

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, EM CIÊNCIA
E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

ANGELA YEISSEL BECERRA LOVERA

**SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EPÓXI-ÁCIDO COM
CARACTERÍSTICAS VITRIMÉRICAS**

Rio de Janeiro

2018

ANGELA YEISSEL BECERRA LOVERA

**SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EPÓXI-ÁCIDO COM
CARACTERÍSTICAS VITRIMÉRICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Diego de Holanda Saboya Souza

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Lopes Dias

Rio de Janeiro

2018

CIP - Catalogação na Publicação

B389s BECERRA LOVERA, ANGELA YEISSEL
 SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS
 EPÓXI-ÁCIDO COM CARACTERÍSTICAS VITRIMÉRICAS /
 ANGELA YEISSEL BECERRA LOVERA. -- Rio de Janeiro,
 2018.
 118 f.

 Orientador: Diego de Holanda Saboya Souza .
 Coorientador: Marcos Lopes Dias.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloísa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

 1. vitrímeros . 2. reações de troca de ligações. 3.
 epóxi. 4. ácido carboxílico. 5. transesterificação. I.
 Souza , Diego de Holanda Saboya , orient. II. Dias,
 Marcos Lopes , coorient. III. Título.

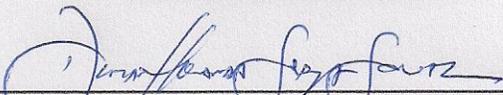
ANGELA YEISSEL BECERRA LOVERA

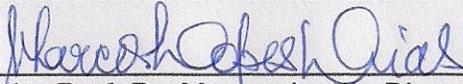
**SÍNTESE E CARATERIZAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EPÓXI-ÁCIDO COM
CARACTERÍSTICAS VITRIMÉRICAS**

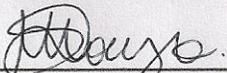
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

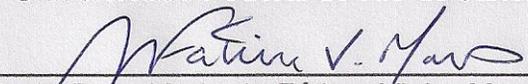
Aprovado em: 23 de Julho de 2018

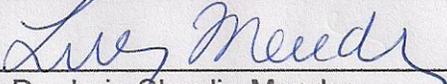
BANCA EXAMINADORA


Orientador Prof. Dr. Diego de Holanda Saboya Souza
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Coorientador Prof. Dr. Marcos Lopes Dias
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Prof. Dr. Marcio Nele de Souza
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Prof^a. Dra. Maria de Fátima Vieira Marques
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Prof. Dr. Luis Claudio Mendes
Universidade Federal do Rio de Janeiro

RESUMO

Materiais epóxi-ácido foram sintetizados a partir de dois monômeros diepoxídicos (éter diglicidílico de bisfenol A, DGEBA, e éter diglicidílico de polietilenoglicol, DGEPEG), e dois ácidos carboxílicos (ácido adípico, AA e ácido malônico, AM), utilizando ácido cítrico (AC) como agente de cura e endurecedor e acetado de zinco, $Zn(OAc)_2$ como catalisador (5% e 1% molar). As reações foram realizadas a 140 °C e os tempos de cura para todos os materiais foram de 6 e 24 horas. A fim de avaliar o efeito da variação da composição, a concentração do catalisador, a influência do comprimento de cadeia do ácido dicarboxílico e o tempo de cura na estrutura, nas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e na molhabilidade, os materiais foram caracterizados através das técnicas de FTIR, TGA, DMA e ângulo de contato. Os resultados indicaram que os materiais epóxi-ácido obtidos quanto à estrutura mostraram bandas características dos grupos funcionais éster e hidroxila que permitem confirmar a obtenção dos poli(hidroxi-ésteres), e também as reações de transesterificação. Verificou-se por DSC que o tempo de cura afeta a T_g . Ao aumentar o tempo de cura, a T_g se desloca para temperaturas mais altas, indicando maior grau de reticulação do material. Em relação à razão estequiométrica das resinas, observou-se que em maiores concentrações de DGEBA, obteve-se T_g mais altas. As análises termogravimétricas dos materiais mostraram que maior estabilidade térmica é alcançada com 6 horas de cura e que a estabilidade térmica não muda ao aumentar o tempo de cura. As curvas de DMA exibiram a forma típica para polímeros termorrígidos, com um módulo elevado a baixas temperaturas, seguido por uma região de relaxamento caracterizada por significativa redução no valor de E' . Todas as formulações possuem módulos de armazenamento elevados no estado vítreo, que são característicos das redes epoxídicas. A temperatura de transição vítrea T_g pode ser controlada pela composição utilizada e o tempo de cura.

Palavras chaves: vitrímeros, reações de troca de ligações, epóxi, ácido carboxílico, transesterificação.

ABSTRACT

Epoxy acid materials were synthesized from two diepoxide monomers (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA, and polyethylene glycol diglycidyl ether, DGEPEG) and three carboxylic acids (citric acid, CA, adipic acid, AA and malonic acid, MA), using zinc acetate, $Zn(OAc)_2$ as the catalyst (5% and 1 mol%). Reactions were carried at 140 °C and curing times of 6 and 24 hours. In order to evaluate the effect of the variation of the composition, the concentration of the catalyst, the influence of the chain length of the dicarboxylic acid and the time of curing in the structure, thermal and dynamic mechanical properties and wettability were characterized through the techniques of FTIR, TGA, DMA and contact angle. The results indicated that the epoxy-acid materials obtained with respect to the structure showed bands characteristic of the ester and hydroxyl functional groups that allow confirmation of the poly(hydroxy esters), as well as transesterification reactions. It has been found by DSC that curing time affects T_g . By increasing the curing time, T_g moves to higher temperatures, indicating a higher degree of cross-linking of the material. In relation to the stoichiometric ratio of the resins, it was observed that in higher concentrations of DGEBA, higher T_g was obtained. The thermogravimetric analysis of the materials showed that highest thermal stability was reached with 6 hours of cure and that the thermal stability does not change as the curing time increases. DMA curves exhibited the typical shape for thermosetting polymers with a high modulus at low temperatures, followed by a relaxation region characterized by a significant reduction in the E' value. All formulations have high storage moduli at vitreous region, which are characteristic of epoxy networks. The glass transition temperature T_g can be controlled by the composition used and the curing time.

Keywords: vitrimers, bond exchange reactions, epoxy, carboxylic acid, transesterification.

*A mi familia por ser mi motor, y hacerme sentir que siempre sé dónde
pertenezco*

A Rubén por ser mi refugio, por el amor y apoyo incondicional

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Diego Saboya e o Professor Marcos Lopes Dias pela orientação, ensinamentos profissionais e pessoais, por me receber e acolher no Brasil e no tema de pesquisa.

Aos amigos do laboratório J-124, em especial Lys, Erika e Anna pela ajuda e companheirismo.

Aos meus amigos Jennifer, Javier e Alice, pela companhia, apoio, colaboração e animo que sempre deram para mim.

A todos os professores e funcionários do IMA, pelo conhecimento transmitido. e a colaboração brindada.

A todos aqueles que foram partícipes deste projeto, pelo apoio e ensinamentos para a realização deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Curvas de (A) volume e (B) viscosidade versus temperatura de um vitrímero 21
- Figura 2. Esquema da reação de troca de ligação: (a) antes da troca; (b) estágio intermediário; (c) após a troca25
- Figura 3. (A) formação de rede de ácido epóxi e carboxílico com grupos hidroxilo e éster pendentos; (B) reação de rearranjo: grupos hidróxi e éster sofrem reações de transesterificação.....27
- Figura 4. Redes covalentes dinâmicas via transesterificação. A) Mecanismo de rearranjo topográfico por transesterificação baseada em éster β -hidroxílico B) Formulação de rede de vitrímeros de polilactídeos. C) Precursores do trabalho da rede de policaprolactona através da química do tioleno. D) Desenho de reticulação e rede baseada em transesterificação de éster borônico.....28
- Figura 5 Representação esquemática de uma possível rede polimérica resultante da polimerização de óleo de soja epoxidado e um ácido dicarboxílico com grupos funcionais típicos, ramificação e reticulação.30
- Figura 6 Principais reações responsáveis pelo consumo de grupos epóxi de óleo de soja epoxidado32
- Figura 7. As três principais reações que ocorrem durante a cura de ácido / epóxi.33
- Figura 8 . Resultados da cinética de esterificação para as moléculas modelo $Zn(OAc)_2$ e $Zn(AcAc)_2$35
- Figura 9 A) Catalisadores utilizados no estudo; (B) Curva de alongamento e recuperação a 200°C para amostras catalisadas a 5% molar por $Zn(OAc)_2$ e PPh_3 com uma tensão aplicada $\sigma = 0,1$ MPa. A tensão foi liberada após 60 min; (C) gráfico de Arrhenius dos tempos de relaxamento para $Zn(OAc)_2$, PPh_3 e TBD a 5% molar,

| | |
|---|----|
| medido a partir de experiências de relaxamento por esforço de cisalhamento; (D) diagrama de fragilidade de Angell, normalizado a T_v para $Zn(OAc)_2$, PPh_3 e TBD a 5% molar..... | 36 |
| Figura 10. Preparação de vitrimeros catalisados por Zn. (A) Primeiro passo: reação de troca de ligando entre poliácidos gordurosos e diacetato de zinco; O ácido acético é eliminado por remoção por vácuo. (B) segundo passo, reação principal: geração de ligações de β -hidroxi-éster por cura de ácido epoxi. (C) segundo passo, menor reação: geração de aniões β -oxi-éster. (X1, X2) = (H, R2) ou (R2, H) | 37 |
| Figura 11. Relaxamento de tensão dos vitrimeros a 160°C. O teste de relaxamento do estresse realizado em uma rede estequiométrica DGEBA / SA CA sem 1MI é mostrado aqui para fins comparativos | 39 |
| Figura 12. Síntese e caracterização de polímeros, uma ilustração da transesterificação reversível | 40 |
| Figura 13. A) Experimentos de relaxamento de tensão de cisalhamento: módulo de relaxamento normalizado em função do tempo para três concentrações diferentes de $Zn(OAc)_2$ a 150°C. Os tempos de relaxamento são medidos para um relaxamento de 63%.(B) Experimentos de fluidez alargada a 150°C para uma amostra catalisada a 10% molar de $Zn(OAc)_2$ a 70 e 150°C com um estresse nominal $\sigma = 0,1$ MPa. (C) trama de Arrhenius dos tempos de relaxação medidos para 1, 5 e 10% molar de $Zn(OAc)_2$. (D) Experiências de dilatometria para 1, 5 e 10% molar de $Zn(OAc)_2$ com uma taxa de aquecimento de 5K / min | 41 |
| Figura 14. Esquema da transesterificação (topo). Resultados da cinética de transesterificação (fundo) a 150 ° C para as moléculas do modelo de di-éster e di-hidroxi Sem adição de catalisador metálico, com adição de 0,05-5 % molar de $Zn(OAc)_2$ | 42 |
| Figura 15. (a) Fotografia de uma amostra durante o teste de cisalhamento. (B) Curvas de tensão-deformação de amostras carregadas com diferentes concentrações de catalisador e soldadas durante 1 h a 150°C. (C) Curvas tensão-deformação de | |

| | |
|---|----|
| amostras carregadas com 5% molar de $Zn(OAc)_2$ e soldadas sob diferentes condições..... | 45 |
| Figura 16. (a) Experimentos de dilatométrica dos grafeno-vitrímeros e (b) curvas de fluência e recuperação para diferentes teores de grafeno a diferentes temperaturas | 46 |
| Figura 17. Respostas de calor de ACAT-vitrímero devido à propriedade intrínseca maleável de vitrímeros. (A) Soldagem (I- II) a temperatura acima da T_v (200°C, forno), remodelação permanente (II-III) a temperaturas acima de T_v (200°C, forno), remodelação temporária (III e IV) acima de T_g , mas abaixo de T_v (80°C, forno) e memória de forma (IV e V) Por reaquecimento acima de T_g (80°C, forno). A espessura dos filmes de vitrímero utilizados aqui era de aproximadamente 0,2 mm | 48 |
| Figura 18 Representação do comportamento viscoelástico de vitrímeros com (a) uma transição vítrea, T_g , inferior à temperatura de transição de congelamento da topologia, T_v . Por aquecimento, o vitrímero evolui de um sólido vítreo ($T < T_g$) para um elastômero ($T_g < T < T_v$) para um líquido viscoelástico ($T > T_v$) que segue a lei de Arrhenius. (b) Uma T_v hipotética situa-se bem abaixo de T_g . Por aquecimento, o vitrímero evolui de um sólido vítreo para um líquido viscoelástico com uma viscosidade que é primeiro controlada por difusão (WLF) e depois pela cinética de troca (Arrhenius) | 49 |
| Figura 19. Estrutura química dos reagentes: (a) DGEBA; (b) DGEPEG; (c) Ácido cítrico; (d) $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$; (e) Ácido adípico; (f) Ácido malônico..... | 51 |
| Figura 20. Esquema da reação de obtenção dos vitrímeros | 53 |
| Figura 21. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido, contendo ácido adípico, ácido cítrico, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição de epóxi, correspondentes às formulações D, E e F. | 58 |
| Figura 22. Espectros no infravermelho (FTIR) com ampliação da região 1800 a 600cm^{-1} | |

| | |
|--|----|
| dos materiais epóxi- ácido, contendo ácido adípico, ácido cítrico 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição de epóxi correspondentes às formulações D, E e F. | 58 |
| Figura 23. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido, contendo, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, correspondentes às formulações B, C e D. | 59 |
| Figura 24 Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido com ampliação da região 1800 a 600cm ⁻¹ , contendo DGEBA e DGEPEG, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, correspondentes às formulações B, C e D..... | 60 |
| Figura 25. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido, contendo, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, correspondentes às formulações A, D, G e B..... | 61 |
| Figura 26 Espectros no infravermelho (FTIR) na faixa de 1900 até 600 cm ⁻¹ dos materiais epóxi- ácido, contendo , contendo, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, correspondentes às formulações A, D, G e B. | 62 |
| Figura 27. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido com variação do tempo de cura, correspondentes a formulação D (contém 50/50 DGEPEG + DGEBA/ AA/ AC), com 5% de catalisador. | 65 |
| Figura 28. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido com variação do tempo de cura, correspondentes a formulação D (contém 50/50 DGEPEG + DGEBA/ AA/ AC), com 1% de catalisador. | 65 |
| Figura 29. Relação das intensidades com o tempo de cura para o material da formulação D que contém 1 e 5% de catalisador das bandas (a) OH em 3450, (b) C=O em 1732, fragmentos aromáticos em (c) 1604, (d) 1508, (e) C-O em 1180, (f) C-O em 1090 cm ⁻¹ | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 30 Curvas TG dos materiais epóxi- ácido, contendo ácido adípico, ácido cítrico 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos epóxis, das formulações D, E e F. | 69 |
| Figura 31. Curvas DTG dos materiais epóxi- ácido, contendo ácido adípico, ácido cítrico 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos epóxis, das formulações D, E e F. | 69 |
| Figura 32. Curvas TG dos materiais epóxi- ácido, contendo 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, das formulações B, C e D. | 71 |
| Figura 33. Curvas DTG dos materiais epóxi- ácido, contendo, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, das formulações B, C, D. | 71 |
| Figura 34. Curvas TG dos materiais epóxi- ácido, contendo 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição do comprimento de cadeia dos ácidos das formulações A, D, B e G. | 73 |
| Figura 35. Curvas DTG dos materiais epóxi- ácido, contendo 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição do comprimento de cadeia dos ácidos das formulações A, D, B e G..... | 73 |
| Figura 36. Curvas TG dos materiais epóxi- ácido correspondentes à formulação D que contem 50% DGEBA, 50% DGEPEG, Ac. Cítrico e Ac. Adípico, com 5% de catalisador, mudando o tempo de cura. | 76 |
| Figura 37. Curvas DTG dos materiais epóxi- ácido correspondentes à formulação D que contem 50% DGEBA, 50% DGEPEG, Ac. Cítrico e Ac. Adípico, com 5% de catalisador, mudando o tempo de cura. | 76 |
| Figura 38. Curvas do DSC primeiro aquecimento dos materiais ácido- epóxi que contém ácido adípico, 5% de catalisador a 24 horas de cura, correspondentes as formulações B, C, D, E e F. | 80 |

| | |
|--|----|
| Figura 39. Curvas DSC primer aquecimento dos materiais ácido- epóxi que contem ácido malônico e 5% de catalisador a 24 horas de cura, correspondentes as formulações A e G..... | 81 |
| Figura 40. Curvas DSC do primeiro aquecimento que contém 5% de catalisador a 24 horas de cura, comparando o comprimento da cadeia do ácido dicarboxílico, das formulações B, G, A, D. | 83 |
| Figura 41. Curvas do DSC primeiro aquecimento correspondente a formulação D com 24 horas de cura variando a concentração do catalisador..... | 85 |
| Figura 42. Curvas DSC do primer aquecimento variando o tempo de cura, correspondente a formulação D que contem: 5% de catalisador, 50% DGEBA+ 50%DGEPEG, Ac. Cítrico e Ac. Adípico..... | 87 |
| Figura 43. Comparação das temperaturas de transição vítrea do 1º e 2º aquecimento ao variar tempo de cura na formulação D com 5% de catalisador..... | 88 |
| Figura 44. Comparação das entalpias dos dois picos ao variar tempo na formulação D com 5% de catalisador..... | 88 |
| Figura 45 Curvas DSC do primer aquecimento variando o tempo de cura, correspondente a formulação D que contem: 1% de catalisador, 50% DGEBA+ 50%DGEPEG, Ac. Cítrico e Ac. Adípico. | 89 |
| Figura 46. Curvas de Modulo de Armazenamento de materiais epóxi-ácido com 5% de catalisador e 24 horas de cura, correspondentes às formulações C, D e F..... | 91 |
| Figura 47. Curvas de fator de amortecimento de materiais epóxi-ácido com 24 horas de cura, correspondentes às formulações C, D e F..... | 92 |
| Figura 48. Curvas de Modulo de Armazenamento de materiais epóxi-ácido com 24 horas de cura mudando a concentração do catalisador correspondentes à formulação D. | 93 |

| | |
|---|----|
| Figura 49. Curvas de fator de amortecimento de materiais epóxi-ácido com 24 horas de cura mudando a concentração do catalisador correspondentes à formulação D. . | 93 |
| Figura 50 Curvas de Modulo de Armazenamento de materiais epóxi-ácido variando o tempo de cura, correspondentes à formulação D com 1% de catalisador | 94 |
| Figura 51. Curvas de fator de amortecimento de materiais epóxi-ácido variando o tempo de cura, correspondentes à formulação D com 1% de catalisador. | 95 |
| Figura 52. Curvas de Modulo de Armazenamento de materiais epóxi-ácido variando o tempo de cura, correspondentes à formulação D com 5% de catalisador. | 95 |
| Figura 53 Curvas de fator de amortecimento de materiais epóxi-ácido variando o tempo de cura, correspondentes à formulação D com 5% de catalisador. | 96 |
| Figura 54. Fotografia de medida de angulo de contato para o material correspondente a formulação F contendo 5% de catalisador com 24 horas de curas..... | 98 |
| Figura 55. Fotografia de medida de angulo de contato para o material correspondente a formulação B contendo 5% de catalisador com 24 horas de curas | 98 |
| Figura 56. Fotografia de medida de angulo de contato para o material correspondente a formulação C contendo 5% de catalisador com 24 horas de cura. | 98 |
| Figura 57. Fotografia de medida de angulo de contato para o material correspondente a formulação D contendo 5% de catalisador com 3 horas de cura. | 98 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 Formulações utilizadas para sintetizar os vitrífimeros de ácido epóxi e energia de ativação (E_a) para as reações de transesterificação e temperatura de congelamento de topologia (T_v), calculada..... | 38 |
| Tabela 2. Formulações utilizadas para sintetizar os materiais vitriméricos de ácido epóxi..... | 52 |
| Tabela 3 Relação da variação das intensidades de absorção dos espectros FTIR dos materiais epóxi-ácido..... | 61 |
| Tabela 4. Análise termogravimétrica dos materiais ácido- epóxi, com diferentes formulações empregando ácido adípico..... | 67 |
| Tabela 5. Propriedades térmicas dos materiais epóxi- ácido obtidos..... | 78 |
| Tabela 6. Módulo de armazenamento e Valores de T_g obtidos das curvas de $\tan \delta$ dos materiais epóxi-ácido..... | 90 |
| Tabela 7. Medidas de angulo de contato dos materiais epóxi ácido que contem 5% de catalisador. | 96 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| AC | Ácido Cítrico |
| AD | Ácido Adípico |
| AG | Ácido Glutárico |
| AM | Ácido Malônico |
| AS | Ácido Sebácico |
| ACAT | Ácido subérico e oligoanilina |
| ADC | Ácidos dicarboxílicos alifáticos |
| DMA | Análise dinâmico-mecânica |
| DSC | Calorimetria diferencial de varredura |
| DGEBA | Diglicidil éter de bisfenol A |
| DGEPEG | Diglicidil éter poli(glicol etilênico) |
| ESO | Óleo de soja epoxidado |
| FTIR | Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier |
| RCA | Rede covalente adaptável |
| TBD | Triazabicyclodeceno |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| TMA | Análise termomecânica |
| UDETA | Aminoetilimidazolidona |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 20 |
| 2. | OBJETIVOS | 22 |
| 3. | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 22 |
| 3.1 | REDES COVALENTES ADAPTÁVEIS | 22 |
| 3.2 | REAÇÕES DE TROCA DE LIGAÇÕES | 26 |
| 3.2.1 | Transesterificação | 26 |
| 3.2.1.2 | Fatores que afetam as reações de transesterificação | 34 |
| 3.2.1.2.1 | <i>Catalisador</i> | 34 |
| 3.2.1.2.2 | <i>Natureza do catalisador</i> | 35 |
| 3.2.1.2.3 | <i>Concentração do catalisador</i> | 40 |
| 3.2.1.2.4 | <i>Ácido carboxílico</i> | 42 |
| 3.3 | PROPRIEDADES DOS MATERIAIS VITRIMERICOS | 44 |
| 3.3.1 | Propriedades mecânicas | 44 |
| 3.3.2 | Propriedades térmicas | 48 |
| 4 | METODOLOGIA | 50 |
| 4.1 | EQUIPAMENTOS | 50 |
| 4.2 | MATERIAIS | 50 |
| 4.3 | MÉTODOS | 51 |
| 4.3.1 | Preparação dos compostos epóxi-ácido | 52 |
| 4.4 | CARACTERIZAÇÃO DOS VITRÍMEROS | 53 |
| 4.4.1 | Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 53 |
| 4.4.2 | Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 54 |
| 4.4.3 | Análise Termogravimétrica (TGA) | 54 |
| 4.4.4 | Análise dinâmico- mecânica (DMA) | 55 |
| 4.4.5 | Ângulo de contato | 55 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 56 |
| 5.1 | PROPRIEDADES ESTRUTURAIS..... | 56 |
| 5.1.1 | Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR | 56 |

| | | |
|--------------|---|------|
| 5.1.1.1 | Efeito da composição de monômeros na estrutura do polímero. | 56 |
| 5.1.1.2 | Efeito do comprimento da cadeia do ácido na estrutura | 60 |
| 5.1.1.3 | Efeito da concentração de catalisador na estrutura | 62 |
| 5.1.1.4 | Efeito do tempo de cura na estrutura | 63 |
| 5.2 | PROPRIEDADES TERMICAS DOS MATERIAIS EPOXI- ACIDO | 67 |
| 5.2.1 | Estabilidade térmica | 67 |
| 5.2.1.1 | Efeito da composição na estabilidade térmica | 68 |
| 5.2.1.2 | Efeito do comprimento da cadeia do ácido na estabilidade térmica..... | 72 |
| 5.2.1.3 | Efeito da concentração do catalisador na estabilidade térmica..... | 74 |
| 5.2.1.4 | Efeito do tempo de cura na estabilidade térmica..... | 75 |
| 5.2.2 | Comportamento térmico dos materiais | 77 |
| 5.2.2.1 | Efeito da composição nas transições térmicas..... | 78 |
| 5.2.2.2 | Efeito do comprimento de cadeia do ácido nas transições térmicas | 81 |
| 5.2.2.4 | Efeito do tempo de cura nas transições térmicas | 85 |
| 5.2.3 | Comportamento dinâmico-mecânico | 89 |
| 5.2.3.1 | Efeito da composição no comportamento dinâmico mecânico..... | 90 |
| 5.2.3.2 | Efeito da concentração do catalisador no comportamento dinâmico mecânico | 92 |
| 5.2.3.4 | Efeito do tempo de cura no comportamento dinâmico-mecânico..... | 94 |
| 5.1 | AVALIAÇÃO DE MOLHABILIDADE | 96 |
| 5.1.1 | Análise de ângulo de contato | 96 |
| 6. | CONCLUSÕES | 99 |
| 7. | SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS | 101 |
| | REFERÊNCIAS | 102 |
| | APÊNDICE A- Curvas TG e DTG | 111 |
| | APÊNDICE B- Curvas FTIR Monômeros | 115 |
| | APÊNDICE C- Curvas DSC dos Monômeros | 1157 |
| | APÊNDICE D- Fotografias dos materiais epóxi- ácido | 1158 |

1. INTRODUÇÃO

Vitrímeros são redes poliméricas interligadas covalentemente que podem ser reprocessados, e reorganizar sua topologia através de reações de troca de ligação ativadas termicamente, mas ainda, em altas temperaturas, podem fluir e se comportar como líquidos viscoelásticos; assim o material relaxa tensões e fluxos (CAPELOT *et al.*, 2012a; MONTARNAL *et al.*, 2011; JUROWSKA; JUROWSKI; JUROWSKA, 2015; DUQUENNE *et al.*, 2015).

