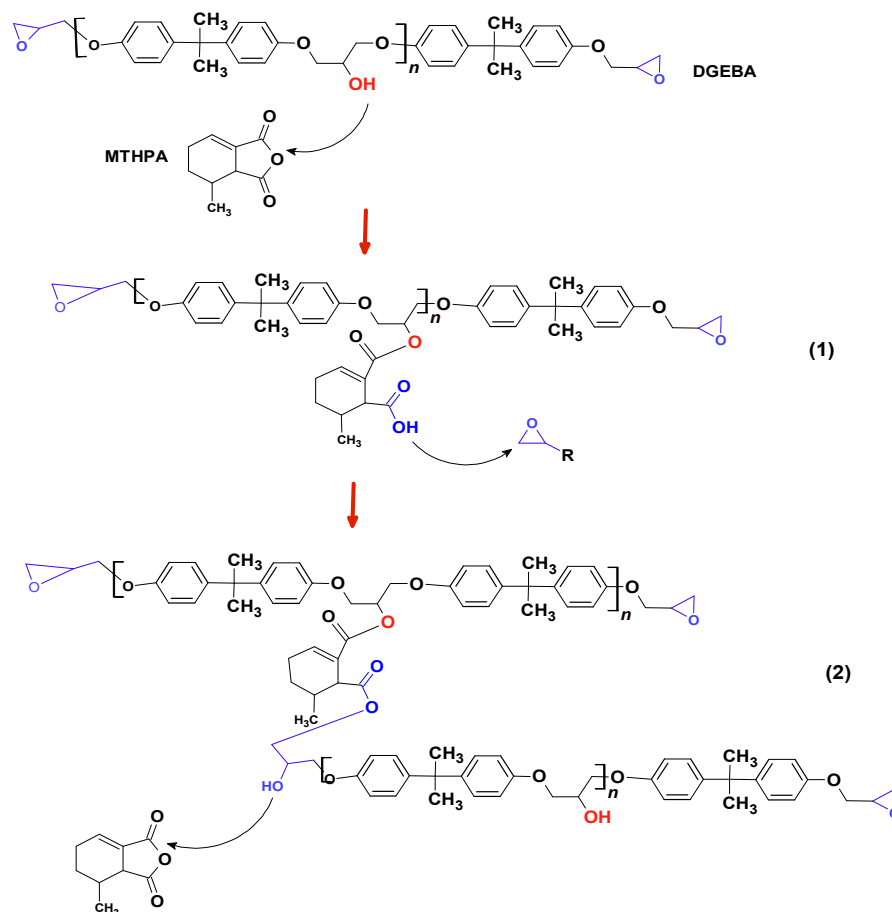
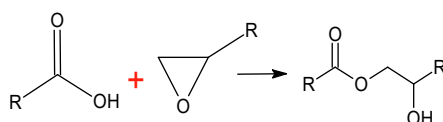


Figura 5. Reação de cura da resina epóxi DGEBA: anidrido: endurecedor, através da reação de abertura do anel epóxi.

Na presença de uma amina terciária como catalisador a reação é facilitada, pois também ocorre através da abertura do anel oxirano com anidrido ativado por uma amina, ilustrado na Figura 6 (Ellis, 1993; Uglea, 1998).

² Reação de abertura do anel epóxi - reação entre hidroxila do grupo do ácido carboxílico e anel oxirano da resina DGEBA.



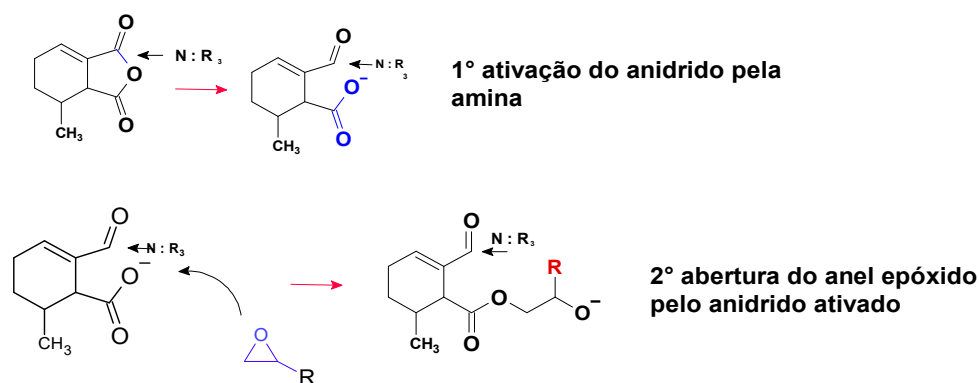


Figura 6. Abertura do anel oxirano na presença de amina terciária.

As propriedades físicas e mecânicas das resinas epóxi curadas são dependentes da estrutura do agente de reticulação, do grau de cura, do tempo e da temperatura de cura (Plazek, 1986). Através do estudo cinético da reação de cura é possível obter informações das condições de processamento e também explicar diferenças entre as propriedades físicas e mecânicas de diferentes sistemas (Costa *et al.*, 2011).

A gelificação e a vitrificação são dois fenômenos macroscópicos que ocorrem durante a cura de sistemas termorrígidos. A reação de cura, no ponto de vista físico, está esquematizada na Figura 7 (Chin *et al.*, 1995). O processo de reticulação começa com monômeros (ou oligômeros) (a); prossegue via crescimento linear e ramificado das cadeias, obtendo um material abaixo do ponto de gel, no qual é possível observar um aumento na viscosidade (b); o processo continua com a formação de uma rede reticulada incompleta (c); e termina com o termofixo totalmente curado (d) (Mark, 2013).

A gelificação corresponde à formação irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico, cuja viscosidade da amostra tende a infinito. Após esse processo, o aumento das ligações cruzadas torna a cura lenta, devido à restrição da mobilidade das cadeias. A T_g do sistema se eleva com a conversão, devido ao aumento da massa molar e da densidade de ligação cruzada (Uglea, 1998; Costa *et al.*, 1999).

A vitrificação ocorre quando a T_g do sistema for igual ou superior à temperatura da reação, e pode ser alcançada tanto em condições isotérmicas como não isotérmicas. Além disso, este fenômeno é independente da gelificação, podendo acontecer antes ou depois dependendo da temperatura de processo, do grau de

cura e da Tg. Neste estado a reação começa a ser controlada pela difusão dos reagentes, o que leva à diminuição severa da taxa de reação. Dessa forma, o aumento da Tg de 40-50°C acima da temperatura de reação, resulta em grupos funcionais sem reagir, e como consequência as propriedades mecânicas e a resistência à solventes são afetadas (Uglea, 1998; Mark, 2013).

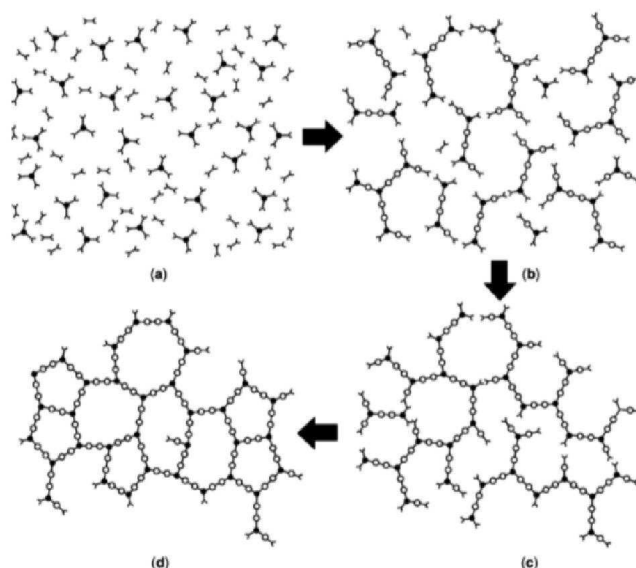


Figura 7. Representação esquemática do processo de cura de um termofixo. Mark (2013).

As propriedades físicas das resinas epóxi curadas dependem diretamente da sua estrutura, do grau de conversão, das condições, tempo e temperatura de cura, reatividade e proporção resina:endurecedor:catalisador; portanto, compreensão da cinética de cura é primordial, a fim de obter resinas com aplicação de alta performance (Sourour e Kamal, 1976; Roşu *et al.*, 2002).

A cinética de cura das resinas epóxi pode ser acompanhada pela calorimetria exploratória diferencial (DSC). O fluxo de calor medido no DSC é proporcional ao calor liberado (Ferrari *et al.*, 2014) e a taxa de conversão pode ser expressa pela Equação 1.

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{rxn} \frac{d\alpha}{dt} = Q_{rxn} K(T) f(\alpha) \quad (1)$$

Onde $\frac{dQ}{dt}$ é o fluxo de calor, Q_{rxn} é o calor total proveniente da cura do material, $\frac{d\alpha}{dt}$ é a taxa de cura, α é a conversão do material, $k(T)$ é a constante de proporcionalidade, T é a temperatura, $f(\alpha)$ é o modelo da reação.

O mecanismo de reação de cura das resinas epóxi obedece a uma ou ambas ordens de reação: a de ordem n ou a autocatalítica. Na cinética de cura de ordem n , a taxa de conversão é função da concentração do reagente que é consumido no decorrer da Equação 2 (Sourour e Kamal, 1976).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Onde α é a concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo t (grau de conversão), e n é a ordem da reação.

As reações de cura autocatalíticas apresentam uma taxa de cura máxima entre 30 a 40% da reação total de cura. A taxa depende das concentrações de moléculas formadas no início da reação, que aceleram, agindo, portanto, como autocatalisadores, (Roşu *et al.*, 2002) Equação 3:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

Onde m é ordem da reação e $(m + n)$ é a ordem total da reação. Como a grande maioria das resinas termofixas tem dependência da temperatura na reação de cura, pode-se considerar que esta ocorre substituindo $k(T)$ da Eq. (1) pela equação de Arrhenius:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Onde, R é a constante ideal dos gases, T é a temperatura, E_a é a energia de ativação e A é denominado fator de frequência. O fator de frequência relaciona o número de colisões que são necessárias por unidade de tempo para ocorrer a

reação, a energia de ativação descreve a quantidade de energia necessária para propagar a reação. Portanto, a velocidade da reação aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura (Costa *et al.*, 1999).

Os mecanismos das reações de cura da maioria dos sistemas termorrígidos podem ser adequadamente descritos em termos de modelos cinéticos. Neste trabalho serão estudados os modelos cinéticos de cura de Ozawa, Kissinger, Friedman isoconversional e autocatalítico, descritos na seção 3.4.

2.3 Polímeros termoplásticos biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação. Eles podem ser obtidos de fontes fósseis, como por exemplo, as policaprolactonas – PCL, as poliesteramidas, os copoliésteres alifáticos e os copoliésteres aromáticos. Além disso, podem ser provenientes também de fontes naturais renováveis como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxibutirato – PHB e ao polihidroxibutirato-co-valerato – PHB-HV, respectivamente, ou até mesmo serem derivados de fonte animal, como a quitina, a quitosana ou proteínas (Mohnty *et al.*, 2005; Ray e Bousmina, 2005; Franchetti e Marconato, 2006; Peniche *et al.*, 2008; Brito *et al.*, 2011).

2.3.1 Poli (ácido láctico) (PLA)

O poli (ácido láctico) – PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico obtido de fontes renováveis como batata, cana-de-açúcar e milho. O PLA pode ser usado como substituto a polímeros convencionais como polietileno (PE) e polipropileno (PP) (Kopinke, Remmler e Mackenzie, 1996; Casarin *et al.*, 2013). O tempo de degradação do PLA no meio ambiente é de seis semanas a dois anos, sendo comumente utilizado na confecção de embalagens, itens de descarte rápido,

fibras têxteis e diversas aplicações na área médica (Groot *et al.*, 2010; Pilla *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010). Segundo Carrasco *et al.* (2010) cerca de 70% da aplicação do PLA está destinada à produção de embalagens, recipientes utilizados para o armazenamento e conservação de frutas, verduras e saladas. A estrutura molecular do PLA está esquematicamente ilustrada na Figura 8.

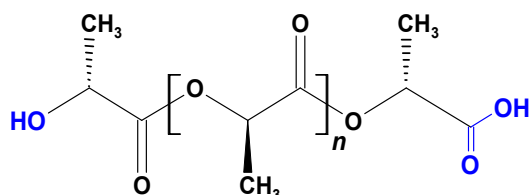


Figura 8. Estrutura do Poli (ácido láctico) - PLA.

A unidade básica do PLA é o ácido láctico (ácido 2-hidróxi propiônico). O lactídeo é um dímero cíclico derivado do ácido láctico e é disposto em três formas diferentes: L- lactídeo, D-lactídeo e D-L- lactídeo. O ácido láctico pode ser produzido através de duas formas distintas: da fermentação de carboidratos ou através da síntese química (Garlotta, 2001; Auras *et al.*, 2004). Na Figura 9 são mostrados os diferentes estereoisômeros do lactídeo.

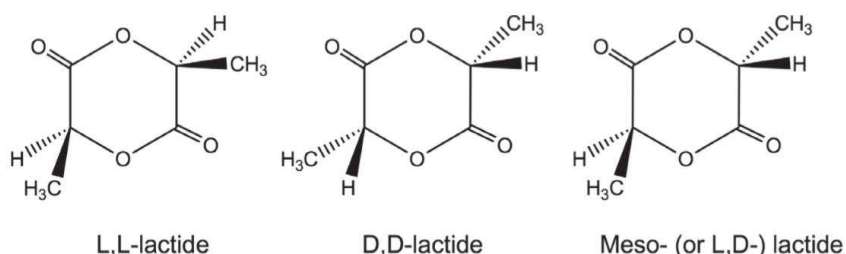


Figura 9. Estereoisômeros do lactídeo. (3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione). Fonte: Auras *et al.* (2004).

De acordo com Auras *et al.* (2011), o PLA de massa molar <100,000 Da pode ser obtido a partir dos métodos de polimerização por condensação direta e polimerização através de abertura de anel do lactídeo, ilustradas na Figura 10. Segundo Hyon *et al.* (1997), a policondensação direta é a via menos dispendiosa para polimerizar o PLA, no entanto esta rota produz polímeros de baixa massa molecular. Sendo assim, para aumentar o peso molecular são adicionados agentes

de acoplamento de cadeia, tais como anidridos, epóxidos ou isocianatos, os quais reagem preferencialmente com o grupo hidroxila ou carboxila do lactídeo.

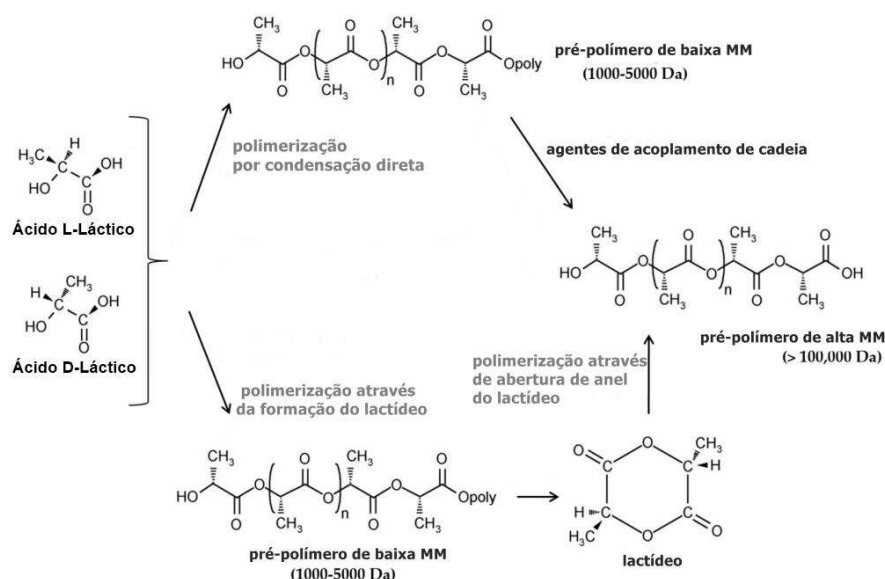


Figura 10. Principais rotas para a síntese do PLA. Fonte: Muller *et al.* (2017).

Groot *et al.* (2010) descreveram que a polimerização através da reação de abertura de anel do lactídeo permitiu que o PLA fosse produzido em escala industrial. Este procedimento é realizado através de várias etapas. Primeiramente, ocorre uma reação de policondensação direta a fim de produzir um pré-polímero de massa molar aproximadamente 1000 - 5000 Da. Em seguida o pré-polímero é despolimerizado de forma a obter lactídeos (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), ilustrados na Figura 10. Estes lactídeos, ou dímeros cíclicos desidratados, são os materiais de partida para a abertura de anel do lactídeo em polímeros de massa molar elevada >100,000 Da (Belgacem e Gandini, 2011; Domenek *et al.*, 2011).

A abertura do lactídeo se dá por ataque nucleofílico na ligação éster, para iniciar a polimerização. A ligação éster de um anel de lactídeo é quebrada através da reação do grupo OH do iniciador R-OH, criando um novo grupo éster R-O-C(O)- na extremidade da cadeia e um grupo terminal OH. Podem ser grupos como água, álcoois e o grupo hidroxila do ácido láctico, conforme Figura 11 (Groot *et al.*, 2010). Uma polimerização por abertura de anel do lactídeo leva a formação dos dois enantiômeros L- e D- ácido láctico, o qual além de produzir polímeros com massa molar <100,000 Da, permite o controle das propriedades finais do PLA através do

ajuste das proporções e sequências das unidades de L- e D- ácido láctico (Garlotta, 2001; Bordes *et al.*, 2009).

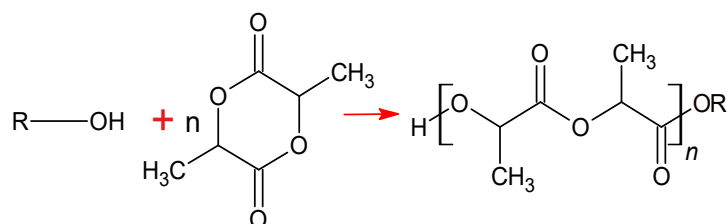


Figura 11. Polimerização do PLA por abertura de anel do lactídeo iniciada por um álcool.

O PLA pode ser amorfo ou semicristalino dependendo de sua estrutura estereoquímica e histórico térmico. A polimerização de uma mistura racêmica de L- e D- ácido láctico geralmente leva à síntese de PDLLA amorfo, devido à distribuição aleatória de unidades de ácido L e D-láctico. No entanto, o PLLA (ou PDLA) é semicristalino e consiste de fases cristalinas e fases amorfas (Auras *et al.*, 2011; Lopes *et al.*, 2012). Tanto a Tg quanto a temperatura de fusão (Tm) são parâmetros físicos importantíssimos que preveem o comportamento e as propriedades do PLA. A Tg do PLA amorfo situa-se entre 55 e 60°C, enquanto que, para os semicristalinos situa-se entre 60 e 80°C e a Tm cerca de 175°C. A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade dependem da massa molar, do polímero, condições de polimerização, histórico térmico e pureza (Domenek *et al.*, 2011; Lopes *et al.*, 2012).

Em condições apropriadas (tempo, taxa de aquecimento/resfriamento e temperatura) o grau de cristalinidade do PLA pode atingir 70%, em faixas de temperatura de 85 e 160°C (Domenek *et al.*, 2011; Nofar *et al.*, 2019). Nofar *et al.* (2019) descreveram que a taxa lenta de cristalização do PLA é uma das desvantagens que limita a sua processabilidade e temperatura de serviço. Sendo assim, como as propriedades mecânicas e físicas dos polímeros semicristalinos são governadas pela morfologia supermolecular, que por sua vez é controlada pelo processo de cristalização, o estudo da cinética de cristalização é essencial para otimizar as condições do processo e estabelecer as correlações estrutura-propriedade (Wu *et al.*, 2007).

2.4 Cristalização de polímeros

O mecanismo e as condições de cristalização definem características importantes, como o grau de cristalinidade, dimensão e estrutura dos cristais e, conseqüentemente, a morfologia do polímero. As propriedades físicas e mecânicas dos polímeros dependem fortemente dessas características. Quanto mais cristalino o polímero, mais elevadas são suas propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, T_m , temperatura de utilização, etc. Por outro lado, menores são propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura, claridade ótica (Canevarolo Jr, 2002; Azeredo, 2010).

A cristalização sob efeito da temperatura pode acontecer durante resfriamento da massa fundida, denominada de cristalização a partir do fundido (C_M), ou por aquecimento a partir do estado sólido, denominada de cristalização a frio (C_F), conforme ilustrado na Figura 12. O pico de cristalização é formado quando ocorre o processo de cristalização de um polímero, no qual há liberação de calor latente pela mudança de fase, gerando um pico exotérmico (Xiong *et al.*, 2004; Fujishima *et al.*, 2007).

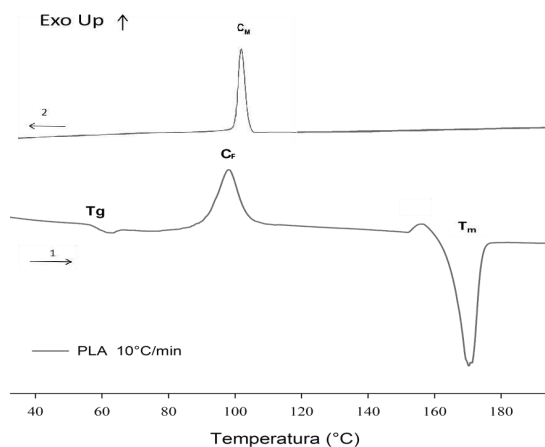


Figura 12. Curva ilustrativa de DSC do Poli (ácido láctico) - PLA no aquecimento/resfriamento a 10 °C/min, ilustrando os eventos de mudança de fase: transição vítrea (T_g), cristalização a frio (C_F), fusão (T_m) e cristalização a partir do fundido (C_M).

O processo de cristalização a frio, ocorre acima da T_g , quando as moléculas do polímero adquirem mobilidade suficiente para se rearranjarem em uma estrutura cristalina. Durante uma análise térmica por DSC, a cristalização a frio é observada

como um pico exotérmico entre a T_g e a T_m , conforme ilustrado na Figura 12 (Rabello e Wellen, 2013). Quando se deseja um material polimérico com uma resistência mecânica maior, recomenda-se este tipo de cristalização. Quando um material é bruscamente resfriado e em seguida cristalizado a frio, seu grau de cristalinidade pode ser bastante elevado, situando-se relativamente próximo da amostra resfriada lentamente, mas com lamelas bem mais definidas (Xiong *et al.*, 2004; Fujishima *et al.*, 2007).

O desenvolvimento de uma fase cristalina no interior do material vítreo a uma temperatura constante é chamado cristalização isotérmica. A temperatura na qual o processo de cristalização ocorre exerce grande influência na taxa de cristalização, como também nos parâmetros cinéticos e nas propriedades dos materiais poliméricos. As condições não isotérmicas, embora mais difícil de serem analisadas, apresentam maior importância prática, pois os processos industriais acontecem com mudança de temperatura (Martins *et al.*, 1998; Freitag, 2009).

Durante a cristalização não isotérmica para alguns polímeros, como o PLA, observa-se a formação e o crescimento de entidades esferulíticas. O primeiro passo para o processo de cristalização é a cristalização primária. Neste processo ocorre a nucleação, onde as moléculas dispersas começam a se agrupar, em uma escala macrométrica. O crescimento do cristal é a fase subsequente à nucleação e as duas fases podem ocorrer simultaneamente enquanto houver fase fundida. Quando as amostras são completamente compostas de esferulitos, é observado o processo de cristalização secundária, onde ocorre um aumento na cristalinidade dentro da macroestrutura esferulítica. A cristalização secundária pode envolver espessamento dos cristais, crescimento de lamelas novas dentro ou entre as lamelas existentes e crescimento de pilhas de lamelas inteiras a partir de regiões amorfas restantes entre os esferulitos (Al-Mulla *et al.*, 2008; Romão *et al.*, 2009; Wellen e Canedo, 2016).

A nucleação primária pode ocorrer através de diferentes mecanismos, sendo dois deles os principais: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A nucleação homogênea ocorre em alguns materiais altamente puros, sendo que, sob condições específicas, o próprio movimento aleatório dos átomos ou moléculas resulta no ordenamento dos mesmos. Este processo de ordenamento na nucleação heterogênea, por outro lado, é catalisado pela presença de heterogeneidades, as

quais podem ser as mais variadas possíveis (Martins *et al.*, 1998; Romão *et al.*, 2009).

A partir da técnica de DSC, onde uma curva de fluxo de calor (J) versus tempo (t) (ou temperatura) é gerada (Figura 13), pode-se avaliar a cinética de cristalização, pois a taxa de evolução do calor é proporcional à taxa de evolução da cristalização (Azeredo, 2010).

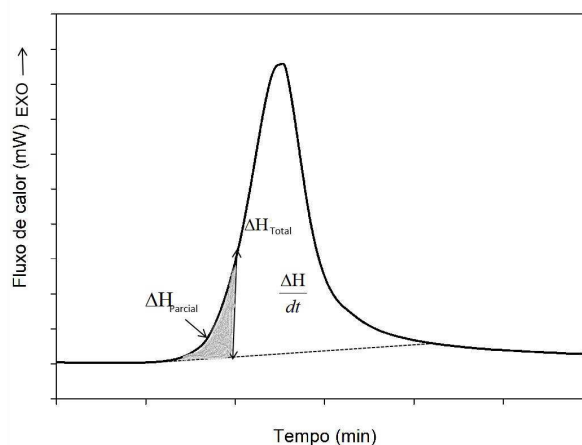


Figura 13. Pico exotérmico de cristalização.

Sendo assim, pode-se calcular a fração de massa cristalizada, ou cristalinidade relativa (X_t) em um definido tempo t , em relação à massa total cristalizada a partir da razão da área parcial e total do pico exotérmico:

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dH}{dt} dt} \quad (5)$$

Onde $\frac{\Delta H}{dt}$ é a variação da entalpia durante um definido intervalo de tempo (t).

Assim pode-se obter o gráfico da cristalinidade relativa (X_t) em função do tempo/temperatura, Figura 14.

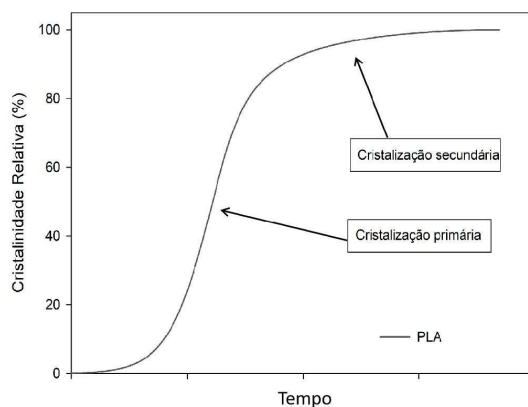


Figura 14. Evolução da cristalização em função do tempo (t) para o PLA.

O processo de cristalização dos polímeros, como o do PLA, é contínuo e é caracterizado por uma curva sigmoideal. A fração cristalina, ou cristalinidade relativa desenvolve lentamente nos primeiros momentos de cristalização (nucleação). Em seguida há uma aceleração, onde caracteriza-se o processo de crescimento dos núcleos, ou seja, cristalização primária. Por fim, há uma desaceleração na cristalização, definida como cristalização secundária, na qual ocorre aumento na perfeição dos cristais e espaçamento das lamelas (Azeredo, 2010; Canedo *et al.*, 2016).

O entendimento dos processos de cristalização em polímeros termoplásticos semicristalinos é de essencial importância quando este é incorporado em matriz termofixa, pois a presença dos cristais da fase termoplástica também interfere nas reações de cura da resina termofixa, promovendo alterações na morfologia final, em geral a fase cristalina é menos reativa do que a fase amorfa a qual é menos densa e apresenta maior disponibilidade de espaços para alocação de grupos químicos de outros componentes, como também possibilidade de flexibilização do sistema, parâmetros estes investigados e considerados na análise do sistema epóxi/PLA produzido no presente trabalho.

2.5 Resina epóxi reforçada com termoplástico

A literatura reporta trabalhos desenvolvidos sobre sistemas compostos por polímeros termoplásticos e termofixos, entre os quais, a cinética de cura de compostos epóxi a base de tetraglicidil diaminodifenilmetano

(TGDDM)/polimetilmetacrilato (PMMA) ou polietersulfona (PES) curados com diamino difenilmetano (DDM) foi investigada por Fernandez *et al.* (2001). Os estudos cinéticos e reológicos ilustraram que o TGDDM/DDM/PMMA e o TGDDM/DDM/PES apresentaram uma taxa de reação de cura menor em comparação ao TGDDM/DDM. Não houve alteração nos valores da energia de ativação, indicando que a adição de PMMA e PES não modificou o mecanismo da reação de cura.

Misturas DGEBA/PCL curada com 2,2-Bis (4-aminofenoxifenil) propano (BAPP) foram investigadas por Zheng, Guo, *et al.* (2003), os espectros de FTIR indicaram interações intermoleculares de ligação de hidrogênio entre as carbonilas da PCL e as hidroxilas oriundas da cura da resina epóxi com a amina.

Blanco *et al.* (2004) não verificaram mudanças na taxa de cura resultante da adição de polietersulfona: poliéteresulfona (PES: PEES) em resina epóxi DGEBA. Este efeito foi relacionado à natureza reativa dos grupos terminais do copolímero e à alta solubilidade no sistema epóxi.