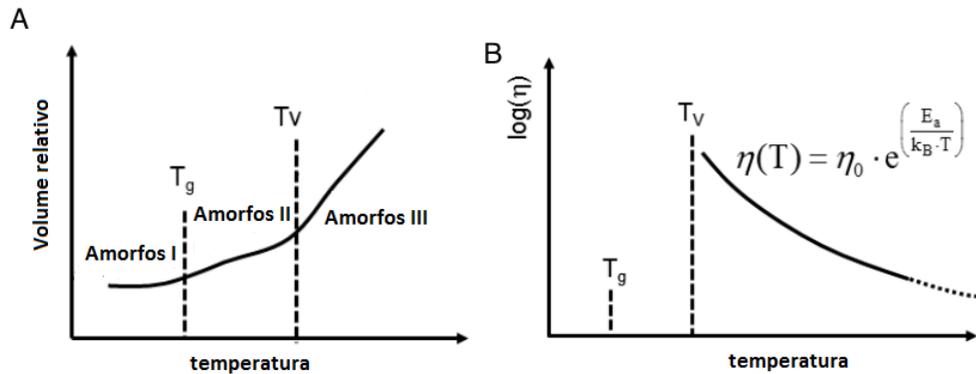
Esses materiais são caracterizados por propriedades altamente desejáveis, combinando maleabilidade e reparação a altas temperaturas com insolubilidade. Em baixas temperaturas, as reações de troca diminuem e a topologia da rede congela e o material se comporta como os termoplásticos clássicos; mesmo que o número total de ligações permaneça constante no tempo e não flutue. Depois do resfriamento, o tempo de relaxação e a viscosidade controlados pela taxa de reação de troca diminuem lentamente e segue a lei de Arrhenius (CAPELOT *et al.*, 2012a; DUQUENNE *et al.*, 2015b).

Este conceito foi introduzido por Leibler e colaboradores (2011, 2012) que afirmam que estes tipos de compostos são fortes formadores orgânicos de vidros como os compostos de sílica que sofrem uma mudança gradual de viscosidade, seguindo a lei de Arrhenius perto da T_g . Isso faz com que seja fácil a moldagem por aquecimento local sem necessidade de controle preciso de temperatura ou um molde (BINDER; KOB, 2011).

O comportamento de relaxamento de tensão, devido à reorganização da topologia da rede, permite que a estrutura macroscópica da rede polimérica seja capaz de ser alterada reversivelmente quando resfriada, resultando em deformação permanente adequada. Quando resfriados, sobre tensão mecânica, as reações de troca diminuem lentamente e o tempo de relaxação e a viscosidade segue a lei de Arrhenius, diferentemente dos materiais termoplásticos, onde a viscosidade segue a lei de Williams-Landell-Ferry (WLF) como se observa na Figura 1. Em determinada faixa da escala experimental, a topologia da rede está congelada e o vitrímero comporta-se então como um termorrígido elástico ou um elastômero. Após aquecido, ao passar por uma temperatura de transição de congelamento da topologia, T_v , reações de troca alteram

rapidamente o material e a viscosidade diminui, tornando-o maleável. A temperatura desta transição vítrea reversível pode ser ajustada com o auxílio de um catalisador que controle a taxa de troca de reação e a energia de ativação (JUROWSKA; JUROWSKI, 2015)

Figura 1 Curvas de (A) volume e (B) viscosidade *versus* temperatura de um vitrímero



Fonte: Jurowska e Jurowski (2015)

Conseqüentemente, mesmo que sejam reticulados e insolúveis, os vitrímeros podem fluir. Devido a essa combinação de propriedades, os vitrímeros representam uma terceira classe de materiais, além de termoplásticos e termorrígidos. Esta característica única reside na sua estrutura química, caracterizada pela presença de ligações permutáveis, que os tornam também diferentes dos materiais baseados em ligações reversíveis (sistemas dinâmicos não covalentes). Tecnicamente, os vitrímeros podem assim ser projetados com a finalidade de obter propriedades curativas ou maleabilidade, gerando novas possibilidades em aplicações práticas, tais como materiais termorrígidos com características de cicatrização ou processabilidade numa ampla gama de temperaturas (DEMONGEOT *et al.*, 2016; CAPELOT *et al.*, 2012a).

2. OBJETIVOS

Esta Dissertação de Mestrado teve como objetivo principal sintetizar materiais epóxi-ácido a partir de diepóxi e poliácidos em diferentes relações estequiométricas e avaliar a influência de diversos fatores nas suas propriedades vitriméricas.

O trabalho teve como objetivos específicos:

- desenvolver materiais epóxi-ácido com diferentes composições ao se variar o tipo de epóxi (DGEBA e DGEPEGE), ácido carboxílico (ácido cítrico, ácido adípico e ácido malônico), bem como a concentração do catalisador (1% e 5%);
- avaliar a influência do tempo de cura, da composição e concentração do catalisador nas propriedades vitriméricas;
- avaliar as estruturas químicas, as propriedades térmicas e características de superfícies/molhabilidade dos materiais obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REDES COVALENTES ADAPTÁVEIS

Para solucionar deficiências dos termorrígidos como a reciclabilidade, são feitas estratégias de sínteses para incorporar ligações covalentes reversíveis às redes covalentemente reticuladas, seja dentro das reticulações ou na estrutura da cadeia principal para facilitar a adaptabilidade nestes materiais de outro modo difíceis de processar. Deste modo, conseguir atributos que levam ter propriedades vantajosas, como reciclabilidade, curabilidade e baixas alterações de forma (NICOLAY *et al.*, 2010).

Por estas razões, existe uma nova tendência na fabricação de redes poliméricas que possuam redes covalentes adaptáveis (RCA), que conferem a capacidade de se adaptar a um estímulo aplicado externamente, dando características dinâmicas para aplicações especiais (KLOXIN *et al.*, 2010; SHERIDAN *et al.*, 2013).

Os autores definem estas redes covalentes adaptáveis (RCA) como aquelas que contêm um número e uma topologia suficientes de ligações covalentes reversíveis, de

modo a permitir que a estrutura reticulada responda quimicamente a um estímulo aplicado. Esta resposta, que é geralmente uma alteração na tensão e/ou de forma (deformação) do material, é conseguida sem necessitar de qualquer degradação irreversível da estrutura de rede, sendo capaz de manter a densidade de ligação inicial enquanto permite que o material reorganize (KLOXIN *et al.*, 2010; KLOXIN; BOWMAN, 2013; DEMONGEOT *et al.*, 2016).

As RCAs têm inerentemente a capacidade de incorporar outra funcionalidade química pós-polimerização, proporcionando uma armação flexível que pode ser facilmente modificada para incorporar novas e importantes propriedades mecânicas e químicas. Esta característica do desenho do material, permite a adaptação da rede em direção a sinais químicos e ambientais, produzindo uma propriedade de resposta dinâmica que incorpora o campo emergente de materiais "inteligentes" (KLOXIN *et al.*, 2010).

Certamente na prática, apenas um pequeno grupo das reações termorreversíveis formam verdadeiramente as RCA, uma vez que a maior parte dos processos de reversão térmica são essencialmente mecanismos de despolimerização que degradam irreversivelmente a estrutura da rede, removendo o potencial de adaptação da rede e simultaneamente mantendo a sua topologia e a densidade de reticulação (KLOXIN *et al.*, 2010).

As RCAs são classificadas pelo potencial de demonstrar uma capacidade de adaptação através de uma química covalente reversível, onde a reversibilidade pode ser inerente à natureza das reticulações ou desencadeada por um estímulo aplicado externamente (KLOXIN *et al.*, 2010).

As RCAs têm todos os benefícios mecânicos de um termorrígido tradicional enquanto suas estruturas de ligação química únicas lhes permitem responder seletivamente aos estímulos aplicados para alterar sua estrutura, propriedades e até mesmo sua forma. São fabricadas a partir de monômeros com ligações reversíveis (por exemplo, o aduto de Diels-Alder) que são formados como parte do processo de fabricação da rede ou de grupos funcionais terminais polimerizáveis. No primeiro caso, o mecanismo de formação de rede é inerentemente um crescimento passo a passo e forma uma estrutura tendo pelo menos uma ligação reversível por ligação cruzada. Em

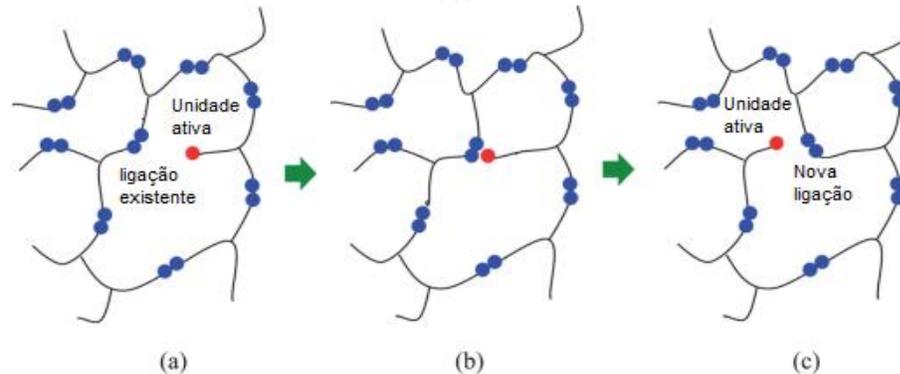
contraste, a estrutura de rede para o último tipo de monômero é inteiramente definida pela reação de polimerização dos grupos funcionais polimerizáveis terminais (DENG *et al.*, 2010; SNIJKERS; PASQUINO; MAFFEZZOLI, 2017).

Kloxin e colaboradores (2013, p.42) apresentam duas formas diferentes que são usadas para criar RCAs: adição reversível e condensação e processos reversíveis de troca de ligações, e mostram as duas considerações básicas do desenho ao projetar e sintetizar: a química de reticulação reversível e a estratégia de formação de rede. A primeira determina a dinâmica do rearranjo da cadeia de rede, que estabelece o comportamento de relaxação do material, enquanto a estratégia de formação de rede, determina a arquitetura molecular.

Existem muitas reações de reticulação covalente reversíveis, que podem ser classificadas em dois grupos de acordo com seu mecanismo de troca de ligações. O primeiro grupo de RCA emprega um mecanismo de troca de ligações cruzadas dissociativo. Nesta troca, as ligações químicas são quebradas e depois formadas outra vez em um outro lugar da rede polimérica. Neste sistema, as reações não mantêm o número de ligações cruzadas na rede, e os materiais exibem uma perda na integridade estrutural sob o aquecimento (DENISSEN; WINNE; DU PREZ, 2016; PARK *et al.*, 2012).

O segundo grupo de RCA utiliza o mecanismo de trocas de ligações associativas, onde a ligação cruzada original é quebrada somente quando uma nova ligação é formada (Figura 2). Essa troca de ligações associativas resulta em sistemas permanentes e insolúveis, mesmo a altas temperaturas, que podem mudar sua topologia sem perda de conectividade durante o processo dinâmico de reorganização. Esses grupos de RCA caracterizam-se por não se despolimerizarem em função do aquecimento e possuem densidade de reticulação fixa durante as reações troca de ligações (DENISSEN *et al.*, 2015).

Figura 2. Esquema da reação de troca de ligação: (a) antes da troca; (b) estágio intermediário; (c) após a troca



Fonte: Yang *et al.* (2015)

Essa diferença de mecanismo é crítica e é essa sequência do mecanismo de rearranjo que determina principalmente o comportamento mecânico de uma RCA em seu estado ativado (KLOXIN; BOWMAN, 2013a).

De acordo com revisões na literatura feitas por vários autores, também pode-se mostrar e classificar química covalente reversível da seguinte maneira:

- As reações trans-X (isto é, transesterificação, eliminação, etc.) são reações de troca prototípicas, que se processam através de um mecanismo de formação de ligação e de ruptura de ligação. RCAs que utilizam estas reações químicas geralmente requerem um catalisador para promover a reação de troca e produzir cinética de reação que seja suficientemente rápida a temperaturas apropriadas para alcançar o relaxamento de tensão macroscópico do material em escalas temporais relevantes para a aplicação (MONTARNAL *et al.*, 2011; CAPELOT *et al.*, 2012b; ZHENG; MCCARTHY, 2012).
- As reações de troca de transferência de cadeia por adição-fragmentação, são comumente associadas a polímeros lineares e de bloco e uma polimerização de baixa polidispersão, seguem um mecanismo baseado em radicais e, sofrem uma cinética de reação rápida embora tenham a vantagem e a desvantagem simultânea de exigir radicais para mediar o processo de troca (MOORHOFF *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2012; KLOXIN; BOWMAN, 2013b)

- As reações de cicloadição, especificamente de [2+4] Diels-Alder, estão entre os melhores exemplos de reticulação de adição reversíveis, pois tendem a ser ortogonais para uma ampla gama de grupos funcionais que podem estar presentes na rede maior (CHEN *et al.*, 2002; MURPHY *et al.*, 2008).

3.2 REAÇÕES DE TROCA DE LIGAÇÕES

Uma série de vitrímeros, com base em reações de troca, como a transesterificação, metátese de olefina, transaminação vinílica e rearranjos de dissulfureto, foram relatados (CHEN *et al.*, 2017).

Vários tipos de reações químicas podem ser reconhecidos como reações de troca. A característica termodinâmica que faz dos vitrímeros diferentes dos sistemas com ligações covalentes reversíveis é que a temperatura não influencia o número de ligações abertas e fechadas, mas apenas a taxa de troca. De fato, em um sistema de reação de troca, o estado inicial (antes da troca) e o estado final (após a troca) têm a mesma energia. A diferença entre redes covalentes adaptáveis, com base em ligações reversíveis, e vitrímeros, com base em ligações conversíveis, tem sido bem relatada. Sistemas químicos existentes para vitrímeros também têm sido objeto de uma revisão abrangente (DEMONGEOT *et al.*, 2016).

3.2.1 Transesterificação

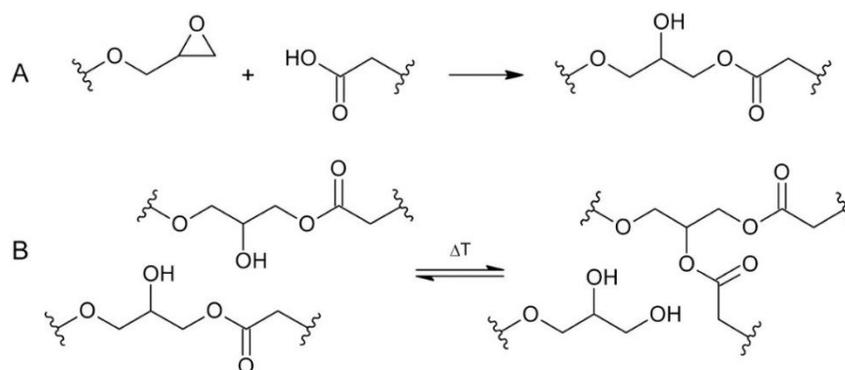
As transesterificações são reações de equilíbrio, onde um éster e um álcool são transformados em outro éster e outro álcool via intercâmbio de alcóxi (OTERA, 1993).

A transesterificação catalisada por metal é uma reação chave na química de polímero. Amplamente utilizada para produzir poliésteres onde os grupos hidroxila são essenciais para ativar a transesterificação (BOUYAHYI; DUCHATEAU, 2014).

A transesterificação típica ocorre entre um álcool e um grupo éster, mas também é possível com ácidos carboxílicos e outros tipos de ésteres. Foi formada uma rede de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) com ácidos graxos, mostrando autocura por

remodelação por transesterificação catalisada entre ésteres e grupos hidroxila pendentos (Figura 3)

Figura 3. (A) formação de rede de ácido epóxi e carboxílico com grupos hidroxilo e éster pendentos; (B) reação de rearranjo: grupos hidróxi e éster sofrem reações de transesterificação.

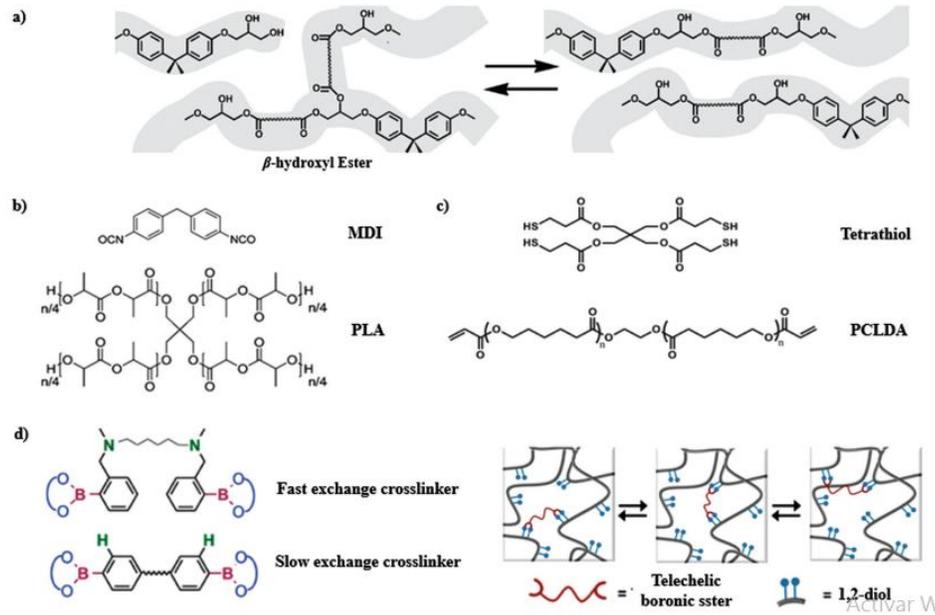


Fonte: Urdl *et al.* (2017)

Em 2011 foram introduzidas características dinâmicas em redes de polímeros, onde a cura de uma mistura de ácidos dicarboxílicos e tricarboxílicos com DGEBA produziu uma rede epóxi com grupos ésteres β -hidroxílico adotando a reação de transesterificação como a reação de troca de ligação (Figura 4).

A rede epóxi acima produziu grupos ésteres no decorrer do processo de cura. Naturalmente, os poliésteres que intrinsecamente fornecem ésteres abundantes parecem candidatos ideais para explorar a transesterificação nas redes. Hillmyer e colaboradores fizeram uma tentativa inicial de expandir os conceitos de vitrímeros aos poliésteres. Eles sintetizaram polilactídeo reticulado com uma densidade muito maior de ésteres na rede em comparação com os vitrímeros à base de epóxi. No seu trabalho, um precursor de polilactídeo em forma de estrela foi reticulado com diisocianato de 4,4'-difenilmetano para obter uma rede de poliuretano-estanho (Figura 4b). O octanoato de estanho atuou como catalisador tanto para a polimerização como para a transesterificação.

Figura 4. Redes covalentes dinâmicas via transesterificação. A) Mecanismo de rearranjo topográfico por transesterificação baseada em éster β -hidroxílico B) Formulação de rede de vitrímeros de polilactídeos. C) Precursores do trabalho da rede de policaprolactona através da química do tioleno. D) Desenho de reticulação e rede baseada em transesterificação de éster borônico.



Fonte: Montarnal et al. (2011), Brutman, Delgado e Hillmyer (2014) e Zou *et al.* (2017).

3.2.1.1 Reações epóxi-ácido

A reação entre os grupos epóxi e carboxila é uma das reações importantes usadas na cura de resinas epoxídicas, também utilizada na preparação de poliésteres insaturados do tipo acrilato ou metacrilato. Em particular, esta reação é empregada na preparação de elastômeros reticulados a partir de polímeros e poliepóxidos líquidos terminados em grupos ácido carboxílico (HOFFMAN; GOBRAN, 1973).

Geralmente, a reação entre o epóxido e a carboxila prossegue através da adição do grupo ácido carboxílico aos grupos epóxi, com formação de monoéster. Esta esterificação via reação de adição é geralmente acompanhada de reações secundárias. Shechter, Wynstra e Kurkijy (1956) consideram as seguintes quatro reações:

- 1) epóxi + ácido \rightarrow monoéster (esterificação/ adição);
- 2) epóxi + monoéster \rightarrow éter (eterificação);
- 3) ácido + monoéster \rightarrow diéster + água (esterificação/ condensação);

4) epóxi + água → glicol (hidrólise).

Na reação de polímeros telequéricos terminados em carboxila com epóxi polifuncionais, a esterificação por adição leva à extensão da cadeia, enquanto a esterificação por condensação causa ramificação e reticulação. A taxa relativa das duas primeiras reações controla a densidade da rede e, portanto, também influencia as propriedades mecânicas do material (a esterificação por condensação é insignificante em relação a essas reações)(MATEJKA; POKOMY; DUSEK, 2006) .

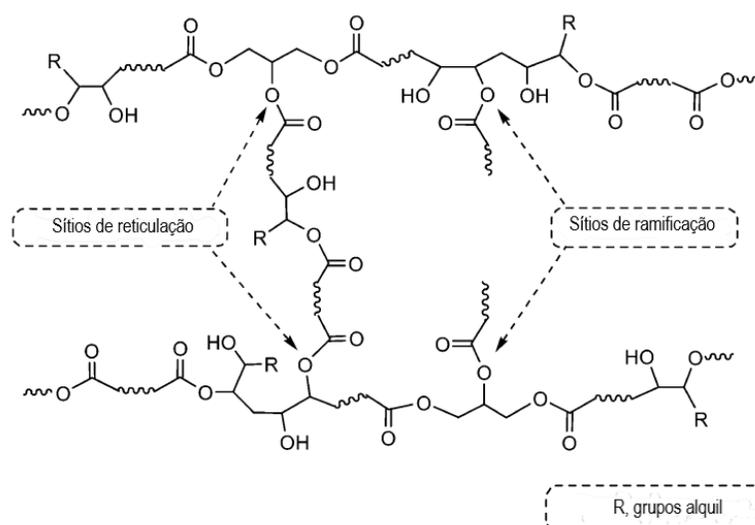
Matějka, Pokomý e Dušek (1982, p.123) investigaram a reação catalisada por base (trietilamina) entre epóxi e ácido carboxílico usando um sistema modelo simples baseado em ácido fenilglicidil éter-capróico. O objetivo do trabalho foi verificar o esquema de reação nas condições de catálise, e determinar a significância relativa de reações que levam à extensão da cadeia, formação de ligações cruzadas ou divisão de cadeia. Demonstrou-se que a esterificação por adição procede no estágio inicial em um sistema catalisado por base, e outras reações como eterificação, esterificação por condensação e desproporcionamento são consecutivas e tornam-se operativas somente após o ácido ou epóxi ter sido consumido; destes, a eterificação é a mais rápida.

Embora a eterificação e a esterificação por condensação exijam a presença de grupos epóxi ou carboxila que não reagiram, o desproporcionamento também ocorre após estes grupos terem sido consumidos. Em um sistema polifuncional, essa reação pode afetar significativamente a estrutura da rede (heterogeneidade), quebrando simultaneamente as cadeias e dando origem a novas ligações cruzadas.

Li e Li (2014, p.2090) descrevem uma nova abordagem para o desenvolvimento de adesivos sensíveis à pressão de base biológica, a partir de óleo de soja epoxidado, o qual foi polimerizado e reticulado com ácido dicarboxílico. Os ácidos dicarboxílicos usados neste estudo incluíram ácido dimérico (AD), ácido sebácico, ácido adípico e um ácido carboxílico polimérico difuncional que foi preparado a partir da polimerização do éter de bisfenol A diglicidílico (DGEBA) e um excesso de ácido dicarboxílico. Descobriu-se que a estrutura química do ácido dicarboxílico influencia na reatividade dos grupos -COOH- e a rigidez / flexibilidade de sua cadeia molecular, que podem subsequentemente afetar a densidade de reticulação, a T_g , as forças de adesão e coesão e o módulo dos

polímeros resultantes. A estrutura do ácido resulta em propriedades especiais aos materiais como elasticidade, flexibilidade, alta resistência ao impacto, estabilidade hidrolítica, hidrofobicidade, baixas temperaturas de transição vítrea. As reações cruciais no desenvolvimento de blocos de construção para polímeros com base em óleos epoxidados e ácidos carboxílicos são oxidação cáustica, ozonólise, dimerização, auto-oxidação, epoxidação e abertura do anel de epóxi (HILL, 2000). Uma estrutura representativa de possíveis redes com grupos funcionais típicos, sítios de ramificação e reticulação é proposta na Figura 5.

Figura 5 Representação esquemática de uma possível rede polimérica resultante da polimerização de óleo de soja epoxidado e um ácido dicarboxílico com grupos funcionais típicos, ramificação e reticulação.



Fonte: Li e Li (2014)

Redes epóxi-ácido foram estudadas como fortes formadores de vitrímeros, a partir de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e uma mistura de ácidos tricarboxílicos e dicarboxílico (Pripol 1040 contém cerca de 23% em peso de dímeros e 77% em peso de trimeros) adicionando diferentes catalisadores eficientes em relação a polimerização de ácidos e epóxi, avaliando sua influência como controladores da taxa de reação de troca e transesterificação. A estequiometria foi ajustada para um grupo ácido carboxílico por função epóxi, o que leva à formação de β -hidroxi-ésteres, propensos a transesterificações. O estudo considerou que essas reações epóxi-ácido são complicadas devido às várias reações laterais que ocorrem durante a cura, como a homopolimerização dos grupos epóxi. Como resultado, os catalisadores de

transesterificação mais eficientes foram o acetado de zinco (Zn(OAc)_2) e triazabicyclodeceno (TBD), que proporcionaram menores tempos de relaxação em altas temperaturas e maior eficiência nas reações de transesterificação (CAPELOT et al., 2012a; FELTZIN et al., 1969; KIESEWETTER et al., 2009; PAL; SRIVASTAVA; RAI, 2004).

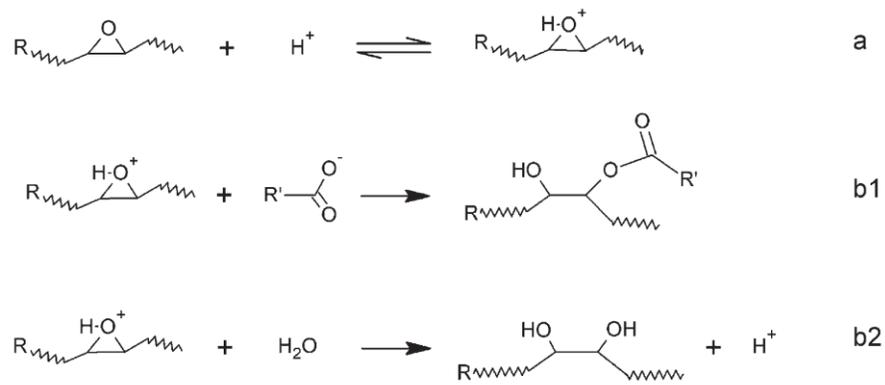
Em outro trabalho, óleo de soja epoxidado (ESO) foi reticulado com uma solução aquosa de ácido cítrico (AC) sem a adição de qualquer outro catalisador ou solvente, gerando redes de polímeros bio-baseadas. Por meio de testes de relaxação de tensão e cisalhamento foi avaliada a capacidade dos materiais finais de auto-cura sem adicionar catalisadores extrínsecos, o que foi conseguido por rearranjos moleculares produzidos por reações de transesterificação termicamente ativadas de grupos β -hidroxi-éster gerados na reação de polimerização (ALTUNA et al., 2013).

A seleção de um ácido policarboxílico como o AC como endurecedor do ESO fornece uma propriedade importante para as redes resultantes. Os grupos β -hidroxi-éster gerados pela reação epóxi-ácido podem participar de reações de transesterificação em faixa de temperatura adequada e na presença de catalisadores. A possibilidade de romper e formar ligações covalentes em diferentes pontos da rede torna possível produzir relaxamento de tensão, auto-cura e até reciclagem do material por essas reações termicamente ativadas (CAPELOT et al., 2012a)(CAPELOT et al., 2012b)(MONTARNAL et al., 2011).

A reação epóxi-ácido é catalisada por prótons produzidos pela dissociação do AC na solução aquosa, de acordo com o esquema representado na Figura 6. A primeira etapa desse mecanismo é a protonação do epóxi (etapa a), seguida pelo ataque de um ânion carboxilato (etapa b1), ou por uma molécula de água (etapa b2). Embora seja favorecida a reação com o ânion carboxilato levando a um β -hidroxi-éster, também ocorre a hidrólise de grupos epóxi. Em formulações com $R = 1$ (relação estequiométrica entre o epóxi e o ácido), existe uma quantidade estequiométrica de grupos carboxila em relação aos grupos epóxi. No entanto, a água (umidade presente e usada para dissolver AC) ainda pode competir com os grupos carboxilato devido ao seu excesso molar e a menor reatividade do grupo COOH central de AC. Em formulações não estequiométricas ($R < 1$),

ambas as reações devem ocorrer. Além dessas duas reações principais, outras reações podem ocorrer. Reações de esterificação podem ocorrer entre grupos COOH residuais e grupos OH gerados pelas duas reações principais. Em particular, o diol vicinal gerado pelo passo b2 pode ser esterificado, conduzindo ao mesmo β -hidroxi-éster gerado no passo b1. Uma homopolimerização catiônica de grupos epóxi iniciada pelo anel protonado também pode ser proposta (AHN; KRAFT; SUN, 2012; CAMPANELLA; BALTANÁS, 2007; SALIMON; SALIH, 2009; SCHUSTER et al., 2008).

Figura 6 Principais reações responsáveis pelo consumo de grupos epóxi de óleo de soja epoxidado



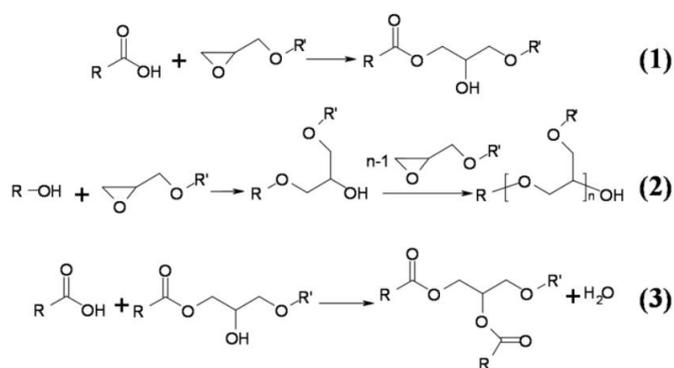
Fonte: Altuna et al. (2013)

Montarnal e colaboradores (2010, p.1136) combinaram a química supramolecular das ureias heterocíclicas com a química de epóxi para sintetizar novos materiais reticulados, incorporando ligações químicas e supramoleculares conectadas por ligação de hidrogênio. Um procedimento de dois passos, sem solvente, foi usado para obter redes quimicamente e termicamente estáveis a partir de ingredientes amplamente disponíveis: resinas epoxídicas, aminoetilimidazolidona (UETA) e ácidos graxos. Foi descrita a síntese de redes híbridas contendo ligações covalentes e de hidrogênio. A combinação de epóxi com ácidos graxos é muito atraente, pois permite múltiplas variações dos componentes. Já que moléculas de diepóxi ou polímeros funcionalizados com grupo terminal epóxi estão disponíveis em uma grande variedade de tamanhos e composições, essas redes híbridas podem ser muito úteis no projeto de materiais compostos. De fato, a presença de grupos que permitem formação de ligação de hidrogênio na matriz pode aumentar a interação matriz-carga e assim facilitar a dispersão das cargas e melhorar as propriedades mecânicas no caso de compósito.

Os ácidos carboxílicos são moléculas adequadas para a obtenção de redes epoxídicas com ligações cruzadas covalentes e supramoleculares controladas, porque, ao contrário das aminas, reagem apenas uma vez por adição nucleofílica com grupos epóxi. No entanto, a reação ácido-epóxi requer altas temperaturas, pelo menos na fase inicial, para garantir a miscibilidade dos reagentes. Como consequência, reações colaterais podem ocorrer, levando a ligações cruzadas indesejadas.

A cura de epóxi com ácidos carboxílicos, embora usada desde os anos 40 em aplicações de revestimento, não tem recebido adequada atenção devido à sua complexidade e ao número de reações colaterais. Como aparece na Figura 7, três reações devem ser consideradas: a reação de adição-esterificação entre um ácido carboxílico e um epóxi, dando origem a um β -hidroxi-éster (1), a eterificação do epóxi com álcoois secundários (2) e a esterificação da condensação dos ácidos carboxílicos por álcoois secundários (3) (Esquema 1). A ocorrência relativa destas três reações tem um impacto crítico na estrutura da rede: a adição-esterificação não introduz ramificações. Em contraste, as duas reações competitivas usam a funcionalidade hidroxila secundária formada para introduzir um ponto de ramificação, seja através da eterificação do epóxi ou através da condensação-esterificação com o ácido carboxílico (DUŠEK; MATĚJKA, 1984; HOPPE et al., 2005; TANAKA; BAUER, 1988).

Figura 7. As três principais reações que ocorrem durante a cura de ácido / epóxi.



Fonte: Montarnal et al. (2010)

3.2.1.2 Fatores que afetam as reações de transesterificação

3.2.1.2.1 Catalisador

Nas reações de transesterificação a dependência da ativação térmica limita consideravelmente a importância prática dos sistemas vitriméricos. A catálise oferece uma maneira eficiente de controlar a taxa de reação de troca e, como consequência, a amplitude da transição de topologia de congelamento (CAPELOT *et al.*, 2012a).

Catalisadores são convencionalmente utilizados para facilitar a abertura de anel. Foi demonstrado que quando um catalisador é adicionado, as reações de troca são mais rápidas e um aumento no coeficiente de expansão é claramente observado em T_v . De fato, o papel desses reagentes é duplo; por um lado, acelera as reações de cura e, em seguida, reduz as consequências da cura incompleta e, por outro lado, promove trocas por transesterificação, sempre que os grupos éster e hidróxido estejam presentes, conforme revelado pela grande interação epóxi para anidrido e catalisador (CAPELOT *et al.*, 2012a; CHABERT *et al.*, 2016).

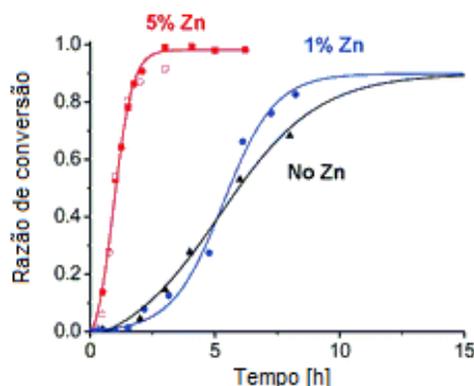
Por isso vários catalisadores, tais como bases orgânicas ou sais inorgânicos, têm sido utilizados na literatura para controlar reações de transesterificação, mostrando suas diferentes vantagens no processo de síntese e nas propriedades finais dos materiais.

A adição de um catalisador de transesterificação em formulações de vitrímeros sintetizados com epóxi e ácidos dicarboxílicos permite uma soldagem eficiente, como foi confirmado por testes tração do tipo *lap-shear*. Os experimentos demonstram que a transesterificação catalisada por metal permite o estabelecimento controlado de ligações químicas na interface entre duas redes epóxi. Os principais parâmetros que controlam a cinética e a resistência final da soldagem são a concentração e a natureza do catalisador de transesterificação e a concentração de grupos hidroxila presentes nas redes. A catálise traz controle adicional e flexibilidade do processo que não existem para os termoplásticos (CAPELOT *et al.*, 2012a; CAPELOT *et al.*, 2012b; DEMONGEOT *et al.*, 2016).

A partir da realização de experimentos, evidenciou-se que ao adicionar sais de metal tais como acetato de zinco ou acetilacetonato de zinco a 5% molar, o tempo de

troca foi reduzido de 15h a 150°C sem catalisador para apenas 2h. O acetato de zinco também é um catalisador de esterificação eficiente e pode assim ser utilizado em redes de epóxi-ácido. A concentração de metal desempenha um papel importante, como mostra a Figura 8.

Figura 8 . Resultados da cinética de esterificação para as moléculas modelo $Zn(OAc)_2$ e $Zn(AcAc)_2$



Fonte.: Capelot *et al.* (2012a)

Para o desenvolvimento de vitrímeros epóxi, a taxa de troca tem que ser cuidadosamente controlada, uma vez que seja catalisado adequadamente. Demonstrou-se também que com a catálise acertada, as topologias de redes de epóxi-ácido e de anidrido epóxi podem ser rearranjadas por reações de troca de transesterificação sem modificação do número de ligações e da funcionalidade média (CAPELOT *et al.*, 2012b; DEMONGEOT *et al.*, 2016).

Vários autores (CAPELOT *et al.*, 2012a; MONTARNAL *et al.*, 2011; ALTUNA *et al.*, 2013; DEMONGEOT *et al.*, 2016) mostram que ao alterar a quantidade e a natureza do catalisador, o valor de T_v e a amplitude da transição podem ser alterados de forma controlada. Os autores afirmam que a mudança desses dois fatores tem influência nas reações de transesterificação para formação de vitrímeros.

3.2.1.2.2 Natureza do catalisador

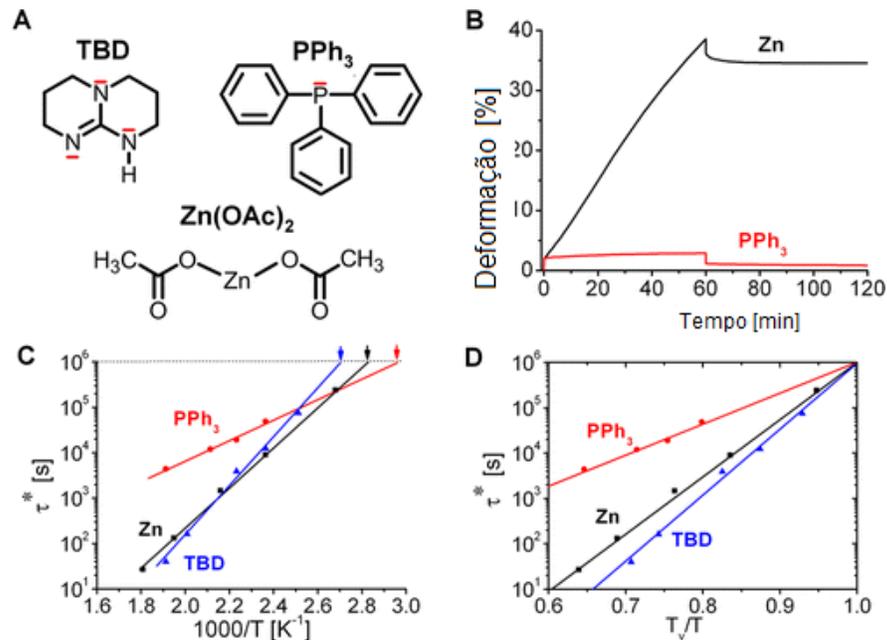
Os mecanismos de catálise com compostos orgânicos são muito diferentes aos mecanismos com sais metálicos e, portanto, podem ser antecipados fortes efeitos sobre

as energias de ativação. É conhecido que para os catalisadores orgânicos a ativação simultânea de éster e álcool aumenta fortemente a taxa de transesterificação.

Catalisadores relativamente eficientes para polimerizações de epóxi-ácido, como acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), trifenilfosfina (PPh_3) e triazobisciclodeceno (TBD) podem ser empregados para controlar a velocidade de transesterificação nos vitrímeros (CAPELOT *et al.*, 2012a; YADAV *et al.*, 2007)

Capelot e colaboradores (2012b) realizaram experimentos que permitiram a determinação da eficiência dos catalisadores a uma determinada temperatura. Quanto mais eficiente o catalisador for para as reações de transesterificação, mais rápidas são as reações de troca e menor a viscosidade. Mostraram também que os catalisadores de transesterificação mais eficientes, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ e TBD, produzem tempos de relaxação mais baixos em altas temperaturas (Figura 9C) Estes dados são apresentados na Figura 9 (CAPELOT *et al.*, 2012a).

Figura 9 A) Catalisadores utilizados no estudo; (B) Curva de alongamento e recuperação a 200°C para amostras catalisadas a 5% molar por $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ e PPh_3 com uma tensão aplicada $\sigma = 0,1$ MPa. A tensão foi liberada após 60 min; (C) gráfico de Arrhenius dos tempos de relaxamento para $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, PPh_3 e TBD a 5% molar, medido a partir de experiências de relaxamento por esforço de cisalhamento; (D) diagrama de fragilidade de Angell, normalizado a T_v para $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, PPh_3 e TBD a 5% molar.

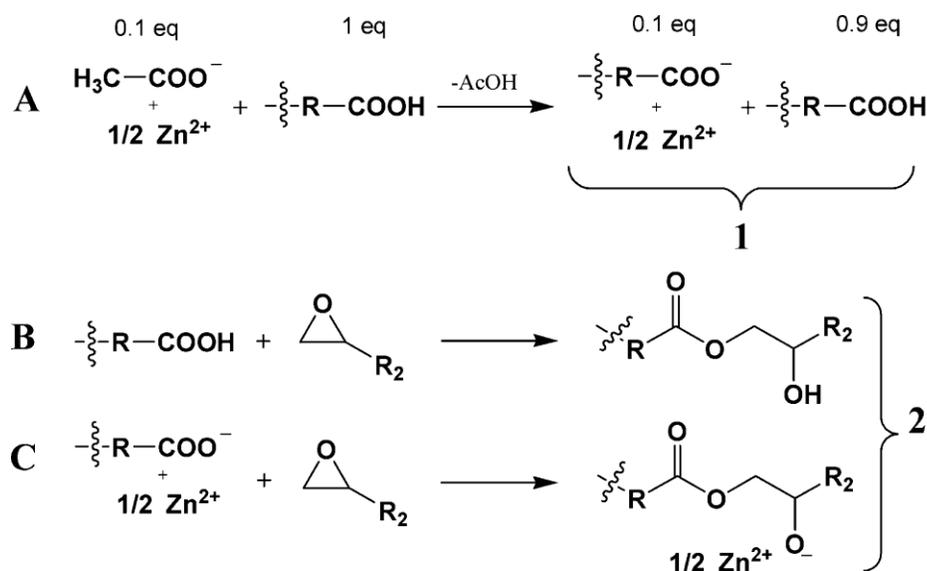


Fonte: Capelot *et al.* (2012a)

A ampla utilização de zinco (II) como catalisador em reações de transesterificação para vitrímeros, devido à sua estabilidade térmica, tem levado a realizar vários estudos a fim de elucidar o modo de ação dos catalisadores metálicos na reação de transesterificação e, eventualmente, correlacionar a *performance* do vitrímero com a natureza do sistema catalítico (DEMONGEOT *et al.*, 2016; LIU; SCHMIDT; REYNAUD, 2017).

Demongeot e colaboradores (2016) investigaram a influência do ambiente do Zn^{2+} no sistema vitrimérico epóxi-ácido e demonstram a importância do entendimento do mecanismo de transesterificação catalisado por zinco(II). Quando o Zn^{2+} atua como um catalisador para ativação da carbonila do éster e estabilização de grupos alcóxido move grupos próximos. O efeito catalítico de Zn^{2+} como se mostra na Figura 10 é de (1) deslocamento do equilíbrio álcool/alcóxido para a forma alcóxido mais nucleofílica; (2) ativação das ligações carbonila aumentando a eletrofilicidade do átomo de carbono; (3) colocando centros de reação próximos uns dos outros (DEMONGEOT *et al.*, 2016).

Figura 10. Preparação de vitrímeros catalisados por Zn. (A) Primeiro passo: reação de troca de ligando entre poliácidos gordurosos e diacetato de zinco; O ácido acético é eliminado por remoção por vácuo. (B) segundo passo, reação principal: geração de ligações de β -hidroxi-éster por cura de ácido epoxi. (C) segundo passo, menor reação: geração de aniões β -oxi-éster. (X1, X2) = (H, R2) ou (R2, H)



Fonte: Demongeot *et al.* (2016)

Altuna e colaboradores (2016) avaliaram as propriedades da memória de forma de materiais vitriméricos a partir de DGEBA, poli(ácidos carboxílicos) baratos e um imidazol como catalisador. O imidazol foi um excelente catalisador para a reação de transesterificação que acelerou o rearranjo das redes poliméricas, permitindo a reformação permanente do material. Mostrando que, como já tinham estudado outros autores, as aminas terciárias são catalisadores eficientes para produzir ambas as reações de homopolimerização dos grupos epóxi em excesso posteriormente à reação de epóxi-ácido (ALTUNA; HOPPE; WILLIAMS, 2016; ZHENG *et al.*, 2015). Formulações e propriedades são descritos na Tabela 1.

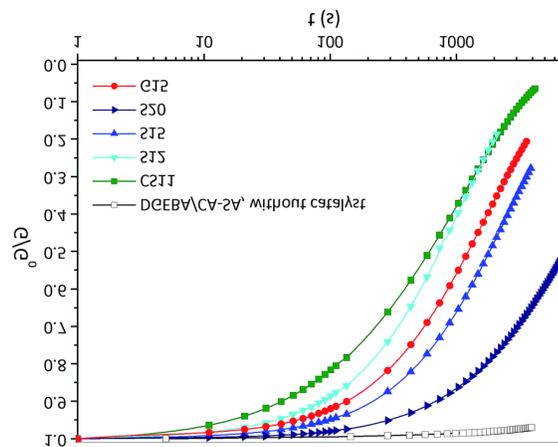
Tabela 1 Formulações utilizadas para sintetizar os vitrimeros de ácido epóxi e energia de ativação (E_a) para as reações de transesterificação e temperatura de congelamento de topologia (T_v), calculada.

| Rótulo | DGEBA, meq | CA, H ₂ O, meq | SA, meq | GA, meq | 1MI, mmol | R | $E_a(G/G_0=0.6)$ KJmol ⁻¹ | $E_a(G/G_0=0.6)$ KJmol ⁻¹ | $E_a(G/G_0=0.6)$ KJmol ⁻¹ | T_v °C |
|--------|------------|---------------------------|---------|---------|-----------|-----|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------|
| CS11 | 1,10 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,055 | 1,1 | 107,7 | 106,0 | 106,9 | 105 |
| S15 | 1,50 | 0 | 1,00 | 0 | 0,075 | 1,5 | 91,2 | 87,5 | 89,3 | 107 |
| G15 | 1,50 | 0 | 0 | 1,00 | 0,075 | 1,5 | 115,1 | 122,6 | 1188 | 117 |

R= relação estequiométrica entre função epóxi e carboxila (*Adaptada de ALTUNA; HOPPE; WILLIAMS, 2016*)

A comparação da rede DGEBA/CA-SA (Figura 11) não catalisada com o vitrímero CS11 mostra o forte efeito do catalisador 1MI, que aumenta a taxa de transesterificação em cerca de três ordens de grandeza e permite a reformação contínua do vitrímero em cerca de 1 h (ALTUNA; HOPPE; WILLIAMS, 2016).

Figura 11. Relaxamento de tensão dos vitrimeros a 160°C. O teste de relaxamento do estresse realizado em uma rede estequiométrica DGEBA / SA CA sem 1MI é mostrado aqui para fins comparativos

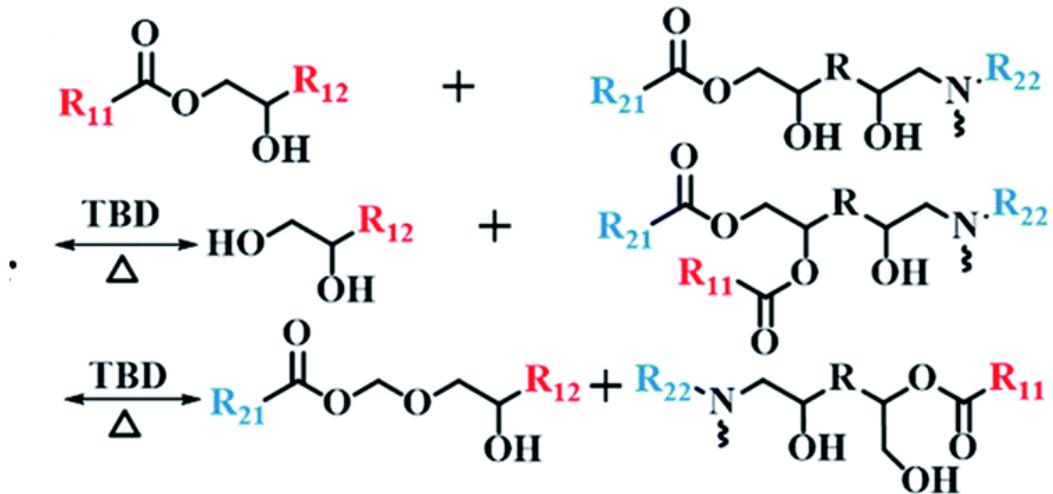


Fonte: Altuna, Hoppe e Williams (2016)

Chen e colaboradores (2016) produziram polímeros inteligentes a partir de DGEBA, ácido subérico e oligoanilina (ACAT) na presença de triazobisciclododeceno (TBD), como catalisador. A introdução de oligoanilina em um vitrímero resulta em um material covalentemente reticulado que pode responder a 6 estímulos diferentes (calor, luz, pH, tensão, íons metálicos e produtos químicos redox) e realizar 6 funções (memória de forma, soldagem, cicatrização, reciclagem, eletrocromismo e adsorção de íons metálicos).