Polietileno tereftalato (PET) foi solubilizado em DGEBA e foi reticulado com o auxílio de dois endurecedores de diamina por Zvetkov *et al.* (2013). O conteúdo do PET na resina epóxi promoveu aumento da temperatura do pico de cura (T_p); os autores atribuíram esse comportamento às macromoléculas do PET que diluem os grupos reativos na mistura de DGEBA/amina. A taxa de reação de cura foi mais rápida para as misturas com maior conteúdo de PET, uma vez que os grupos hidroxila do final da cadeia do PET catalisam a reação.

Misturas de resina epóxi DGEBA/PCL com dois tipos de endurecedores, 4,4-diamino-difenil-sulfona (DDS) e 4,4-diamino-difenil-metano (DDM), foram avaliadas por Parameswaranpillai *et al.* (2016), foi revelado que o sistema DGEBA/PCL/DDM é miscível devido às interações de pontes de hidrogênio intermoleculares entre os grupos carbonila da PCL e os grupos hidroxila da resina epóxi. No entanto, o DGEBA/PCL/DDS mostrou morfologia do tipo matriz/partícula dispersa, devido às interações entre grupos sulfonila de DDS e grupos hidroxila gerados durante a reação epóxi-DDS. Todas as misturas apresentaram estabilidade térmica até 350 °C. O sistema DGEBA/PCL/DDM, contendo 5 pcr de PCL, exibiu melhores propriedades de tração (aumento de 30%) e diminuição no módulo de Young de 10%.

Zhao *et al.* (2017) obtiveram resinas de óleo de soja epoxidadas (ESO) curadas com ácido sebácico (SA) e PLA. Foi observada morfologia separada por fases de ESO dispersas em PLA. Houve aumento da resistência à tração e do módulo de Young de 11 e 16%, respectivamente, da resina ESO após a incorporação de apenas 20% em peso de PLA. Além disso, o alongamento na ruptura do ESO foi melhorado de 4 a 9% após a incorporação de 20-50% em peso de PLA.

Foi reportado que diferentes conteúdos de co-polietersulfona (coPES) em resinas com dois monômeros epóxi diferentes, baseados no éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA) e triglicidil-p-aminofenol (TGAP), curados com bis (2,6-dietilnilina) (MDEA) modificou o comportamento viscoelástico e morfológico do sistema. A temperatura de transição vítrea (T_g) mostrou tendência crescente com a adição de coPES para todas as razões DGEBA / TGAP. Misturas com conteúdo de TGAP superior a 25% mostraram que quanto ao maior conteúdo de coPES, uma morfologia de fase mais homogeneamente distribuída foi observada (Cicala *et al.*, 2018).

A resina epóxi DGEBA foi modificada por Parameswaranpillai *et al.* (2020) através da incorporação de copolímero tribloco de poli(ϵ -caprolactona)-bloco-poli(dimetil-siloxano)-bloco-poli(ϵ -caprolactona) (PCCP-PDMS-PCL) na presença de 4,40-diaminodifenilmetano (DDM). Os autores investigaram o efeito da interação da ligação intermolecular de hidrogênio no comportamento de cura, morfologia, propriedades termomecânicas e umectantes da superfície do DGEBA modificado por (PCCP-PDMS-PCL). Os blocos PCL do (PCCP-PDMS-PCL) são miscíveis com a fase epóxi, enquanto os blocos PDMS permanecem imiscíveis. A adição de copolímero diminuiu a densidade de reticulação reduzindo a temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema. A incorporação de 5 pcr de (PCCP-PDMS-PCL) melhorou a resistência à tração, o alongamento e a tenacidade à tração em cerca de 20%, 55% e 90%, respectivamente. A estabilidade térmica e o ângulo de contato com a água permaneceram inalterados.

O copolímero tribloco poli(metil metacrilato)-b-poli(butil acrilato)-b-poli(metilmetacrilato) (MAM) foi usado por Tao *et al.* (2020) para modificar a resina epóxi DGEBA para melhorar sua resistência. A adição de MAM não alterou o mecanismo de cura, mas dificultou a cura da resina epóxi. Nas análises de FTIR, foi observado

que o MAM apresentou boa compatibilidade com a resina epóxi porém não participou da reação de cura e não afetou a estrutura do epóxi curado. A resistência ao impacto em compostos DGEBA/MAM com um teor de MAM de 10 pcr aumentaram 83,5%, em comparação com DGEBA puro, podendo ser atribuída às nanopartículas formadas durante o processamento de DGEBA/MAM.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Biopolímero poli (ácido láctico) (PLA) 3251, grau de extrusão 2003D, adquirido na NatureWorks Ingeo (Minnesota, EUA). Éter diglicídico do bisfenol A - DGEBA (DER 331) com peso equivalente de epóxido de 182–192 g/eq, anidrido metil tetrahidroftálico (MTHPA) e 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol (DEH 35) fornecidos pela Olin Corporation (São Paulo, Brasil). As estruturas químicas das matérias-primas, bem como seus grupos reativos (destacados em vermelho e azul) e as interações sugeridas entre MTHPA/DEH 35 são exibidas na Figura 15. As informações técnicas dos materiais estão dispostas no anexo.

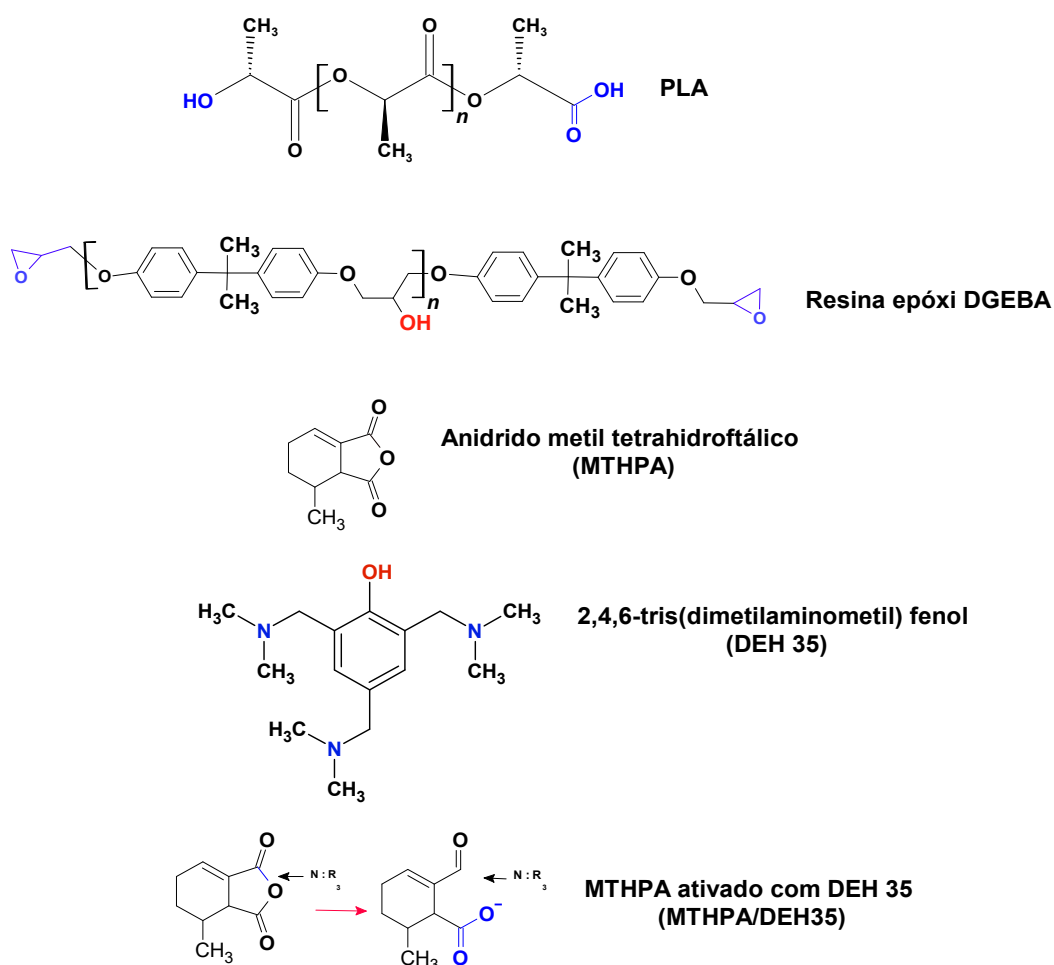


Figura 15. Estruturas químicas das matérias-primas utilizadas.

3.2 Metodologia

3.2.1 Compostos epóxi/PLA

Como primeira etapa, o PLA (com conteúdo de 10, 20, 30 e 90 pcr) foi misturado com a resina epóxi pura sob agitação magnética; a mistura foi realizada a 160°C³, 800 rpm por 30 min. Em seguida, o aquecedor magnético foi desligado e a mistura foi reservada até a temperatura diminuir para 40°C.

3.2.2 Compostos epóxi/PLA/MTHPA/DEH 35 não curados

Como segunda etapa, o endurecedor (MTHPA) e o catalisador (DEH 35) foram adicionados ao epóxi/PLA. Todos os materiais foram misturados usando um agitador magnético por 10 min, a 800 rpm e 40 °C. O conteúdo dos reagentes e compostos produzidos estão codificados na Tabela 1.

Tabela 1. Composições dos compostos

Composição	Resina Epóxi	Endurecedor	Catalisador	Termoplástico
	DER 331	MTHPA (pcr)	DEH 35 (pcr)	PLA (pcr)
E ¹	100	0	0	0
E/M ³ /D ⁴	100	87	5	0
E/P10/M/D	100	87	5	10
E/P20/M/D	100	87	5	20
E/P30/M/D	100	87	5	30
E/P90/M/D	100	87	5	90
P ² 100	0	0	0	100

¹ Resina Epóxi DGEBA; ² PLA; ³ MTHPA; ⁴ DEH 35.

3.2.3 Compostos epóxi/PLA/MTHPA/DEH 35 curados sob influência da temperatura

Na terceira etapa, os compostos foram curados em um forno sob taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente (20°C) a 40, 60, 80, 100, 120 e

³ Fusão do PLA. Informações da ficha técnica, bem como os gráficos de DSC do PLA estão dispostos nos Anexos.

140 °C⁴, os compostos foram mantidos na temperatura final por 30 min⁵. Posteriormente, os compostos foram caracterizados por RMN-H, FTIR e DSC. Este procedimento foi realizado para coletar informações quantitativas relacionadas ao desenvolvimento da reação e interação entre os grupos funcionais, isto é, anel epóxido, hidroxila e carbonila, juntamente com a temperatura; portanto, para elucidar a cinética de cura.

A metodologia de preparação dos compostos está ilustrada de forma esquemática na Figura 16.

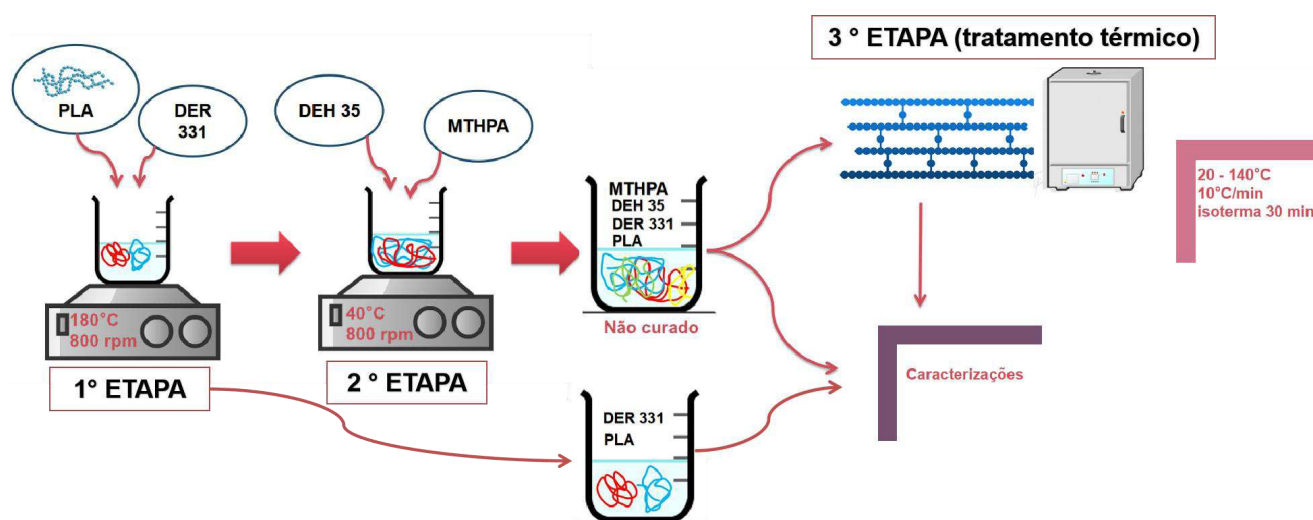


Figura 16. Esquema da obtenção dos compostos E/P/M/D.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Investigação das reações de cura por FTIR

Após o aquecimento isotérmico (seção 3.2.3), os compostos da Tabela 1 foram caracterizados usando FTIR e DSC (como descrito na seção 3.3.3). Os espectros foram coletados na faixa de comprimento de onda 4000-600 cm⁻¹, com 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, aplicando o modo ATR. O equipamento utilizado foi o *Perkin Elmer Spectrum 400 (Waltham, Massachusetts, EUA)* e a modelagem dos dados foi realizada no *software Spectrum*.

⁴A 140°C não foi observada entalpia exotérmica em varreduras DSC, e a cura foi assumida como concluída.

⁵ Para ter como garantia a estabilização.

3.3.2 Ressonância magnética nuclear (RMN-H)

As análises de RMN foram realizadas em um espectrômetro Bruker Ascend 400 (Bruker, Billerica, MA, EUA) operado a 400 MHz para ^1H -RMN. As amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) contendo tetrametilsilano (TMS) ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}$) como padrão interno.

3.3.3 Investigação da cinética de cura usando FTIR

O grau de conversão (α) foi calculado usando uma adaptação da Lei de Beer-Lambert, como mostrado na Equação 6 (Rueggeberg *et al.*, 1990), na qual a banda de referência utilizada é teoricamente constante durante toda a reação $(A_R)_{0 \rightarrow T}$; nesse caso, essa é a banda correspondente à vibração de alongamento da ligação C=C a 1510 cm^{-1} , característica do anel aromático; a segunda banda está associada aos grupos funcionais reativos que participarão da reação de cura $(A_C)_{0 \rightarrow T}$, ou seja, a banda a 910 cm^{-1} que está associada ao anel epóxido e durante o desenvolvimento da cura diminui devido à abertura do anel epóxi (Finzel *et al.*, 1995; Cholake *et al.*, 2014).

$$\alpha = 1 - \frac{\left(\frac{A_C}{A_R}\right)_t}{\left(\frac{A_C}{A_R}\right)_0} \quad (6)$$

3.3.4 Investigação da cinética de cura por DSC

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) mede as entalpias associadas a transições de fases e reações químicas, como entalpias de fusão e cristalização devido a transições de fases cristalizáveis, bem como reações de reticulação em compostos termorrígidos, respectivamente, e também fornece a temperatura nas quais esses processos ocorrem. Portanto, o grau de conversão e a taxa de conversão podem ser determinados modelando os termogramas, isto é, o fluxo de calor em função da temperatura (Pandita *et al.*, 2012). A cura do

Epóxi/PLA/MTHPA/DEH 35 (E/P/M/D) foi seguida usando DSC Q20 da TA Instruments (New Castle, DE, EUA). Amostras com aproximadamente 3 mg foram testadas em uma panela de alumínio padrão fechada sob fluxo de nitrogênio gasoso de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas/resfriadas de 25°C a 200°C, a taxas usadas de de aquecimento/resfriamento/reaquecimento foram 2,5, 5, 10, 15 e 20 °C/min.

A Figura 17 apresenta uma curva típica de DSC da resina epóxi, adquirida usando o programa de temperatura descrito acima. Especificamente, nesta figura, a taxa de aquecimento usada foi de 10 °C/min. Durante o primeiro aquecimento (1°) é observado: um pico exotérmico (93,0 – 156,5°C), que corresponde à reação de cura do epóxi (Kumar *et al.*, 2019). Durante o ciclo de resfriamento (2°), nenhum evento térmico é observado. Durante o reaquecimento (3°) são exibidos: a transição vítrea (T_g) do epóxi (107,1 °C). A modelagem matemática realizada pelo *software Kinetics Neo da Netzsch* neste trabalho, ou seja, modelagem cinética está relacionada aos dados adquiridos durante o primeiro ciclo de aquecimento (1° estágio). Os modelos a serem aplicados na modelagem cinética são Ozawa, Kissinger, Friedman isoconversional e autocatalítico e Málek.

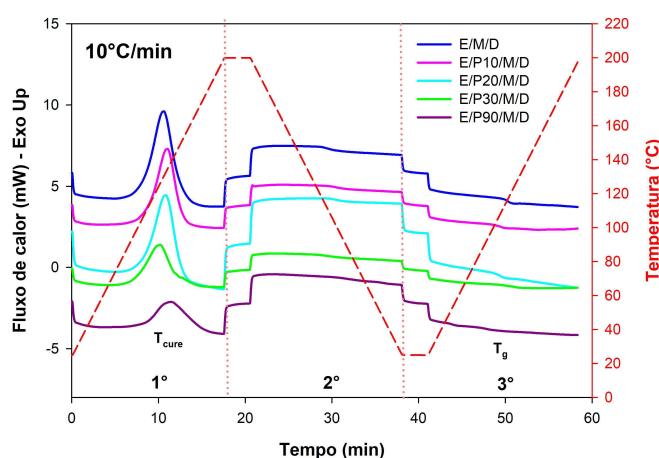


Figura 17. Curva de DSC típica de resina epóxi curada com MTHPA/DEH35 em taxas de aquecimento/resfriamento de 10°C/min (pico exotérmico para cima).

Os parâmetros de DSC foram calculados através do *Software INTEGRAL* (Canedo *et al.*, 2016). A partir de um gráfico (exemplo: Figura 17) de fluxo de energia (J) versus tempo (t) são traçadas as tangentes à curva $J = J(t)$ antes e depois do evento. O tempo inicial (t_1) e final (t_2) do evento são visualmente estabelecidos na curva, partindo da linha de base. O α (grau de conversão de cura) para o evento é

calculado como uma função do tempo (t) por integração da área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como uma reta entre os pontos inicial e final, de acordo com a Equação 7:

$$\alpha(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (7)$$

Onde: J_0 é a linha base (uma linha reta no presente caso) e E_0 é o calor latente total da mudança de fase:

$$E_0 = \frac{1}{E_0} \int_{t_2}^{t_1} |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (8)$$

Onde: t_1 e t_2 são os momentos iniciais e finais do evento térmico. A velocidade de alteração de fase (cura) “c” é descrita pela Equação 9:

$$c(t) = \frac{d(x, \alpha)}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (9)$$

Com estes dados, o pico (máximo) e a taxa de cura média podem ser calculados. A conversão (α) e a taxa de conversão (C) podem ser expressas como funções da temperatura (T), conhecendo a relação linear entre o tempo e a temperatura durante o evento:

$$T = T_1 + \phi(t - t_1) \quad (10)$$

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. A entalpia, pois a mudança de fase ocorre em pressão constante, é calculada a partir de E_0 , da fração de polímero w_P e da massa da amostra m_S :

$$\Delta H = \frac{E_0}{w_P m_S} \quad (11)$$

3.4 Modelagem cinética de Cura

O método isoconversional assume que o valor de conversão é constante no pico da exoterma, em uma análise DSC, e é independente da taxa de aquecimento. Isso o torna igualmente eficaz para as reações de enésima ordem e autocatalíticas. Os modelos isoconversionais podem ser obtidos através da integração de métodos (Ozawa e Kissinger), derivação (Friedman) e incremento de (Vyazovkin). Neste trabalho, os métodos de Kissinger (Kissinger, 1957), Friedman (Friedman, 1964) e Ozawa serão aplicados (Vyazovkin e Wight, 1998; Vyazovkin *et al.*, 2010).

3.4.1 Modelo de Ozawa

O modelo de Ozawa considera E_a constante durante toda a faixa de conversão. Além disso, a taxa máxima de reação – na temperatura de pico (T_{mp}) – é independente da taxa de aquecimento (β). Neste modelo, a energia de ativação é determinada por corridas não isotérmicas em diferentes taxas de aquecimento, a partir da regressão linear do $\log \beta$ versus $1000/T_{mp}$, Equação 12, no qual a E_a corresponde a inclinação da reta e $\ln[Af(\alpha)]$ o seu intercepto (Kissinger, 1957). A equação (10) foi derivada assumindo energia de ativação constante. Essa suposição obviamente introduz algum erro sistemático na estimativa de E_a , se E_a variar com α .

$$\frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_{mp}}\right)} = \frac{-1,502E_a}{R} \quad (12)$$

3.4.2 Modelo de Kissinger

O método Kissinger é baseado em uma série de experimentos não isotérmicos sob várias taxas de aquecimento (β). O pico exotérmico de temperatura (T_{mc}), considerado um ponto de conversão constante, é medido a cada taxa de aquecimento (Kissinger, 1957). O plot $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_{mc}}$ e uma linha reta é ajustada

aos dados. A inclinação da linha é igual a $-\frac{E}{R}$ enquanto que a intercessão produz $\ln\left(\frac{AR}{E}\right)$. Se a equação da taxa geral (Equação 4) for diferenciada por partes e

considerando $\beta = \frac{dT}{dt}$:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E}\right] - \frac{E}{RT_m} \quad (13)$$

Onde T_{mc} representa a temperatura máxima de pico, β é a taxa de aquecimento, E_a é a energia de ativação do sistema. R é a constante de gás e A é o fator exponencial.

O modelo de Kissinger fornece resultados independentes do mecanismo de reação e permite determinar a energia de ativação, principalmente devido à forte dependência de temperatura da constante de taxa (Musiał *et al.*, 2017)(Kissinger, 1957).

3.4.3 Modelo de Friedman

Diferentemente dos dois modelos anteriores, no modelo de Friedman isoconversional ambos os parâmetros cinéticos E_a e $\ln[Af(\alpha)]$ são dependentes da taxa de conversão da reação, sendo assim a E_a não é assumida constante (Friedman, 1965). Para a análise cinética, a taxa de conversão como função da temperatura e conversão pode ser calculada usando a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (14)$$

Onde $K(T)$ e $f(\alpha)$ denotam a constante de velocidade de reação e modelo de reação.

Nota-se que a constante da taxa de reação é descrita pela equação de Arrhenius, como segue:

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (15)$$

Onde A é um fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante universal de gases, e T é a temperatura absoluta.

Substituindo a Equação (14) na Equação (15), tem-se a relação que leva à correlação, em que a inclinação de $\ln t_{\alpha,i}$ vs. $1/T_i$ indica E_a/R

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{A_\alpha} \right] + \frac{E_a}{RT_i} \quad (16)$$

Onde $g(\alpha)$ é o resultado da integração do modelo de reação e $t_{\alpha,i}$ é o tempo no qual a conversão atinge um certo valor na temperatura T_i . A partir de gráficos de $\ln t_{\alpha,i}$ vs. $1/T_i$, estima-se a energia de ativação E_a com base na Equação 16.

Assumindo que o modelo da reação de cura está em ordem n, a taxa de cura pode simplesmente ser obtida como:

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right] = \ln k + n \ln(1-\alpha) \quad (17)$$

A inclinação e o intercepto da reta $\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \right]$ vs. $\ln(1-\alpha)$ fornecem os parâmetros n e $\ln(k)$, respectivamente. Além disso, de acordo com a Equação (15), E_a é a inclinação da reta, do gráfico obtido de $\ln(k)$ vs. $1/T$.

3.4.4 Modelo de Málek

De acordo com o método de Málek, todos os parâmetros cinéticos podem ser calculados a partir de uma curva DSC não-isotérmica se a energia de ativação (E_a) for conhecida. A energia de ativação pode ser calculada a partir de vários modelos cinéticos como pelo método de Friedman isoconversional, que permite determinar E_a dependente da taxa de conversão da reação, como mencionado anteriormente. Para selecionar o modelo cinético que melhor descreve os dados do DSC, as seguintes

funções devem ser definidas adequadamente, z (Eq. 18) e y (Eq. 19) (Montserrat e Málek, 1993; Montserrat *et al.*, 1995).

$$Z(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha T_\alpha^2 \left[\frac{\pi(\chi)}{\beta T_\alpha} \right] \quad (18)$$

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha \exp(\chi) \quad (19)$$

Onde $\chi = Ea/RT$ e β significa taxa de aquecimento aplicada em condições não-isotérmicas. A aproximação integral da temperatura $\pi(\chi)$ permite integrar a partir da equação geral:

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

Em que T_α é a temperatura em um dado grau de conversão e $\chi = Ea/RT_\alpha$ foi determinado por Senum e Yang [31] usando métodos numéricos de 4ª ordem para

integração $\frac{d\alpha}{f\alpha}$. Em estudos não isotérmicos de resinas epóxi, as funções $z(\alpha)$ e $y(\alpha)$ resultam em gráficos de padrão côncavo, com parâmetros seguindo o critério $0 < \alpha_M < \alpha_p^\infty \neq 0.632$, no qual determina a confiabilidade de Šesták– modelo

autocatalítico de Berggren. Portanto, dado que $p = \frac{m}{n} = \frac{\alpha_M}{1 - \alpha_M}$ tem-se a seguinte Eq. 21:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}} \right) = \ln A + n [\alpha^p (1 - \alpha)] \quad (21)$$

Através do plot $\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}} \right)$ versus $[\alpha^p (1 - \alpha)]$ o $\ln A$ pode ser determinado a partir do intercepto da reta e o n como coeficiente angular (Montserrat *et al.*, 1996).

4 RESULTADOS

4.1 Investigações de interações e reações químicas por RMN-H e FTIR

Espectros de RMN-H dos compostos E/P30, E/P30/M/D não curado e E/P30/M/D submetido a um tratamento térmico à 60°C estão ilustrados na Figura 18.

Os sinais do PLA são observados em aproximadamente $\delta = 1,5$ e 5,2 ppm, atribuíveis aos prótons metil e metileno nas cadeias de PLA. Para resina epóxi, os picos f' e f em $\delta = 7,1$ e 6,8 ppm correspondem aos prótons aromáticos e o pico a $\delta = 1,6$ ppm (pico g) relacionado aos prótons metílicos (Thakur *et al.*, 1998). No grupo epóxido, por causa da tensão do anel, a desblindagem não é tão boa e os hidrogênios do anel epóxi aparecem entre $\delta = 2,5 - 3,5$ ppm (picos c, d). O pico h de baixa intensidade é designado como fragmento alifático, presente em resinas epóxi contendo oligômeros com $n > 0$, onde a intensidade aumenta à medida que se aumenta o grau de polimerização (n) (Garcia e Soares, 2003).

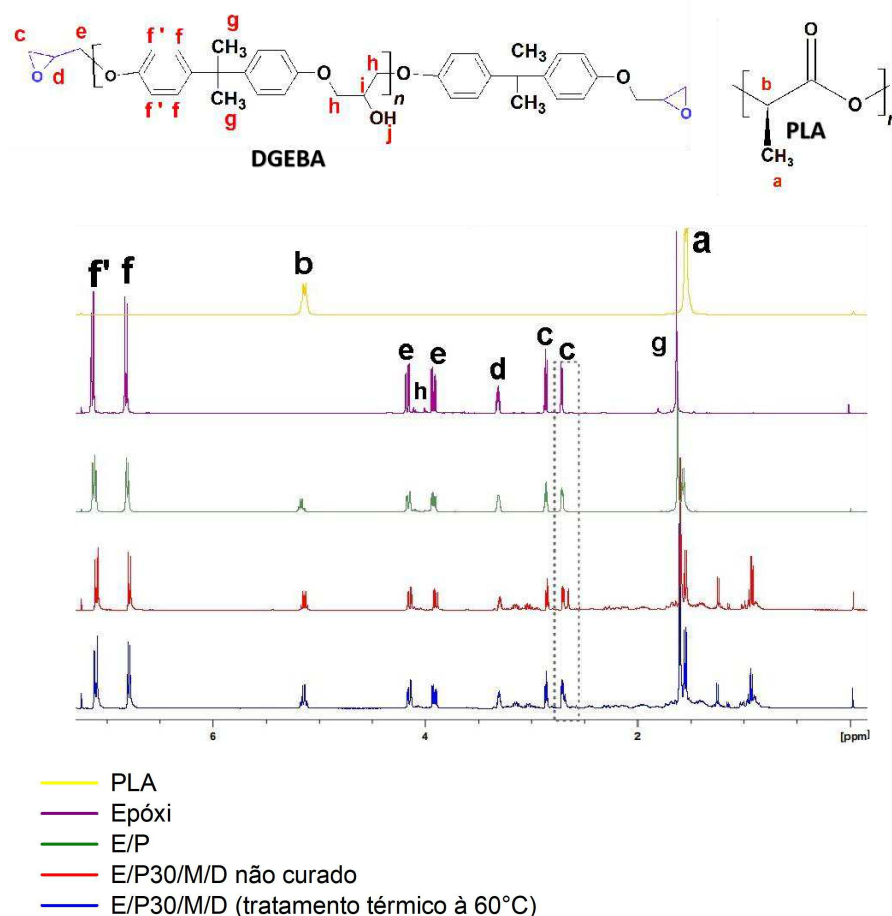


Figura 18. Espectro de ^1H -RMN para o DGEBA, PLA, E/P e compostos E/P/M/D.

Observa-se a presença dos sinais dos grupos metil e metileno do PLA nos compostos E/P30, E/P30/M/D não curado e E/P30/M/D submetido ao tratamento térmico à 60°C, no entanto o deslocamento dos sinais não foram alterados indicando que não houve reações primárias (covalentes) entre o PLA e a resina epóxi. Conforme mostrado na Tabela 2, a integral do pico c (sinal do hidrogênio do anel epóxi) apresentou aumento de 1,07 para 1,52 ppm após submeter os compostos E/P30/M/D a um tratamento térmico à 60°C. Esse comportamento sugere que nessa temperatura reações de abertura de anel epóxi tenham ocorrido; a análise química por FTIR em intervalos de temperatura de 20 a 140°C investigam essas reações, bem como a evolução dos grupos químicos reativos ao longo da extensão de cura.

Tabela 2. Valores das integrais dos sinais de ¹H-RMN do grupo funcional do DGEBA.

Picos	Prótons dos grupos químicos	E/P	E/P/M/D não curado	E/P/M/D (tratamento térmico à 60°C)
e	Prótons do grupo reativo	1,1	1,1	1,2
e	Prótons do grupo reativo epóxido	1,1	1,1	1,1
d	Prótons do grupo reativo epóxido	1,0	1,0	1,0
c	Prótons do grupo reativo epóxido	1,0	1,0	1,0
c	Prótons do grupo reativo epóxido	1,0	1,0	1,5

Os espectros de FTIR do PLA (P100), DGEBA (E) e compostos de E/P estão apresentados na Figura 19. O espectro do PLA exibe bandas em 2995 – 2946 cm⁻¹, pertencentes às vibrações de alongamento de CH (CH₂, CH₃), 1748 cm⁻¹ devido o alongamento C=O (carbonila do grupo éster), 1450 cm⁻¹ relacionada a ligação C-H (tesoura, CH₂, CH₃) e em 1180 – 955 cm⁻¹ associada aos alongamentos C–O, C–O–C e a deformação do OH (Xiong *et al.*, 2013; Xing e Matuana, 2016). Os espectros de FTIR do DGEBA apresentam bandas em 2965 – 2873 cm⁻¹ atribuídas as vibrações de alongamento do CH (CH₂, CH₃), em 1608 cm⁻¹ e 1510 cm⁻¹ devido o estiramento e alongamento C=C do anel aromático, respetivamente, 1132 cm⁻¹ atribuído ao alongamento da vibração C-O-C e 915 cm⁻¹ correspondente ao alongamento da vibração C-O do anel epóxi (Cherdoud-Chihani *et al.*, 1998; 2003).

Todos os compostos E/P apresentaram um deslocamento de ~ 8 cm⁻¹ da banda correspondente a carbonila do grupo éster da cadeia do PLA (de 1748 para

1756 cm^{-1}), como ilustrado na Figura 19. Esse deslocamento pode ser uma indicação de interação por ponte de hidrogênio entre a carbonila do PLA e o grupo hidroxila e / ou oxirano da resina epóxi (DGEBA) (Hameed *et al.*, 2010; Xing e Matuana, 2016). Essas ligações secundárias podem contribuir adequadamente para a capacidade de *trabalhabilidade* do composto, pois são ligações de baixa energia que podem repetidamente se desprender e se re-ligar sob a influência de agentes externos, como aquecimento e / ou tensão, sem danificar consideravelmente a microestrutura (Luo *et al.*, 2009). Uma vez que, ao aquecer os compostos E/P (acima da T_g e abaixo da T_m do PLA), movimentos rotacionais e de translação do PLA são livremente desimpedidos podendo ocorrer dilatação estrutural; para falhas sutis, como a propagação de microfissuras pode ser evitada, bem como o reparo microestrutural, já que o PLA no estado de borracha ou fluido pode preencher micro cavidades, reforçando a trabalhabilidade do composto, conforme apresentado mais adiante no esquema 1. (Luo *et al.*, 2009). Interações sugeridas entre DGEBA e PLA são apresentadas na Figura 20.

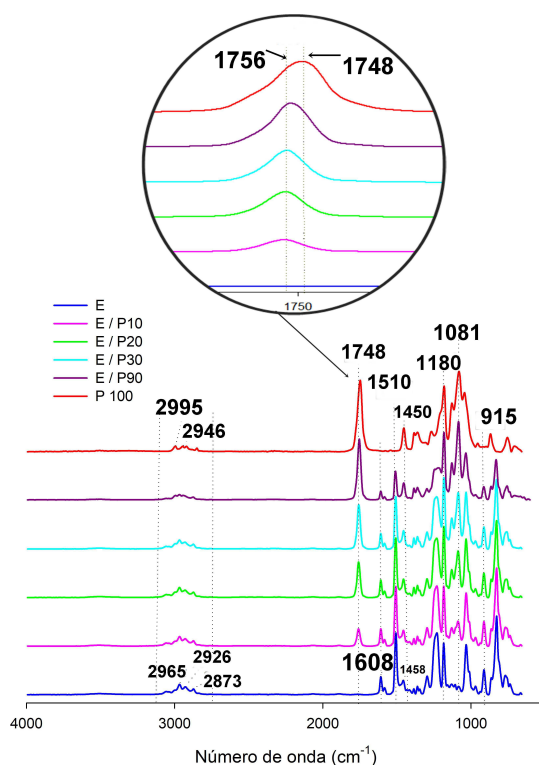


Figura 19. Espectros FTIR do PLA (P100), da resina epóxi DGEBA (E) e dos compostos de E/P.

Fenômeno semelhante ao verificado nos compostos E/P foi observado por Al-Mulla *et al.* (2010), que sugeriram presença de pontes de hidrogênio entre o

grupo oxirano do óleo de palma epoxidado (EPO) e os grupos hidroxila terminais do PLA, enquanto Xu e Qu (2009) sugeriram pontes de hidrogênio entre o grupo éster do PLA e o grupo oxirano da EPO. Também foram observadas interações de ligação de hidrogênio entre o grupo carbonila da PCL e o grupo hidroxila da DGEBA, conforme relatado por Ni e Zheng (2005).

No presente trabalho, para os compostos E/P sem a adição do agente de cura MTHPA e do catalisador DEH 35 sugere-se presença apenas de reações secundárias através de interações de ponte de hidrogênio entre as carbonilas do PLA e os grupos hidroxila ou anel epóxido da resina DGEBA. Mediante o controle reacional e do processo, essas interações possibilitam formação de *centros de trabalhabilidade* aos compostos E/P.

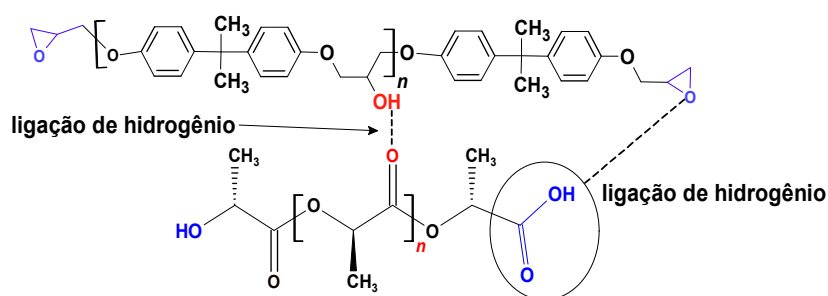


Figura 20. Proposta de pontes de hidrogênio entre epóxi e PLA.

Os espectros de FTIR dos compostos não curados E/P/M/D estão ilustrados na Figura 21. As bandas dos principais grupos químicos do MTHPA (M) e DEH 35 (D) estão apresentadas na Tabela 3.

A adição do M/D aos compostos E/P deslocou as bandas da carbonila do PLA de 1748 para 1780 cm^{-1} . Apenas o composto E/P90/M/D apresentou uma banda com pico duplo em 1780 cm^{-1} , atribuído a ligação do estiramento assimétrico C=O do anidrido MTHPA (Tabela 3), e 1756 cm^{-1} , correspondente a vibração C=O do éster da cadeia do PLA ligada por ligação de hidrogênio com as hidroxilas do DGEBA (como visto na Figura 19), respectivamente. A presença de deslocamento das bandas pode estar associada a ocorrência de interações secundárias entre o anidrido, as carbonilas do PLA e hidroxila/anel epóxi do DGEBA.

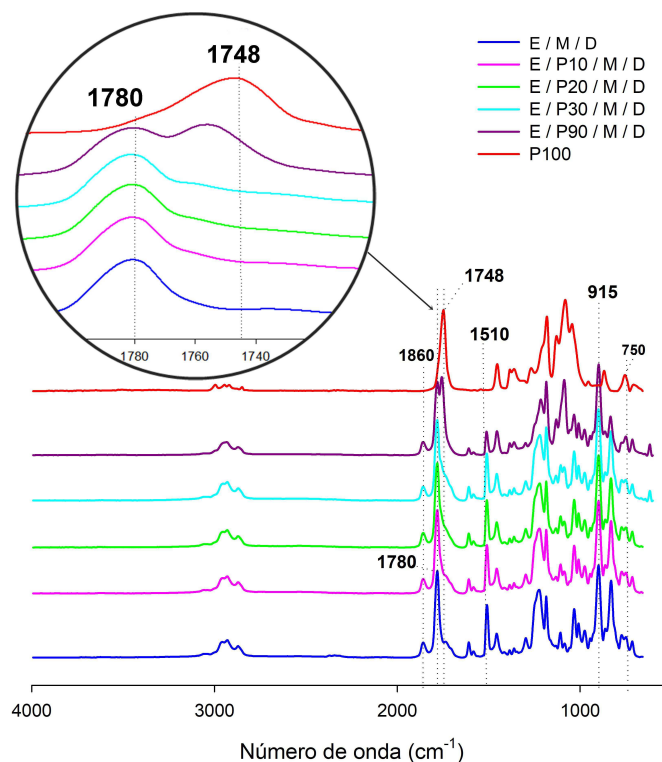


Figura 21. Espectros de FTIR de composto não curado E/P/M/D.

Tabela 3. Atribuição das bandas de frequência do MTHPA e DEH 35

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramento -CH	2961
Estiramento -CH ₂	2929
Estiramento -CH ₃	2872
Deformação axial simétrica de -C=O	1860
Deformação axial assimétrica de -C = O	1780
Deformação angular simétrica de -CH ₂	1460
Estiramento -C-O-C	1219

Com o objetivo de investigar a evolução das reações de cura em compostos E/P/M/D, amostras selecionadas foram aquecidas a várias temperaturas entre 20°C (compostos não curados)⁶ e 140 °C (compostos totalmente curados). Esses espectros estão ilustrados nas Figuras 22 e 23. A Tabela 4 apresenta as bandas dos principais grupos químicos, que fornecem informações a respeito das reações de cura, para cada composição estudada.

A evolução dos grupos reativos éster, ácido carboxílico e anidrido durante as reações de cura ao decorrer da temperatura foi seguida por espectros de FTIR na

⁶ Indicando presença das bandas 915 cm⁻¹ correspondente as vibrações C-O do anel oxirano e das bandas em 1860 e 1780 cm⁻¹ atribuídas ao anidrido cíclico do MTHPA.

Figura 22 (a-b) e esquematizada na Figura 24. No intervalo de 20 a 100°C, observam-se as vibrações das carbonilas referente ao anidrido cíclico MTHPA – bandas em 1860 e 1780 cm^{-1} . Sob efeito da temperatura as reações de cura da resina epóxi são iniciadas; (1) as hidroxilas presentes no DGEBA reagem abrindo o anel do anidrido formando monoésteres ($\text{C}=\text{O}$, 1731 cm^{-1}) e ácidos carboxílicos ($\text{C}=\text{O}$, 1701 cm^{-1}). Após 100°C, as bandas referentes ao MTHPA (em 1860 e 1780 cm^{-1}) desaparecem, sugerindo que todos os grupos anidrido foram abertos. (2) Os grupos de ácido carboxílico reagem abrindo o anel epóxi formando diésteres ($\text{C}=\text{O}$, 1728 cm^{-1}) e uma hidroxila, a qual prossegue a reação de cura. Em 140°C nota-se apenas uma banda em 1728 cm^{-1} , referente aos grupos ésteres formados a partir das reações de reticulação. Comportamento semelhante foi observado para todas as composições estudadas, exceto para E/P90/M/D, pois em 140°C ainda há a presença da banda 1701 cm^{-1} referente as carboxilas não reagidas.

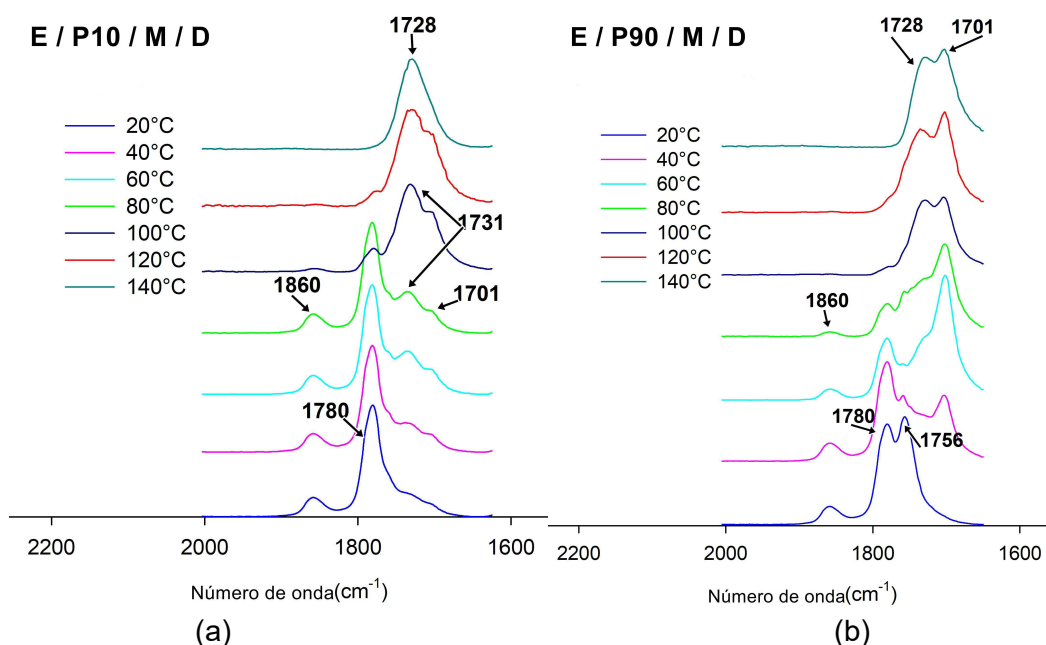


Figura 22. Espectros de FTIR de compostos E/P/M/D adquiridos nas temperaturas indicadas. (a) E/P10/M/D e (b) E/P90/M/D.

O processo de cura é comumente analisado através da reação de abertura do anel epóxico (Cherdoud-Chihani *et al.*, 2003; Jaques *et al.*, 2020). As bandas em 915 e 1510 cm^{-1} , relacionadas ao anel epóxico e ao anel aromático do DGEBA, respectivamente, podem ser utilizadas como indicadores do desenvolvimento da cura. Durante o processo de cura, como ilustrado na Figura 24, dois mecanismos

podem ocorrer; (1) os anéis epóxidos são abertos por grupos de ácido carboxílico resultantes da reação do anidrido com as hidroxilas da resina epóxi; (2) na presença de uma amina terciária (DEH 35) como catalisador a reação é facilitada, pois também ocorre através da abertura do anel epóxido com anidrido ativado por uma amina (Gotro e Prime, 2002).

As mudanças nos espectros de FTIR bem como a evolução das bandas 915 e 1510 cm^{-1} , no decorrer do processo de cura em diferentes temperaturas, estão mostradas na Figura 23. O aumento da temperatura favoreceu as reações de reticulação, promovendo um aumento da banda em 3500 cm^{-1} (estiramento OH) e redução da banda em 915 cm^{-1} devido à abertura do anel epóxi; desaparecimento da banda em 1860 cm^{-1} e mudança da banda em 1780 para 1729 cm^{-1} , devido o consumo do MTHPA através das reações de abertura de anel epóxi, como mostrado na Figura 22. Em todas as temperaturas analisadas, a banda 1510 cm^{-1} permaneceu constante, comprovando a estabilidade do anel aromático nas condições de processo utilizadas.

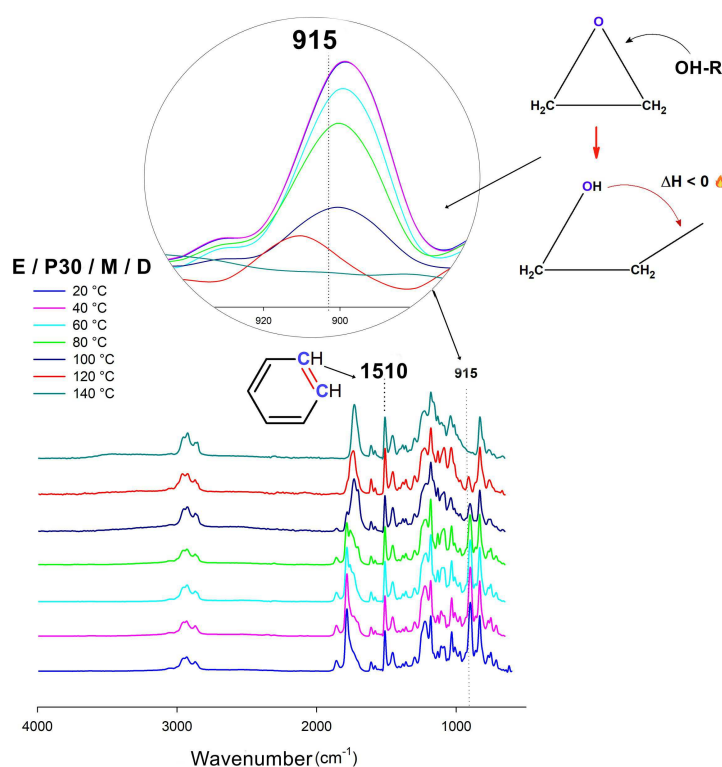
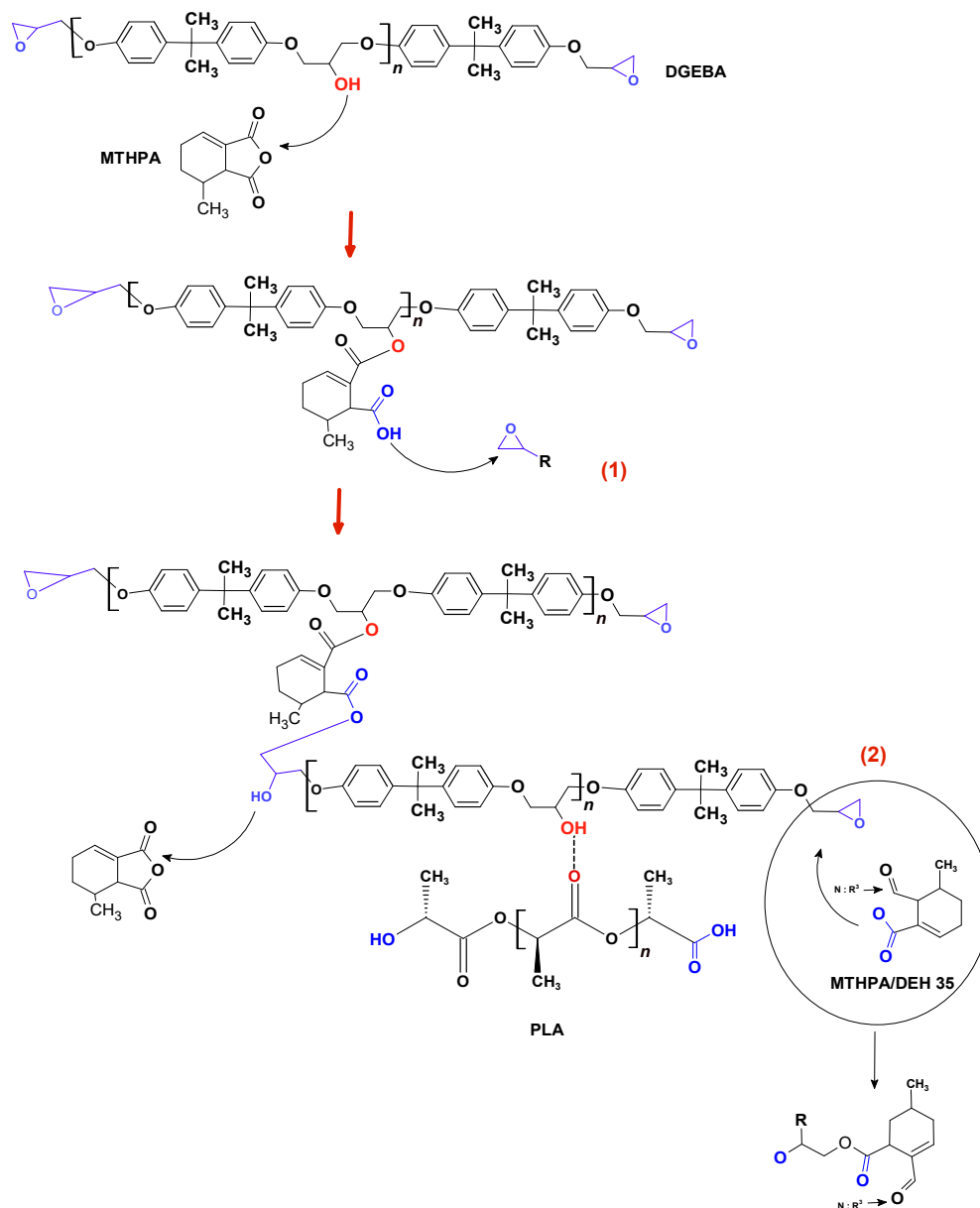


Figura 23. Espectros de FTIR dos compostos E/P/M/D em função da temperatura para E/P30/M/D.



Abertura do anel epóxi por MTHPA
ativado com DEH 35 (M/D)

Figura 24. Reações de reticulação: por abertura do anel epóxi para compostos E/P/M/D.

A análise de FTIR, feita por Yin e Zheng (2005), indicou que houve interações de ligação de hidrogênio entre cadeias do DGEBA reticulado e os polímeros PCL e PEO. As ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da cadeia do epóxi e os átomos de oxigênio do PEO foram mais fortes do que as interações de ligação de hidrogênio entre as hidroxilas do epóxi e as carbônilas da PCL originando interações competitivas nas misturas ternárias de epóxi. Zheng, Zheng, *et al.* (2003) identificaram mudanças no deslocamento das bandas de hidroxila da

resina epóxi para comprimentos de onda mais altos na mistura DGEBA/PCL. Foi observado formação de ligações intermoleculares de hidrogênio envolvendo as carbonilas da PCL e as hidroxilas da resina epóxi curada com amina aromática. As bandas referentes as carbonilas da cadeia da PCL apresentaram ombros em frequência mais baixa de 1702 cm^{-1} em todas as misturas DGEBA/PCL. Esse comportamento foi atribuído à vibração de estiramento das carbonilas ligadas através de ligações de hidrogênio.

Tabela 4. Deslocamento das principais bandas referentes aos grupos químicos reativos dos compostos E/P/M/D

Composição	Oxirano	Anel aromático	Éster	Ácido carboxílico	Anidrido cíclico
	C-O	C=C	C=O	C=O	C=O
P100	-	-	1748	-	-
E	915	1510	-	-	-
M	-	-	-	-	1780
E/P	915	1510	1756	-	-
E/P/M/D não curado	915	1510	1780	-	1780
E/P/M/D curado em 140°C	-	1510	1729	1701	-

4.2 Investigação da conversão de cura por espectros de FTIR

Adotando a banda de referência em 1510 cm^{-1} (A_R)_{0→T} e a banda de cura em 915 cm^{-1} (A_C)_{0→T} o grau de cura pode ser avaliado usando a Lei de Beer-Lambert, conforme mostrado na Figura 25.

As curvas apresentaram forma sigmoidal que demonstram os três estágios de cura; (1) entre α de 0 a 2% há a formação dos primeiros centros ativos, ou seja, período de indução, e início das primeiras reações de reticulação onde a taxa de reação é baixa e aumenta gradativamente; (2) entre α de 2 a 80% com os centros ativos formados a taxa da reação é acelerada devido a maior disponibilidade e mobilidade de grupos reativos prosseguindo a reação de cura; (3) entre α de 80 a 100% a taxa de cura desacelera, pois há diminuição da disponibilidade dos grupos reativos e a rede reticulada formada dificulta a mobilidade das cadeias diminuindo o

progresso da reação, sugerindo mecanismo através do controle difusional (Jaques *et al.*, 2020).

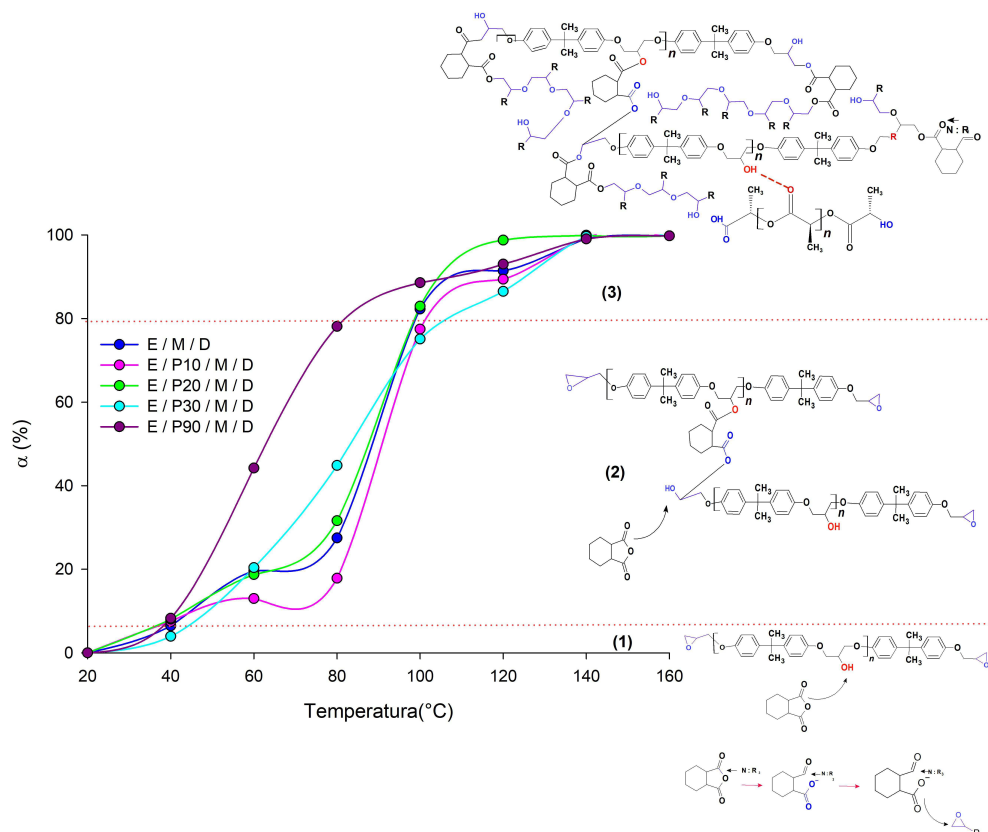


Figura 25. Grau de conversão estimado usando a Lei de Beer-Lambert.

O composto E/P30/M/D apresentou 50% de conversão, a aproximadamente 80 °C. No entanto, nas etapas finais (100 a 140°C), as outras composições apresentaram melhores desempenhos de cura, especialmente o composto E/P20/M/D. No entanto, não é possível observar clara tendência nos estágios intermediários e finais da cura para essas composições. Abbate *et al.* (1994) realizaram um estudo cinético isotérmico por FTIR de compostos DGEBA/policarbonato (PC) e mostraram que a presença de PC não afetou o mecanismo de cura geral, mas diminuiu a taxa de reação inicial e a conversão final dos reagentes.

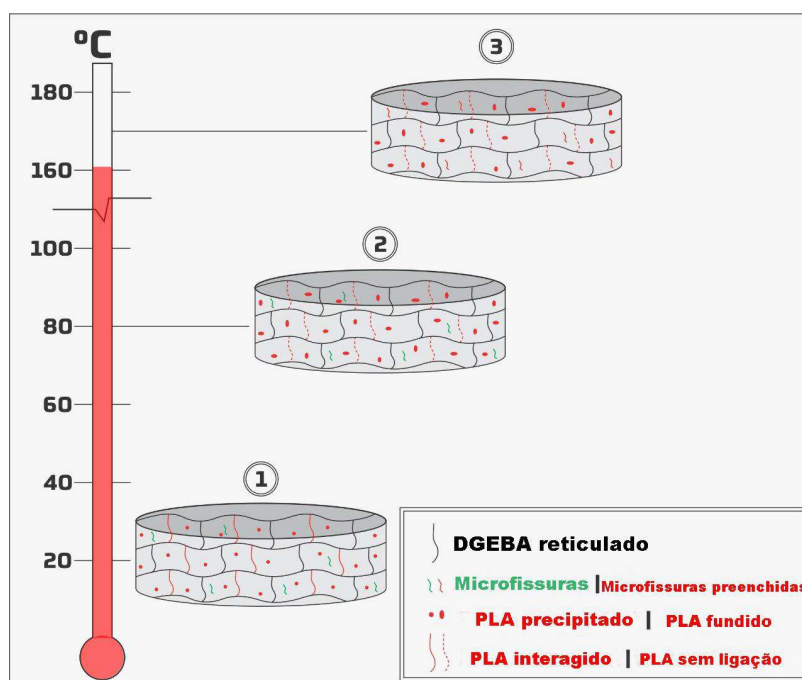
Um desenvolvimento esquemático da microestrutura como função da temperatura é proposto no esquema 1, a partir do qual, com base na discussão acima, algumas sugestões podem ser levantadas.