Devido à presença do catalisador de transesterificação TBD, os grupos éster são capazes de trocar com grupos hidroxila para gerar novos grupos éster e novos grupos hidroxila a temperaturas suficientemente superiores a T_v para desencadear a reação de troca (Figura. 12). Portanto, os vitrimeros podem ser reprocessados a temperaturas acima da T_v . Nesse trabalho também foi encontrado que em sistemas vitriméricos com ACAT, este pode atuar catalisando a reação de transesterificação, embora com eficiência catalítica menor que o TBD (CHEN et al., 2017).

Figura 12. Síntese e caracterização de polímeros, uma ilustração da transesterificação reversível



Fonte: Chen et al. (2017)

A partir de sistema vitriméricos contendo ACAT, devido à presença do catalisador orgânico de transesterificação, a topologia é capaz de se rearranjar através das trocas de reação, acima da T_v . Em sistemas vitriméricos com ACAT, este pode atuar catalisando a reação de transesterificação, embora com eficiência catalítica menor que o TBD. Novas propriedades, que não podem ser encontradas em vitrímeros ou oligoanilinas limpas, foram geradas, incluindo foto-habilidade de cura, foto-soldabilidade, memória de forma induzida pelo pH, aprimoramento do efeito fototérmico devido à absorção de íons metálicos e operações multitarefa simultâneas (CHEN et al., 2017; PEI et al., 2016)

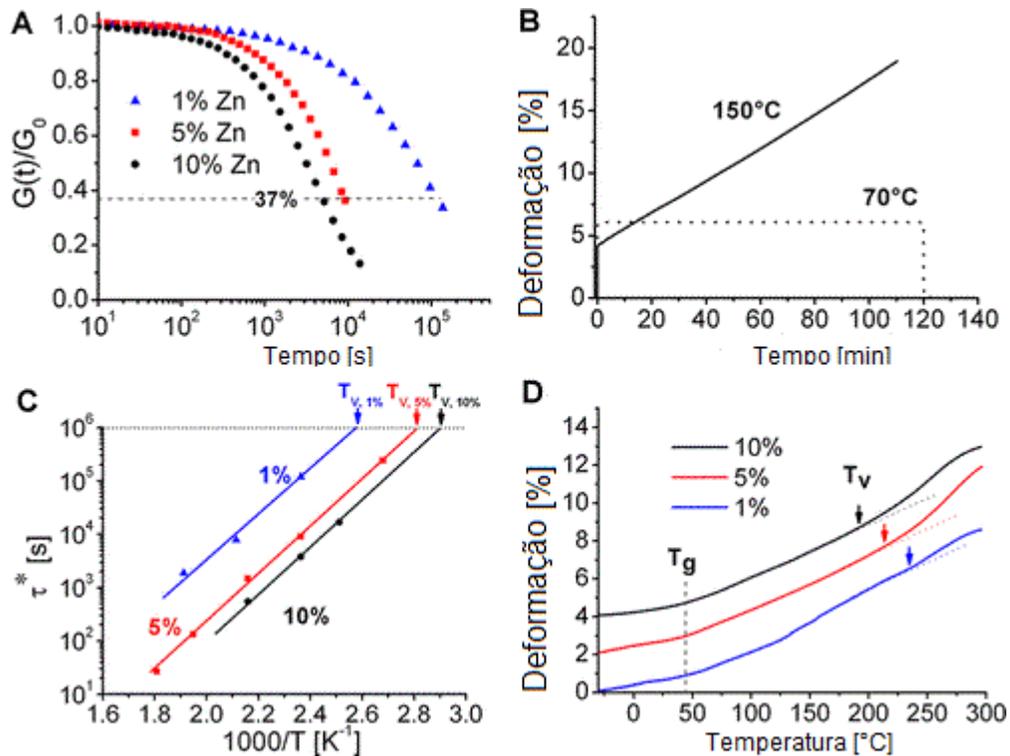
3.2.1.2.3 Concentração do catalisador

Vários autores têm estudado a influência do teor de catalisador no valor da T_v e a amplitude da transição.

Capelot et al. (2012a) realizaram experimentos que permitem determinar o controle da taxa de reação de troca alterando a quantidade de catalisador. Sintetizaram vitrímeros a partir de DEGBA e uma mistura de ácidos graxos tricarbóxicos e dicarbóxicos com três concentrações molares diferentes de acetato de zinco $Zn(OAc)_2$: 1, 5, e 10%. As reações de troca e rearranjos de topologia resultantes permitem que as redes relaxem tensões, demonstrando que quanto maior a concentração do catalisador,

maior será o relaxamento de tensão como se pode ver na Figura 13A.

Figura 13. A) Experimentos de relaxamento de tensão de cisalhamento: módulo de relaxamento normalizado em função do tempo para três concentrações diferentes de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ a 150°C . Os tempos de relaxamento são medidos para um relaxamento de 63%. (B) Experimentos de fluidez alargada a 150°C para uma amostra catalisada a 10% molar de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ a 70 e 150°C com um estresse nominal $\sigma = 0,1$ MPa. (C) trama de Arrhenius dos tempos de relaxação medidos para 1, 5 e 10% molar de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. (D) Experiências de dilatometria para 1, 5 e 10% molar de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ com uma taxa de aquecimento de $5\text{K}/\text{min}$



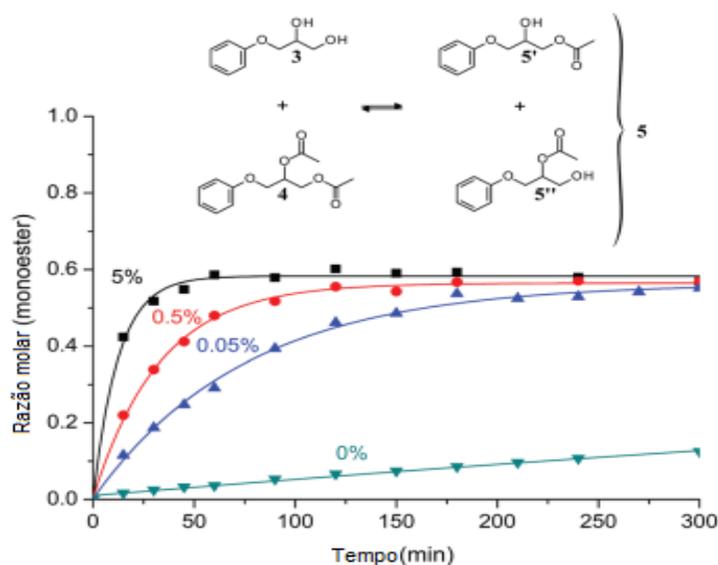
Fonte: Capelot *et al.* (2012a)

A concentração do catalisador controla a temperatura de transição T_v , de um modo muito semelhante que um plastificante afeta a transição vítrea T_g . Um aumento na concentração do catalisador desloca claramente esta transição para temperaturas mais baixas e com quantidades menores de catalisador, esta temperatura de transição (T_v) aumenta. Assim, quanto mais eficiente for o catalisador para as reações de transesterificação, mais rápidas são as reações de troca e menor a viscosidade. Estes dados são apresentados na Figura 13 (CAPELOT *et al.*, 2012a).

Também se apresentam estudos do uso de catalisadores de zinco (II). A partir dos resultados apresentados na Figura 14, mesmo uma pequena quantidade de catalisador de zinco acelera significativamente a transesterificação. A taxa de transesterificação é

uma função da concentração de metal. Os dados indicam que Zn^{2+} é eficiente mesmo em baixa concentração e em ausência de um cocatalisador. Este resultado confirma o uso de zinco como excelente opção para catalisar as reações de troca em vitrímeros epoxídicos (DEMONGEOT *et al.*, 2016).

Figura 14. Esquema da transesterificação (topo). Resultados da cinética de transesterificação (fundo) a 150 ° C para as moléculas do modelo de di-éster e di-hidroxi Sem adição de catalisador metálico, com adição de 0,05-5 % molar de $Zn(OAc)_2$.



Fonte: Demongeot et al. (2016).

3.2.1.2.4 Ácido carboxílico

Ácidos carboxílicos e anidridos são o segundo agente de cura mais importante para resinas epoxi seguidas de aminas. Alguns ácidos dicarboxílicos alifáticos (ADCs), como o ácido adípico, o ácido sebácico e o ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, podem ser produzidos por meio de rotas baseadas na biomassa. Portanto, o uso desses ADCs como agentes de cura promove o desenvolvimento sustentável de resinas epóxi (DING *et al.*, 2015).

Altuna e colaboradores (2016) apresentam a influência do comprimento do ácido e do excesso de epóxi nas propriedades dos vitrímeros. Foram sintetizados os polímeros a partir de uma resina epóxi comercial (DGEBA) e ácido tricarboxílico (cítrico, AC) e diferentes ácidos dicarboxílicos (sebácico, AS e glutárico, AG). A reticulação dos sistemas DGEBA foi conseguida usando excesso de epóxi, que foi homopolimerizado depois de todos os grupos ácidos serem consumidos. Para uma estequiometria de um

ácido para um anel epóxi, todos os grupos éster e hidroxila são obtidos em quantidades iguais e são mais propensos à transesterificação.

A função do ácido é abrir um anel epóxi para formar um diéster e regenerar um grupo hidroxila. Com um excesso de epóxi, a homopolimerização iniciada por grupos hidroxila também ocorre no final do processo. Uma vez que ambas as reações regeneram grupos hidroxila, todos os grupos hidroxila presentes no material curado devem ter estado presentes desde o início(ALTUNA *et al.*, 2013;ALTUNA; HOPPE; WILLIAMS, 2016).

O efeito do encurtamento do comprimento da cadeia alifática pode ser inferido a partir de uma comparação das redes S15 e G15(variando a quantidades de ácido sebácico e ácido glutárico ao primeiro adicionam SA e ao segundo AG), o que fornece evidências claras de que a presença de cadeias SA longas aumenta a mobilidade local e diminui significativamente o valor T_v .

As energias de ativação podem ser usadas para prever a taxa de tensão de relaxamento dentro de uma faixa de temperatura, e também indicar a sensibilidade da taxa de reação de transesterificação para uma mudança de temperatura. Os valores de E_a são mostrados na Tabela 1, e variam de cerca de 90 kJ mol⁻¹ para S15 para cerca de 120 kJ mol⁻¹ para G15, com CS11 mostrando um valor intermediário de 107 kJ mol⁻¹, o que indica que quanto maior o comprimento do ácido, menor é a energia de ativação(ALTUNA; HOPPE; WILLIAMS, 2016).

A contribuição da concentração de -OH desempenha um papel substancial na reação de transesterificação, e, portanto, pode assumir-se que esses grupos -OH adicionais contribuem para aumentar a taxa de reação. A maior funcionalidade da AC permite que um material altamente reticulado seja obtido sem a necessidade de um alto valor de R, e mantém uma proporção conveniente de dois grupos hidroxiléster em ligações éter geradas através da reação de homopolimerização.

Pode-se concluir com o estudo que a rede sintetizada com ácido glutárico tem melhores propriedades do que a obtida utilizando ácido sebácico, embora a última seja mais ecológica devido à origem renovável do ácido sebácico. Além disso, o uso de ácido cítrico (dissolvido em ácido sebácico) é muito vantajoso, uma vez que leva a redes altamente reticuladas, diminui a necessidade de um excesso de epóxi e acelera o relaxamento de tensão(ALTUNA; HOPPE; WILLIAMS, 2016).

3.3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS VITRIMERICOS

3.3.1 Propriedades mecânicas

Denissen e colaboradores (2015, p.95) relatam a síntese de um vitrímero livre de catalisadores com base nas reações de transaminação de uretanos vinílicos, que mostraram grau de inchamento significativo e não se dissolveram em N-metilpirrolidona, mesmo quando aquecidos durante 24 h a 100°C, bem acima da temperatura de transição vítrea destes materiais. Como esperado também, tratamento semelhante, mas com benzilamina adicional no solvente, resultou numa dissolução completa do material devido a reações de permuta de amina e assim, à despolimerização. Este experimento indica a rápida reação de troca de funções de amina nestes materiais. Como pode ser observado a partir da Tabela 1, os materiais com mais aminas livres também apresentaram uma razão de inchamento mais elevada, o que pode ser atribuído ao aumento dos defeitos da rede (DENISSEN *et al.*, 2015).

Os materiais também apresentam resultados que indicam que as redes covalentes adaptáveis têm excelentes propriedades mecânicas, evidenciadas por uma temperatura de transição vítrea de 87°C (Figura 15), um módulo de armazenamento de 2,4 GPa, e mantendo a integridade da rede vitrimérica e as propriedades mecânicas durante as reações de troca de ligação (CAPELOT *et al.*, 2012b).

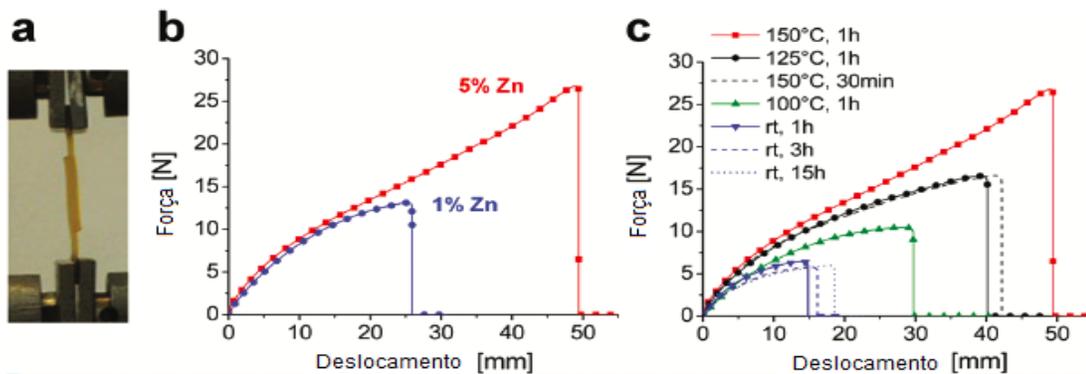
Yang e colaboradores (2015) empregam simulações de dinâmica molecular para investigar os detalhes macromoleculares das reações de troca de ligação em um sistema de reticulação formado por resina epóxi DGEBA com o agente de reticulação baseados em um ácido tricarbóxico. Os resultados indicam que a rede covalente adaptável pode manter a integridade da rede vitrimérica e as propriedades mecânicas durante as reações de troca de ligação. Além disso, embora que as reações de troca de ligação conduzam aos fenômenos macroscópicos de relaxamento da tensão, deformação plástica e termoformação, a distância de ponta a ponta e o ângulo da cadeia retornam aos estados isotrópicos originais no nível macromolecular.

Capelot e colaboradores (2012b, p.4488) utilizaram redes epóxi-ácido sintetizadas a partir do DGEBA e uma mistura de ácidos graxos dicarbóxico e tricarbóxico, para

provar a partir do teste de colisão, que a soldagem autógena de duas peças de vitrímero pode ser feita em uma ampla gama de temperaturas. Observou-se que quanto maior a concentração do catalisador, maior será relaxação da tensão (Figura 15b).

Enquanto as curvas tensão-deformação (Figura 15c) dos conjuntos de materiais catalisados que foram soldados por vários tempos a diferentes temperaturas apresentaram que tempos mais longos (3 ou 15 h) não melhoraram muito a adesão, em contraste, resultaram em melhores propriedades de montagem, e a soldagem por mais tempo levou à recuperação completa das propriedades mecânicas. Após várias horas a 150°C, a ruptura tornou-se coesiva e ocorreu no material longe da interface soldada. Vale ressaltar que as mesmas propriedades de soldagem podem ser obtidas a duas temperaturas diferentes ajustando o tempo de tratamento. O comportamento idêntico foi observado com a soldagem durante 1 h a 125°C ou 30 min a 150°C. Isso confirma que, em contraste com termoplásticos, a soldagem eficiente pode ser conseguida através de um amplo intervalo de temperatura (CAPELOT *et al.*, 2012b).

Figura 15. (a) Fotografia de uma amostra durante o teste de cisalhamento. (B) Curvas de tensão-deformação de amostras carregadas com diferentes concentrações de catalisador e soldadas durante 1 h a 150°C. (C) Curvas tensão-deformação de amostras carregadas com 5% molar de $Zn(OAc)_2$ e soldadas sob diferentes condições



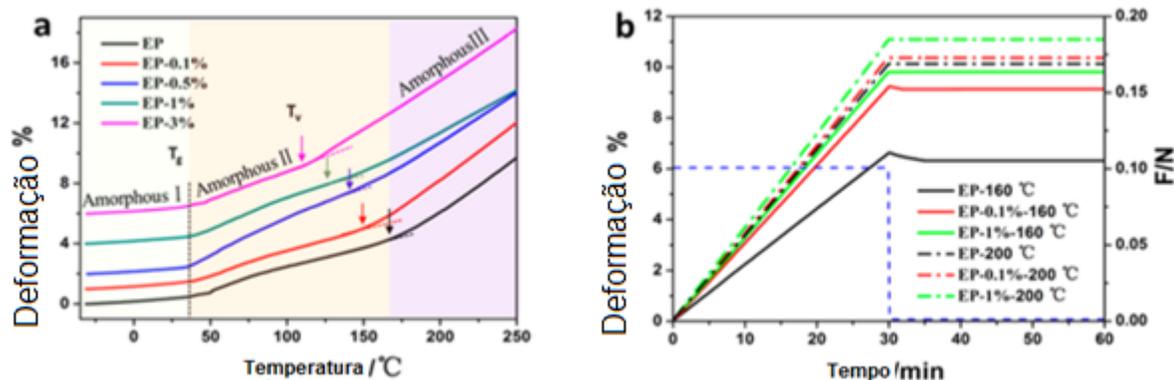
Fonte: Capelot *et al.* (2012b)

A adição de cargas também pode ser utilizada para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas dos vitrímeros. Foi feito um estudo focado no impacto da adição de grande quantidade de partículas nas propriedades vitriméricas, em que medida as cargas podem impactar os rearranjos de topologia, dependendo da química superficial das partículas. O módulo de elasticidade de vitrímeros à base de epóxi pode ser

aumentado com nano partículas de sílica monodispersas até 40% em massa sem que haja rearranjos na topologia. Além disso, nanocompósitos podem relaxar completamente tensões e fluir a alta temperatura. Finalmente ao adaptar a química da superfície da carga ao vitrímero, foi possível reforçar a rede, aumentando a adesão interfacial e o estado de dispersão, sem alterar drasticamente o relaxamento de tensão da matriz vitriméricas (LEGRAND; SOULIÉ-ZIAKOVIC, 2016).

Em interessante trabalho publicado por Yang e colaboradores(2016), compósitos de grafeno-vitrímero com memória de forma foram preparados a partir de mistura de DGEBA com ácido sebácico, usando triazobisciclodeceno (TBD) como catalisador. Esses compósitos de grafeno-vitrímero podem ter sua forma alterada aleatoriamente através de reação de transesterificação dinâmica covalente. Através de análise termo-mecânica (TMA), foi demonstrado o comportamento reconfigurável, com taxa de retenção de forma de 100%. Com aumento do teor de grafeno de 0 para 1%, o limite de elasticidade e ruptura aumentam de 12,0 MPa e 6% para 22,9 MPa e 44%, respectivamente. Experimentos de dilatométrica confirmaram a existência de duas transições de vitrímeros, que são responsáveis por rearranjos da topologia e comportamento elástico, respectivamente, como mostrado na Figura 16 (YANG; WANG; WANG, 2016).

Figura 16. (a) Experimentos de dilatométrica dos grafeno-vitrímeros e (b) curvas de fluência e recuperação para diferentes teores de grafeno a diferentes temperaturas



Fonte: Yang *et al.* (2016b)

O aumento das propriedades foi atribuído às folhas de grafeno bem dispersas na matriz do vitrímero epoxídico. O grafeno pode servir como conversor de irradiação em energia térmica. Estes grafeno-vitrímeros podem ser reconfiguráveis e simplificar o

processamento de formas complexas e ampliar as aplicações de polímeros de memória de forma (YANG *et al.*, 2016b).

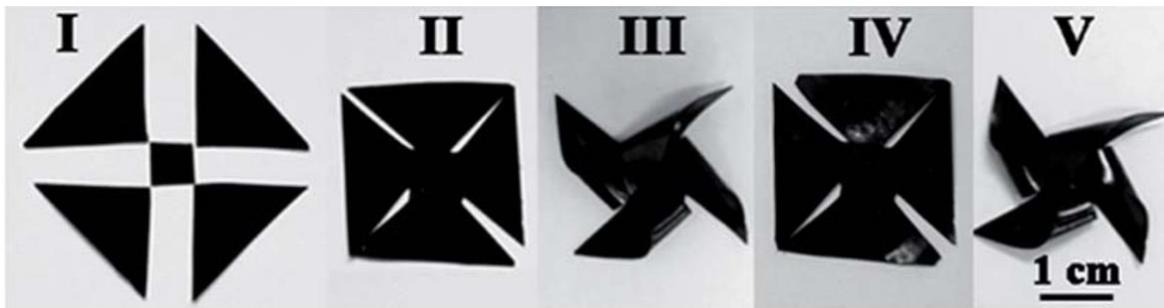
Altuna e colaboradores (2013) desenvolveram um vitrímero renovável à base de óleo de soja epoxidado e ácido cítrico. Estes vitrímeros foram eficazes sem o uso de um catalisador extrínseco e são baseados na utilização de baixas proporções de ácido carboxílico/epóxi, conseguindo-se assim uma alta concentração de grupos hidroxila. O sistema reticulado formado por essas redes exibiu recuperação quase completa das propriedades mecânicas a 150°C, após a cura de amostras fraturadas.

Nestes sistemas, os autores conseguiram tempos de relaxação característicos a 150°C, de 5,5 h, em comparação aos resultados de Montarnal e colaboradores (2011), que obtiveram tempos de relaxação de aproximadamente 1 h a 150°C na reação de transesterificação em resinas de poliéster epoxídicas catalisadas com Zn(II). Os resultados mostraram que a utilização de um catalisador, mesmo a baixas concentrações, pode reduzir significativamente os tempos de cicatrização ou cura. Os índices de recuperação também foram muito altos, que demonstram a capacidade desses polímeros em voltarem a sua forma permanente. Em geral, esses materiais mostraram excelentes capacidades de recuperação e recuperação quando comparados com outros polímeros de memória de forma a base de epóxi.

Chen e colaboradores(2017) sintetizaram um polímero inteligente covalentemente reticulado que pode responder a seis estímulos diferentes e realizar várias funções, introduzindo uma pequena quantidade de anilina (ACAT, uma oligoanilina) em um vitrímero. A adição de oligoanilina produz um vitrímero, que não é apenas sensível ao calor, mas também sensível à luz, pH, tensão, íons metálicos e produtos químicos redox. As funções térmicas intrínsecas relacionadas com o vitrímeros (memória de forma, soldagem e reciclabilidade) são bem preservadas. Além disso, o material pode ser usado para absorção de íons metálicos e materiais eletrocromáticos. A combinação de oligoanilina com vitrímero gera novas funções que são impossíveis de realizar apenas a oligoanilina ou o vitrímero puro. Essas funções são: memória de forma induzida pelo pH, atividades manipuladas por luz (incluindo memória de formas, soldagem e cicatrização), e ativação por íon metálico controlada por luz. O vitrímero obtido com ACAT não só tem um excelente efeito de memória de forma (Figura 17), devido à existência de T_v . Os

autores descobriram que o ACAT exibiu um efeito foto-térmico. A oligoanilina pode absorver a luz e convertê-la em calor. Ele tem sido usado como agentes fototérmicos em várias aplicações, como padrões camadas funcionais, terapia fototérmica e poliamidas de soldagem (CHEN *et al.*, 2017)

Figura 17. Respostas de calor de ACAT-vitrímero devido à propriedade intrínseca maleável de vitrímeros. (A) Soldagem (I- II) a temperatura acima da T_v (200°C, forno), remodelação permanente (II-III) a temperaturas acima de T_v (200°C, forno), remodelação temporária (III e IV) acima de T_g , mas abaixo de T_v (80°C, forno) e memória de forma (IV e V) Por reaquecimento acima de T_g (80°C, forno). A espessura dos filmes de vitrímero utilizados aqui era de aproximadamente 0,2 mm



Fonte: Chen *et al.*, (2017).