(1) No estágio 1, presume-se que estão presentes DGEBA reticulado, PLA interagido, PLA precipitado e microfissuras. Em temperaturas inferiores a T_g , o composto está

no estado sólido / rígido, não sendo capaz de deformar significativamente; neste estado, a fratura do composto epóxi é quebradiça, isto é, sem consumo de energia.

(2) No estágio 2, em temperaturas próximas a T_g , ocorrem movimentos macromoleculares do PLA, as interações de ligação de hidrogênio entre epóxi e PLA podem se mover (movimentos rotacionais e de translacionais); espera-se que ocorram interações e quebra destas interações entre epóxi e PLA, dependendo da temperatura e composição. O PLA precipitado está no estado borrachoso, o que pode fornecer deformações adicionais, além de diminuir a propagação mais rápida das microfissuras.

(3) No estágio 3, em temperaturas próximas a $160\text{ }^\circ\text{C}$ (fusão usual do PLA), o PLA está no estado fluido-viscoso, os movimentos macromoleculares são intensificados e as microfissuras do DGEBA nas proximidades do PLA fluido-viscoso podem ser preenchidas, impedindo a fratura frágil.



Esquema 1. Desenvolvimento de microestrutura proposta para E/P/M/D como função da temperatura.

As diferentes temperaturas de processo analisadas, bem como as mudanças composicionais proporcionaram diferentes graus de conversão e estágios de cura. Dessa forma, os parâmetros da cinética de cura, como tempo, temperatura e composição, tem influência direta nas reações químicas desenvolvidas durante o

processo, provavelmente devido à alterações na morfologia e densidade de reticulação, afetando as propriedades finais dos produtos. A análise de DSC foi utilizada para elucidar com mais detalhes fisicamente o comportamento e os mecanismos da cura dos compostos E/P/M/D.

4.3 Medições DSC

As Figuras 26 e 27 mostram curvas de DSC não isotérmicas dos compostos E/P/MD em todas as taxas de aquecimento aplicadas. Durante o primeiro aquecimento, foi observado um pico exotérmico para todas as composições, indicando a reação de cura, que foi observada entre 70 e 180°C com temperatura de pico (ΔT_p) variando de 105 a 150 °C, dependendo da taxa de aquecimento e composição; em geral os picos foram deslocados para temperaturas mais altas com o aumento das taxas de aquecimento de 2,5 a 20°C/min (consultar Tabela 5) devido ao efeito do tempo. Todas as curvas de DSC apresentaram um pico em forma de sino único, sem descontinuidades, ou indícios de processos complexos, que corresponde, sumariamente, à reação de abertura do anel do grupo oxirano DGEBA com MTHPA, corroborando os resultados do FTIR (Kumar *et al.*, 2019). Nenhum evento térmico (fusão/cristalização ou T_g) do PLA foram detectados durante a primeira varredura de aquecimento, sugerindo que o processo de cura impediu a fusão da fase PLA, é razoável sugerir também que o PLA (ou parte) está solubilizado e ou aprisionado na estrutura reticulada da resina epóxi DGEBA, comportamento similar foi visto por Parameswaranpillai *et al.* (2016) em sistemas epóxi modificados com PCL.

Após a adição de 10 e 20 pcr de PLA, os picos exotérmicos foram deslocados para temperaturas mais altas, que podem estar relacionados aos grupos funcionais de PLA que competem e/ou dificultam as reações de reticulação; a 90 pcr de PLA, o efeito é claramente evidenciado, conforme ilustrado na Figura 27 (Schneider *et al.*, 2015). Em relação à entalpia exotérmica (como pode ser visto na Tabela 5), foi menor para os compostos com maior conteúdo de PLA, sugerindo uma diminuição na densidade de reticulação. É hipotetizado que, nesses casos, PLA e epóxi tenham interações secundárias e (ou) ligações primárias menos fortes do que no composto E/M/D reticulado.

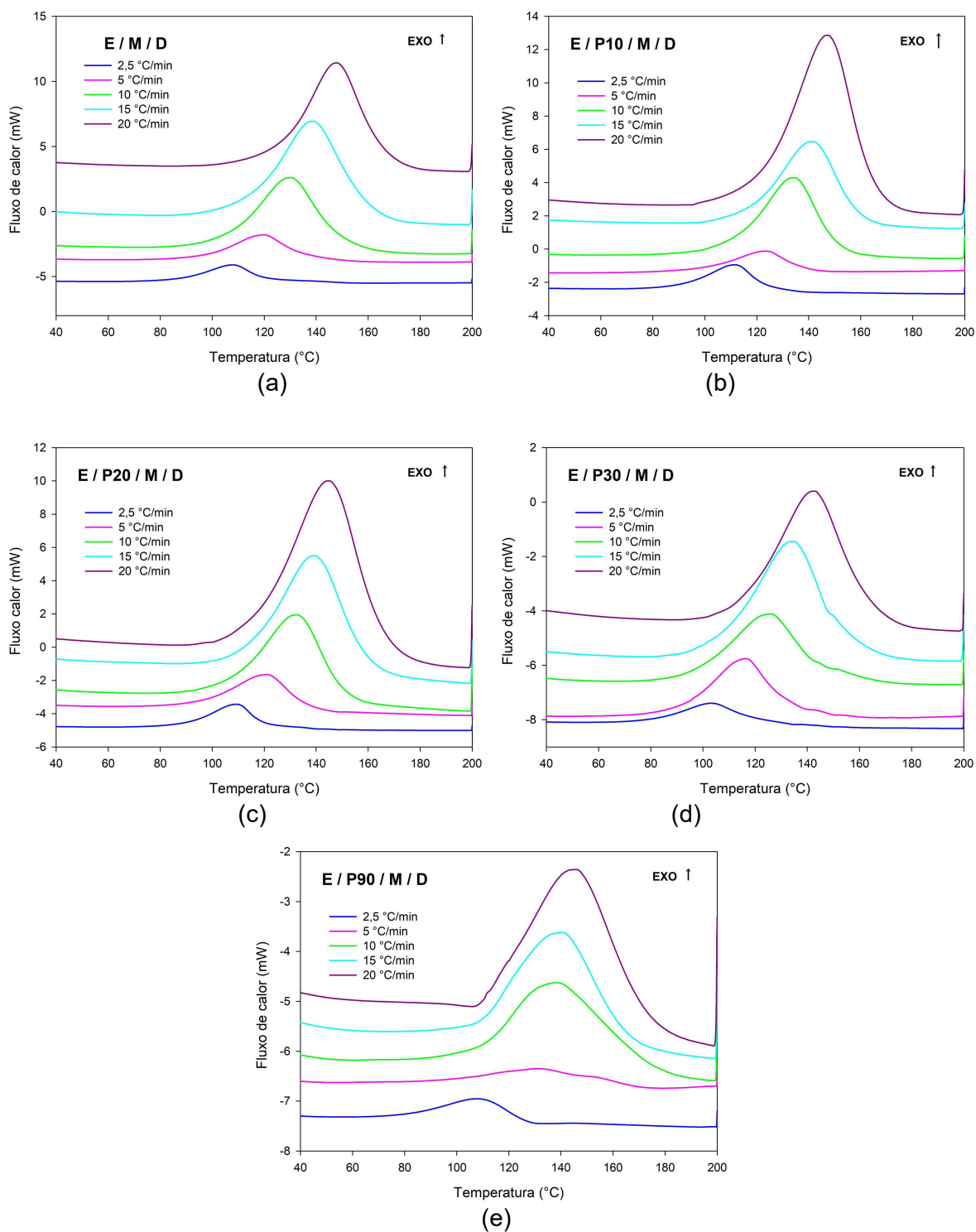


Figura 26. curvas DSC de (a) E/M/D, (b) E/P10/M/D, (c) E/P20/M/D (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D. Compostos e taxas de aquecimento indicadas.

Morell *et al.* (2010) observaram que adição de 20% em peso de poli (éster amida) hiper-ramificada hidroxí-funcionalizada (HBP) produziu efeito acelerador nos primeiros estágios da cura do DGEBA curado com MTHPA, o que foi sugerido à alta

proporção de grupos hidroxila presentes no HBP que podem favorecer o mecanismo não catalisado no início do processo de cura.

Tabela 5. Parâmetros de cura para os compostos E/P/M/D.

Composição	Φ (°C/min)	2.5	5	10	15	20
E/M/D	C_{max} (min ⁻¹)	0.0995	0.1803	0.3394	0.4971	0.7423
	$T_{0.01}$ (°C)	71.18	77.90	88.08	96.11	106.86
	T_p (°C)	108.01	119.90	130.54	138.94	147.80
	$T_{0.99}$ (°C)	149.72	153.89	165.38	169.82	177.11
	ΔH (J/g)	239.4	220.8	248.92	215.13	251.39
E/P10/M/D	C_{max} (min ⁻¹)	0.1065	0.1923	0.3870	0.5524	0.7022
	$T_{0.01}$ (°C)	71.60	80.06	93.03	101.82	100.30
	T_p (°C)	111.60	123.39	134.69	141.73	147.23
	$T_{0.99}$ (°C)	135.24	146.18	156.50	165.45	173.26
	ΔH (J/g)	259.03	195.9	231.21	234.6	249.88
E/P20/M/D	C_{max} (min ⁻¹)	0.1331	0.1940	0.3530	0.5111	0.6314
	$T_{0.01}$ (°C)	76.94	82.78	90.85	97.84	100.38
	T_p (°C)	109.19	121.15	132.95	139.71	144.82
	$T_{0.99}$ (°C)	123.32	141.39	157.65	167.17	174.84
	ΔH (J/g)	175.27	168.97	183.60	162.89	188.23
E/P30/M/D	C_{max} (min ⁻¹)	0.0829	0.1743	0.2991	0.4705	0.6298
	$T_{0.01}$ (°C)	66.65	75.83	82.21	89.91	98.44
	T_p (°C)	103.33	116.41	126.16	134.91	142.78
	$T_{0.99}$ (°C)	152.44	155.24	166.69	168.19	176.00
	ΔH (J/g)	167.49	204.75	162.41	196.52	214.03
E/P90/M/D	C_{max} (min ⁻¹)	0.0865	0.1127	0.2419	0.4401	0.5480
	$T_{0.01}$ (°C)	70.40	82.37	91.84	102.38	109.58
	T_p (°C)	108.50	131.06	138.85	140.96	146.21
	$T_{0.99}$ (°C)	128.24	168.90	180.07	170.63	179.29
	ΔH (J/g)	101.47	72.35	111.99	98.76	110.77
E/P90/M/D	α_{real} (%)	39.0	27.8	43.1	38.1	42.7

C_{max} : taxa de cura do pico no ponto de maior intensidade. $T_{0.01}$: temperatura a 0,01 grau de conversão (assumida como temperatura inicial de cura). T_p : temperatura máxima de cura. $T_{0.99}$: temperatura a 0,99 grau de conversão (assumida como temperatura final de cura). ΔH : calor liberado durante a cura: verdadeiro grau de cura, $\alpha_{real} = \frac{\Delta H_{liberado}}{\Delta H_{total}}$ onde: $\Delta H_{liberado}$ é o calor liberado durante a cura e ΔH_{total} é o calor total da cura epóxi (DGEBA), assumida como 260 (J / g).

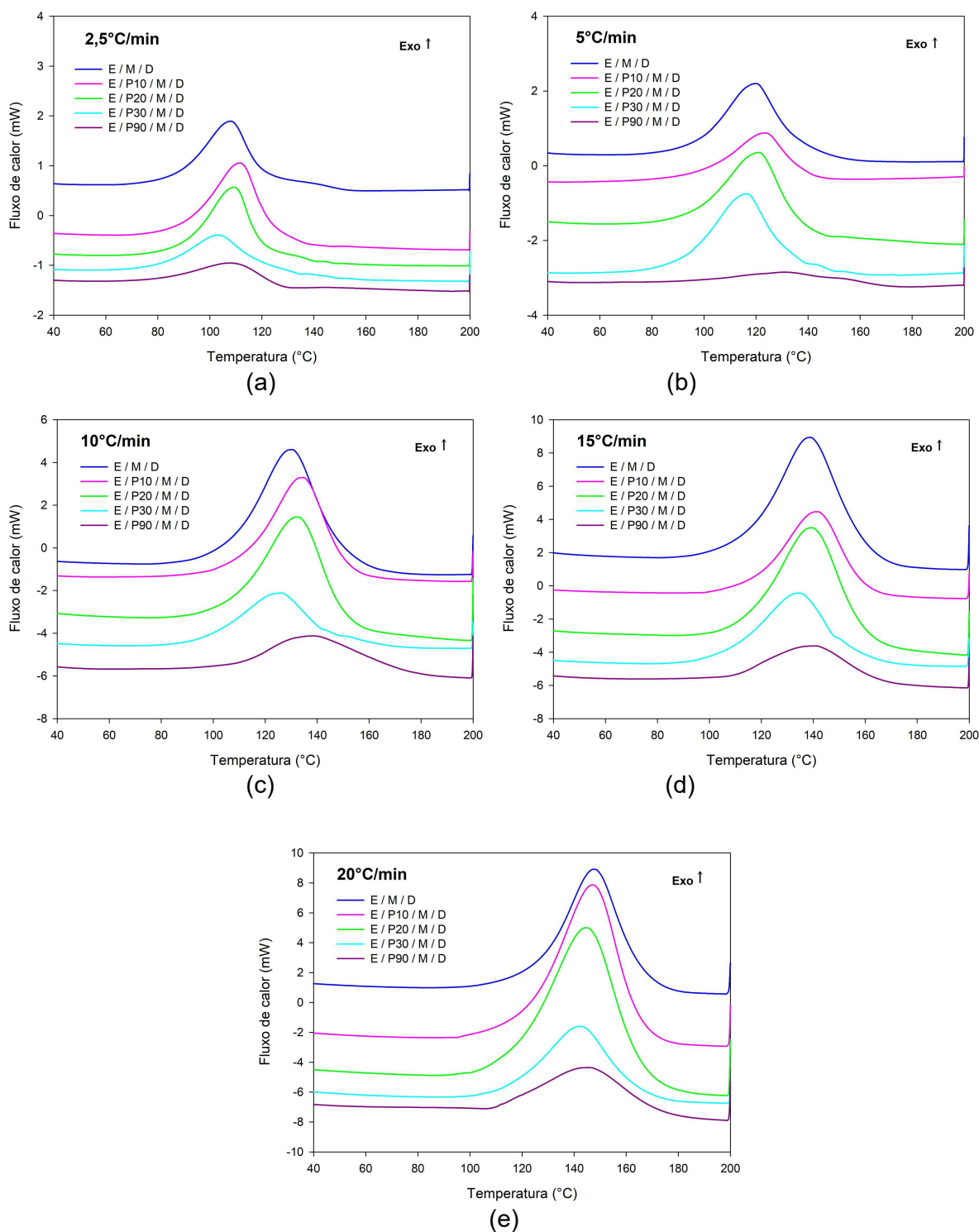


Figura 27. Curvas de DSC dos compostos E/P/M/D para as taxas (a) 2,5°C/min, (b) 5°C/min, (c) 10°C/min, (d) 15°C/min e (e) 20°C/min. Composições e taxas de aquecimento indicadas.

A Figura 28 ilustra a temperatura de transição vítrea (T_g) dos compostos E/P/M/D adquirida durante o segundo aquecimento, ou seja, compostos curados, nos quais aqueles com 10, 20 e 30 pcr de PLA, apenas uma T_g foi observada em

torno de 110°C, devido à Tg do epóxi, enquanto na varredura de DSC do composto com 90 pcr de PLA, foram verificadas duas Tgs, aproximadamente 30 - 60°C e 100 - 75°C, dependendo da taxa de aquecimento, ou seja, para o PLA e epóxi, respectivamente, evidenciando a separação de fases entre o epóxi e o PLA.

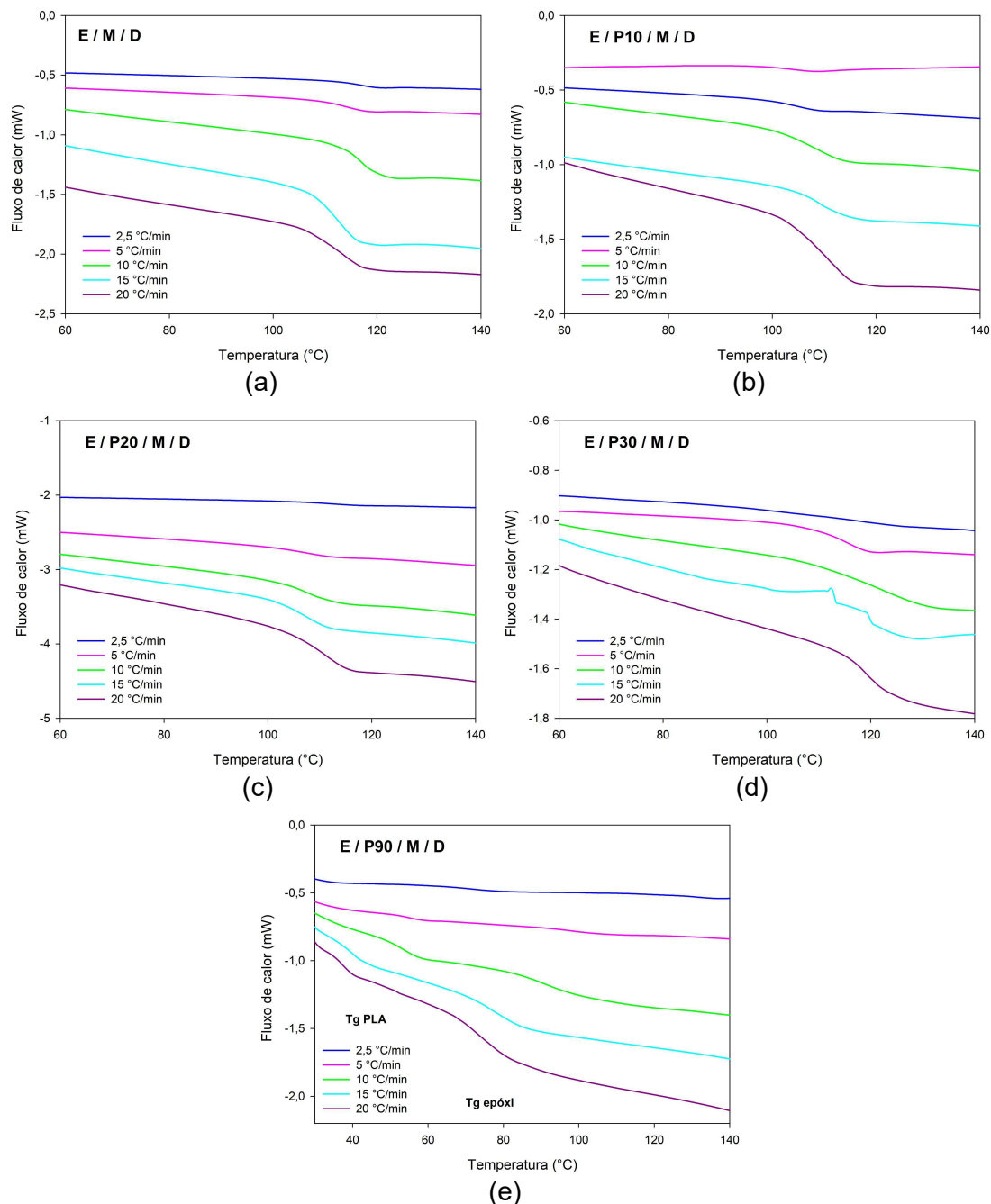


Figura 28. Tg dos compostos (a) E/M/D, (b) E/P10/M/D, (c) E/P20/M/D (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D. Composições e taxas de aquecimento indicadas.

Poel *et al.* (2005) observaram uma única Tg bem definida para misturas não curadas de DGEBA/PCL, indicando que o sistema não curado é completamente

miscível. Apenas uma Tg foi observada por Zhou *et al.* (2017) nos sistemas PES (polietersulfona)/DGEBA, indicando solubilidade entre PES e DGEBA.

Como mostrado na Tabela 6, a Tg do epóxi diminui com o aumento do teor de PLA. Em geral, a Tg de resinas epóxi tende a aumentar com o desenvolvimento da cura, uma vez que a reticulação torna a estrutura mais rígida, dificultando os movimentos rotacionais e translacionais dos grupos químicos (Gillham, 1986). No entanto, no presente trabalho, devido à adição de PLA, essa diminuição na Tg pode ser traduzida em movimentos químicos mais fáceis que ocorrem com menor gasto de energia, configurando o caráter maleável do composto E/P/M/D em relação ao E/M/D sem PLA.

Tabela 6. Tg dos compostos E/P/M/D durante o segundo aquecimento.

Composição	2,5 (°C.min ⁻¹)	5 (°C.min ⁻¹)	10 (°C.min ⁻¹)	15 (°C.min ⁻¹)	20 (°C.min ⁻¹)
E/M/D	116,50	113,62	116,65	112,14	112,14
E/P10/M/D	104,62	102,89	107,10	109,68	108,85
E/P20/M/D	112,30	107,08	107,89	106,54	109,64
E/P30/M/D	114,38	113,88	119,62	117,5	119,64
E/P90/M/D	128,69	99,14	90,71	78,11	76,15

Os gráficos do grau de conversão (α) versus temperatura para compostos E/P/M/D produzidos e taxas de aquecimento aplicadas são apresentados nas Figuras 29 e 30. A forma sigmoideal foi observada para todos os compostos, sugerindo o mecanismo cinético de cura autocatalítico. (Zhou *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2015).

Seguindo a cura, através das curvas sigmoideais as seguintes estágios podem ser enumerados:

1º Desenvolvimento dos centros ativos (período de indução) e início da reticulação, o que ocorre em taxas de curas lentas, com grau de conversão $0 < \alpha < 5\%$;

2º Reticulação acontece em taxas aceleradas, a estrutura em rede do epóxi é formada nesse estágio, com grau de conversão $5 < \alpha < 90\%$;

3º O sistema reticulado impede o livre movimento do grupos moleculares desacelerando a taxa de cura, neste estágio a reação é governada por mecanismo difusional, com grau de conversão $\alpha > 90\%$ (Cai *et al.*, 2008).

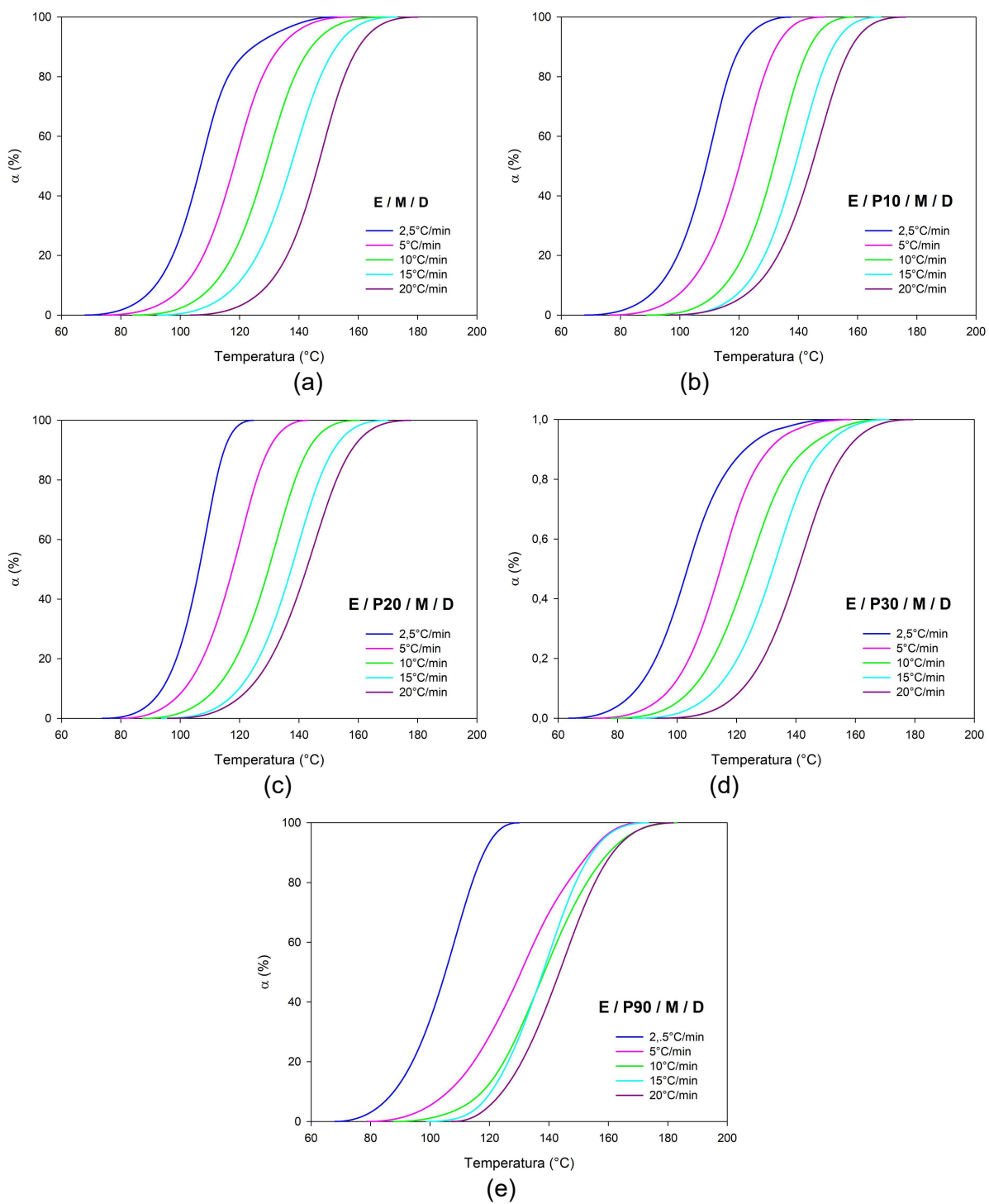


Figura 29. Grau de conversão para (a) E/M/D, (b)E/P10/M/D, (c) E/P20/M/D (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D. Composições e taxas de aquecimento indicadas.

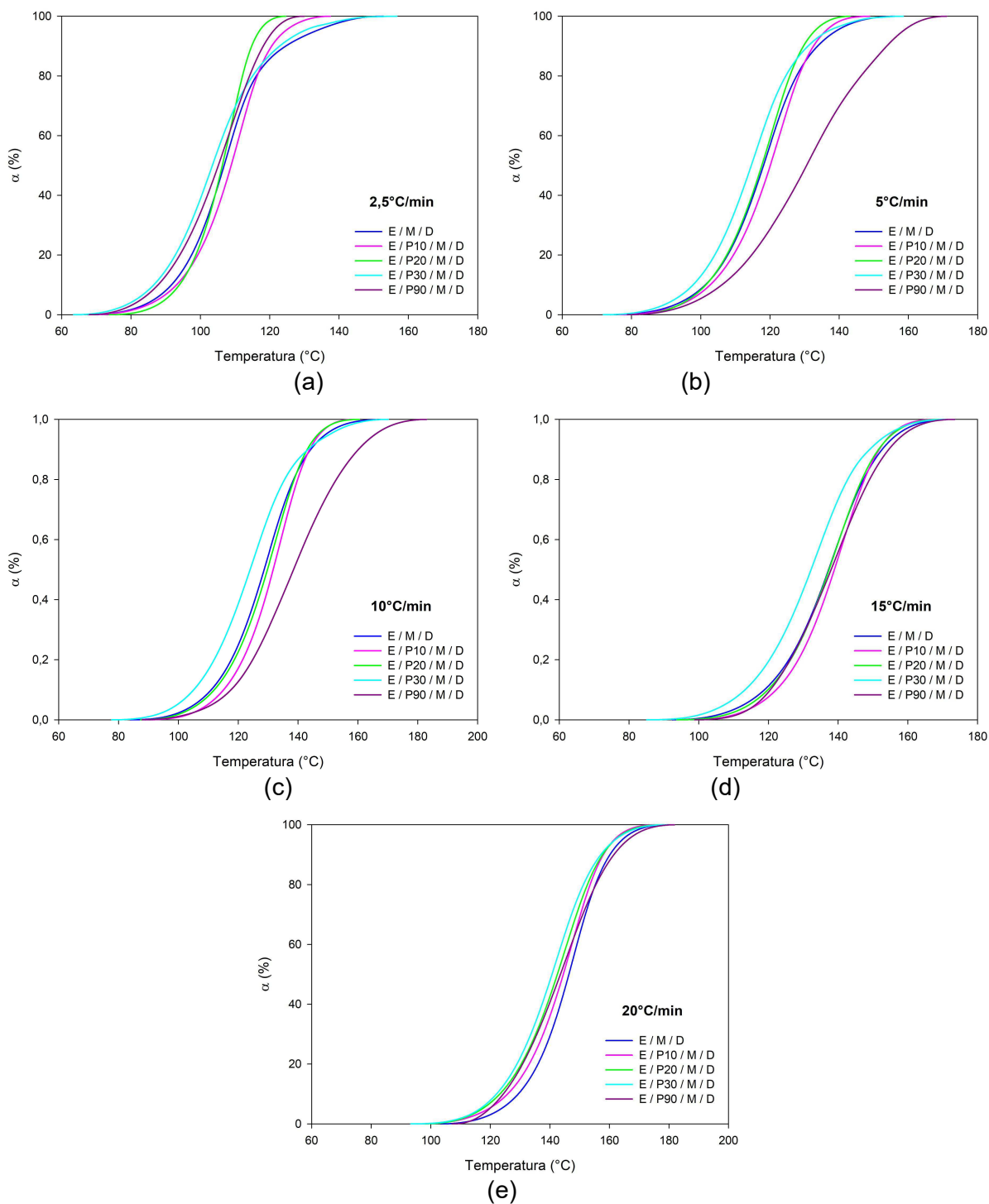


Figura 30. Grau de conversão dos compostos E/P/M/D para as taxas (a) 2,5°C/min, (b) 5°C/min, (c) 10°C/min, (d) 15°C/min e (e) 20°C/min. Composições e taxas de aquecimento indicadas.

As Figuras 31 e 32 apresentam a taxa de conversão $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ em função da temperatura e do grau de cura dos compostos E/P/M/D, respetivamente.

O aumento das taxas de aquecimento aumentou $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$, todas as curvas apresentaram o pico máximo de conversão entre 0,4 e 0,6, como visto na Figura 31. Foi observado formato de sino único para todos os compostos testados, sugerindo que o mecanismo de reação não mudou nas composições e nas taxas de aquecimento aplicadas (Nam e Seferis, 1993; Abadie *et al.*, 2002).

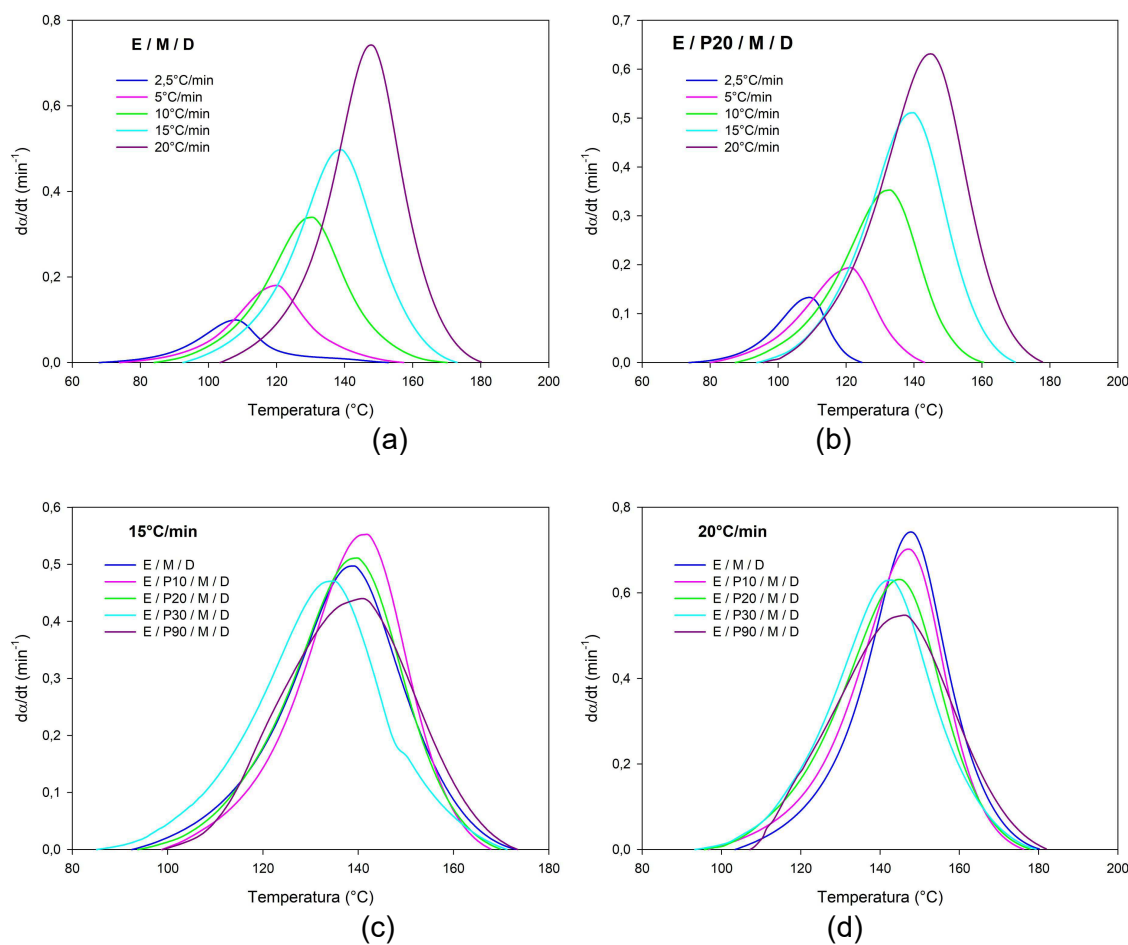


Figura 31. Taxa de grau de conversão em função da temperatura. (a) E/M/D (b) E/P20/M/D. (c) e (d) Taxa de conversão, adquiridos nas taxas de aquecimento 10 e 20°C/min respectivamente.

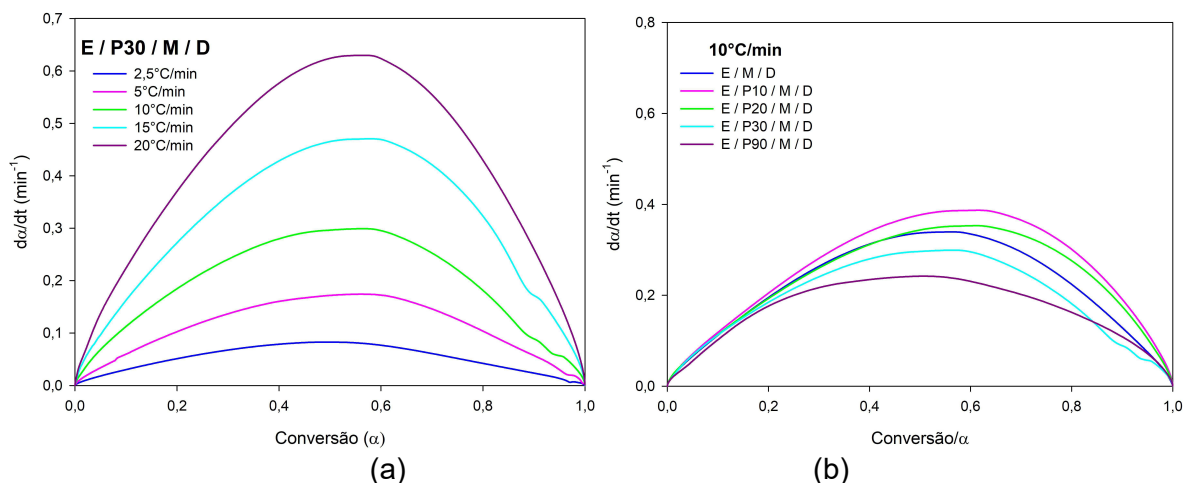


Figura 32. Taxa do grau de conversão de (a) E/P30/M/D e (b) taxa de grau de conversão de compostos produzidos adquiridos na taxa de aquecimento 10 °C / min.

Os parâmetros de cura, ou seja, a taxa máxima de cura (C_{\max}), o calor de reação exotérmica (ΔH) e as temperaturas de pico ($T_{0.01}$, T_p , $T_{0.999}$) computados a partir de varreduras DSC para os compostos E/P/M/D são apresentados na Tabela 5 e na Figura 33. O aumento das taxas de aquecimento resultou em maiores valores de C_{\max} , $T_{0.01}$, T_p , $T_{0.999}$, o que pode estar relacionado ao efeito do tempo. Com relação ao efeito de adição de PLA, como mencionado acima, diminuiu a taxa de conversão, bem como a entalpia de cura exotérmica do epóxi, podendo estar relacionado a fatores como:

- Interações entre os centros reativos do PLA e do DGEBA, ou seja, carbonila e hidroxila, diminuindo a habilidade de cura, ou seja, menor densidade de reticulação;
- Menor mobilidade das espécies reativas promovidas pelas interações acima mencionadas, o que também pode ser utilizado como controle cinético.

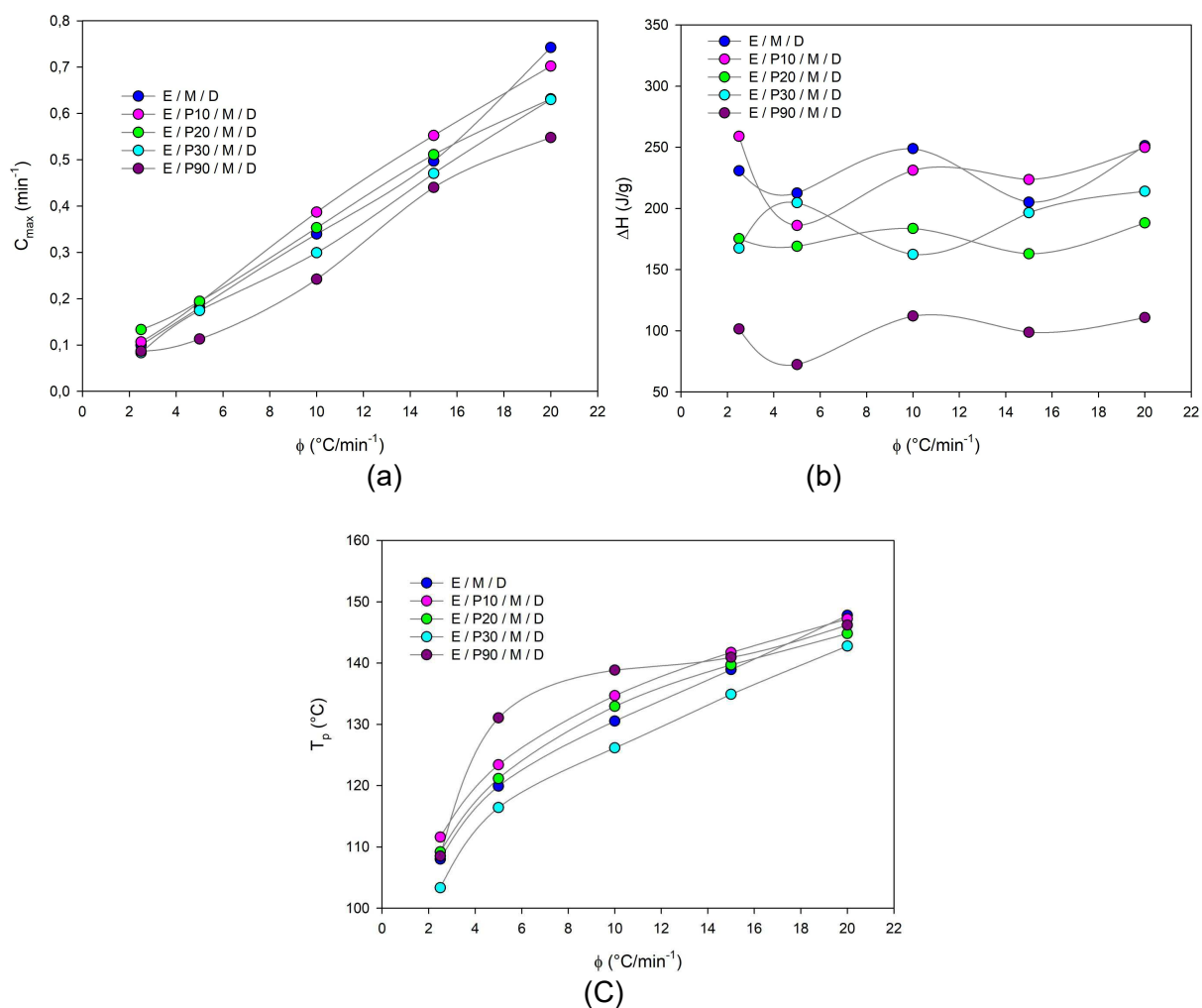


Figura 33. Efeito das taxas de aquecimento e do teor de PLA em (a) C_{max} (min^{-1}), (b) T_p ($^{\circ}\text{C}$) e (c) ΔH (J/g).

Zvetkov *et al.* (2013) descreveram que o teor de Poli (tereftalato de etileno) (PET) acelerou a taxa de reação de cura do DGEBA curado com diamina, devido as interações entre os grupos hidroxilas, dos finais das cadeias do PET com a resina epóxi. Sánchez-Cabezudo *et al.* (2016) verificaram deslocamento dos picos exotérmicos para temperaturas mais altas com o aumento do teor de poli (acetato de vinila) PVAc nos compostos DGEBA/PVAc/argilas organofílicas (Cloisite) curados com 4,4'-diamino difenilmetano (DDM). Essas mudanças refletiram na desaceleração da reação de cura devido ao efeito de diluição do PVAc. A análise de DSC oferece a possibilidade de compreender e controlar os mecanismos das reações de cura através do controle do processo. A manipulação das reações de cura permite a modificação da morfologia do sistema, bem como o manejo da reticulação a fim de adequar as propriedades finais do produto.

4.4 Modelagem da cinética de cura

4.4.1 Modelo de Ozawa

Através da regressão linear $1000/T_{\max}$ versus $\ln(\beta)$ em diferentes taxas de aquecimento, conforme ilustrado na Figura 34, os valores do fator pré-exponencial $\ln A$ e energia de ativação (E_a) foram obtidos a partir da inclinação das retas. Os valores de E_a para todos os compostos estudados estão ilustrados na Tabela 7.

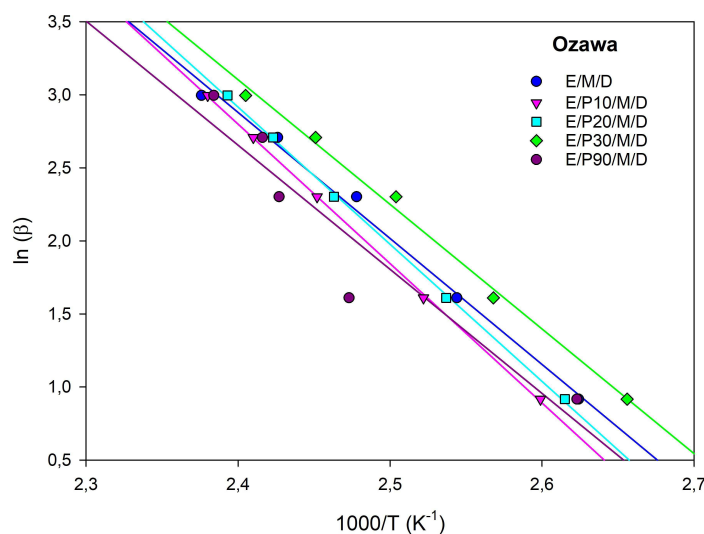


Figura 34. Regressão linear de Ozawa $\log \beta$ versus $1000/T_p$ para E/M/D and E/P/M/D.

A energia de ativação (E_a) da resina epóxi E/M/D é de 65,05 kJ / mol, e aumentou aproximadamente 9 e 11% com a adição de 10 e 20 pcr de PLA, respectivamente. Aumento de E_a está diretamente ligado à energia necessária para a cura, ou seja nestes sistemas maior quantidade de energia deve ser fornecida para desenvolvimento da reação. Em maiores teores de PLA, 30 e 90 pcr, não houve variação na E_a quando comparada a E/M/D. Em compostos E/P/M/D onde apresentam menor quantidade de ligações covalentes entre as cadeias (reticulação) e presença de ligações secundárias (ligação de hidrogênio) menor energia é requerida para progressão da reação de cura.

A comparação entre a conversão teórica e experimental calculada usando o modelo de Ozawa é apresentada na Figura 35. A discrepância do modelo foi verificada e está mostrada na Figura 36. O desvio máximo, de aproximadamente

25%, situou-se entre $\alpha = 0,05 - 0,3$ para todas as composições, exceto para E/P90/M/D, mostrando o desvio máximo de aproximadamente 35% dentro da faixa de conversão de 0,1 - 0,6. Embora, os desvios não devam ser ignorados, a modelagem por Ozawa fornece o valor médio da E_a a qual pode ser considerada no entendimento reacional do sistema, adição do PLA aumenta a energia de ativação da cura do epóxi. Os desvios, observados para conversões $\alpha < 0,3$ indicam que discrepâncias ocorrem entre a formação dos centros ativos e início da reticulação.

Conforme mencionado, desvio entre conversão teórica e experimental pode ser atribuído ao fato de que a equação de Ozawa assume E_a constante calculada por regressão linear, a partir da Eq. 12, como uma função temperatura de pico (T_{max}) por toda a reação (Ozawa, 1965). Os modelos de Ozawa e Kissinger consideram um valor de energia de ativação global em toda extensão de conversão, porém as reações de cura envolvem várias etapas, como discutido para as Figuras 29 e 30:

(1) estágio inicial de ativação das moléculas do DGEBA e do MTHPA/DEH 35, sendo caracterizado como etapa de indução⁷. As reações ocorrem quando as moléculas atingem uma energia de ativação (energia mínima necessária);

(2) estágio intermediário de reação, as moléculas apresentam energia suficiente para reagirem devido a disponibilidade de grupos reativos, natureza autocatalítica e fornecimento de temperatura;

(3) e o estágio final de cura, no qual o aumento considerável da massa molecular e menor disponibilidade de grupos reativos dificultam o curso da reação, sendo necessária grande quantidade de energia (Šimon, 2004).

Sendo assim, E_a não é em função apenas da temperatura, mas também do grau de conversão de cura, sendo uma justificativa para o desvio do fit (Zhou *et al.*, 2005; Criado *et al.*, 2008).

⁷ Estágio inicial lento de uma reação química.

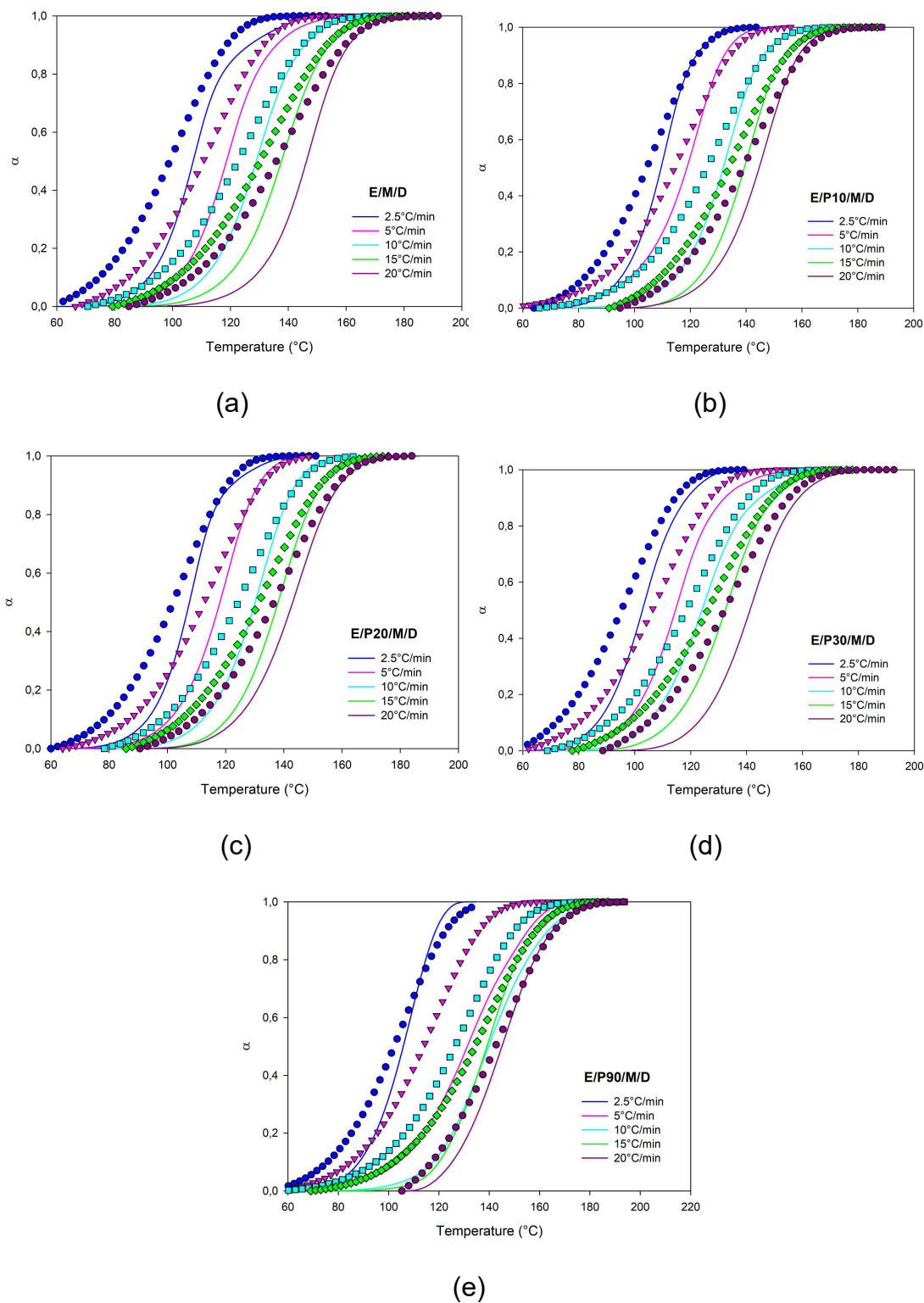


Figura 35. Comparação entre dados experimentais (linha) e teóricos (símbolos) calculados usando o modelo Ozawa nas taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.

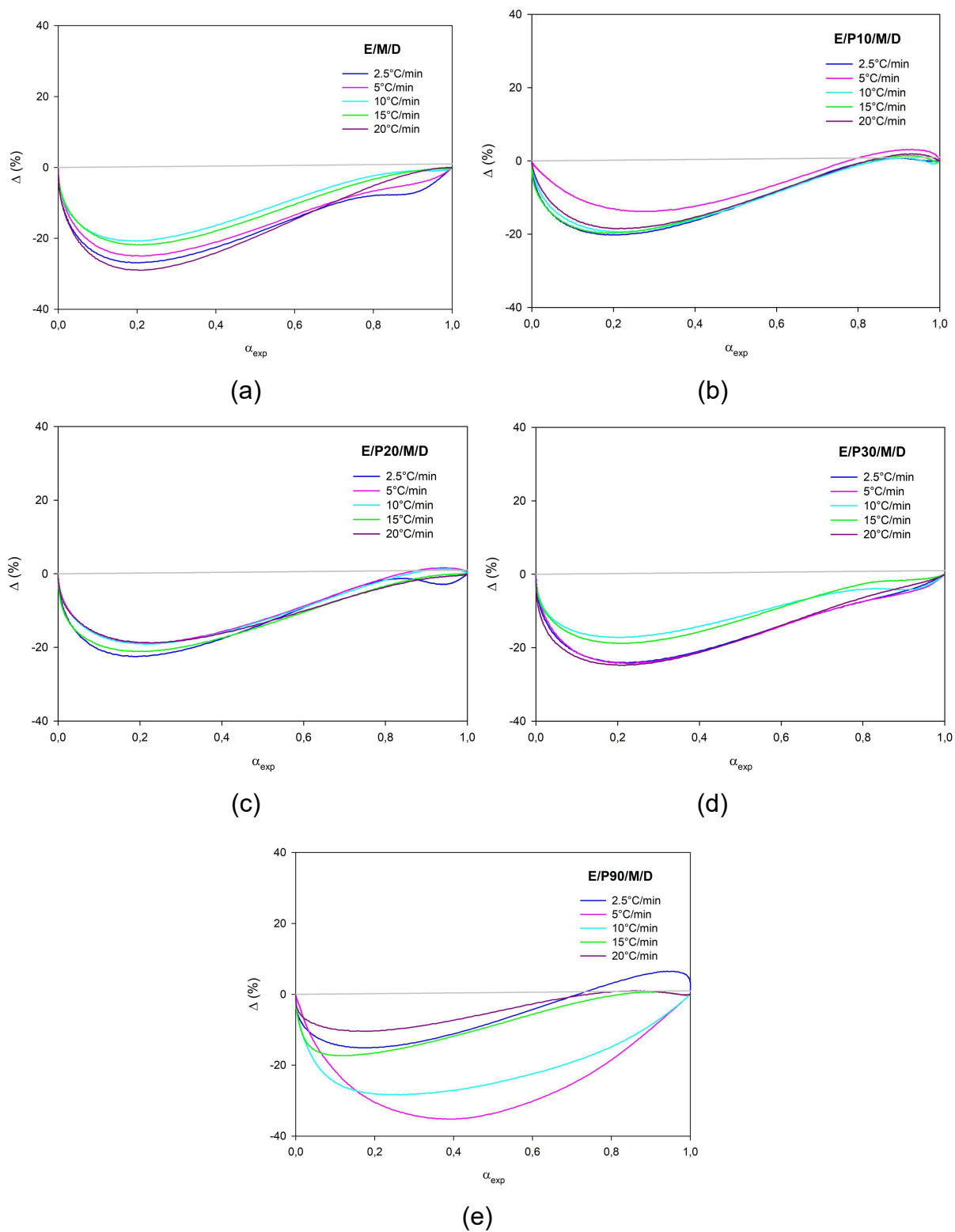


Figura 36. Discrepância entre dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo Ozawa às taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.

4.4.2 Modelo de Kissinger

O modelo de Kissinger determina E_a e o fator pré-exponencial $\ln A$ das reações de cura a partir dos coeficientes angulares e lineares dos gráficos de $\ln (\beta/T_p^2)$ versus $1000/T_p$, mostrado na Figura 37. Comportamento similar ao visto no modelo de Ozawa é notado nas regressões lineares do modelo de Kissinger. Valores de E_a e $\ln A$ equivalentes aos de Ozawa são observados para Kissinger, (Tabela 7), uma vez que ambos os modelos calculam E_a correlacionando a temperatura máxima de pico (T_{max}), considerado um ponto de conversão constante, com a taxa de aquecimento (β), ou seja, os modelos corroboram. A adição do PLA aumenta a energia de ativação da cura do epóxi. Os desvios, observados para conversões $\alpha < 0,3$ indicam que discrepâncias ocorrem entre a formação dos centros ativos e início da reticulação (Kissinger, 1957).

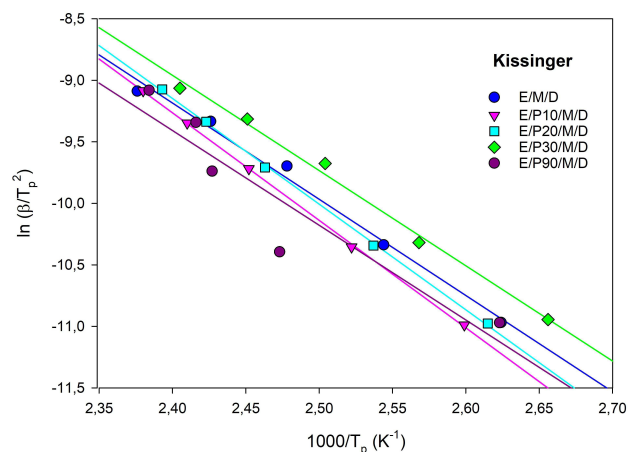


Figura 37. Regressão linear de Kissinger $\ln (\beta/ T_p^2)$ versus $1000/T_p$ para E/M/D e E/P/M/D.

As Figuras 38 e 39 mostram a conversão relativa (α) (teórica e experimental) em função da temperatura e a discrepância entre esses dados para todos os compostos E/P/M/D. O desvio máximo, de aproximadamente 20%, situou-se entre $\alpha = 0,05 - 0,4$ para todas as composições, exceto para E/P90/M/D, mostrando o desvio máximo de aproximadamente 35% dentro da faixa de conversão de 0,2 - 0,6. Assim como Ozawa, Kissinger assume E_a independente da conversão ao longo do curso da reação de cura (Ozawa, 1965). As considerações acima mencionadas para a modelagem de Ozawa se aplicam à modelagem de Kissinger.