3.3.2 Propriedades térmicas

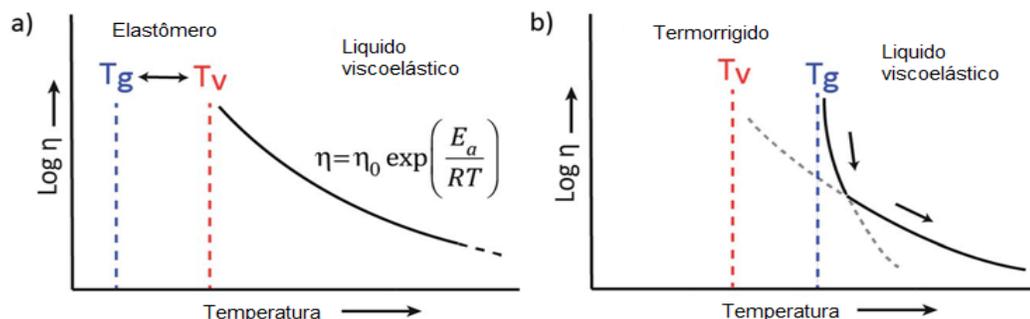
A temperaturas mais elevadas, a viscosidade dos vitrímeros é essencialmente controlada por reações de troca química, dando origem a uma diminuição da viscosidade térmica que segue a lei de Arrhenius, tal como observado em materiais típicos de sílica inorgânica. Esta propriedade distingue os vitrímeros das RCA dissociativas e dos materiais termoplásticos, porque estes materiais evoluem de um estado sólido para um estado líquido de uma forma muito mais abrupta (CAPELOT *et al.*, 2012a).

O comportamento viscoelástico dos vitrímeros pode ser descrito usando duas temperaturas de transição. A primeira é a temperatura de transição vítrea usual, T_g , que ocorre entre os estados vítreo e elástico das redes poliméricas, correlacionado ao início do movimento molecular coordenado de longo alcance. A segunda temperatura de transição, T_v , deriva das reações de troca de reticulação da rede. Quando a escala de tempo das reações de troca de ligações se torna mais curta do que a escala de tempo da deformação do material, a rede pode reorganizar sua topologia, resultando em fluxo (CAPELOT *et al.*, 2012a).

Num primeiro exemplo de sistema vitrímérico, tem-se uma T_g mais baixa do que a T_v (Figura 18a). Por aquecimento a partir de uma temperatura abaixo de T_g até uma temperatura entre T_g e T_v , o sólido vítreo passará primeiramente por uma transição para o estado borrachoso e se comportará como um elastômero, uma vez que a reação de troca é tão lenta que a estrutura de rede é essencialmente fixa. Apenas com aquecimento adicional, a reação de troca acelera e torna-se relevante a temperaturas acima da T_v , transformando o elastômero em líquido viscoelástico, com propriedades controladas principalmente pela cinética de troca de reticulação, diminuindo a viscosidade tipicamente conforme a equação de Arrhenius (CAPELOT *et al.*, 2012a).

Em um segundo exemplo, uma reação de troca intrinsecamente rápida ocorre em uma matriz de polímero rígida, que possui uma T_g que é mais alta do que a T_v esperada (Figura 18). Em temperaturas abaixo de T_g , não ocorre movimento segmentar, e conseqüentemente nenhuma reação de troca pode ocorrer e a rede é fixa. Por aquecimento acima da região de transição vítrea do material, o movimento segmentar é gradualmente iniciado, enquanto que as reações de troca são já rápidas. Nesta situação inicial, a cinética de rearranjo de rede é controlada por difusão e os rearranjos de topologia de rede são dominados por segmentos em movimentos, o que resulta em um comportamento de viscosidade do tipo WLF. Quando se aquece ainda mais, a cinética de troca muda num determinado ponto de um regime controlado por difusão para um regime controlado por reação de troca, que segue a lei de Arrhenius (DENISSEN *et al.*, 2016).

Figura 18 Representação do comportamento viscoelástico de vitrimeros com (a) uma transição vítrea, T_g , inferior à temperatura de transição de congelação da topologia, T_v . Por aquecimento, o vitrímero evolui de um sólido vítreo ($T < T_g$) para um elastômero ($T_g < T < T_v$) para um líquido viscoelástico ($T > T_v$) que segue a lei de Arrhenius. (b) Uma T_v hipotética situa-se bem abaixo de T_g . Por aquecimento, o vitrímero evolui de um sólido vítreo para um líquido viscoelástico com uma viscosidade que é primeiro controlada por difusão (WLF) e depois pela cinética de troca (Arrhenius)



Fonte: Denissen *et al.* (2016).

4 METODOLOGIA

4.1 EQUIPAMENTOS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

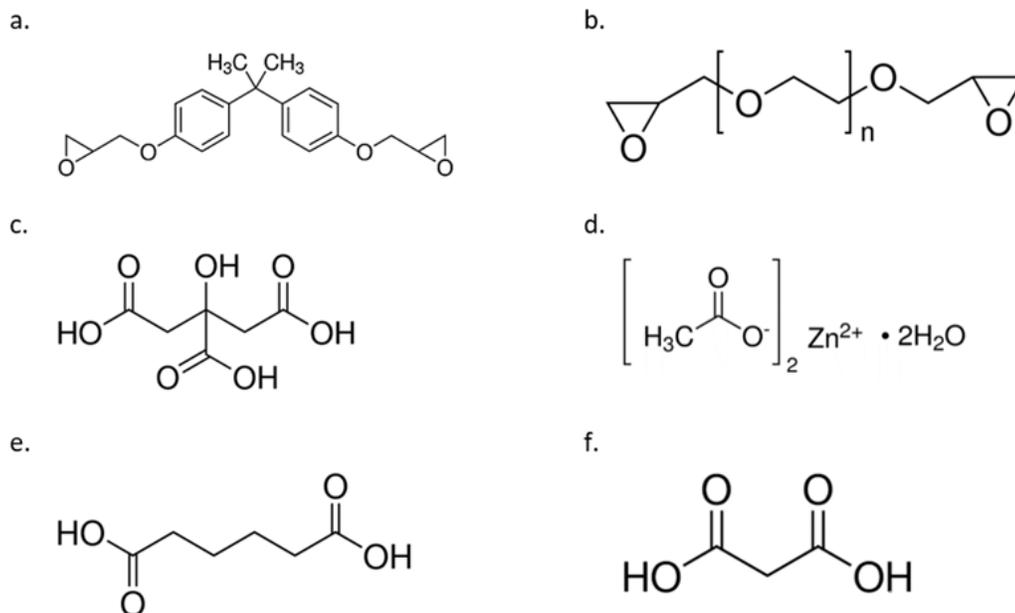
- Balança Analítica Umark210A, Bel Engineering, Brasil;
- Placa de aquecimento IKA C MAG HS7, Brasil;
- Estufa de secagem e esterilização Modelo 320-SE;
- Analisador Termogravimétrico Q50, TA Instruments, EUA;
- Calorímetro diferencial de varredura, TA Instruments série Q, modelo Q 1000, EUA;
- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - modelo 3100 (Excalibur Series), Varian;
- Analisador dinâmico-mecânico Q800 da TA Instruments (New Castle, DE)
- Goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00

4.2 MATERIAIS

- Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), contendo 172-176 eq/g de grupos epóxi e densidade 1,16 g/mL a 25°C;
- Diglicidil éter de poli(glicol etilênico) (DGEPEG), contendo 264-290 eq/g de grupos epóxi, massa molar aproximada de 500 g/mol, densidade 1,14 g/mL a 25°C;
- Ácido cítrico anidro (AC; $C_6H_8O_7$), grau de pureza $\geq 99,5\%$, massa molar = 192,12 g/mol;
- Ácido adípico (AA; $C_4H_{10}O_4$), grau de pureza $\geq 99,5\%$, massa molar = 146,14g/mol;
- Ácido malônico (AM; $C_3H_4O_4$), grau de pureza $\geq 99\%$, massa molar = 104,06 g/mol;
- Acetato de zinco dihidratado ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$), grau de pureza $\geq 98\%$, massa molar = 219,51 g/mol.

Todos os materiais foram abastecidos pela Sigma Aldrich e utilizados como fornecidos, sem qualquer purificação. Suas estruturas químicas estão representadas na Figura 19.

Figura 19. Estrutura química dos reagentes: (a) DGEBA; (b) DGEPEG; (c) Ácido cítrico; (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (e) Ácido adípico; (f) Ácido malônico



Fonte: Sigma Aldrich.

4.3 MÉTODOS

Os compostos poliméricos foram preparados a partir dos monômeros diepóxi, como diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e diglicidil éter poli(glicol etilênico) (DGEPEG), em misturas com dois ácidos dicarboxílicos com diferentes tamanhos de cadeia, tais como o ácido adípico (AD) e o ácido malônico (AM), aumentando o espaçamento entre os grupos funcionais. O ácido cítrico foi empregado como agente de cura e endurecedor, como é reportado na literatura.

A estequiometria foi ajustada a um grupo carboxílico por função epóxi, o que leva à formação de β -hidroxi ésteres, que promoverão as reações de transesterificação. O catalisador acetato de zinco foi utilizado tanto para facilitar a reação epóxi-ácido como para promover as transesterificações (Capelot et al., 2012b). O efeito da concentração do catalisador foi analisado na dinâmica da reação de troca de ligação na rede polimérica. Assim, foram sintetizadas redes poliméricas em concentrações de catalisadores de 1% e 5% molar. As formulações usadas para obter as redes estão detalhadas na Tabela 2.

Tabela 2. Formulações utilizadas para sintetizar os materiais vitriméricos de ácido epóxi.

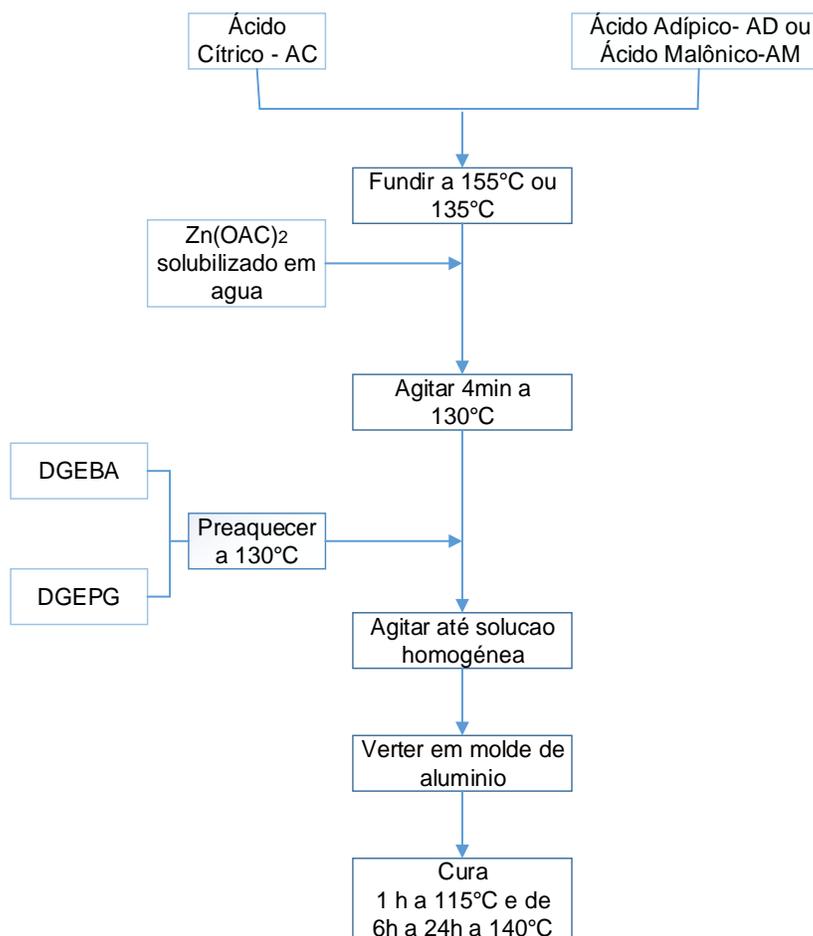
| Material | DGEPEG | DGEBA | Ácido cítrico | Ácido malônico | Ácido adípico | Catalisador Zn(OAc) ₂ |
|----------|--------|-------|---------------|----------------|---------------|----------------------------------|
| A | + | + | + | + | - | 1% e 5% |
| B | + | + | - | - | + | 1% e 5% |
| C | + | + | + | - | - | 1% e 5% |
| D | + | + | + | - | + | 1% e 5% |
| E | + | - | + | - | + | 1% e 5% |
| F | - | + | + | - | + | 1% e 5% |
| G | + | + | - | + | - | 1% e 5% |

R=1, relação grupo epóxi- carboxila para todas as formulações

4.3.1 Preparação dos compostos epóxi-ácido

Em um becker de vidro de 50 mL misturaram-se o ácido dicarboxílico (ácido adípico ou malônico) e ácido tricarboxílico (ácido cítrico), que foram aquecidos em uma placa de aquecimento a 155 °C e 135 °C, respectivamente, até fundir completamente. O catalisador (acetato de zinco) previamente solubilizado em água destilada foi adicionado à mistura, agitando-se manualmente durante 4 min a 130 °C. Após pré-aquecida por 5 min a 130 °C, a mistura de diepóxi foi vertida no becker com a mistura dos ácidos e catalisador e agitada manualmente até se obter uma solução homogênea límpida. Imediatamente a mistura foi vertida em molde de silicone ou alumínio descartável feitos previamente, e levado a uma estufa para a cura durante 1 h a 115 °C e 5 h a 140 °C. O tempo total de cura foi também variado entre 6 a 24 horas para as formulações A, B, C, E, F, e G. Os tempos foram escolhidos pela influência nas propriedades físicas e estruturais, como é reportado na literatura. O procedimento descrito foi repetido para as diferentes formulações de preparo da rede epoxídica. A Figura 20 mostra o esquema da reação descrita.

Figura 20. Esquema da reação de obtenção dos vitrimeros



Fonte: Elaborado pelo autor

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS VITRÍMEROS

Os compostos epóxi-ácido elaborados por vazão em forma de filmes, foram caracterizados por técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), análise dinâmico-mecânica (DMA), testes de ângulo de contato.

4.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os compostos epóxi-ácido sintetizados foram analisados quanto à estrutura química a partir da espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR),

mostrando bandas características dos grupos funcionais que permitem confirmar a obtenção dos poli(hidroxi-ésteres), e também analisar a interação do catalisador metálico nas reações de transesterificação. As amostras foram analisadas usando um equipamento modelo Varian Excalibur 3100 FTIR por refletância total atenuada (ATR) no modo de transmissão na região de 4000-600 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} .

A fim de comparar os espectros dos materiais com as diferentes variações foram normalizados pela intensidade de transmitância de uma banda que não tem variação em 2900 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento das ligações C-H.

4.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Esta análise foi realizada a fim de determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) das redes epóxi-ácido sintetizadas. Além disso, verificar a influência das diferentes formulações.

As medições foram feitas em equipamento TA Instruments série Q, modelo Q 1000. As amostras foram analisadas em atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de -50 a 200 °C e com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, foram feitos 2 aquecimentos com as mesmas condições, a T_g foi analisada do segundo aquecimento e as demais transições do primeiro aquecimento.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A temperatura de decomposição assim como a determinação da estabilidade térmica por meio da perda de massa devido à formação de produtos voláteis, causada pela degradação a altas temperaturas, foi avaliada. Também foi investigada como a variação na estrutura dos vitrímeros interfere na sua estabilidade térmica. A análise foi realizada no equipamento modelo Q50, TA Instruments usando atmosfera de nitrogênio, vazão de 50 mL/min, porta amostras de alumínio e taxa de aquecimento 10 °C/min numa varredura de temperatura de 25 a 700 °C.

4.4.4 Análise dinâmico- mecânica (DMA)

As propriedades dinâmico-mecânicas dos vitrímeros, como o efeito do módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ em temperaturas abaixo e acima das temperaturas de transição vítrea e vitriméricas, foram medidas com analisador dinâmico-mecânico Q800 da TA Instruments (New Castle, DE). Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de -50 a 140 °C a uma frequência de 1 Hz, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Os testes foram conduzidos utilizando uma garra de tração para filme (*tension film clamp*) em modo de deformação com força controlada de 0,01 N. Os corpos-de-prova utilizados são de geometria retangular com dimensões de aproximadamente 13,5 x 6,5 x 0,9 mm. A temperatura de transição vítrea, T_g , foi definida como a temperatura no pico de $\tan \delta$.

4.4.5 Ângulo de contato

O grau de hidrofobicidade das amostras foi determinado através de medidas de ângulo de contato e da cinética de molhabilidade utilizando-se o goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00, operado em ar e temperatura ambiente, localizado no Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas do PEMM/COPPE. Foram obtidas medidas em três regiões diferentes da amostra. Uma gota de 2,5 μL de água foi colocada sobre a superfície da amostra de dimensões 40 x 20 x 0,9 mm, sendo a imagem da gota capturada por uma câmera digital, conectada ao equipamento. Os ângulos de contato são calculados automaticamente pelo computador conectado ao equipamento. A evolução do comportamento da gota foi medida no intervalo de 15 segundos num tempo total de 600 segundos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A análise por FTIR tem como objetivo a identificação dos principais grupamentos químicos e o monitoramento da mudança dos sinais epóxi, ácido e éster ao variar a composição, o comprimento da cadeia do ácido, a concentração do catalisador e o tempo de cura dos materiais epóxi-ácido obtidos.

5.1.1.1 Efeito da composição de monômeros na estrutura do polímero.

Nas Figuras 21 a 23 são apresentados os espectros dos materiais epóxi-ácido obtidos com as 7 formulações, variando sua composição, que revelaram bandas características em: 1735 cm^{-1} , característica de ligações C=O de éster; 1632 cm^{-1} , associada ao grupo carboxilato; 1508 cm^{-1} , referente a ligações C-C de anéis aromáticos; 1180 cm^{-1} , associada ao C-O-C do éster; 1080 cm^{-1} , atribuída as ligações O-C-C; 823 cm^{-1} , associada a oxirano C-O dos grupos epóxi (DEMONGEOT et al., 2016; DING et al., 2015)

Na Figura 21 e 22 são apresentados os espectros dos materiais correspondentes as formulações D, E e F, avaliando o efeito da mudança nas quantidades dos epóxios. Para a formulação F, que contém DGEBA, observa-se na Figura 23 a formação de éster confirmado pelas bandas características em 1735 e 1080 cm^{-1} , C-O-C em 1182 cm^{-1} e vibração C–O– em 1026 cm^{-1} , sugerindo que aconteceram reações de esterificação e transesterificação como as propostas por Montarnal et al.(2010) e Demongeot et al. (2016) apresentadas na Figura 7 e 10. Há ainda uma faixa de absorção de -OH relativamente intensa ($\sim 3450\text{ cm}^{-1}$), que pode ser atribuída aos grupos -OH presentes pela geração de β -hidroxi-ésteres, produto também das reações de transesterificação. Também observa-se banda de fragmentos aromáticos em 1508 cm^{-1} pela possível

presença de uma quantidade remanescente de DGEBA (ALTUNA et al., 2013).

Para o material da formulação E que contém DGEPEG, observa-se nas Figuras 21 e 22, bandas atribuídas ao éster em 1735 cm^{-1} , ligação C-O em 1110 e 1090 cm^{-1} , e banda associada a OH em 3400 cm^{-1} , sugerindo que aconteceram reações de esterificação entre os epóxi e os ácidos, como é reportado por Ding et al. (2015) e Montarnal et al. (2010). Também se identifica a presença de grupos epóxi sem reagir pelas bandas em 915 cm^{-1} , e grupos de ácido pelo ombro referente ao grupo carbonila em 1710 cm^{-1} , estiramento C-C₃ de triésteres de ácido cítrico em 1235 cm^{-1} vibrações de flexão de CH₂- e CH₃- em 1405 e 1320 cm^{-1} , e banda características de carboxilato em 1632 cm^{-1} pode ser devido à presença do acetato do catalisador (SNIJKERS; PASQUINO; MAFFEZZOLI, 2017). Comparando os materiais que contém o epóxi DGEBA (formulação F) e o epóxi DGEPEG (formulação E), se observa que a reatividade do DGEBA é maior que DGEPEG, pois favorece o consumo de grupos carboxila e epóxi para a formação de ésteres através da reação de transesterificação que dão origem as reações de troca presentes em materiais vitriméricos (CAPELOT et al., 2012a).

Observa-se para a formulação D, que contém mistura dos epóxios DGEBA e DGEPEG (50/50), bandas referentes ao éster em 1735 , 1180 e 1090 cm^{-1} , e a presença de bandas remanescente de epóxi em 1604 , 1508 e 823 cm^{-1} de fragmentos aromáticos provavelmente de DGEBA sem reagir, estiramento esquelético C-C₃ de triésteres de ácido cítrico em 1235 cm^{-1} . O aumento nas intensidades das bandas de éster e a diminuição das bandas de carboxila e de epóxi em comparação com os materiais que só tem um tipo de epóxi das formulações E (contém DGEPEG) e F (contém DGEBA), sugere que a mistura dos epóxios DGEBA e DGEPEG favorecem a reação de esterificação entre os grupos epóxi e ácidos (MONTARNAL et al., 2010).

Figura 21. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido, contendo ácido adípico, ácido cítrico, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição de epóxi, correspondentes às formulações D, E e F.

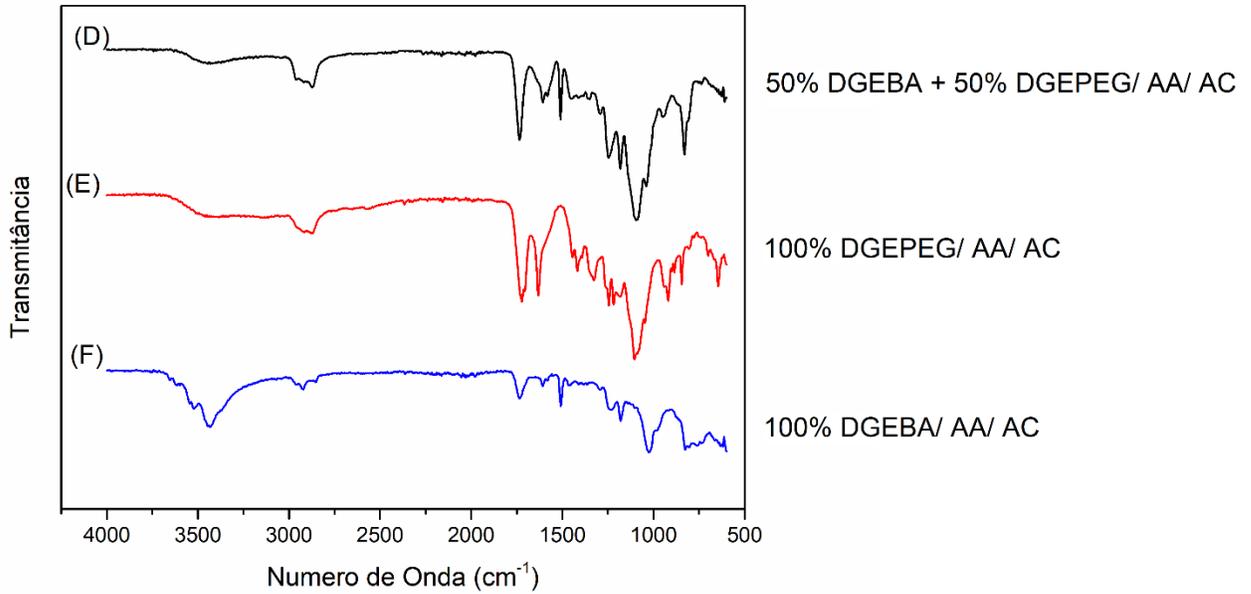
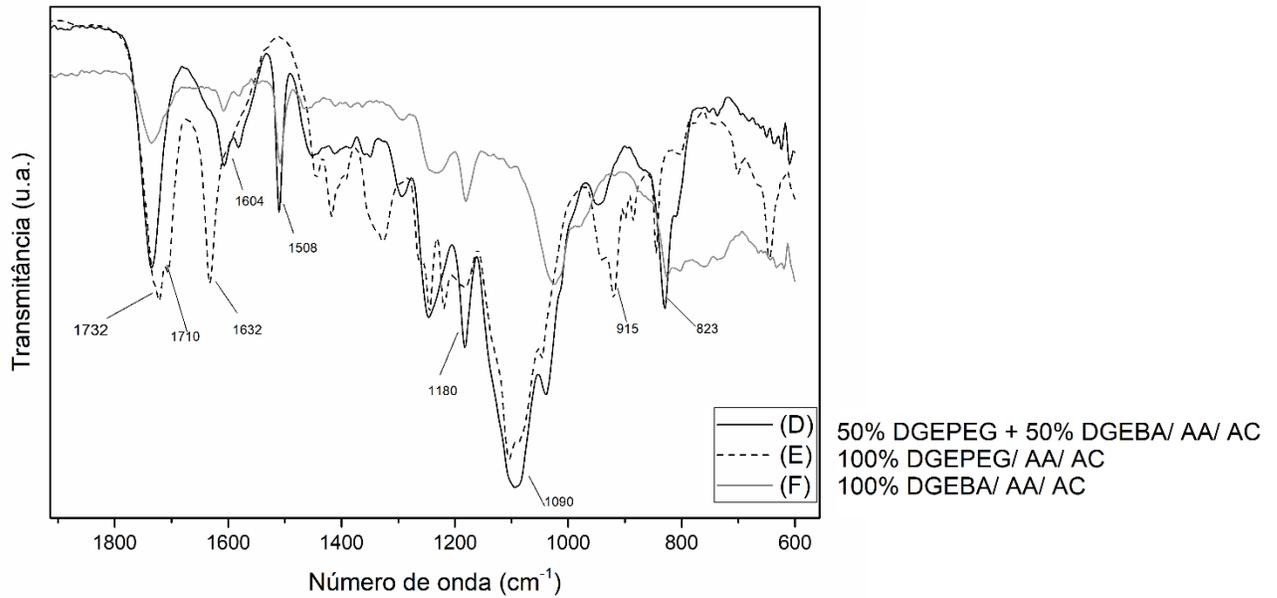


Figura 22. Espectros no infravermelho (FTIR) com ampliação da região 1800 a 600cm^{-1} dos materiais epóxi- ácido, contendo ácido adípico, ácido cítrico 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição de epóxi correspondentes às formulações D, E e F.