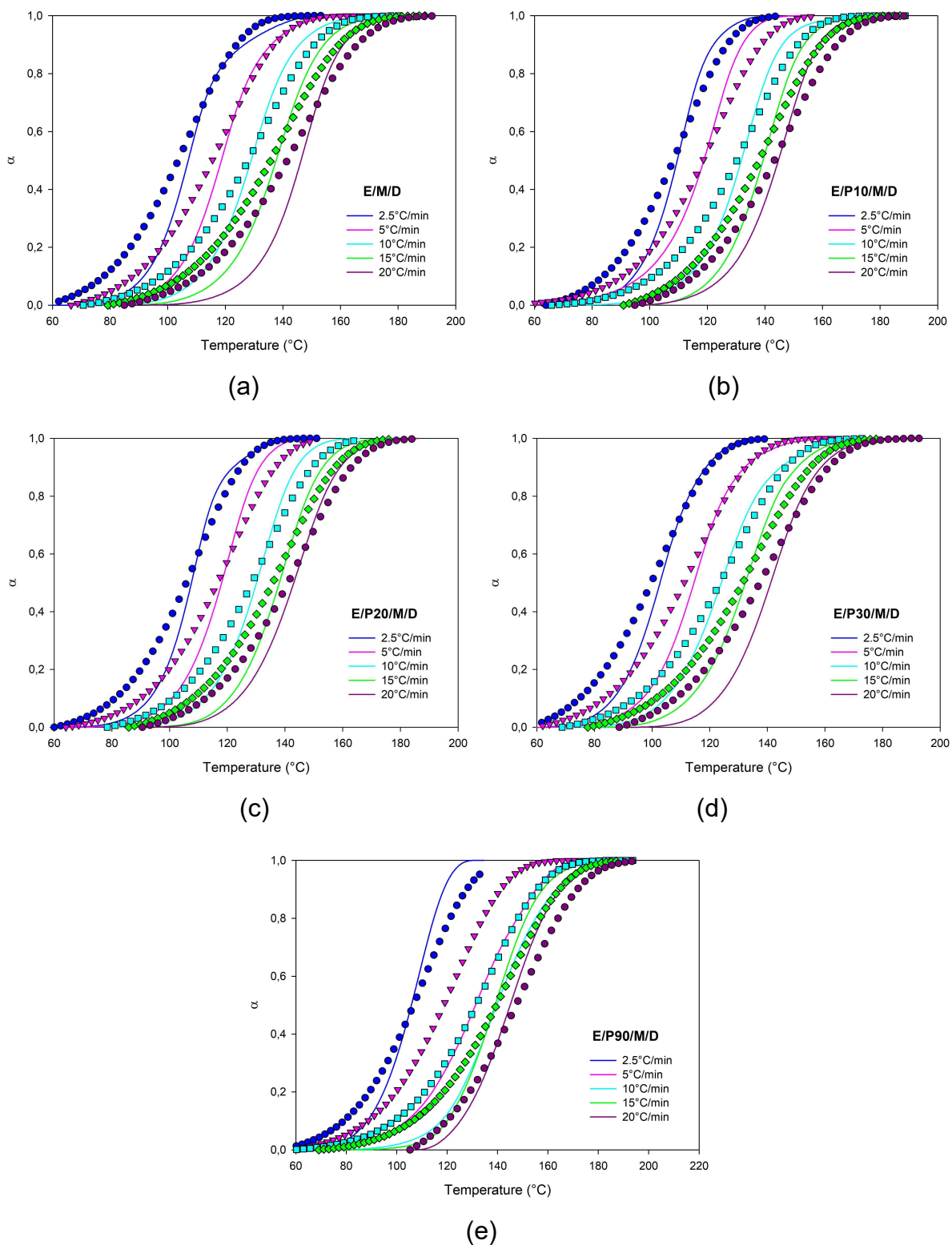


Figura 38. Comparação entre dados experimentais (linha) e teóricos (símbolos) calculados usando o modelo de Kissinger nas taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.

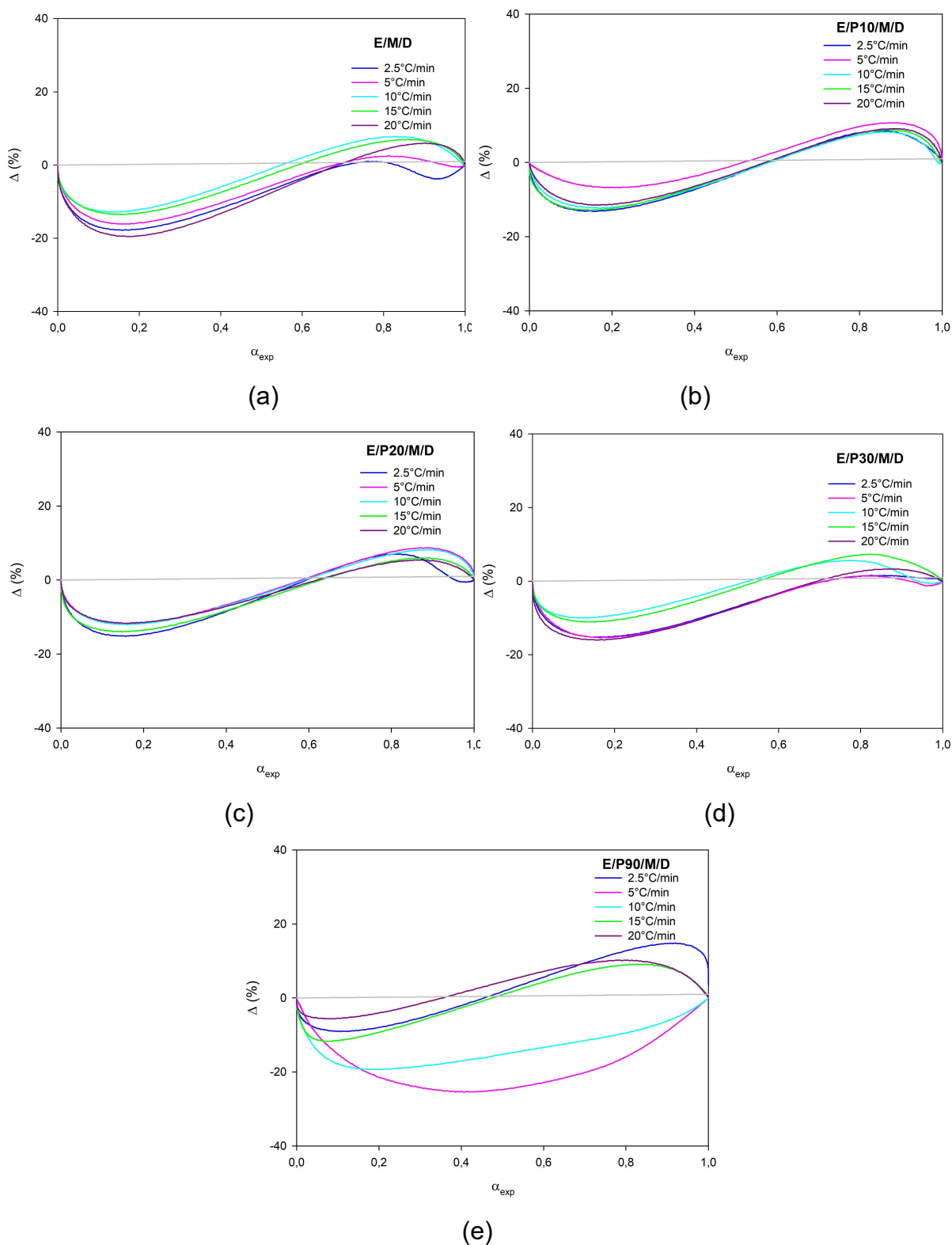


Figura 39. Discrepância entre dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo de Kissinger às taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D.

Tabela 7. Parâmetros cinéticos de E/M/D e E/P/M/D nos modelos indicados.

Composição		Friedman autocatalítico	Ozawa	Kissinger	Friedman Isoconversional
E/M/D	E_a (kJ/mol)	68.04	65.05	65.05	66.55
	$\ln A$	7.08	6.42	6.29	7.43
	n+m	1.84	-	-	-
	R^2	0,999			0.99
E/P10/M/D	E_a (kJ/mol)	71.53	72.53	72.52	72,62
	$\ln A$	7.40	7.35	7.24	7.37
	n+m	1.43	-	-	-
	R^2	0,999			
E/P20/M/D	E_a (kJ/mol)	70.71	71.31	71.29	68.07
	$\ln A$	7.37	7.24	7.13	7.08
	n+m	1.56	-	-	-
	R^2	0,994			
E/P30/M/D	E_a (kJ/mol)	67.26	64.21	64.21	66.63
	$\ln A$	6.99	6.39	6.27	6.84
	n+m	1.65	-	-	-
	R^2	1,0			
E/P90/M/D	E_a (kJ/mol)	94.70	64.19	64.19	53.76
	$\ln A$	10.31	6.19	6.08	4.65
	n+m	1.81	-	-	-
	R^2	1,0			0.99

4.4.3 Modelo de Friedman Isoconversional

A partir da regressão linear $\ln (d\alpha / dt)$ em $\alpha = 0,02, 0,03, \dots, 0,96, 0,98$ Vs $(1 / T)$, ilustrada na Figura 40, os valores da energia de ativação E_a e o fator pré-exponencial $\ln A$, em diferentes conversões, podem ser obtidos a partir dos coeficientes angulares e lineares da Equação 17.

A energia de ativação E_a e $\ln A$, em função da conversão (α), estão mostrados na Figura 41; ambos os parâmetros apresentaram um perfil semelhante, uma vez que $\ln A$ pode ser determinado em função de E_a e da taxa de conversão. O fator pré-exponencial $\ln A$ está relacionado com a probabilidade de choque entre moléculas e

varia ao longo do curso da reação de cura; nos estágios finais da reação, $\alpha > 0,6$, o $\ln A$ aumenta, uma vez que as cadeias estão mais próximas umas das outras aumentando a frequência de colisões entre moléculas. No entanto, a adição de PLA promove um distanciamento entre as cadeias dos compostos E/P/M/D, como consequência da rede menos densa, diminuindo o $\ln A$, como ilustrado na Figura 41.a e Tabela 7.

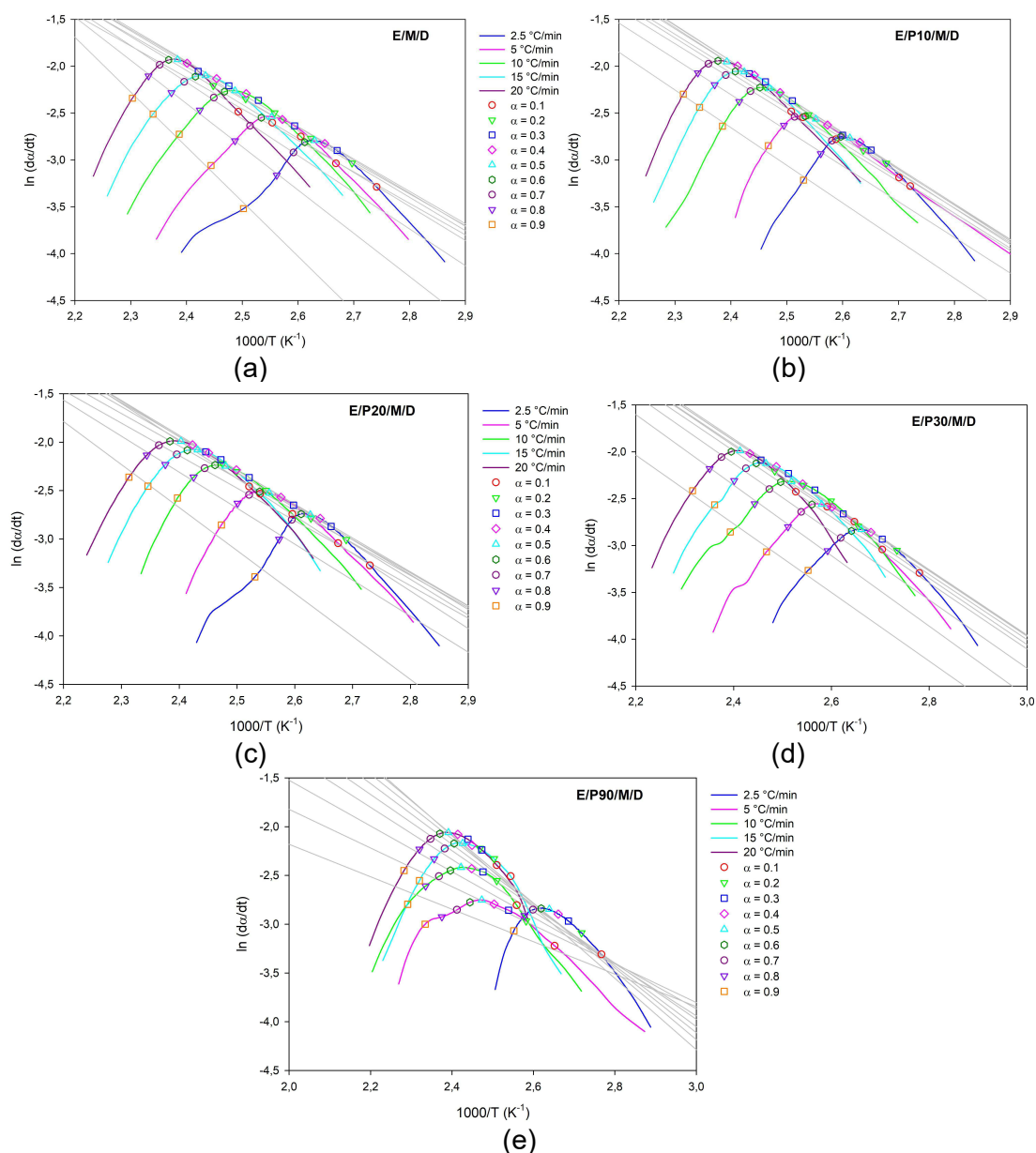


Figura 40. Regressão linear isoconversional de Friedman $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1000/T_p$ para (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D nos graus de conversão indicados.

Em intervalos de conversão $0,01 \leq \alpha \leq 0,6$ valores médios da E_a são observados nos compostos E/M/D, E/P10/M/D, E/P20/M/D e E/P30/M/D de aproximadamente

66,55; 72,62; 68,07 e 66,63 kJ/mol, respectivamente, Tabela 7. Os valores de E_a computados através de modelagem de Friedman corroboram com os de Ozawa e Kissinger, adição de PLA conduz ao aumento da E_a .

Aplicando a modelagem de Friedman maior detalhamento pode ser obtido em termos de energias reacionais, ou seja, em $\alpha > 0,6$ a E_a aumenta ao decorrer das reações de cura, com valores máximos de 102,54; 75,58; 79,20 e 70,71 kJ/mol nos compostos E/M/D e E/P (10, 20 e 30)/M/D, respectivamente (Figura 41). Nessa etapa há uma diminuição da taxa de cura devido a menor disponibilidade dos grupos reativos e um aumento considerável da massa molecular; com o progredir da reticulação o mecanismo cinético de cura passa a ser controlado por difusão [28, 34 - 36]. Este perfil caracteriza a natureza autocatalítica da reação em resinas epóxi curadas com MTHPA, visto também por Saeb *et al.* (2017) e Jaques *et al.* (2020). Comportamento distinto foi observado em E/P90/M/D, onde a energia de ativação E_a diminuiu gradativamente com a conversão (α). É possível considerar que para a composição E/P90/M/D, devido a menor quantidade de reticulação, e portanto menor quantidade de ligações covalentes, menor energia de ativação esteja relacionada, corroborando os dados acima apresentados de FTIR e DSC.

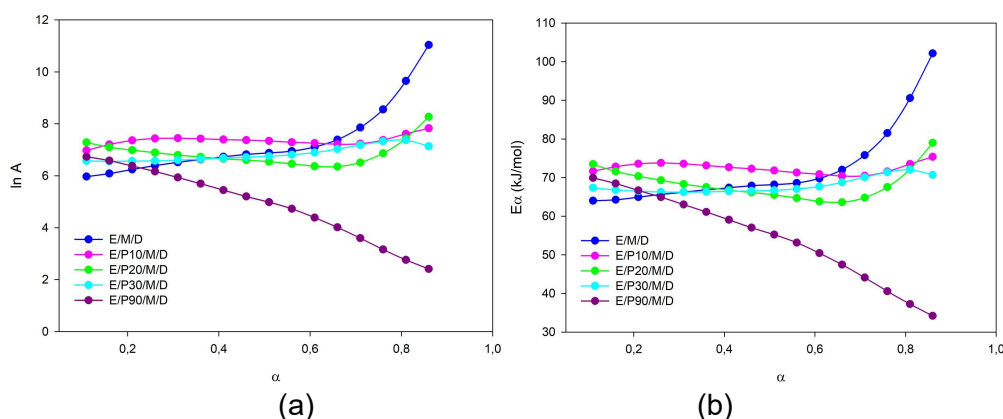


Figura 41. Parâmetros cinéticos do modelo isoconversional de Friedman (a) $\ln A$ versus α e (b) E_a versus α .

De um modo geral, nos estágios finais de cura os compostos E/P/M/D apresentaram menores valores de E_a comparado com E/M/D. Os compostos E/P/M/D apresentaram ligações cruzadas (ligação primária covalente) para a formação da rede tridimensional, como também ligações de hidrogênio (secundária) entre as cadeias de DGEBA-PLA, como visto nos dados de FTIR e no esquema 1.

As ligações de hidrogênio requerem menor energia em comparação com a formação de ligações primárias covalentes.

A Figura 42 mostra dados teóricos e experimentais da conversão relativa (α) em função da temperatura e a Figura 43 ilustra quantitativamente a discrepância entre esses dados. O desvio máximo, de aproximadamente 10% para os compostos E/M/D e 4% para E/P/M/D, situou-se entre $\alpha = 0,2 - 0,4$ predizendo de forma aceitável o processo de cura para essas composições. Em E/P90/M/D, o desvio máximo ocorreu em aproximadamente 20% dentro da faixa de conversão de 0,2 - 0,6 sugerindo maior complexidade reacional.

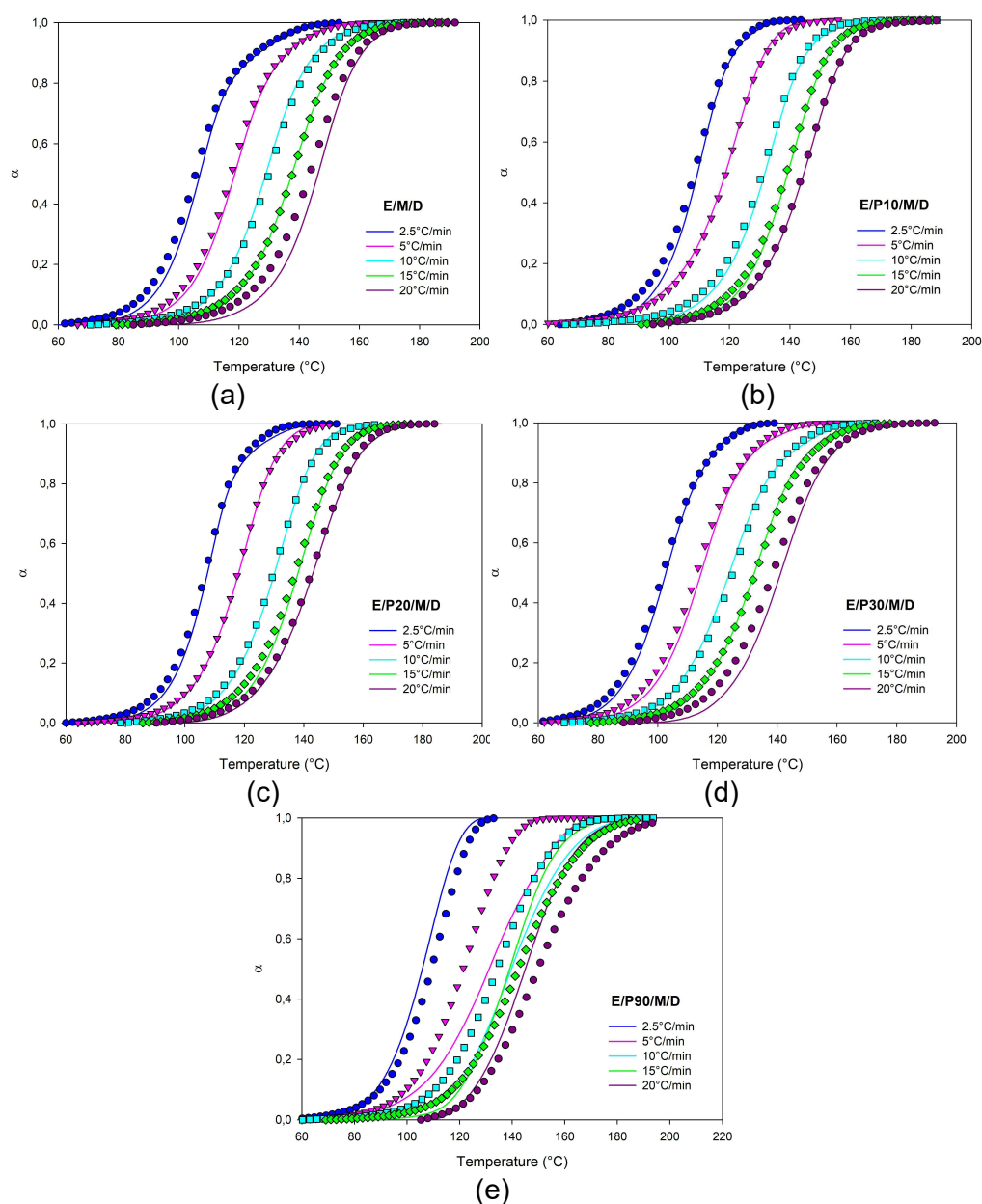


Figura 42. Comparação entre dados experimentais (linha) e teóricos (símbolos) medidos usando o modelo isoconversional de Friedman nas taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D.

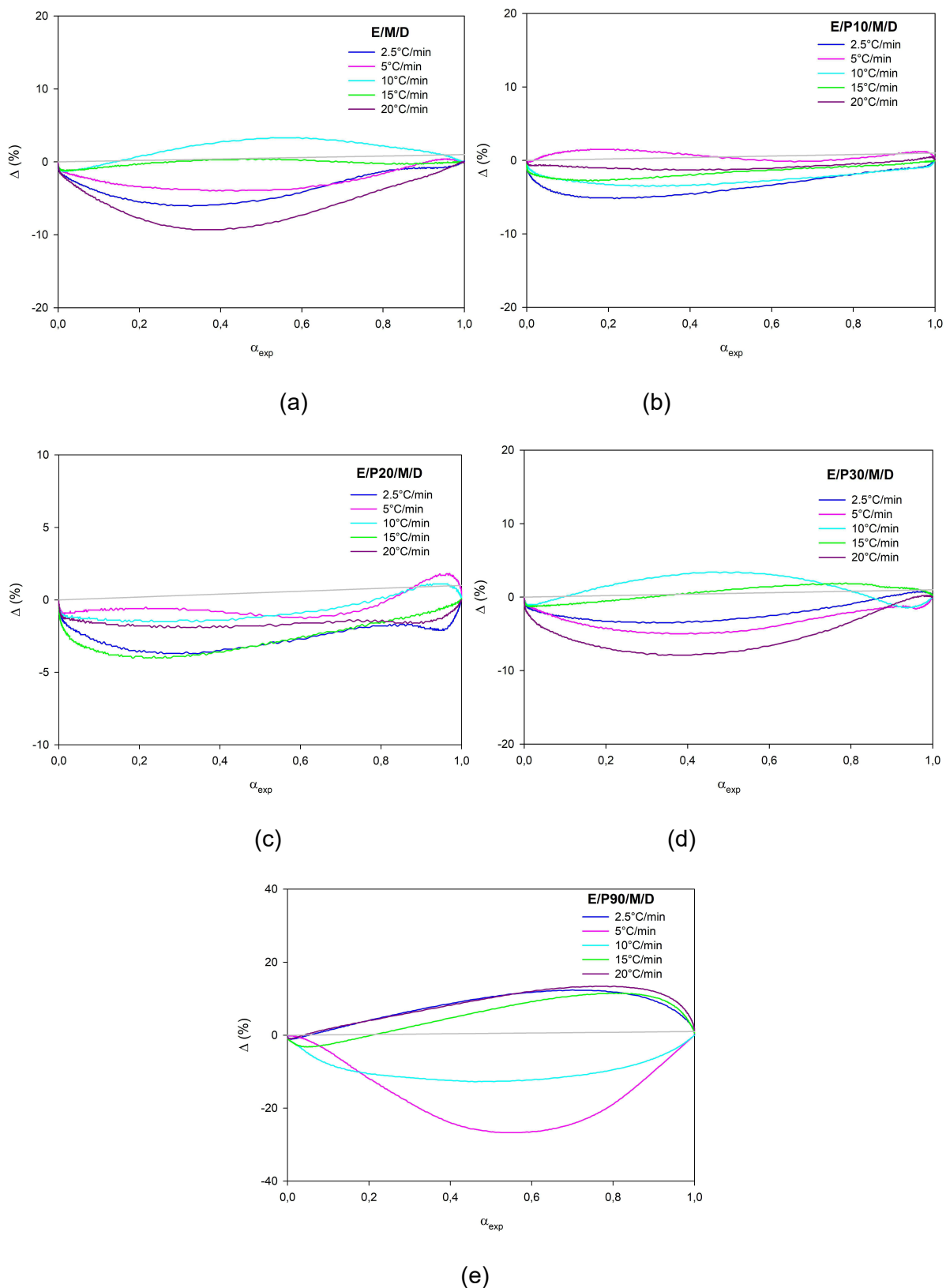


Figura 43. Discrepância entre dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo isoconversional de Friedman às taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D.

4.4.4 Modelo de Friedman autocatalítico

Com base no modelo de Friedman, o modelo da reação de cura pode ser determinado empregando a Eq. (22), obtida a partir da Eq. (17), nas quais o gráfico não linear de $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$ denota o desvio da reação de n-ordem, como ilustrado na Fig. 44 para a resina E/P10/M/D. O desvio na linearidade sugere um mecanismo autocatalítico para os compostos E/P/M/D. Como reportado, as reações de cura das resinas termorrígidas geralmente seguem a natureza autocatalítica, na qual o expoente m mostra a contribuição da parte autocatalítica conforme a Eq. (8) (Nonahal *et al.*, 2018). Todos os parâmetros cinéticos calculados a partir da inclinação e intercepção das equações, estão resumidos na Tabela 7.

$$\ln(Af(\alpha)) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{E_a}{RT} = \ln A + n \ln(1-\alpha) \quad (22)$$

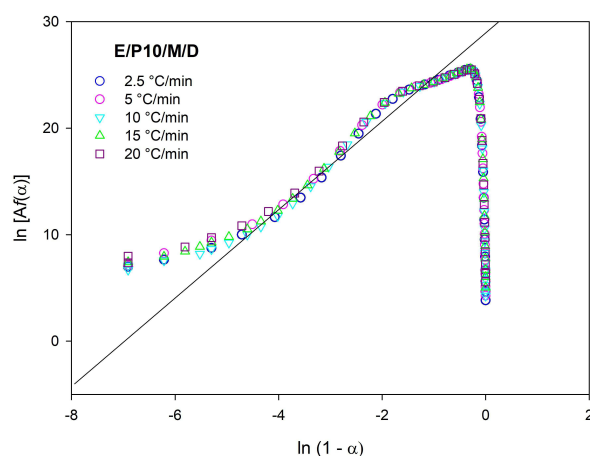


Figura 44. Plots do $\ln[Af(\alpha)]$ versus $\ln(1-\alpha)$ usado para definir o mecanismo de reação E / P10 / M / D.

O grau de conversão relativo (α) vs temperatura e a discrepância entre os valores de (α) experimentais (obtidos através do DSC) e teóricos (obtidos a partir das equações) estão dispostos nas Figuras 45 e 46. O excelente ajuste dos dados foi verificado para E/M/D e compostos E/P/M/D com 10, 20 e 30 pcr PLA em todas taxas de aquecimento estudadas. O desvio máximo, de aproximadamente 10% para os compostos E/M/D e 5% para E/P/M/D, situou-se entre $\alpha = 0,2 - 0,4$, predizendo de forma aceitável o processo de cura para essas composições. Em E/P90/M/D, o desvio máximo ocorreu em aproximadamente 35% dentro da faixa de conversão de

0,6 - 0,9 sugerindo mecanismo complexo não completamente definido dentro da abordagem do modelo de Friedman autocatalítico.

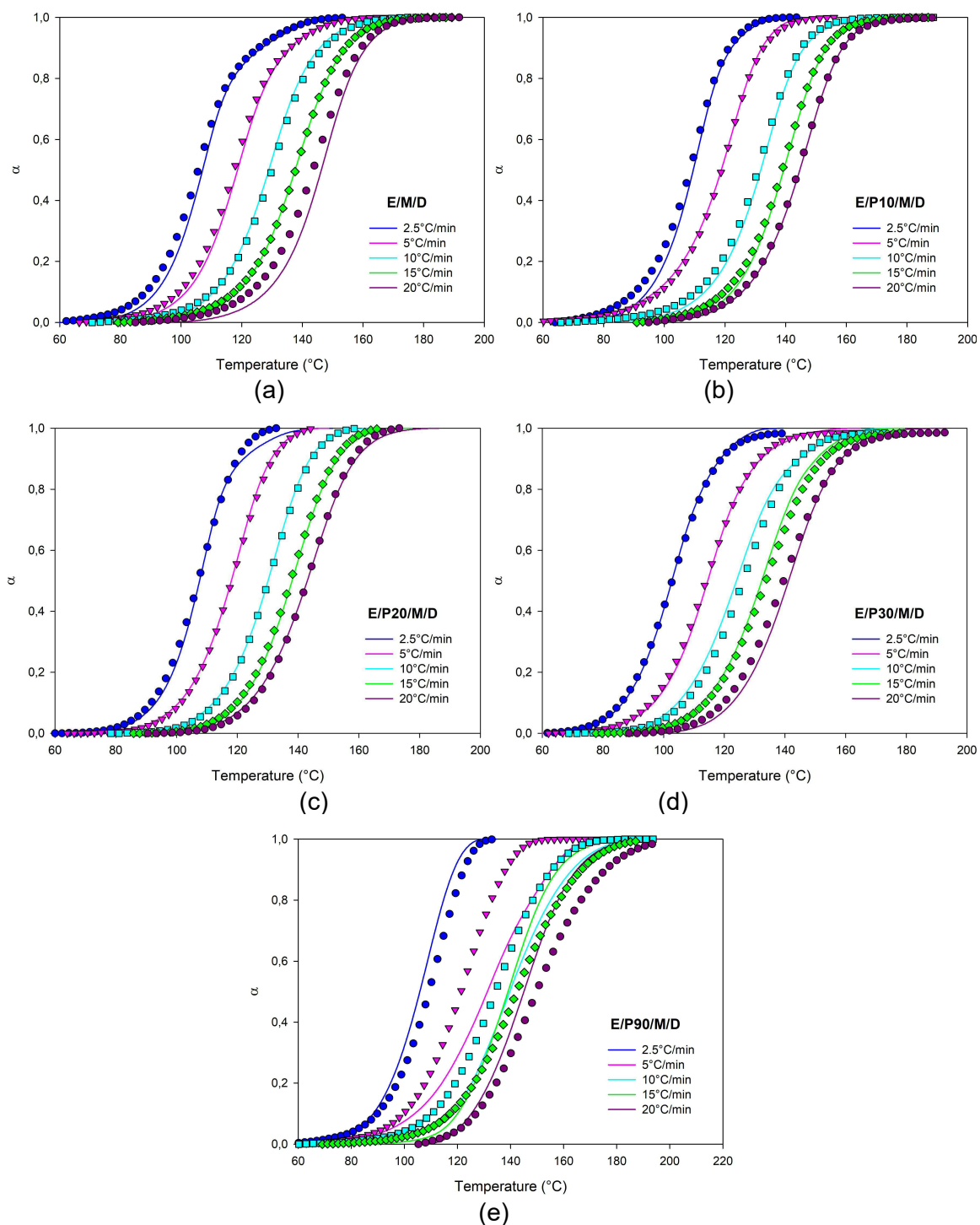


Figura 45. Comparação entre dados experimentais (linha) e teóricos (símbolos) calculados a partir do modelo autocatalítico de Friedman nas taxas de aquecimento indicadas, (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/90/M/D.