Observa-se nas Figuras 23 e 24 os espectros das formulações B, C e D, comparando o efeito do ácido dicarboxílico (ácido adípico), ácido tricarboxílico (ácido cítrico) e a mistura dos dois ácidos. Os picos de éster (1732 cm^{-1} ligações C=O e 1182 e 1097 cm^{-1} ligações C-O) apresentam maior intensidade quando se tem uma mistura de ácido cítrico e ácido adípico, indicando que a abertura do anel de grupos epóxi com COOH do ácido aconteceu, gerando grupos éster e reações de transesterificação, confirmado também pela ausência de quantidades significativas remanescentes em 1710 cm^{-1} de ácidos carboxílicos e 915 cm^{-1} para epóxi. Também se observa maior formação de grupos éster no material que emprega ácido cítrico (formulação C) que no material que emprega só ácido adípico (formulação B), o que indica que o ácido tricarboxílico favorece em maior taxa a reações de transesterificação como reporta Altuna e colaboradores (2013). Estão presentes bandas da presença de epóxi em 1606 e 1508 cm^{-1} correspondentes a fragmentos aromáticos e em 825 cm^{-1} associadas a orixano, o que pode indicar a presença do DGEBA sem reagir (ALTUNA et al., 2013; DING et al., 2015).

Figura 23. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido, contendo, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, correspondentes às formulações B, C e D.

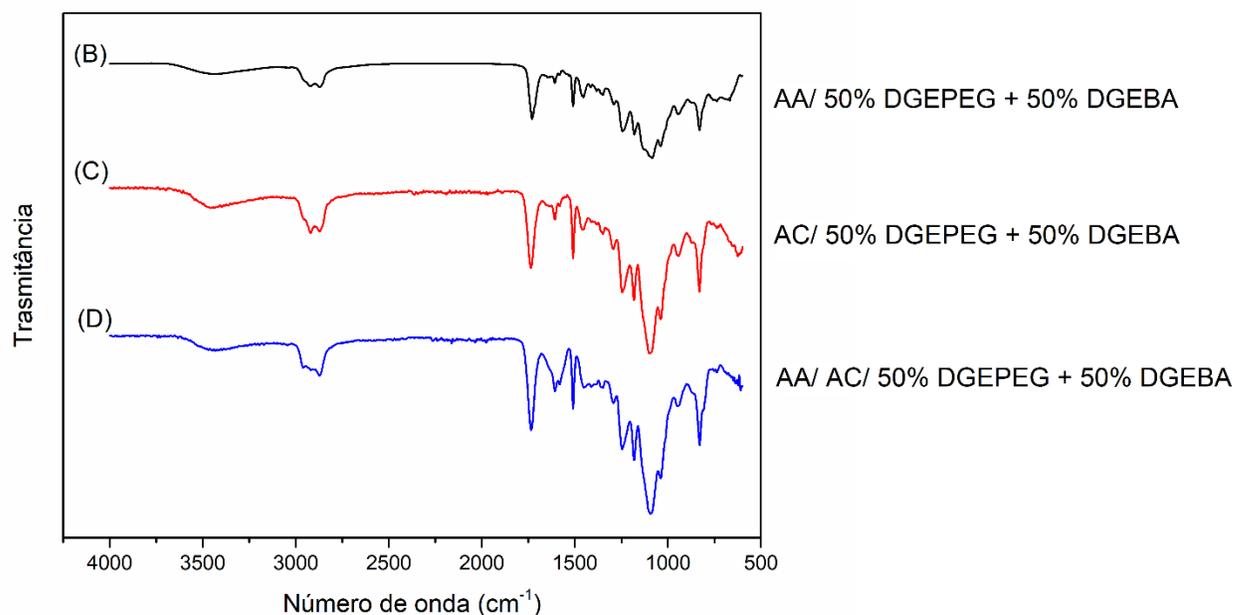
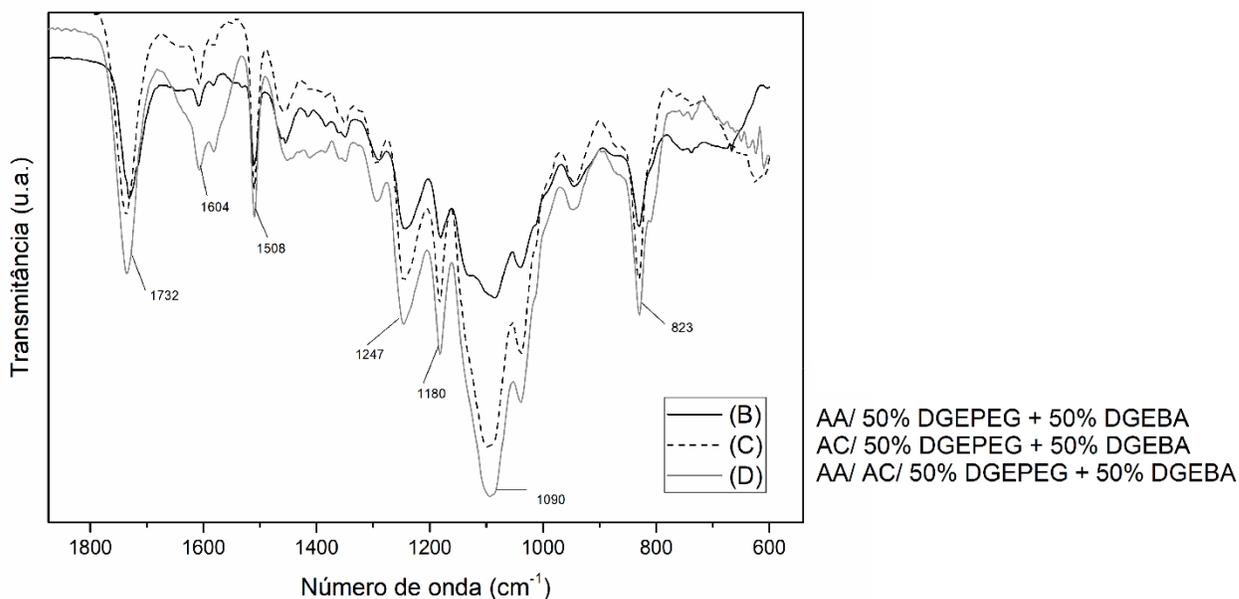


Figura 24 Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido com ampliação da região 1800 a 600 cm^{-1} , contendo DGEBA e DGEPEG, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, correspondentes às formulações B, C e D.



5.1.1.2 Efeito do comprimento da cadeia do ácido na estrutura

Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os espectros dos materiais correspondentes as formulações A, B, D, e G, avaliando o efeito do comprimento da cadeia do ácido dicarboxílico empregado.

Os picos de éster (1732 cm^{-1} ligações C=O e 1182 e 1097 cm^{-1} ligações C-O) apresentam maior intensidade quando se tem uma mistura de ácido cítrico e ácido adípico correspondente à formulação D. Também se identifica a presença de bandas remanescente de monômeros sem reagir em $1604, 1508\text{ cm}^{-1}$ de fragmentos aromáticos e ligações C-O em 1250 e 823 cm^{-1} provavelmente de DGEBA. Em comparação com o ácido malônico, o ácido adípico favorece a maior taxa a reação de esterificação e transesterificação, identificadas por maiores intensidades nas bandas de éster dos materiais correspondentes as formulações B e D como se apresenta na Tabela 3. Também se observa a influência da adição do ácido cítrico que como foi apresentado na Figura 26 aumenta a intensidade das bandas de éster, o que sugere o favorecimento de transesterificação. Porém, nos materiais que contém ácido adípico, e adição de ácido cítrico também se evidencia maior intensidade nas bandas da ligação C-O do epóxi em

823 cm^{-1} , o que pode indicar um excesso de epóxi que deixa grupos livres sem reagir (DING et al., 2015; SNIJKERS; PASQUINO; MAFFEZZOLI, 2017).

Tabela 3 Relação da variação das intensidades de absorção dos espectros FTIR dos materiais epóxi-ácido.

| Formulação | Concentração de catalisador (%) | Relação intensidades I^b/I^a | | | | | | | |
|------------|---------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|-------|------|
| | | 3450 | 1734 | 1604 | 1508 | 1247 | 1180 | 1090 | 829 |
| A | 1 | 0,45 | 1,66 | 1,06 | 1,89 | 2,95 | 2,85 | 3,78 | 2,87 |
| | 5 | 0,30 | 2,04 | 0,90 | 1,81 | 2,57 | 2,57 | 4,24 | 3,03 |
| B | 1 | 0,32 | 2,43 | 0,61 | 1,64 | 3,97 | 2,67 | 3,56 | 2,6 |
| | 5 | 0,50 | 2,19 | 0,82 | 1,64 | 3,97 | 2,67 | 3,56 | 2,60 |
| C | 1 | 0,54 | 1,63 | 0,82 | 1,77 | 2,18 | 2,36 | 2,81 | 2,54 |
| | 5 | 0,82 | 2,00 | 1,18 | 1,77 | 2,63 | 2,81 | 4,09 | 2,54 |
| D | 1 | 0,51 | 1,55 | 1,27 | 1,45 | 2,15 | 2,50 | 1,98 | 2,58 |
| | 5 | 0,77 | 2,32 | 1,45 | 1,81 | 3,01 | 4,22 | 2,67 | 1,98 |
| F | 1 | 0,82 | 2,28 | 1,69 | 2,00 | 0,50 | 3,50 | 3,01 | 3,12 |
| | 5 | 7,50 | 2,72 | 0,45 | 4,24 | 4,67 | 6,42 | 12,11 | 11,4 |
| G | 1 | 0,51 | 1,39 | 0,88 | 1,70 | 2,52 | 1,88 | 3,11 | 2,44 |
| | 5 | 0,51 | 1,35 | 0,88 | 1,70 | 2,52 | 1,77 | 3,11 | 2,44 |

a= Intensidade em 2900 cm^{-1}

b= Intensidade correspondente as bandas em 3450, 1732, 1604,1508, 1247, 1180, 1090, 829 cm^{-1}

Figura 25. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi-ácido, contendo, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, correspondentes às formulações A, D, G e B.

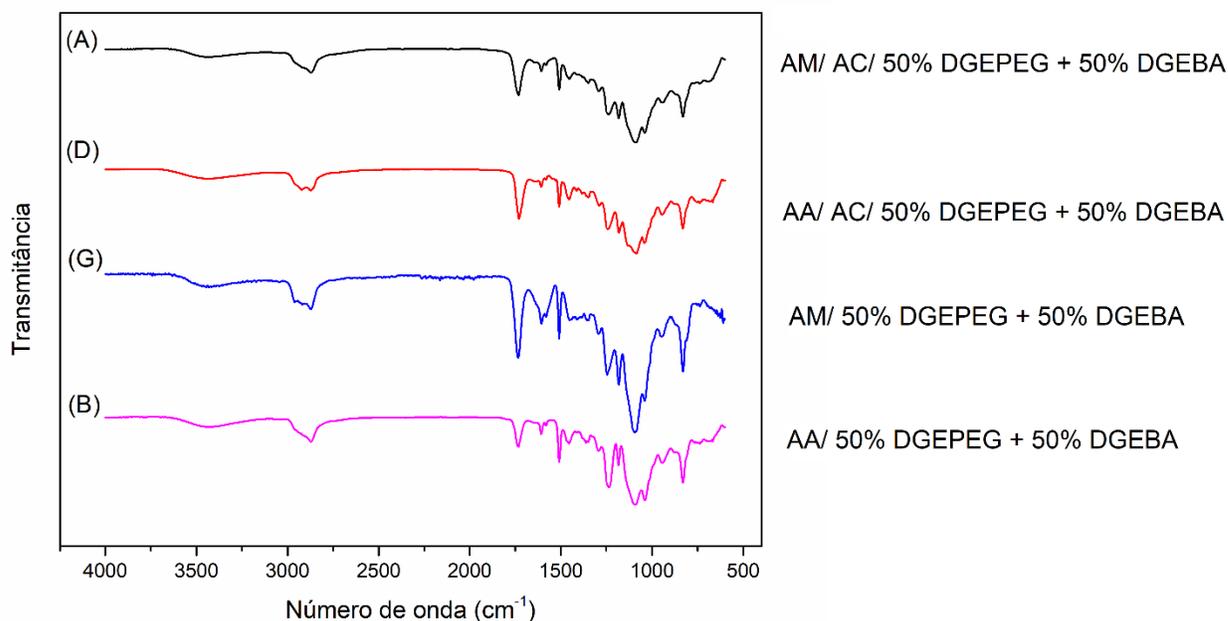
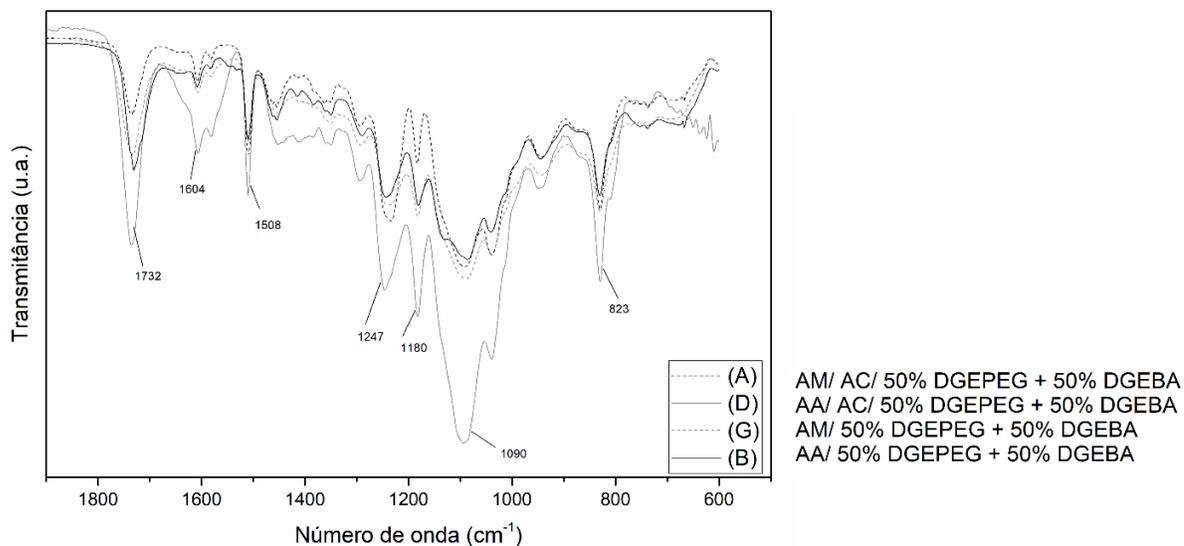


Figura 26 Espectros no infravermelho (FTIR) na faixa de 1900 até 600 cm^{-1} dos materiais epóxi- ácido, contendo, contendo, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, correspondentes às formulações A, D, G e B.



5.1.1.3 Efeito da concentração de catalisador na estrutura

As intensidades das bandas dos espectros de FTIR dos materiais epóxi-ácido nas diferentes formulações foram registrados na Tabela 3 para avaliação do efeito da variação da concentração do catalisador $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ entre 1 e 5% na formação de ésteres

A Tabela 3 apresenta a relação entre as intensidades das bandas dos diferentes materiais ao mudar a concentração do catalisador. Para os materiais correspondentes as formulações A, D, C e F se evidenciou maior formação de grupos ésteres quando se aumenta o teor de catalisador, confirmada por um aumento nas intensidades das bandas em 1737 cm^{-1} para $\text{C}=\text{O}$ e no intervalo de $1100\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ para $\text{C}-\text{O}$, assim como um aumento na banda em 3450 cm^{-1} associada a hidroxila, o que pode sugerir que o aumento da concentração do $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ promoveu uma maior taxa da reação de esterificação e transesterificação durante a cura com ácido e epóxi (MONTARNAL et al., 2011). Também se observou presença de fragmentos aromáticos em 1510 e 1604 cm^{-1} que poderia ser provenientes de abertura de anel de DGEBA que não foi consumido completamente. Os espectros não apresentam quantidades significativas de ácidos carboxílicos remanescentes a 1710 cm^{-1} ou de epóxi a 915 cm^{-1} , o que sugere que o catalisador aumenta a taxa de reação de esterificação e transesterificação, mas fica uma pequena

quantidade de excesso do epóxi DGEBA (DEMONGEOT et al., 2016).

Para o material epóxi-ácido da formulação E, assim como os materiais da formulação A, C, e D (Figura 27), ao aumentar a concentração do catalisador de 1 para 5% observa-se um aumento na intensidade das bandas associadas ao ésteres, sugerindo aumento da taxa das reações de esterificação e transesterificação. Adicionalmente, as bandas dos grupos epóxi em 915 cm^{-1} , grupos de ácido pelo ombro referente a hidroxila em 1710 cm^{-1} , estiramento esquelético C-C₃ de triésteres de ácido cítrico em 1235 cm^{-1} , vibrações de flexão de CH₂- e CH₃- em 1405 e 1320 cm^{-1} , e banda características de carboxilato em 1632 cm^{-1} aumentam sua intensidade com o aumento da concentração do catalisador, que pode indicar que ainda com 5% de catalisador tem presença de grupos epóxi e ácido livres, sem reagir. Isso pode sugerir que o epóxi DGEPEG é menos reativo, e que a reação entre os grupos epóxi e carboxila é mais lenta (SNIJKERS; PASQUINO; MAFFEZZOLI, 2017)

Pela Tabela 3 ainda se observa que os materiais das formulações B e G, sem adição de ácido cítrico, que contém ácido adípico e ácido malônico, respectivamente, apresentam bandas atribuídas a éster em 1735 cm^{-1} , ligação C-O em 1110 e 1090 cm^{-1} , grupos epóxi sem reagir pelas bandas em 915 cm^{-1} , e vibrações de flexão de CH₂- e CH₃- em 1405 e 1320 cm^{-1} . Evidenciou-se que, diferentemente das outras formulações, essas formulações não mostram uma variação significativa nas intensidades das bandas entre os materiais que contém 1 e 5% de catalisador, que poderia se explicar pela ausência do ácido cítrico, que como é reportado (SHOGREN et al., 2004) age como agente de cura, que, junto com o aumento do catalisador, contribui para as reações de formação de β-hidroxi-ésteres pela abertura de anel dos grupos epóxi como mostrado na Figura 7 (ALTUNA et al., 2013).

5.1.1.4 Efeito do tempo de cura na estrutura

Na Tabela 3 e Figuras 27 e 28 apresenta-se os espectros FTIR para os materiais das sete formulações, com concentrações de 1 e 5% de catalisador, variando o tempo de cura entre 6 a 24 horas. Para os materiais correspondentes as formulações A e B que contém 1 e 5% de catalisador, e os materiais das formulações E e F com 1% de

catalisador, observa-se sinais atribuídos ao éster em 1735 cm^{-1} , ligação C-O em 1110 e 1090 cm^{-1} , fragmentos aromáticos em 1508 e 1604 cm^{-1} e vibrações de flexão de CH_2 - e CH_3 - em 1405 e 1320 cm^{-1} . Observa-se ainda que não houve uma variação significativa nas intensidades das bandas correspondentes a ésteres e fragmentos aromáticos nos materiais com tempo de cura de 6 e 24 horas, o que pode indicar que depois de 6 horas de cura os grupos epóxi e ácido reagiram completamente formando ésteres, que se mantêm estáveis com o aumento do tempo de cura (24 horas), mostrando resultado semelhantes a Montarnal *et al.* (2010).

Nos materiais correspondentes as formulações D e G que contém 1 e 5% de catalisador, o material da formulação C com 1% de catalisador, e materiais C, E e F com 5% de catalisador, observam-se bandas atribuídas a éster em 1735 cm^{-1} , ligação C-O em 1110 e 1090 cm^{-1} , fragmentos aromáticos em 1508 e 1604 cm^{-1} e vibrações de flexão de CH_2 - e CH_3 - em 1405 e 1320 cm^{-1} . Nota-se um aumento nas intensidades das bandas correspondentes a ésteres e fragmentos aromáticos nos materiais com tempo de cura de 6 e 24 horas, que pode indicar que aumentando o tempo de cura, a taxa de reações de transesterificação e esterificação é maior. Esse aumento pode ser explicado considerando que com o aumento do tempo, a abertura de anel de quantidade significativa de grupos epóxi e -o desprotonamento dos ácidos carboxílicos é facilitada, permitindo que reajam entre si para formar ésteres.

Adicionalmente, nas Figuras 27 a 29 para o material da formulação D observa-se a variação das intensidades das bandas correspondentes a éster em 1732 , 1180 e 1090 cm^{-1} , hidroxila correspondentes a hidroxi-ésteres em 3450 cm^{-1} , e fragmentos aromáticos em 1604 e 1508 cm^{-1} . Ao comparar os materiais com diferentes concentrações de catalisador, observou-se que o material com 1% de catalisador apresenta maior efeito pela mudança no tempo de cura na formação do éster e hidroxila, que se poderia explicar porque maior quantidade de catalisador acelera as reações de esterificação e transesterificações, alcançando a formação máxima de grupos éster e hidroxila com o tempo (MONTARNAL *et al.*, 2010).

Resumindo, pode-se evidenciar a partir dos espectros de FTIR, que a variação do tempo não apresenta o mesmo efeito na variação dos grupos funcionais presentes em

todos os materiais epóxi-ácido obtidos. Esse fator está relacionado com a composição e a concentração do catalisador, e juntos permitem que a estruturas dos materiais mude pelas reações de esterificação e transesterificação adquirindo estabilidade em um tempo diferente para cada combinação epóxi-ácido.

Figura 27. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido com variação do tempo de cura, correspondentes a formulação D (contém 50/50 DGEPEG + DGEBA/ AA/ AC), com 5% de catalisador.

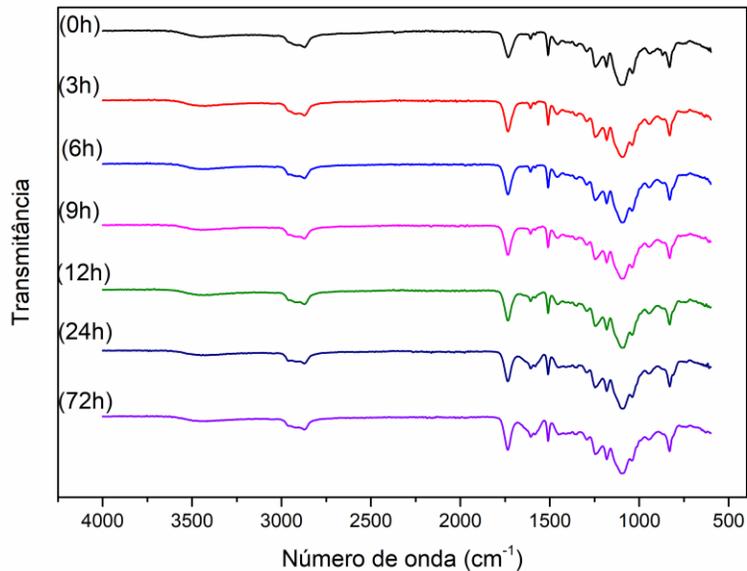


Figura 28. Espectros no infravermelho (FTIR) dos materiais epóxi- ácido com variação do tempo de cura, correspondentes a formulação D (contém 50/50 DGEPEG + DGEBA/ AA/ AC), com 1% de catalisador.