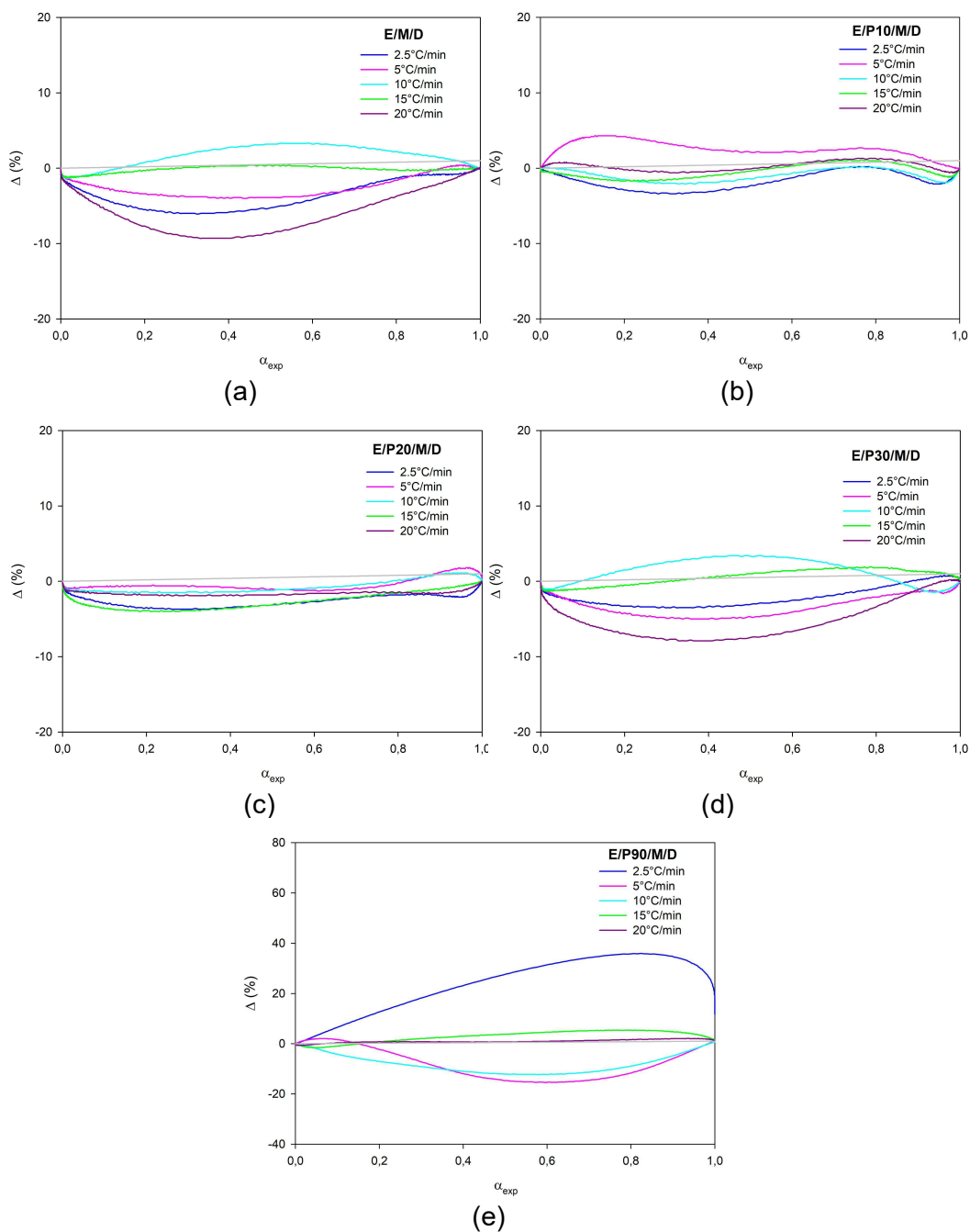


Figura 46. Discrepância entre dados teóricos e experimentais (Δ) para o modelo autocatalítico de Friedman nas taxas de aquecimento indicadas (a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D.

4.4.5 Modelo de Málek

As funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$, normalizadas com intervalos (0, 1), versus a conversão (α) foram calculadas a partir das Eq.(18) e (19) e estão apresentadas na Figura 47 nas diferentes taxas de aquecimento. A função $y(\alpha)$ é proporcional ao modelo cinético $f(\alpha)$

e pode ser facilmente utilizada para determinar o modelo cinético de cura (Montserrat e Málek, 1993). Essa função é fortemente afetada pela energia de ativação E_a . A E_a obtida pelo modelo Friedman isoconversional foi utilizada para os cálculos dos parâmetros cinéticos modelo de Málek.

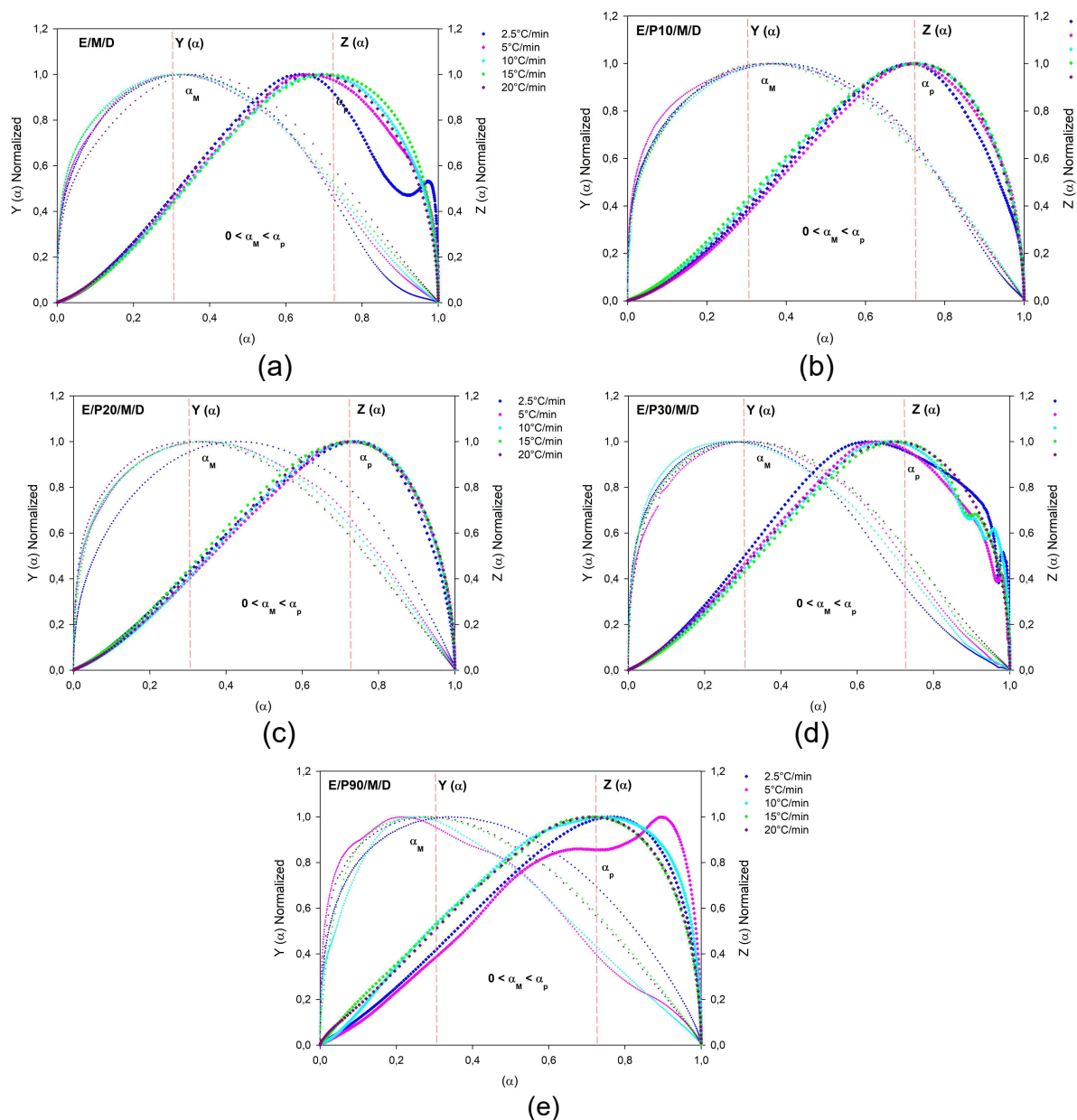


Figura 47. $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ normalizado a) E/M/D; (b) E/P10/M/D; (c) E/P20/M/D; (d) E/P30/M/D e (e) E/P90/M/D. as taxas de aquecimento são mostradas por vários pontos: 2,5; 5; 10; 15; e 20 °C/min.

As funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ são independentes da taxa de aquecimento e fornecem máximos bem definidos α_M e α_P , respectivamente e estão mostrados na Tabela 8. Os

valores máximos α_M da função $y(\alpha)$ estão entre 0,2 e 0,4, e os valores α_p da função $z(\alpha)$ variam entre 0,6 e 0,7 para todas os compostos E/P/M/D. As curvas apresentaram perfil côncavo seguindo o critério $0 < \alpha_M < \alpha_p \neq 0,632$ sugerindo que o modelo autocatalítico é mais adequado, o que está de acordo com estudos relatados em sistemas de epóxi-anidrido feitos por (Montserrat e Málek, 1993) e (Jaques *et al.*, 2020).

Uma vez determinado o modelo cinético, os parâmetros cinéticos e o fator pré-exponencial podem ser calculados a partir da regressão linear através do plot

$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right)$ versus $[\alpha^p(1-\alpha)]$ e o gráfico está ilustrado na Figura 48.

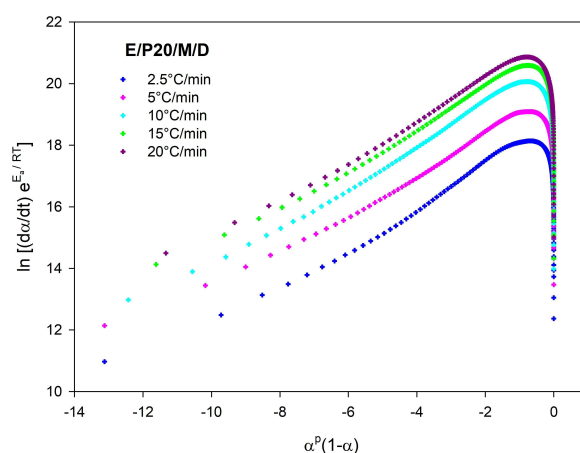


Figura 48. Regressão de Málek $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt} e^{\frac{E_a}{RT}}\right)$ versus $[\alpha^p(1-\alpha)]$ para E/P20/M/D.

Os valores de $\ln A$ podem ser determinados a partir do intercepto da reta e o 'n' como coeficiente angular; estão apresentados na Tabela 8. De um modo geral, os parâmetros 'm' e 'n' e o fator pré-exponencial $\ln A$ diminuem com a taxa de aquecimento e conteúdo de PLA, sugerindo alteração da reatividade geral do sistema. Essa alteração dos parâmetros cinéticos deve-se provavelmente às reações competitivas entre os grupos químicos (epóxido, hidroxilas, carbonilas, anel anidrido) do PLA, DGEBA e DGEBA reagido com MTHPA/DEH 35, a mobilidade dos grupos químicos não reagidos dos compostos E/P/M/D parcialmente curados, devido as ligações reticuladas (primárias-covalentes) e ligações de hidrogênio (secundárias, entre cadeias de PLA-PLA e PLA-DGEBA) que, por sua vez, afetam as etapas de iniciação e propagação do processo de cura.

Tabela 8. Parâmetros cinéticos de Málek.

Composição		2,5°C/min	5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min
E/M/D	α_M	0.3394	0.3140	0.3134	0.3318	0.3715
	α_p	0.6386	0.6612	0.7004	0.7131	0.6830
	$\ln A$	14.1857	13.2072	13.0491	12.8032	12.8502
	N	2.0460	1.3136	1.1437	1.0001	1.0248
	$P = \alpha_M / (1 - \alpha_M)$	0.5137	0.4577	0.4564	0.4965	0.5910
	M	1.0511	0.6012	0.5219	0.4965	0.6056
E/P10/M/D	α_M	0.3859	0.3501	0.3763	0.3478	0.3620
	α_p	0.7155	0.720	0.7258	0.7315	0.7321
	$\ln A$	13.0524	12.6266	12.7188	12.6673	12.7033
	N	1.1826	0.9491	0.9291	0.9281	0.9722
	$P = \alpha_M / (1 - \alpha_M)$	0.6260	0.5387	0.6033	0.5332	0.5674
	M	0.7403	0.5112	0.5605	0.4948	0.5516
E/P20/M/D	α_M	0.4256	0.3491	0.3423	0.3341	0.3155
	α_p	0.7424	0.7250	0.7394	0.7217	0.7272
	$\ln A$	19.1411	19.9052	20.9953	21.4013	21.7181
	N	0.8266	0.7426	0.7666	0.7289	0.7381
	$P = \alpha_M / (1 - \alpha_M)$	0.7409	0.5363	0.5204	0.5017	0.4609
	M	0.5932	0.3982	0.3989	0.3657	0.3402
E/P30/M/D	α_M	0.2790	0.3087	0.2538	0.2937	0.3144
	α_p	0.6255	0.6503	0.6793	0.7092	0.6993
	$\ln A$	11.5959	11.7901	11.8199	11.6617	11.3981
	N	1.4694	1.3604	1.3877	1.1589	1.0460
	$P = \alpha_M / (1 - \alpha_M)$	0.3869	0.4465	0.3401	0.4158	0.4585
	M	0.5685	0.6074	0.3521	0.3403	0.4795
E/P90/M/D	α_M	0.3418	0.2150	0.2505	0.2681	0.2794
	α_p	0.7739	0.8966	0.7418	0.7138	0.7099
	$\ln A$	6.5564	5.4947	6.1974	6.9144	6.9132
	N	0.7335	0.8063	0.9393	0.8760	0.8956
	$P = \alpha_M / (1 - \alpha_M)$	0.5192	0.2738	0.3342	0.3663	0.3877
	M	0.3808	0.2207	0.3139	0.3208	0.3472

4.4.6 Comparação dos modelos

A conversão relativa teórica e experimental e a discrepância entre esses dados para cada modelo matemático abordado acima está ilustrado na Figura 49 a fim de comparar os modelos, e delinear a contribuição de cada um. Os modelos isoconversionais por métodos de integração, Ozawa e Kissinger, apresentaram erros de aproximadamente 25% entre $\alpha = 0,05 - 0,3$ para todos os compostos estudados, o que está associado às medições da energia de ativação E_a independente da conversão ao longo do curso da reação de cura. Para compostos de epóxi/PLA curado com MTHPA/DEH 35 há uma variação de E_a ao longo da conversão,

principalmente nos estágios finais onde a taxa de cura é desacelerada devido a menor disponibilidade de grupos para reagir e os impedimentos de movimentação molecular, uma vez que se tem a formação da rede tridimensional reticulada com aumento da massa molecular.

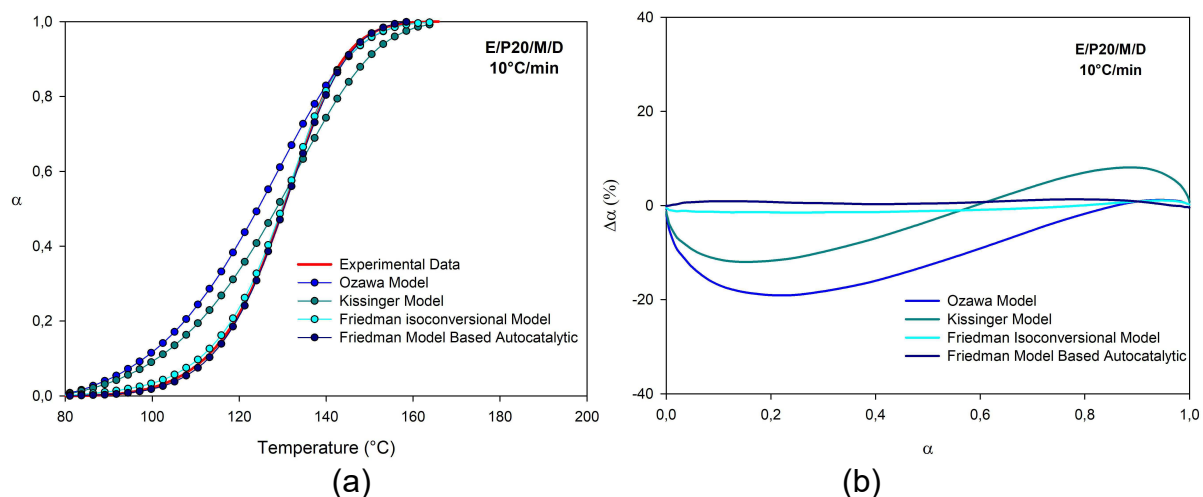


Figura 49. Gráficos comparativos de dados experimentais e teóricos aplicando modelos descritos para os compostos E/P/M/D em 10°C/min (a) taxa de conversão versus T e (b) Discrepância entre dados teóricos e experimentais ($\Delta\alpha$) versus α .

Friedman utiliza uma forma diferencial da equação da taxa de cura (da/dt) para obter a energia de ativação E_a a partir da regressão linear. O método de Friedman isoconversional determina de forma precisa os parâmetros cinéticos como E_a e $\ln A$ na extensão do grau de conversão, sem a dependência do modelo cinético. Friedman autocatalítico determina E_a ajustando esses valores para a determinação do modelo cinético; nesse caso assumindo o modelo autocatalítico de reação (Friedman, 1964; Thanki e Parsania, 2017). Os modelos de Friedman isoconversional e Friedman autocatalítico apresentaram ajustes entre os dados teóricos e experimentais com erro máximo de aproximadamente 5% entre $\alpha = 0,2 - 0,4$. Esses modelos se aplicam para descrever os processos cinéticos dos compostos E/P/M/D com 10, 20 e 30 pcr PLA, no entanto para os compostos E/P/M/D com 90 pcr PLA apresentaram erros nos ajustes dos dados de aproximadamente 35% dentro da faixa de conversão de $\alpha = 0,2 - 0,6$ em Friedman isoconversional e $\alpha = 0,6 - 0,9$ em Friedman autocatalítico. A cura desses compostos é complexa e pode ser dividida em várias etapas de reação (estágio inicial de indução, estágio intermediário e estágio final de cura) com parâmetros $m+n = 1.81$

(Tabela 7), depende de E_a , de fatores morfológicos e termodinâmicos como a disponibilidade de grupos funcionais reativos ao longo do processo de reticulação, a movimentação molecular, competição entre grupos reativos presentes entre o epóxi e PLA na formação das ligações primárias covalentes (rede reticulada) e secundárias por ligação de hidrogênio (rede retrabalhável). Esses fatores podem contribuir para os erros associados nos modelos e dificultar o entendimento dos mecanismos cinéticos envolvidos nessa reação (Ryu *et al.*, 2014; Saeb *et al.*, 2017).

Embora, os desvios observados nos modelos de Ozawa e Kissinger não devam ser ignorados, valor médio da E_a fornecida por esses modelos corroboram com o valor médio da E_a obtidos pelos modelos de Friedman isoconversional e Friedman autocatalítico, podendo ser considerada no entendimento reacional do sistema; adição do PLA aumenta a energia de ativação da cura do epóxi. As cadeias moleculares do PLA são impedimentos nas reações de cura entre as cadeias oligoméricas do DGEBA e as moléculas do MTHPA; o PLA aumenta a massa molecular, diminui a mobilidade dos grupos reativos, as ligações de hidrogênio entre o PLA-DGEBA promovem reações competitivas durante a formação dos centros ativos no estágio de indução e no início da reticulação. Friedman autocatalítico e Málek sugerem o modelo cinético autocatalítico para os compostos E/P/M/D, indicando que o PLA não alterou o modelo cinético.

De modo geral, a cura das resinas epóxi E/P/M/D é dependente de fatores como taxa de aquecimento e composição química (teor de PLA). Os compostos E/P/M/D apresentam mecanismo autocatalítico, de forma similar a E/M/D, com distintos valores nas energias de ativação E_a e nas taxas de reação de cura. Esses resultados indicam que a adição de PLA em resinas epóxi DGEBA curadas com MTHPA/DEH 35 (E/M/D) não altera significativamente o modelo cinético, mas altera a cinética da reação de cura.

5 CONCLUSÕES

Compostos E/P curados com M/D foram produzidos com sucesso. As ligações intermoleculares de hidrogênio entre as hidroxilas da resina epóxi e as carbonilas do PLA promoveram menor mobilidade das espécies reativas, conduzindo à diminuição da taxa de conversão, bem como a entalpia de cura e densidade de reticulação.

Os espectros de RHM-H indicaram que não houve reações covalentes primárias entre o PLA e o DGEBA, no entanto os espectros de FTIR mostraram deslocamentos nas bandas características da carbonila do grupo éster do PLA, sugerindo interações de ligação de hidrogênio entre o PLA e o DGEBA. Por FTIR foi possível investigar o processo de cura a partir da diminuição da banda 910 cm^{-1} – associada à ligação C-O do anel oxirano – bem como as mudanças associadas às vibrações de ligação da carbonila com a temperatura de cura.

Através do DSC foi visto que as composições com PLA apresentaram aumento das temperaturas de cura, exceto para a composição E/P30/M/D. A taxa do grau de conversão foi menor para os compostos E/P/M/D, uma vez que as interações entre os grupos químicos do PLA e do epóxi promovem a competição entre os grupos reativos e dificultam a mobilidade das espécies reativas promovidas, comprometendo as reações de reticulação.

A adição de PLA e a taxa de aquecimento influenciaram nos parâmetros cinéticos. O aumento da taxa de aquecimento promoveu maiores valores de C_{\max} e T_p . No entanto a entalpia foi fortemente influenciada pela composição, onde em maiores teores de PLA, menor entalpia foi verificada, ou seja, o calor da reação foi diminuído.

Análise da cinética de cura dos compostos E/P/M/D indica que embora, os desvios observados na modelagem de Ozawa e Kissinger não devam ser ignorados, esses modelos fornecem valores médios da E_a a qual pode ser considerada no entendimento reacional do sistema; adição do PLA aumenta a energia de ativação da cura do epóxi. Os valores médios de E_a computados através da modelagem de Friedman corroboram com os de Ozawa e Kissinger, adição de PLA conduz ao aumento da E_a . No estágios de cura entre $\alpha > 0,6$, foi observado menores valores de E_a e $\ln A$ nos compostos E/P/M/D, uma vez que esses compostos apresentaram

menor grau de cura, ou seja, menor quantidade de reticulação, comparado com E/M/D e portanto menor quantidade de ligações covalentes, menor energia requerida para formação da rede e menor a frequência de choque entre as moléculas, corroborando com os dados apresentados de FTIR e DSC. O modelos de Friedman autocatalítico e de Málek apontam que os compostos E/M/D e E/P/M/D são regidos pelo mecanismo de cura autocatalítica com valores de $n+m$ maiores que 1 indicando reações de cura complexa para esses compostos.

Portanto, através do controle reacional, uma redução da rigidez das redes reticuladas pode ser alcançada. As metodologias aplicadas neste trabalho oferecem confiáveis ferramentas baseadas em análises térmicas e espectroscópicas para controlar o processo de cura de compostos E/P/M/D, proporcionando maior confiabilidade aos resultados apresentados.

ESTRATÉGIAS PARA ETAPAS FUTURAS

- Modificação do sistema composicional, utilização de óleos epoxidados, anidridos e catalisadores biobase.
- Adição de fármacos e estudo fármaco cinético.
- Investigação microbiológica e citotóxica

REFERÊNCIAS

ABADIE, M.; CHIA, N.; BOEY, F. Cure kinetics for the ultraviolet cationic polymerization of cycloliphatic and diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy systems with sulfonium salt using an auto catalytic model. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 7, p. 1587-1591, 2002.

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.

ACEBO, C.; FERNÁNDEZ-FRANCOS, X.; FERRANDO, F.; SERRA, À.; SALLA, J. M.; RAMIS, X. Multiarm star with poly (ethyleneimine) core and poly (ϵ -caprolactone) arms as modifiers of diglycidylether of bisphenol A thermosets cured by 1-methylimidazole. **Reactive and Functional Polymers**, v. 73, n. 3, p. 431-441, 2013.

AL-MULLA, A.; MATHEW, J.; YEH, S.-K.; GUPTA, R. Nonisothermal crystallization kinetics of PBT nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 2, p. 204-217, 2008.

AL-MULLA, E. A. J.; YUNUS, W. M. Z. W.; IBRAHIM, N. A. B.; RAHMAN, M. Z. A. Properties of epoxidized palm oil plasticized polylactide. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 7, p. 1942-1946, 2010.

ALTUNA, F.; ESPÓSITO, L.; RUSECKAITE, R.; STEFANI, P. Thermal and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resins with different contents of biobased epoxidized soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 2, p. 789-798, 2011.

AURAS, R. A.; LIM, L.-T.; SELKE, S. E.; TSUJI, H. **Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications**. John Wiley & Sons, 2011. ISBN 1118088131.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular bioscience**, v. 4, n. 9, p. 835-864, 2004.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I. General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, 7, 1103-1112, 1939.

Avrami. Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei. **The Journal of Chemical Physics**. 8, 212-224, 1940.

Avrami. Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure. **The Journal of Chemical Physics**, 9, 177-184, 1941.

AZEREDO, A. P. D. Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e propriedades de polipropileno. 2010.

BALKENENDE, D. W.; OLSON, R. A.; BALOG, S.; WEDER, C.; MONTERO DE ESPINOSA, L. Epoxy resin-inspired reconfigurable supramolecular networks. **Macromolecules**, v. 49, n. 20, p. 7877-7885, 2016.

BARONCINI, E. A.; KUMAR YADAV, S.; PALMESE, G. R.; STANZIONE III, J. F. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 45, 2016.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. Elsevier, 2011. ISBN 0080560512.

BLANCO, I.; CICALA, G.; MOTTA, O.; RECCA, A. Influence of a selected hardener on the phase separation in epoxy/thermoplastic polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 1, p. 361-371, 2004.

BRITO, G.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.; MÉLO, T. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009.

BONNAILLIE, L. M.; WOOL, R. P. Thermosetting foam with a high bio-based content from acrylated epoxidized soybean oil and carbon dioxide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 3, p. 1042-1052, 2007.

BUCKNALL, C. B.; PARTRIDGE, I. K. Addition of polyethersulphone to epoxy resins. **British polymer journal**, v. 15, n. 1, p. 71-75, 1983.

CAI, H.; LI, P.; SUI, G.; YU, Y.; LI, G.; YANG, X.; RYU, S. Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. **Thermochimica Acta**, v. 473, n. 1-2, p. 101-105, 2008.

CANEDO, E.; WELLEN, R.; ALMEIDA, Y. **Cristalização de Polímeros: Tratamento de Dados e Modelagem Macrocinética**. ANP—PRH28/UFPE, Recife. 2016

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

CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly (lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. **polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 2, p. 116-125, 2010.

CASARIN, S. A.; AGNELLI, J. A.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/copolíesteres biodegradáveis: biodegradação em solo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 1, p. 115-122, 2013.

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, Y.; WANG, W.; YUAN, D.; XU, C.; CAO, L.; LIANG, X. Bio-Based PLA/NR-PMMA/NR ternary thermoplastic vulcanizates with balanced stiffness and toughness: "Soft-Hard" core-shell continuous rubber phase, in situ compatibilization, and properties. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6488-6496, 2018.