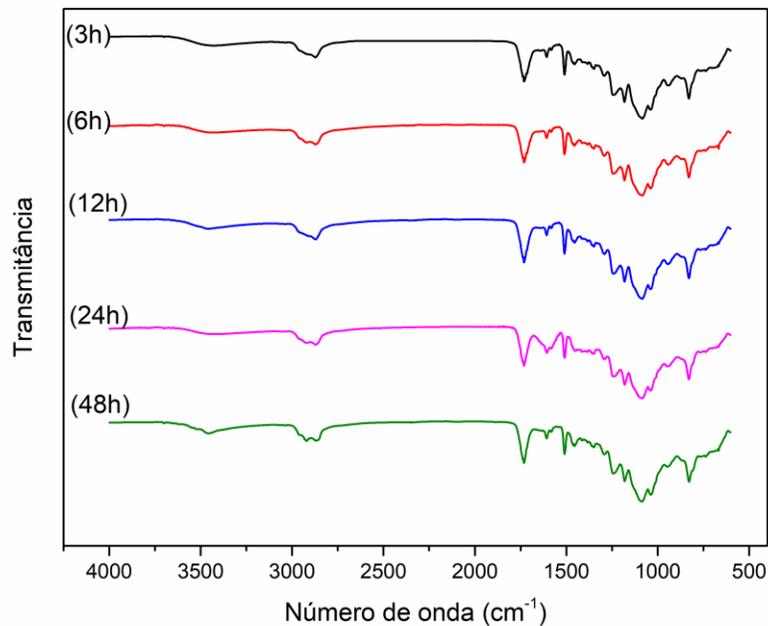
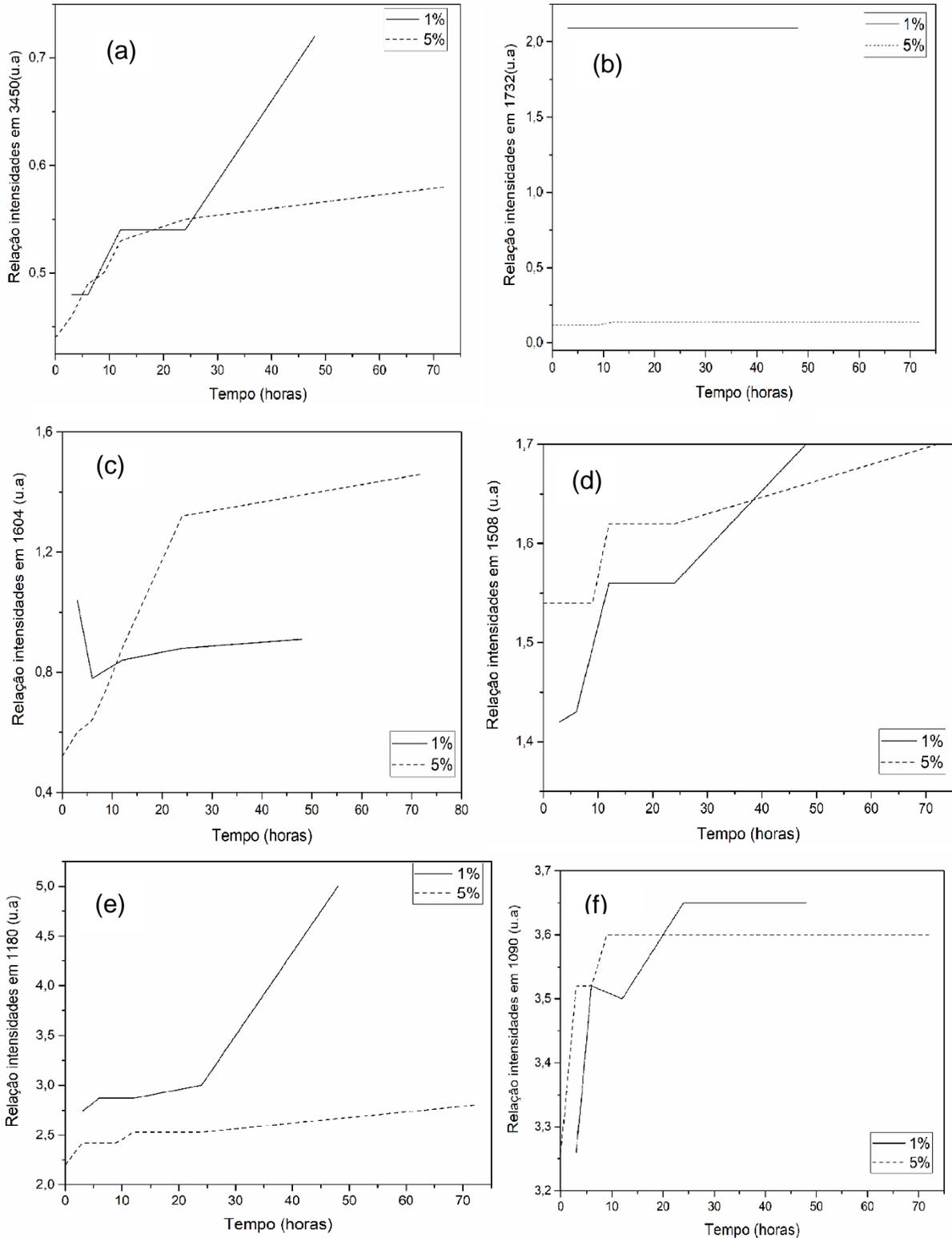


Figura 29. Relação das intensidades com o tempo de cura para o material da formulação D que contém 1 e 5% de catalisador das bandas (a) OH em 3450, (b) C=O em 1732, fragmentos aromáticos em (c) 1604, (d) 1508, (e) C-O em 1180, (f) C-O em 1090 cm⁻¹



5.2 PROPRIEDADES TERMICAS DOS MATERIAIS EPOXI- ACIDO

5.2.1 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos materiais epóxi-ácido obtidos foi estudada por análise termogravimétrica (TGA). A Tabela 4 resume os principais os resultados do TGA dos materiais epóxi-ácido com as diferentes formulações (Tabela 2), mudando a concentração de catalisador e o tempo de cura.

Ao analisar as Figuras 30 e 31 é possível observar que os materiais epóxi-ácido degradam entre 250 e 450 °C, e apresentam temperatura de máxima velocidade de degradação em 405 °C. Em todos os sistemas analisados foi observado um perfil de degradação similar, houve uma perda de massa em dois estágios, o primeiro relacionado à presença de compostos como ácido acético e água, o seguinte, à decomposição de segmentos de cadeia da estrutura reticulada da rede epóxi-ácido.

Tabela 4. Análise termogravimétrica dos materiais ácido- epóxi, com diferentes formulações empregando ácido adípico.

| Material | Concentração catalisador (%) | Tempo de cura (horas) | T _{onset} (°C) | T _{pico max} (°C) | T _{seg pico} (°C) | % perda de massa |
|----------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|
| B | 1 | 6 | 366 | 394 | N/A | 89 |
| | | 24 | 333 | 359 | 333 | 85 |
| | 5 | 6 | 318 | 352 | N/A | 87 |
| | | 24 | 329 | 362 | 324 | 85 |
| C | 1 | 6 | 353 | 400 | N/A | 90 |
| | | 24 | 316 | 351 | 378 | 85 |
| | 5 | 6 | 320 | 344 | 376 | 86 |
| | | 24 | 318 | 344 | 374 | 86 |
| D | 1 | 6 | 363 | 404 | N/A | 89 |
| | | 24 | 345 | 401 | N/A | 87 |
| | 5 | 6 | 311 | 345 | N/A | 85 |
| | | 24 | 317 | 345 | 370 | 85 |
| E | 1 | 6 | 324 | 389 | 366 | 94 |
| | | 24 | 317 | 368 | N/A | 94 |
| | 5 | 6 | 311 | 335 | 368 | 92 |
| | | 24 | 297 | 321 | 365 | 91 |
| F | 1 | 6 | 349 | 402 | 363 | 84 |
| | | 24 | 334 | 404 | 364 | 84 |
| | 5 | 6 | 347 | 381 | 347 | 83 |

| | | 24 | 349 | 383 | 358 | 84 |
|---|---|----|-----|-----|-----|----|
| A | 1 | 6 | 325 | 382 | N/A | 89 |
| | | 24 | 340 | 400 | N/A | 89 |
| | 5 | 6 | 321 | 387 | 346 | 88 |
| | | 24 | 316 | 347 | 380 | 87 |
| G | 1 | 6 | 331 | 383 | N/A | 89 |
| | | 24 | 340 | 396 | N/A | 89 |
| | 5 | 6 | 315 | 369 | 327 | 84 |
| | | 24 | 318 | 369 | 324 | 85 |

Os materiais correspondentes as formulações B,D,E,F contém ácido adípico

Os materiais correspondentes as formulações A e G contém ácido malônico

N/A = não foi obtido pico

5.2.1.1 Efeito da composição na estabilidade térmica

A análise termogravimétrica (TGA) dos materiais com variação na composição do epóxi é apresentada nas Figuras 30 e 31. Observa-se nas curvas da TG e na Tabela 4 os resultados de T_{onset} e as porcentagens de perda de massa total dos materiais das formulações D, E e F, materiais que contém DGEBA (D e F) tem menor perda de massa total (85 e 83%) que o material da formulação E que contém o epóxi DGEPEG (91%), o que indica que os valores diminuem com o aumento do teor de epóxi DGEBA, indicando contribuição na estabilidade térmica do DGEBA

Nas curvas DTG (Figura 31) dos materiais analisados foi observado um perfil bimodal entre 320-380 °C. A formulação F que contém o epóxi DGEBA com 24 horas de cura apresenta dois picos de degradação: um pico máximo a 383°C e um segundo pico a 358 °C, comparado com os materiais que contém epóxi DGEPEG (Formulações D e F) que apresentam pico máximo a 345 e 321°C e um segundo pico a 370 e 365 °C. Adicionalmente na formulação F se observa um pico em 252°C que pode ser explicado pela degradação do $Zn(OAc)_2$ presente depois da cura, no entanto, este catalisador sofre degradação térmica, mas a atividade catalítica é mantida nos produtos de decomposição (CHABERT et al., 2016).

As formulações com presença de epóxi DGEBA apresentam deslocamento para temperaturas maiores, indicando um maior grau de entrecruzamento, necessitando de maior temperatura para romper as de cadeias, mostrando que essas oferecem maior

estabilidade térmica, que pode ser explicado pela maior reatividade do DGEBA, que contribui em maior geração de ligações cruzadas pela formação de ésteres, como também foi observado no FTIR (LI; LI, 2014).

Figura 30 Curvas TG dos materiais epóxi- ácido, contendo ácido adípico, ácido cítrico 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos epóxis, das formulações D, E e F.

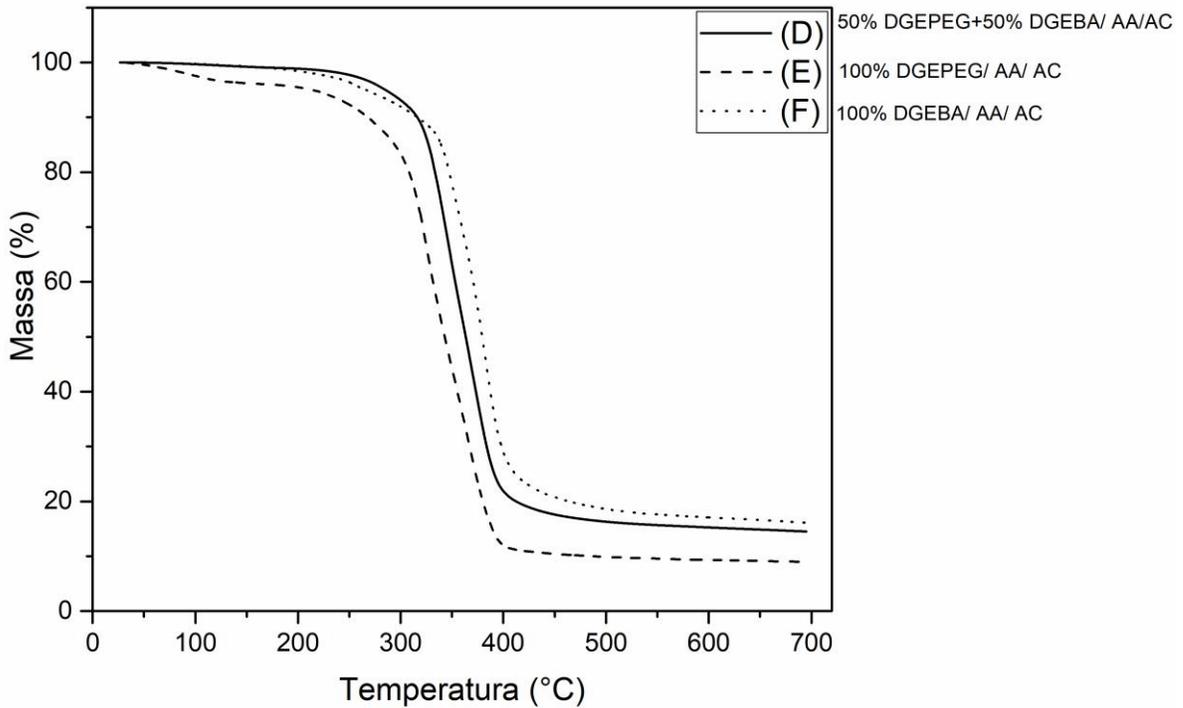
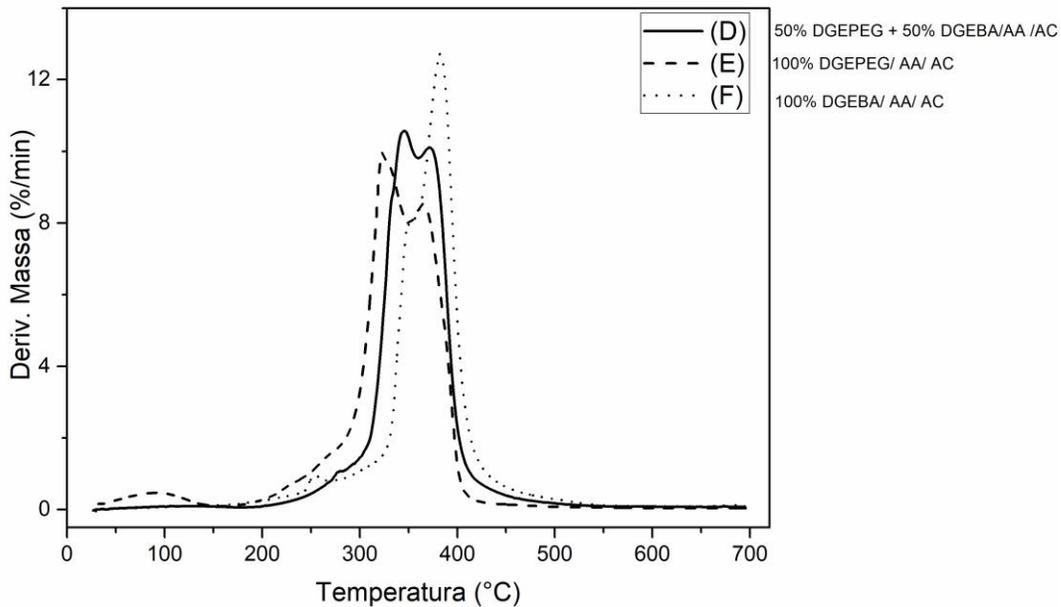


Figura 31. Curvas DTG dos materiais epóxi- ácido, contendo ácido adípico, ácido cítrico 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos epóxis, das formulações D, E e F.



O efeito do ácido cítrico e do ácido adípico na estabilidade térmica dos materiais é apresentado nas Figuras 32 e 33. A Tabela 4 apresenta os resultados de T_{onset} e as porcentagens de perda de massa total dos materiais das formulações B, C e D. Observa-se nas curvas da TG e nos resultados da Tabela 4 que, ao aumentar o teor de ácido cítrico, houve uma maior perda de massa total em relação ao o material da formulação B, que contem ácido adípico sem ácido cítrico.

Nas curvas DTG dos materiais em que foi adicionado ácido cítrico (Formulações C e D) foi observado um perfil bimodal entre 344-375 °C, com picos máximos em 344 e 345 °C e um segundo pico a 365 e 370 °C, comparado com a curva da formulação B que contém apenas ácido adípico, apresenta um perfil com um único pico máximo a 362°C.

Comparando as curvas da derivada de degradação (Figura 33) dos materiais sintetizados pode-se observar que ao adicionar ácido cítrico, o pico de degradação máxima dos materiais obtidos se desloca a temperaturas mais baixas em relação ao ácido adípico, mas apresenta um segundo pico com alta perda de massa, o que está em concordância com as análises de FTIR, o que poderia indicar a maior participação do ácido cítrico em reações de esterificação e transesterificação podendo gerar ramificações e reticulações que faz com que os materiais degradem em dois valores de temperatura, afetando a estabilidade térmica. A participação do ácido adípico pode gerar cadeias lineares que degradam em uma única etapa, podem diminuir a estabilidade térmica (MATEJKA; POKOMY; DUSEK, 2006).

Figura 32. Curvas TG dos materiais epóxi- ácido, contendo 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, das formulações B, C e D.

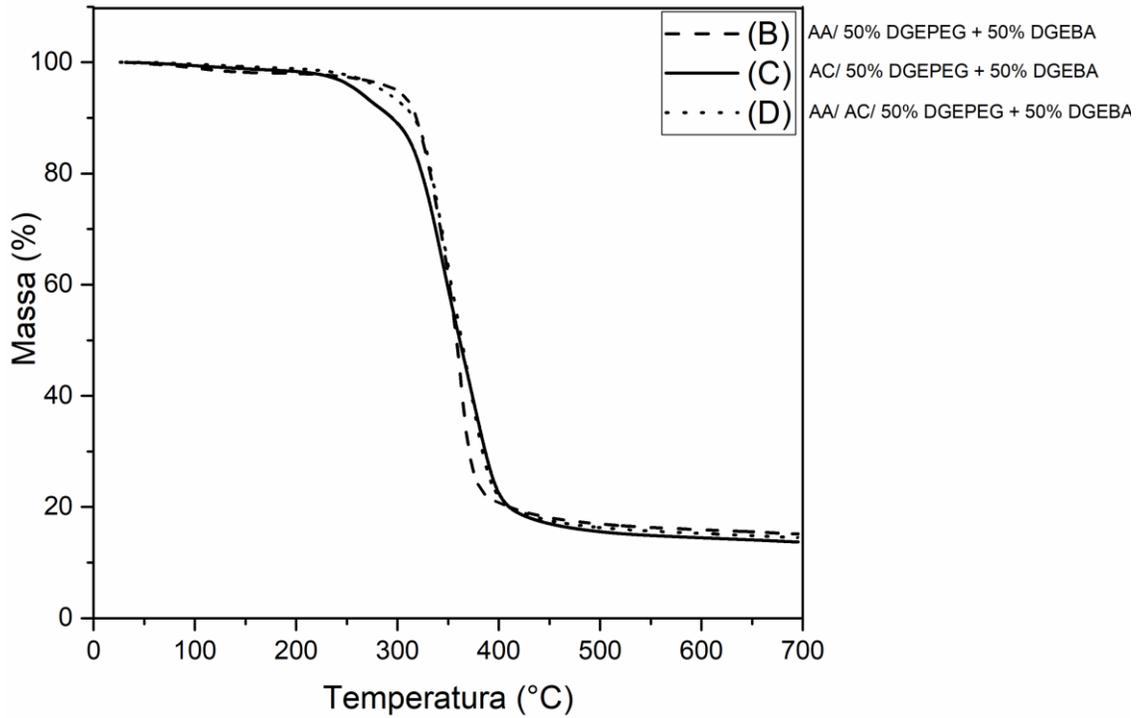
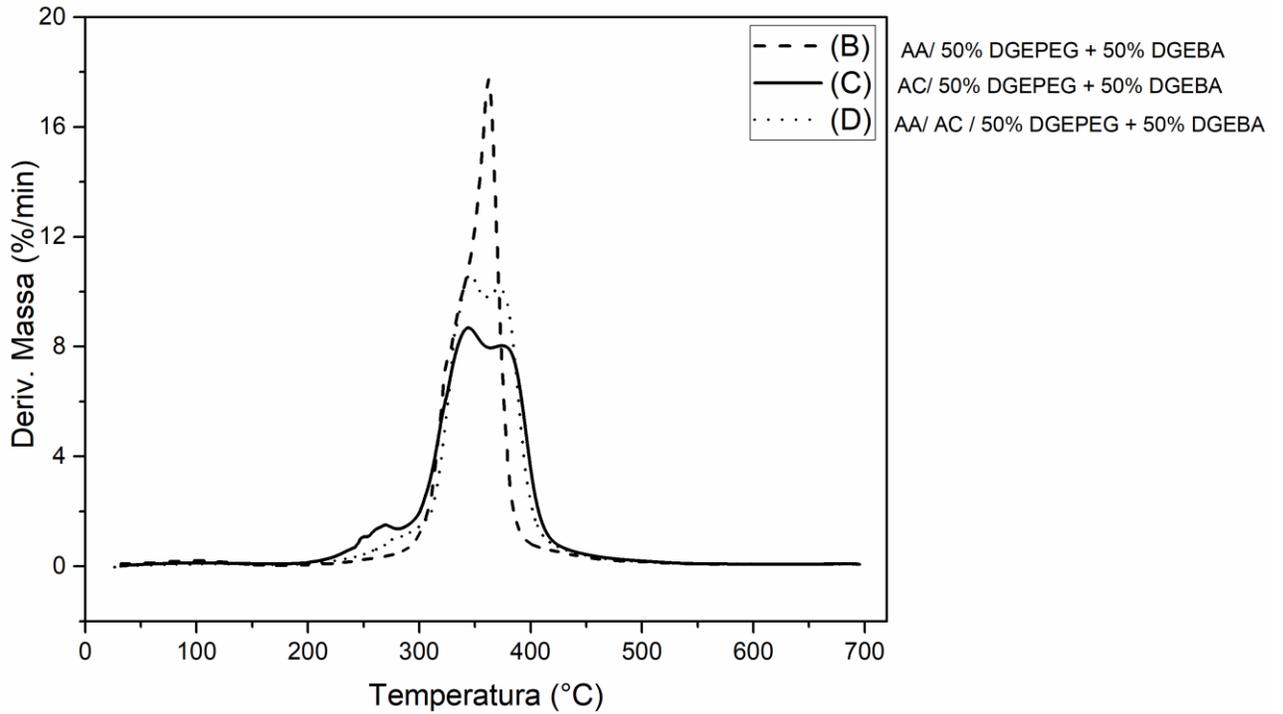


Figura 33. Curvas DTG dos materiais epóxi- ácido, contendo, 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição dos ácidos, das formulações B, C, D.



5.2.1.2 Efeito do comprimento da cadeia do ácido na estabilidade térmica

As Figuras 34 e 35 apresentam a influência do comprimento do ácido dicarboxílico (ácido adípico- $C_6H_{10}O_4$ e ácido malônico- $C_3H_4O_4$) na estabilidade térmica dos materiais sintetizados. Observa-se nas curvas da TG que os materiais que contêm ácido adípico (Formulações B e D) comparados com os materiais com ácido malônico (Formulações A e G) apresentam menores valores de perda de massa total que os materiais que contêm ácido malônico, o que indica que as porcentagens de perda de massa aumentam com o aumento do tamanho da cadeia.

Foi observado um perfil bimodal entre 324-380 °C para as curvas DTG dos materiais das formulações A e D, B e G quando comparado aos materiais que contêm dois tipos de ácidos (Formulações A e D), ácido tricarboxílico (ácido cítrico) e ácido dicarboxílico (ácido malônico e ácido adípico). O material correspondente à formulação A, que contem ácido malônico, apresentou um pico de degradação máxima a 347 °C e um segundo pico a 380 °C, enquanto que o material da formulação D apresentou um pico de degradação máxima a 345 °C e um segundo pico a 374 °C.

O material que contem ácido malônico (Formulação G) apresenta dois picos de degradação: um pico máximo a 368 °C e um segundo pico a 324 °C, enquanto que o material que contém ácido adípico (Formulação B) apresentou um pico máximo a 362 °C e um ombro a 324 °C, evidenciando que as formulações com ácido malônico apresentam um deslocamento para temperaturas de degradação maiores, podendo indicar que com o maior comprimento de cadeia, os grupos carboxila apresentam mais espaço entre eles, diminuindo a estabilidade térmica (DING et al., 2015).

Ao comparar os materiais das Formulações A e D (contem ácido cítrico) com os materiais das Formulações B e G (sem ácido cítrico), se observa o efeito da adição de ácido cítrico na diminuição da estabilidade térmica nos materiais A e D, que pode ser atribuída à reações laterais que formam sítios ramificados como apresentados na Figura 5 e é coerente com as curvas TG e DTG apresentadas nas Figuras 32 e 33 (LI; LI, 2014).