CHEN, Y.; YANG, L.; WU, J.; MA, L.; FINLOW, D. E.; LIN, S.; SONG, K. Thermal and mechanical properties of epoxy resin toughened with epoxidized soybean oil. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 113, n. 2, p. 939-945, 2013.

CHERDOUD-CHIHANI, A.; MOUZALI, M.; ABADIE, M. Study of crosslinking AMS/DGEBA system by FTIR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 6, p. 1167-1178, 1998.

CHIN, W. K.; SHAU, M. D.; TSAI, W. C. Synthesis, structure, and thermal properties of epoxy-imide resin cured by phosphorylated diamine. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 33, n. 3, p. 373-379, 1995.

_____. Study of crosslinking acid copolymer/DGEBA systems by FTIR. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, n. 13, p. 2033-2051, 2003.

CHOLAKE, S. T.; MADA, M. R.; RAMAN, R. S.; BAI, Y.; ZHAO, X.; RIZKALLA, S.; BANDYOPADHYAY, S. Quantitative analysis of curing mechanisms of epoxy resin by mid-and near-fourier transform infra red spectroscopy. **Defence Science Journal**, v. 64, n. 3, p. 314, 2014.

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.

CORRE, Y.-M.; DUCHET, J.; REIGNIER, J.; MAAZOUZ, A. Melt strengthening of poly (lactic acid) through reactive extrusion with epoxy-functionalized chains. **Rheologica Acta**, v. 50, n. 7-8, p. 613-629, 2011.

COSTA, A. P.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. Investigation of the kinetics of cure by differential scanning calorimetry (DSC) of epoxy resins prepared from epoxidized soybean oil with different anhydrides and tertiary amines. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 146-150, 2011.

COSTA, A. P. O. Estudo do comportamento cinético e mecânico-dinâmico de resinas epóxi a base de óleo de soja epoxidado. 2001.

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.

CRIADO, J.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P.; PÉREZ-MAQUEDA, L. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 92, n. 1, p. 199-203, 2008.

DEB, P. **Kinetics of heterogeneous solid state processes**. Springer, 2014. ISBN 813221756X.

DOMENEK, S.; COURGNEAU, C.; DUCRUET, V. Characteristics and applications of poly (lactide). **Biopolymers: biomedical and environmental applications**, p. 183-197, 2011.

DOS SANTOS MARTINI, D.; BRAGA, B. A.; SAMIOS, D. On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. **Polymer**, v. 50, n. 13, p. 2919-2925, 2009.

DOTAN, A. **Handbook of Thermoset Plastics: 15. Biobased Thermosets**. Elsevier Inc. Chapters, 2013. ISBN 012809074X.

ELLIS, B. **Chemistry and technology of epoxy resins**. Springer, 1993. ISBN 0751400955.

ENGELBERG, P.; TESORO, G. Mechanical and thermal properties of epoxy resins with reversible crosslinks. **Polymer Engineering & Science**, v. 30, n. 5, p. 303-307, 1990.

ESPANA, J.; SÁNCHEZ-NACHER, L.; BORONAT, T.; FOMBUENA, V.; BALART, R. Properties of biobased epoxy resins from epoxidized soybean oil (ESBO) cured with maleic anhydride (MA). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 11, p. 2067-2075, 2012.

FAVERO, D.; MARCON, V. R.; BARCELLOS, T.; GÓMEZ, C. M.; SANCHIS, M. J.; CARSÍ, M.; FIGUEROA, C. A.; BIANCHI, O. Renewable polyol obtained by microwave-assisted alcoholysis of epoxidized soybean oil: Preparation, thermal properties and relaxation process. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 136-145, 2019.

FERNANDEZ, B.; CORCUERA, M.; MARIETA, C.; MONDRAGON, I. Rheokinetic variations during curing of a tetrafunctional epoxy resin modified with two thermoplastics. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 9, p. 1863-1869, 2001.

FERRARI, V. C.; AZEVEDO, M. F.; DAVID, L. H.; LOURENÇO, V. L. Estudo da cinética de cura de um pré-impregnado de resina epoxídica/fibra de carbono pelo método isoconversional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, 2014.

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.

FRANCIS, B.; THOMAS, S.; JOSE, J.; RAMASWAMY, R.; RAO, V. L. Hydroxyl terminated poly (ether ether ketone) with pendent methyl group toughened epoxy resin: miscibility, morphology and mechanical properties. **Polymer**, v. 46, n. 26, p. 12372-12385, 2005.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, p. 811-816, 2006.

FRANÇA, D. C.; ALMEIDA, T. G.; ABELS, G.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; WELLEN, R. M.; HAAG, K.; KOSCHEK, K. Tailoring PBAT/PLA/Babassu films for suitability of agriculture mulch application. **Journal of Natural Fibers**, p. 1-11, 2018.

FREITAG, C. P. D. M. **Estudo do processo de cristalização e das propriedades de poliuretanos termoplásticos com agentes nucleantes**. 2009. 91. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais). Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais., Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Rio Grande do Sul - Rio Grande do Sul.

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.

FRIGIONE, M.; MASCIA, L.; ACIERNO, D. Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins. **European Polymer Journal**, v. 31, n. 11, p. 1021-1029, 1995.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. **International journal of hydrogen energy**, v. 32, n. 14, p. 2664-2672, 2007.

GARCIA, F. G.; SOARES, B. G. Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance. **Polymer Testing**, v. 22, n. 1, p. 51-56, 2003.

GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.

GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L.; COSTA, A. P. O. Dynamic mechanical and thermal behavior of epoxy resins based on soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 797-802, 2002.

GILLHAM, J. K. Formation and properties of thermosetting and high Tg polymeric materials. **Polymer Engineering & Science**, v. 26, n. 20, p. 1429-1433, 1986.

GOTRO, J.; PRIME, R. B. Thermosets. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, p. 1-75, 2002.

GROOT, W.; VAN KRIEKEN, J.; SLIEKERSL, O.; DE VOS, S. Production and purification of lactic acid and lactide. **Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications**, p. 1-18, 2010.

HAMEED, N.; GUO, Q.; HANLEY, T.; MAI, Y. W. Hydrogen bonding interactions, crystallization, and surface hydrophobicity in nanostructured epoxy/block copolymer blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 7, p. 790-800, 2010.

HERNÁNDEZ, N. L. P. **Estudo e avaliação da aplicação do laser CO2 na produção de resina epóxi em microreatores**. 2010. 120 mestrado. Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Química, Campinas - São Paulo

Hyon, S.-H., Jamshidi, K., & Ikada, Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. **Biomaterials**, 18(22), 1503–1508, 1997.

HODGKIN, J.; SIMON, G. P.; VARLEY, R. J. Thermoplastic toughening of epoxy resins: a critical review. **Polymers for advanced technologies**, v. 9, n. 1, p. 3-10, 1998.

HOURSTON, D.; LANE, J. The toughening of epoxy resins with thermoplastics: 1. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends. **Polymer**, v. 33, n. 7, p. 1379-1383, 1992.

JAQUES, N. G.; DE LIMA SOUZA, 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.

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.

KHOR, S. P.; VARLEY, R. J.; SHEN, S. Z.; YUAN, Q. Thermo-reversible healing in a crosslinked polymer network containing covalent and thermo-reversible bonds. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 3743-3750, 2013.

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

KOPINKE, F.-D.; REMMLER, M.; MACKENZIE, K. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—I: Poly (β -hydroxybutyric acid). **polymer Degradation and Stability**, v. 52, n. 1, p. 25-38, 1996.

KULSHRESHTHA, B.; GHOSH, A. K.; MISRA, A. Crystallization kinetics and morphological behavior of reactively processed PBT/epoxy blends. **Polymer**, v. 44, n. 16, p. 4723-4734, 2003.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.; PARVAIZ, M. R. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource technology**, v. 101, n. 21, p. 8406-8415, 2010.

KUMAR, S.; KRISHNAN, S.; SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Toughening of petroleum based (DGEBA) epoxy resins with various renewable resources based flexible chains for high performance applications: A review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 8, p. 2711-2726, 2018.

KUMAR, S.; SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Curing kinetics of bio-based epoxy resin-toughened DGEBA epoxy resin blend. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 137, n. 5, p. 1567-1578, 2019.

LAGE, F. C. Produção e caracterização química, térmica e mecânica de resinas epóxi a base de óleos vegetais para aplicação em soldagem a arco com eletrodos revestidos. 2015.

LEE, S. H.; KIM, J. I.; PARK, C. S.; LEE, S. B.; KIM, J. H.; KIM, M. S. Preparation of intercross-linked poly (L-lactide) and epoxy resin using N-benzyl pyrazine hexafluoroantimonate. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 11, p. 264, 2013.

LI, L.; ZENG, Z.; ZOU, H.; LIANG, M. Curing characteristics of an epoxy resin in the presence of functional graphite oxide with amine-rich surface. **Thermochimica Acta**, v. 614, p. 76-84, 2015.

LIN, K. F.; SHIEH, Y. D. Core-shell particles designed for toughening the epoxy resins. II. Core-shell-particle-toughened epoxy resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, n. 12, p. 2313-2322, 1998.

Liu T., Mo Z., Wang S., Zhang H. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone). **Polymer Engineering & Science**, 37, 568–575, (1997).

Liu T., Mo Z., Zhang H. Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEK_mK. **Journal of Applied Polymer Science**, 67, 815–821, (1998).

LOPES, M. S.; JARDINI, A.; MACIEL FILHO, R. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1402-1413, 2012.

LUO, Q.; LIU, M.; XU, Y.; IONESCU, M.; PETROVIC, Z. S. Thermosetting allyl resins derived from soybean oil. **Macromolecules**, v. 44, n. 18, p. 7149-7157, 2011.

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.

MAHENDRAN, A. R.; WUZELLA, G.; KANDELBAUER, A.; AUST, N. Thermal cure kinetics of epoxidized linseed oil with anhydride hardener. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 107, n. 3, p. 989-998, 2012.

MARK, H. F. **Encyclopedia of polymer science and technology, concise**. John Wiley & Sons, 2013. ISBN 0470073691.

MARTINS, J. C.; NOVACK, K. M.; GOMES, A. S. Estudo Cinético da Cristalização Dinâmica de um Poliéster Líquido-Cristalino Termotrópico com Espaçadores Flexíveis na Cadeia Principal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1998.

MEIER, M. A.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 11, p. 1788-1802, 2007.

MENCZEL, J. D.; JUDOVITS, L.; PRIME, R. B.; BAIR, H. E.; READING, M.; SWIER, S. **Differential scanning calorimetry (DSC)**. Canada: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.7-239.

MEYER, P.; TECHAPHATTANA, N.; MANUNDAWEE, S.; SANGKEAW, S.; JUNLAKAN, W.; TONGURAI, C. Epoxidation of soybean oil and jatropha oil. **Thammasat Int J Sci Technol**, v. 13, p. 1-5, 2008.

MOHNTY, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: GROUP, C. P. T. F. (Ed.). **Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites, Taylor & Francis: Boca Raton**. 1, 2005. cap. 1, p. 1-37.

MONTARNAL, D.; TOURNILHAC, F.; HIDALGO, M.; LEIBLER, L. Epoxy-based networks combining chemical and supramolecular hydrogen-bonding crosslinks. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 5, p. 1133-1141, 2010.

MONTSERRAT, S.; ANDREU, G.; CORTES, P.; CALVENTUS, Y.; COLOMER, P.; HUTCHINSON, J.; MALEK, J. Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. I. Influence on the cure kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 10, p. 1663-1674, 1996.

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.; MÁLEK, J. A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. **Thermochimica Acta**, v. 228, p. 47-60, 1993.

MORELL, M.; ERBER, M.; RAMIS, X.; FERRANDO, F.; VOIT, B.; SERRA, A. New epoxy thermosets modified with hyperbranched poly (ester-amide) of different molecular weight. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 7, p. 1498-1509, 2010.

MULLER, J.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C.; CHIRALT, A. Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. **Materials**, v. 10, n. 8, p. 952, 2017.

MUSIAŁ, A.; ŚNIADECKI, Z.; IDZIKOWSKI, B. Thermal stability and glass forming ability of amorphous Hf₂Co₁₁B alloy. **Materials & Design**, v. 114, p. 404-409, 2017.

NAM, J. D.; SEFERIS, J. C. Application of the kinetic composite methodology to autocatalytic-type thermoset prepreg cures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, n. 9, p. 1555-1564, 1993.

NASCIMENTO, R. R. D. Estudo do comportamento reocinético, propriedades de temperatura de transição vítrea e viscosidade de sistemas de resinas epóxi. 2010.

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.

NICHOLS, M. E.; ROBERTSON, R. E. The toughness of epoxy-poly (butylene terephthalate) blends. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 22, p. 5916-5926, 1994.

NOFAR, M.; SALEHIYAN, R.; SINHA RAY, S. Rheology of poly (lactic acid)-based systems. **Polymer Reviews**, v. 59, n. 3, p. 465-509, 2019.

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.

Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer** 12, 150-158, 1971.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

PANDITA, S. D.; WANG, L.; MAHENDRAN, R. S.; MACHAVARAM, V. R.; IRFAN, M. S.; HARRIS, D.; FERNANDO, G. F. Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system. **Thermochimica Acta**, v. 543, p. 9-17, 2012.

PARAMESWARANPILLAI, J.; SANJAY, M.; SIENGCHIN, S.; SIDHARDHAN, S. K.; JOSE, S.; SALIM, N. V.; HAMEED, N. Intermolecular hydrogen bonding in developing nanostructured epoxy shape memory thermosets: Effects on morphology, thermo-mechanical properties and surface wetting. **Polymer Testing**, v. 81, p. 106279, 2020.

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.

PARDINI, L. C.; LEVY NETO, F. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1ª edição. São Paulo: 2006.

PARK, S. J.; KIM, H. C. Thermal stability and toughening of epoxy resin with polysulfone resin. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 1, p. 121-128, 2001.

PENICHE, C.; ARGÜELLES-MONAL, W.; GOYCOOLEA, F. Monomers, polymers and composites from renewable resources. **Amsterdam: Elsevier**, p. 517-542, 2008.

PILLA, S.; KIM, S. G.; AUER, G. K.; GONG, S.; PARK, C. B. Microcellular extrusion foaming of poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Materials Science and Engineering: C**, v. 30, n. 2, p. 255-262, 2010.

PIRES, E. N.; MERLINI, C.; AL-QURESHI, H. A.; SALMÓRIA, G. V.; BARRA, G. M. Efeito do tratamento alcalino de fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 22, n. 4, 2012.

PLAZEK, D. J. of Applied Polym. **Sci**, v. 24, p. 1303, 1986.

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.

RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. Redução da Velocidade de Cristalização a Frio do PET na Presença de Poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 113-122, 2013.

RATNA, D.; BANTHIA, A. K. Epoxidized soybean oil toughened epoxy adhesive. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 14, n. 1, p. 15-25, 2000.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in materials science**, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A.; PAOLI, M.-A. D. Poli (tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros**, 2009.

ROȘU, D.; CAȘCAVAL, C.; MUSTATĂ, F.; CIOBANU, C. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. **Thermochimica Acta**, v. 383, n. 1-2, p. 119-127, 2002.

RUEGGERBERG, F.; HASHINGER, D.; FAIRHURST, C. Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. **Dental Materials**, v. 6, n. 4, p. 241-249, 1990.

ROTREKL, J.; MATĚJKA, L.; ZHIGUNOV, A.; KELNAR, I. Epoxy/PCL nanocomposites: Effect of layered silicate on structure and behavior. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 12, 2012.

RUDNIK, E. **Compostable polymer materials**. Elsevier, 2010. ISBN 0080560849.

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.; GHAFARI, M.; RASTIN, H.; KHONAKDAR, H. A.; SIMON, F.; NAJAFI, F.; GOODARZI, V.; PUGLIA, D.; ASL, F. H.; FORMELA, K. Biowaste chicken eggshell powder as a potential cure modifier for epoxy/anhydride systems: competitiveness with terpolymer-modified calcium carbonate at low loading levels. **RSC Advances**, v. 7, n. 4, p. 2218-2230, 2017.

SAEB, M. R.; RASTIN, H.; NONAHAL, M.; PARAN, S. M. R.; KHONAKDAR, H. A.; PUGLIA, D. Cure kinetics of epoxy/chicken eggshell biowaste composites: Isothermal calorimetric and chemorheological analyses. **Progress in Organic Coatings**, v. 114, p. 208-215, 2018.

SBIRRAZZUOLI, N.; VYAZOVKIN, S. Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. **Thermochimica Acta**, v. 388, n. 1-2, p. 289-298, 2002.

SCHNEIDER, J.; SHI, X.; MANJURE, S.; GRAVIER, D.; NARAYAN, R. Epoxy functionalized poly (lactide) reactive modifier for blown film applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 28, 2015.

SCHNEIDER, J.; SHI, X.; MANJURE, S.; GRAVIER, D.; NARAYAN, R. Epoxy functionalized poly (lactide) reactive modifier for blown film applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 28, 2015.

SILVA, I. D. D. S. Comportamento térmico e mecânico de blendas PLA/PBAT com nanocristais de celulose. 2018.

SILVA, R. B. Resina epóxi aplicada a capacitores: influência de diferentes agentes de cura. 2018.

ŠIMON, P. Isoconversional methods. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 76, n. 1, p. 123, 2004.

SOUROUR, S.; KAMAL, M. Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 14, n. 1-2, p. 41-59, 1976.

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.

SUPAPHOL, P.; SPRUIELL, J. Isothermal melt-and cold-crystallization kinetics and subsequent melting behavior in syndiotactic polypropylene: a differential scanning calorimetry study. **Polymer**, v. 42, n. 2, p. 699-712, 2001.

TAN, S.; AHMAD, Z.; CHOW, W. Relationships of cure kinetics and processing for epoxidized soybean oil bio-thermoset. **Industrial crops and products**, v. 43, p. 378-385, 2013.

TAO, L.; SUN, Z.; MIN, W.; OU, H.; QI, L.; YU, M. Improving the toughness of thermosetting epoxy resins via blending triblock copolymers. **RSC Advances**, v. 10, n. 3, p. 1603-1612, 2020.

THAKUR, K. A.; KEAN, R. T.; HALL, E. S.; KOLSTAD, J. J.; MUNSON, E. J. ¹H NMR Spectroscopy in the Analysis and Characterization of Poly (lactide). **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 4, n. 5, p. 379-391, 1998.

THANKI, J. D.; PARSANIA, P. H. Dynamic DSC curing kinetics and thermogravimetric study of epoxy resin of 9, 9'-bis (4-hydroxyphenyl) anthrone-10. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 2145-2156, 2017.

THOMAS, R.; YUMEI, D.; YUELONG, H.; LE, Y.; MOLDENAERS, P.; WEIMIN, Y.; CZIGANY, T.; THOMAS, S. Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughened with a liquid rubber. **Polymer**, v. 49, n. 1, p. 278-294, 2008.

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

VYAZOVKIN, S.; RIVES, V.; SCHICK, C. **Making impact in thermal sciences: overview of highly cited papers published in Thermochimica Acta**: Elsevier 2010.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 407-433, 1998.

Vyazovkin S., Wight C. A. Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate. **Chemistry of materials**, v. 11, n. 11, p. 3386-3393, 1999.

WANG, X.; LI, Y.; YU, Y. Rheological and mechanical properties of poly (butylene terephthalate)-modified epoxy resins. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 1, p. 111-114, 1997.

WANG, L.; WONG, C. Syntheses and characterizations of thermally reworkable epoxy resins. Part I. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, n. 15, p. 2991-3001, 1999.

WANG, Y.; FU, C.; LUO, Y.; RUAN, C.; ZHANG, Y.; FU, Y. Melt synthesis and characterization of poly (L-lactic acid) chain linked by multifunctional epoxy compound. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 25, n. 5, p. 774-779, 2010.

WELLEN, R. M.; CANEDO, E. L. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate)/carbon black compounds. Evaluation of Pseudo-Avrami, Ozawa, and Mo models. **Journal of Materials Research**, v. 31, n. 6, p. 729-739, 2016.

WU, D.; WU, L.; WU, L.; XU, B.; ZHANG, Y.; ZHANG, M. Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 9, p. 1100-1113, 2007.

XIA, Y.; LAROCK, R. C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1893-1909, 2010.

XING, C.; MATUANA, L. M. Epoxidized soybean oil-plasticized poly (lactic acid) films performance as impacted by storage. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 12, 2016.

XIONG, J.; LIU, Y.; YANG, X.; WANG, X. Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier. **polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 549-555, 2004.

XIONG, Z.; YANG, Y.; FENG, J.; ZHANG, X.; ZHANG, C.; TANG, Z.; ZHU, J. Preparation and characterization of poly (lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. **Carbohydr Polym**, v. 92, n. 1, p. 810-816, 2013.

XU, Y. Q.; QU, J. P. Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly (lactic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 6, p. 3185-3191, 2009.

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.

ZHAO, T.-H.; HE, Y.; LI, Y.-D.; WANG, M.; ZENG, J.-B. Dynamic vulcanization of castor oil in a polylactide matrix for toughening. **RSC Advances**, v. 6, n. 83, p. 79542-79553, 2016.

ZHAO, T.-H.; WU, Y.; LI, Y.-D.; WANG, M.; ZENG, J.-B. High performance and thermal processable dicarboxylic acid cured epoxidized plant oil resins through dynamic vulcanization with poly (lactic acid). **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1938-1947, 2017.

ZHENG, S.; GUO, Q.; CHAN, C. M. Epoxy resin/poly (ϵ -caprolactone) blends cured with 2, 2-bis [4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane. II. Studies by Fourier transform infrared and carbon-13 cross-polarization/magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 41, n. 10, p. 1099-1111, 2003.

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.

ZHOU, J.; CHENG, C.; ZHANG, H.; SUN, Z.; ZHU, S.; YU, M. Dissolution behaviour of polyethersulfone in diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resins. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, p.012038, 2017.

ZHOU, T.; GU, M.; JIN, Y.; WANG, J. Effects of nano-sized carborundum particles and amino silane coupling agent on the cure reaction kinetics of DGEBA/EMI-2, 4 system. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 6216-6225, 2005.

ZVETKOV, V.; DJOUMALIISKY, S.; SIMEONOVA-IVANOVA, E. The non-isothermal DSC kinetics of polyethylene tereftalate–epoxy compatible blends. **Thermochimica Acta**, v. 553, p. 16-22, 2013.

ANEXO

Informações dos Materiais	
Resina epóxi	Diglicidil éter de bisfenol A (DER 383)
Endurecedor	Metil anidrido tetrahidroftálico (MTHPA)
Catalisador	2,4,6-Tri(dimetilaminometil) fenol (DEH 35)
Termoplástico	Poli (ácido láctico) (PLA)
Diglicidil éter de bisfenol A (DER 331)	
<p>Nome comercial da resina - DER 331 Peso equivalente de epóxido de 176 – 183 g/eq, Viscosidade à 25°C - 9,000 - 10,500 mPa.s Conteúdo sólido - 100 wt% Obtidos pela Olin Corporation (Brasil).</p>	
Metil anidrido tetrahidroftálico (MTHPA)	
<p>Anidrido (MTHPA) Partes em peso por cem partes de resina (pcr) - 75 - 100 Viscosidade USO (cPs) - 700 Temperatura USO (°C) - 25 Pot Life (min) - 250 Características - Baixa viscosidade, boa resistência térmica, proporção elevada (1:1), usado para filament winding e pultrusão. Obtidos pela Olin Corporation (Brasil).</p>	
2,4,6-Tri(dimetilaminometil) fenol (DEH 35)	
<p>Nome comercial - DEH 35 - Adequado como acelerador em sistemas de cura de baixa temperatura ou outros para aplicações de epóxi não decorativas (primers, argamassas, compósitos). Viscosidade à 25°C - 100 – 300 mPa.s Obtidos pela Olin Corporation (Brasil).</p>	
Poli (ácido láctico) (PLA)	

Biopolymer 3251 adquirido na NatureWorks Ingeo™.

Série 2000 - Extrusão / Termoformagem

Grade - 2003D (Usado como ou como parte de uma mistura formulada em equipamento de extrusão convencional).

MFR (g/10min*) - 6 (ASTM D1238)

Viscosidade relativa - 4,0 (ASTM D5225)

Temperatura de fusão (°C) - 145-160 (ASTM D3418)

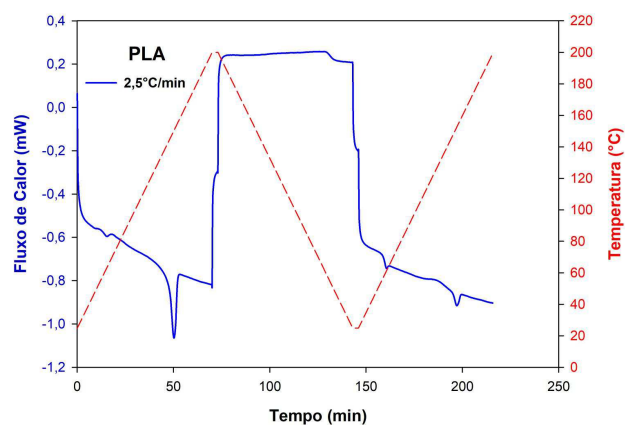
Temp. De transição vítrea (°C) - 55-60 (ASTM D3418)

Módulo de Tração [kpsi (GPa)] - 524 (3,6) (ASTM D638)

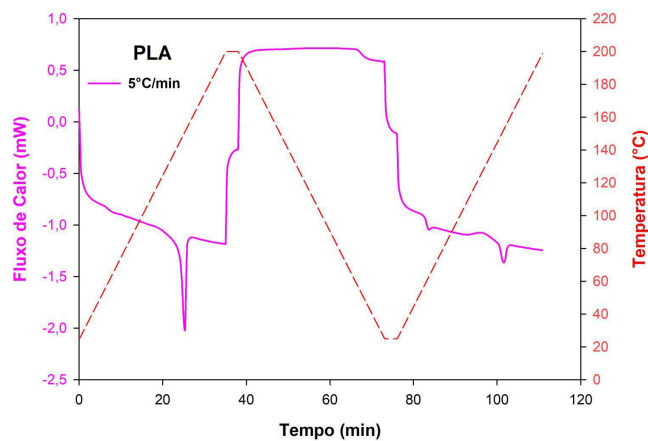
Alongamento de Tração (%) - 6 (ASTM D638)

Impacto Izod com entalhes [J-m / m] - 0,3 (16) (ASTM D256)

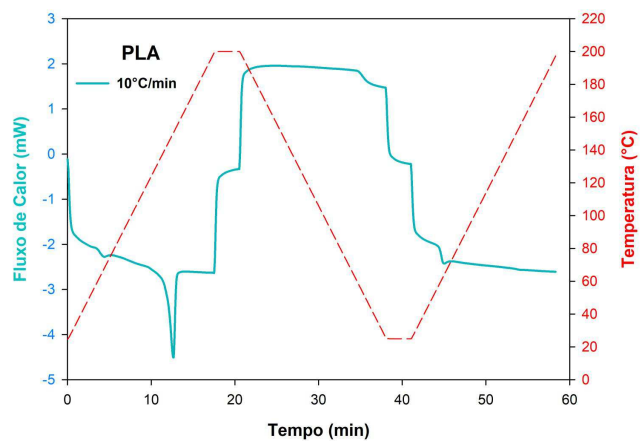
Gráficos do PLA puro



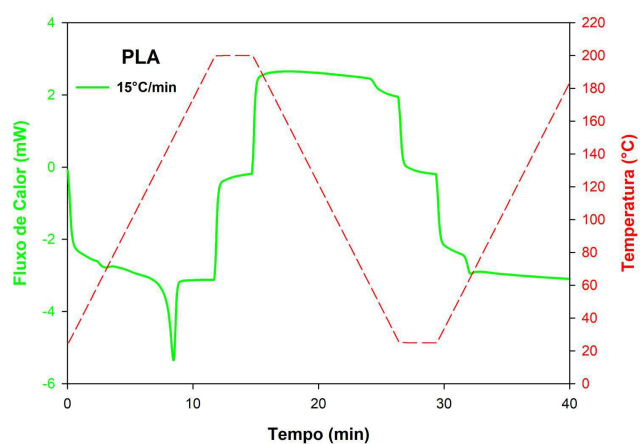
(a)



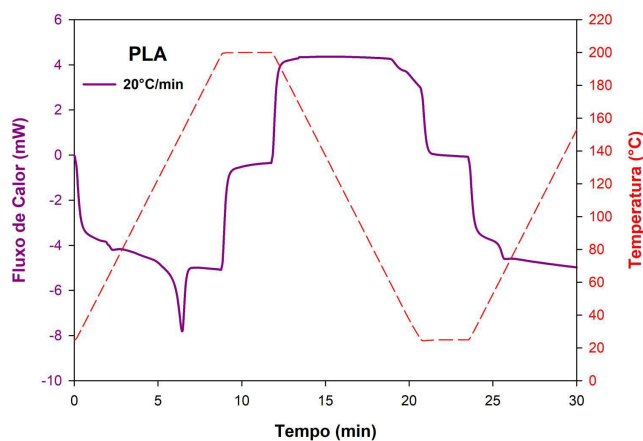
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 50. Curvas de DSC do PLA puro nas taxas de aquecimento de (a) 2,5°C/min, (b) 5°C/min, (c) 10°C/min, (d) 15°C/min e (e) 20°C/min.