Figura 34. Curvas TG dos materiais epóxi- ácido, contendo 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição do comprimento de cadeia dos ácidos das formulações A, D, B e G.

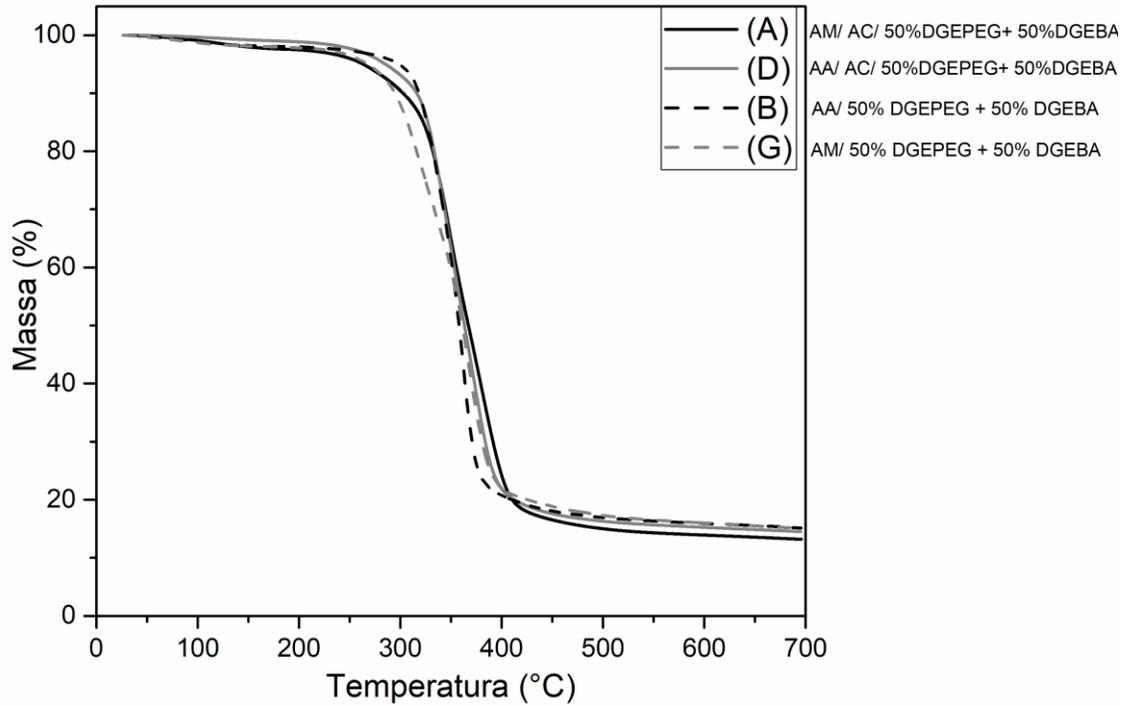
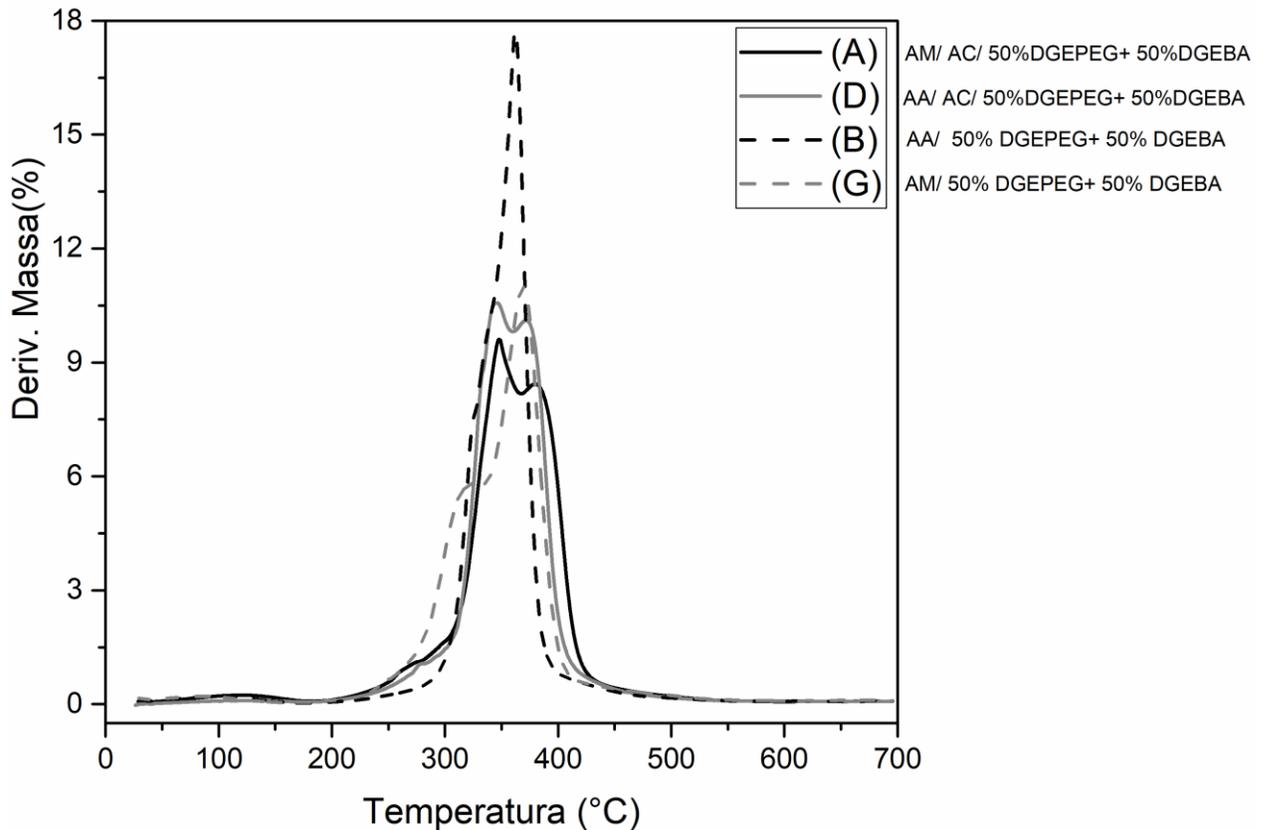


Figura 35. Curvas DTG dos materiais epóxi- ácido, contendo 5 % de catalisador a 24 horas de cura com variação da composição do comprimento de cadeia dos ácidos das formulações A, D, B e G..



5.2.1.3 Efeito da concentração do catalisador na estabilidade térmica

O efeito da variação da concentração do catalisador $Zn(OAc_2)$, 1% e 5%, na estabilidade térmica foi estudado para as diferentes formulações dos materiais sintetizados.

Na Tabela 4 e no Apêndice A, observa-se para os materiais correspondentes as formulações C, D, E e F um comportamento semelhante, ao aumentar a concentração do catalisador de 1% para 5%. A perda de massa total aumenta e observa-se um deslocamento das curvas para temperaturas de degradação menores, mostrando que os materiais com maior concentração de catalisador (5%) possuem menor estabilidade térmica. Isso pode ser explicado pelo aumento da quantidade de catalisador que promove a completa reação dos grupos ácido para a formação de ésteres, ramificações e reações de transesterificações, que resulta em aumento da mobilidade da rede polimérica, o que pode favorecer as reações de troca de ligações dos vitrímeros, porém diminuindo a estabilidade térmica (JUROWSKA; JUROWSKI, 2015).

Para a Formulação B, observa-se nas curvas de DTG um pequeno aumento na temperatura de degradação de 359 °C com 1% de catalisador para 362 °C com 5% de catalisador. Isso indica que, ao aumentar a concentração do catalisador de 1% para 5% a degradação é deslocada para temperaturas maiores, mostrando que os materiais com maior concentração de catalisador (5%) apresentam maior estabilidade térmica. Comparando a estabilidade térmica do material da formulação B, sem ácido cítrico, com os materiais das formulações C, D, E e F, se observa um efeito contrário com o aumento da concentração do catalisador. O ácido adípico parece favorecer reações secundárias entre a carboxila e o epóxi como a formação de cadeias lineares mais estáveis que favorecem a estabilidade térmica, mas como é mostrado na análise de FTIR, diminuem a formação de ésteres e a transesterificação.

Para as formulações A e G empregando ácido malônico, observa-se (Apêndice A) um comportamento semelhante ao comportamento das formulações C, D, E, e F. Ao aumentar a concentração do catalisador, há um aumento da perda de massa total e um deslocamento da curva para temperaturas de degradação menores, mostrando que os

materiais obtidos com maior concentração de catalisador (5%) apresentam menor estabilidade térmica.

5.2.1.4 Efeito do tempo de cura na estabilidade térmica

Foi estudado o efeito do tempo de cura, variando entre 6 a 24 horas a 140°C, na estabilidade térmica dos materiais sintetizados com as diferentes formulações e concentrações de catalisador.

Na Tabela 4, observa-se um comportamento semelhante para as formulações F e C (com 5% de catalisador). Ao aumentar o tempo de cura de 6 a 24 horas não houve mudança significativa nas curvas, evidenciando que nestas 2 formulações o tempo de cura não afeta a estabilidade térmica. Esse comportamento poderia estar relacionado à estabilidade das cadeias alcançada ao adicionar epóxi DGEBA e ácido cítrico, que reagem rapidamente, ajudando na formação de ligações cruzadas estáveis termicamente ao aumentar o tempo.

Nas Figuras 36 e 37 são apresentadas as curvas TG e DTG da formulação D com variação do tempo, onde observa-se que a estabilidade térmica não é altamente afetada pelo aumento do tempo de cura. Tal fato pode ser explicado pelas reações de transesterificação geradas no sistema, formando novos ésteres a partir de ésteres existentes sem mudar a estabilidade térmica (KIESEWETTER et al., 2009).

Figura 36. Curvas TG dos materiais epóxi- ácido correspondentes à formulação D que contem 50% DGEBA, 50% DGEPEG, Ac. Cítrico e Ac. Adípico, com 5% de catalisador, mudando o tempo de cura.

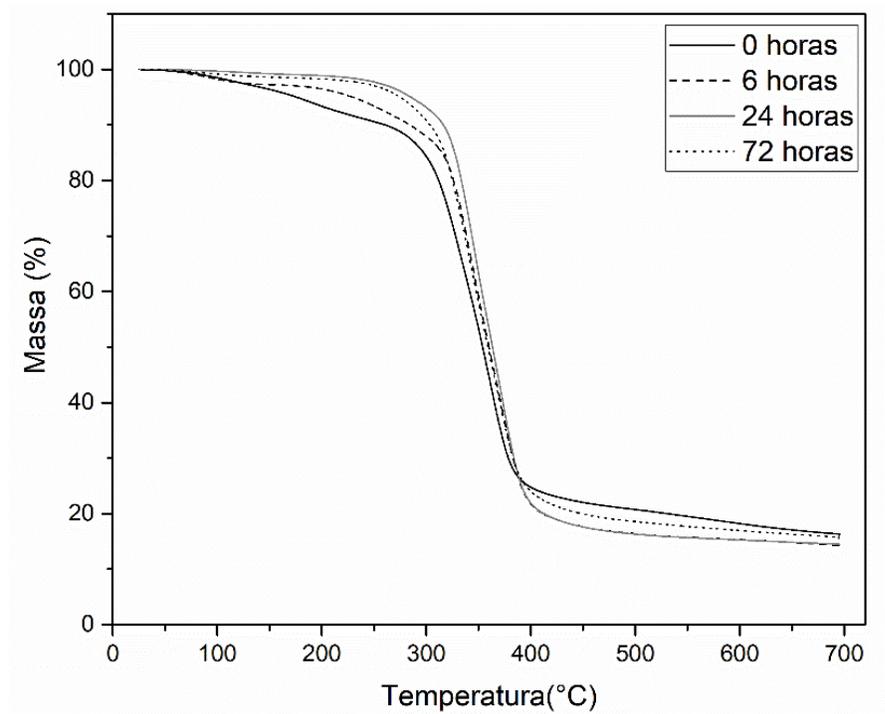
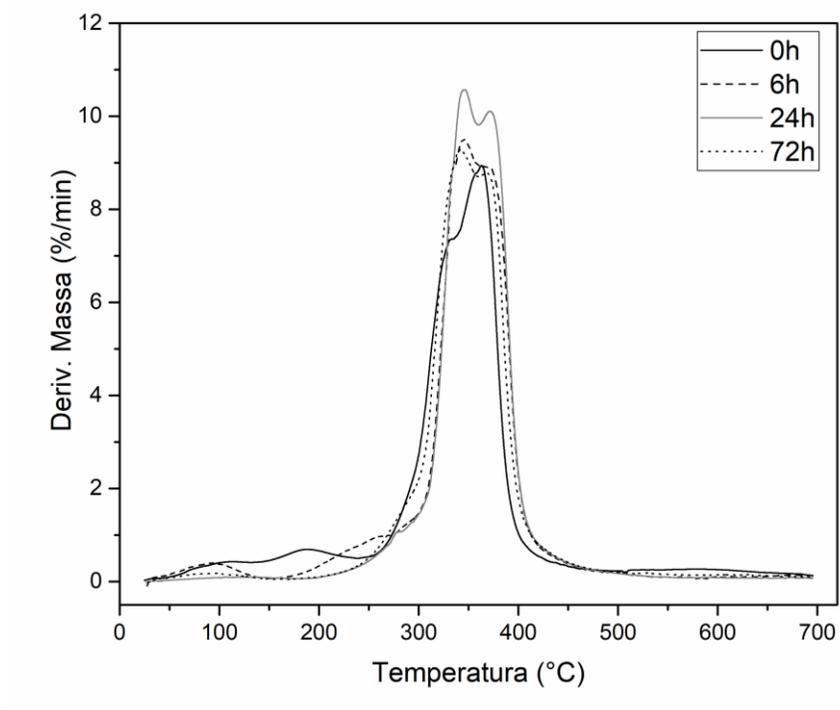


Figura 37. Curvas DTG dos materiais epóxi- ácido correspondentes à formulação D que contem 50% DGEBA, 50% DGEPEG, Ac. Cítrico e Ac. Adípico, com 5% de catalisador, mudando o tempo de cura.



Os materiais das formulações A, E e G com 1 e 5% de catalisador e B e C com 1% tem um comportamento semelhante com relação à estabilidade térmica quando se variou o tempo de cura. Ao aumentar o tempo de cura, aumenta-se a perda de massa total no material. Na Tabela 4 e nas curvas de DTG apresentadas no Apêndice A se observou um perfil bimodal entre 323-400 °C, houve um deslocamento para temperaturas de degradação menores ao aumentar o tempo de cura de 6 para 24 horas, mostrando que os materiais obtidos com maior tempo de cura mostram menor estabilidade térmica, sugerindo que maior tempo de cura deteriora a rede do material, porém favorece as reações de troca dos materiais vitriméricos (CHABERT et al., 2016).

Nas curvas da TG do Apêndice A e na Tabela 4 são resumidos os resultados de T_{onset} e as porcentagens de perda de massa total do material da formulação B com 5% de catalisador. Essa formulação tem maior perda de massa total com 6 horas de cura (87%) que o material com 24 horas de cura (85%). Nas curvas de DTG foi observado que o material com 6 horas de cura apresenta um perfil unimodal com pico de degradação máxima a 352 °C, comparado com o material com 24 horas de cura que apresentam perfil bimodal com pico máximo a 362 °C e um segundo pico a 324 °C, evidenciando aumento da estabilidade térmica ao aumentar a o tempo de cura, por favorecer a formação de possíveis cadeias lineares e reticulação, mais estáveis termicamente (YU et al., 2014).

5.2.2 Comportamento térmico dos materiais

O comportamento térmico dos materiais epóxi-ácido foi estudado por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Foram estudadas as transições térmicas ao variar a composição, a concentração do catalisador e o tempo de cura. A Tabela 5 mostra os resultados da T_g , e da entalpia dos picos endotérmicos nas diferentes variações das formulações, variando tempo de cura e concentração do catalisador.

Tabela 5. Propriedades térmicas dos materiais epóxi- ácido obtidos.

| Formulação | Tempo cura (horas) | T _g por DSC | | | | ΔH | |
|------------|--------------------|--|--|--|--|-------------------------|-------------------------|
| | | T _g (°C) 1% catalisador (1ra corrida) | T _g (°C) 1% catalisador (2da corrida) | T _g (°C) 5% catalisador (1ra corrida) | T _g (°C) 5% catalisador (2da corrida) | ΔH (J/g) 1% catalisador | ΔH (J/g) 5% catalisador |
| A | 6 | -7 | 3 | -10 | -1 | 47 | 34 |
| | 24 | -8 | 0 | -6 | 5 | 24 | 37 |
| B | 6 | -28 | -27 | -28 | -25 | n/a | n/a |
| | 24 | -21 | -16 | -24 | -14 | 15 | 43 |
| | 30 | -26 | -18 | -26 | -17 | 54 | 55 |
| C | 6 | -2 | 1 | -8 | 6 | 11 | 48 |
| | 24 | 7 | 19 | 5 | 5 | 19 | 35 |
| D | 6 | -5 | 0 | -10 | -9 | 22 | 33 |
| | 24 | 12 | 12 | -3 | -4 | 12 | 48 |
| E | 6 | -34 | -33 | -37 | -36 | 40 | 67 |
| | 24 | -32 | -29 | -35 | -32 | 50 | 55 |
| F | 6 | 49 | 96 | 53 | 97 | 19 | 8 |
| | 24 | 52 | 121 | 98 | 115 | 16 | 10 |
| G | 6 | -25 | -23 | -26 | -19 | 26 | 51 |
| | 24 | -26 | -19 | -29 | -23 | 65 | n/a |

n/a= não se registra pico

5.2.2.1 Efeito da composição nas transições térmicas

Os reagentes empregados na síntese de materiais vitriméricos epóxi-ácido têm influência nas suas propriedades térmicas. Pela escolha é possível variar quase independentemente a densidade de reticulação e a T_g. Por isso foi estudado o efeito da variação da composição, tanto dos epóxios quanto dos ácidos usados na preparação dos materiais. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

A Figura 38 mostra as curvas de DSC do primeiro aquecimento a uma taxa 10 °C/min na faixa de -50 até 250 °C e compara os materiais obtidos nas sete formulações, usando 5% de catalisador e 24 horas de cura.

Para o material da formulação F contendo DGEBA, observa-se uma T_g alta (115 °C), indicando que as redes epóxi-ácido têm alta reticulação, que é alcançada rapidamente, como evidenciado pela ausência de picos endotérmicos presentes em materiais de outras formulações. Isso pode ser devido à alta taxa de formação de ésteres

pelas reações de esterificação e transesterificação, confirmada pelo FTIR (ALTUNA et al., 2013).

Para o material da formulação E que contém DGEPEG, observa-se uma T_g baixa ($-32\text{ }^\circ\text{C}$), indicando que as redes epóxi-ácido têm característica elastomérica, uma vez que esta temperatura está abaixo da temperatura ambiente. A formulação apresenta um pico endotérmico a baixa temperatura ($<150\text{ }^\circ\text{C}$), que pode ser atribuído a reações entre os epóxios e o ácido carboxílico, assim como a transesterificação. Em comparação à formulação que contém DGEBA, o material que contém DGEPEG apresenta baixa reticulação, confirmada pela baixa T_g , que poderia ser resultado da baixa formação de ésteres e possíveis reações colaterais e menor reatividade em comparação ao DGEBA. Esse resultado é coerente com os resultados de TG e FTIR.

O material da formulação B, que contém ácido adípico, DGEBA e DGEPEG, apresenta também uma T_g baixa ($-14\text{ }^\circ\text{C}$), indicando que as redes epóxi-ácido têm característica elastomérica uma vez que esta temperatura está abaixo da temperatura ambiente. Foi observado um pico endotérmico a $134\text{ }^\circ\text{C}$ com uma entalpia de 42 J/g , que pode sugerir dois eventos. O primeiro evento pode ser a fusão do ácido adípico remanescente no material, já que os ácidos carboxílicos e os epóxios não são altamente miscíveis a baixa temperatura. O segundo evento poderia ser reações entre os epóxios e o ácido carboxílico presente, como a transesterificação (SHOGREN et al., 2004).

Para o material da formulação C que contém ácido cítrico, DGEBA e DGEPEG (Figura 38), observa-se uma T_g de $5\text{ }^\circ\text{C}$, e um pico endotérmico a $101\text{ }^\circ\text{C}$ com entalpia de 35 J/g , que poderia indicar uma reação endotérmica entre os epóxios e o ácido cítrico como a transesterificação. Ao comparar com o material da formulação B que contém ácido adípico, a T_g do material que contém ácido tricarboxílico é maior que o material que só contém ácido dicarboxílico. Isso pode ser explicado considerando que o ácido cítrico fornece um grupo hidroxila adicional aos de três grupos $-\text{COOH}$ (produzindo três 2-hidroxiésteres) dentro de menos de 6 átomos de carbono de distância. A concentração de $-\text{OH}$ desempenha um papel significativo na reação de transesterificação. Portanto, pode-se supor que esses grupos adicionais $-\text{OH}$ contribuem para aumentar a taxa de reação. A maior funcionalidade de AC permite que um material altamente reticulado seja

obtido, dando como resultado maior T_g (ALTUNA et al., 2013).

Para o material da formulação D que contém ácido adípico e ácido cítrico, DGEBA e DGEPEG, observa-se que apresenta uma T_g abaixo da temperatura ambiente ($-4\text{ }^\circ\text{C}$). Apresentam-se dois picos endotérmicos, o primeiro a $99\text{ }^\circ\text{C}$ com uma entalpia de 48 J/g e o segundo a $250\text{ }^\circ\text{C}$, com uma entalpia de 28 J/g , que pode ser devido as reações entre os epóxis e o ácido carboxílico presentes como a transesterificação (LIU; SCHMIDT; REYNAUD, 2017b). Ao comparar a T_g dos materiais das formulações B, C e D, observa-se que uma mistura de ácido cítrico (trifuncional) com ácido adípico permitiu uma T_g intermediária, mostrando o possível efeito do ácido cítrico na redução do excesso de epóxi. A entalpia do primeiro pico é maior na formulação D, que poderia ser devido à mistura de ácido dicarboxílico e tricarboxílico favorecer a reação entre os grupos epóxi e carboxila presentes.

Figura 38. Curvas do DSC primeiro aquecimento dos materiais ácido- epóxi que contém ácido adípico, 5% de catalisador a 24 horas de cura, correspondentes as formulações B, C, D, E e F.

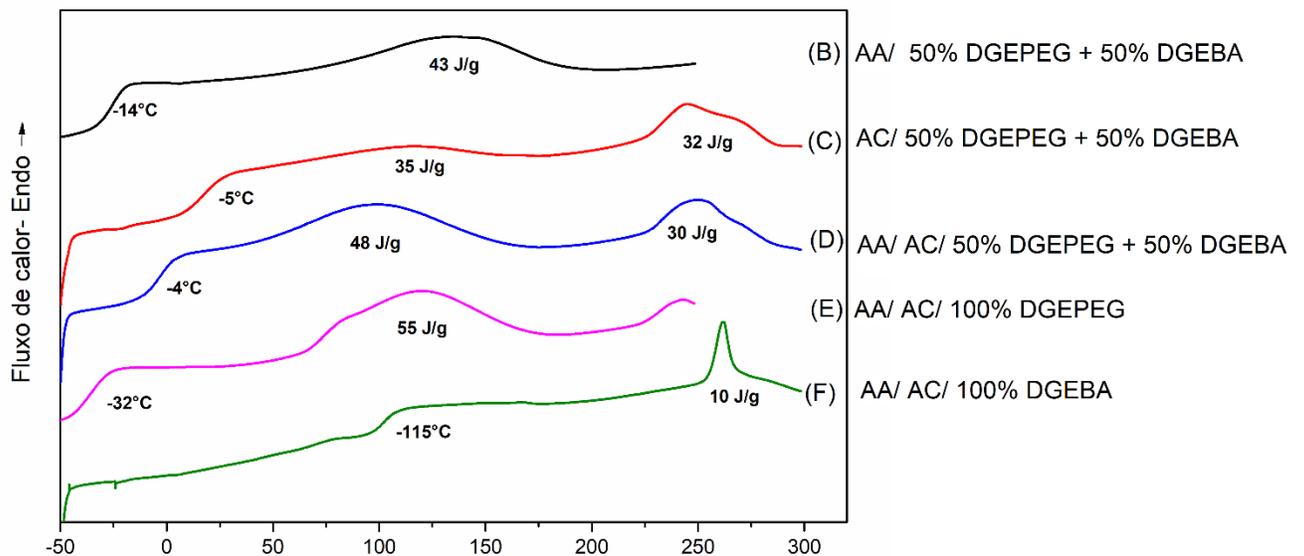
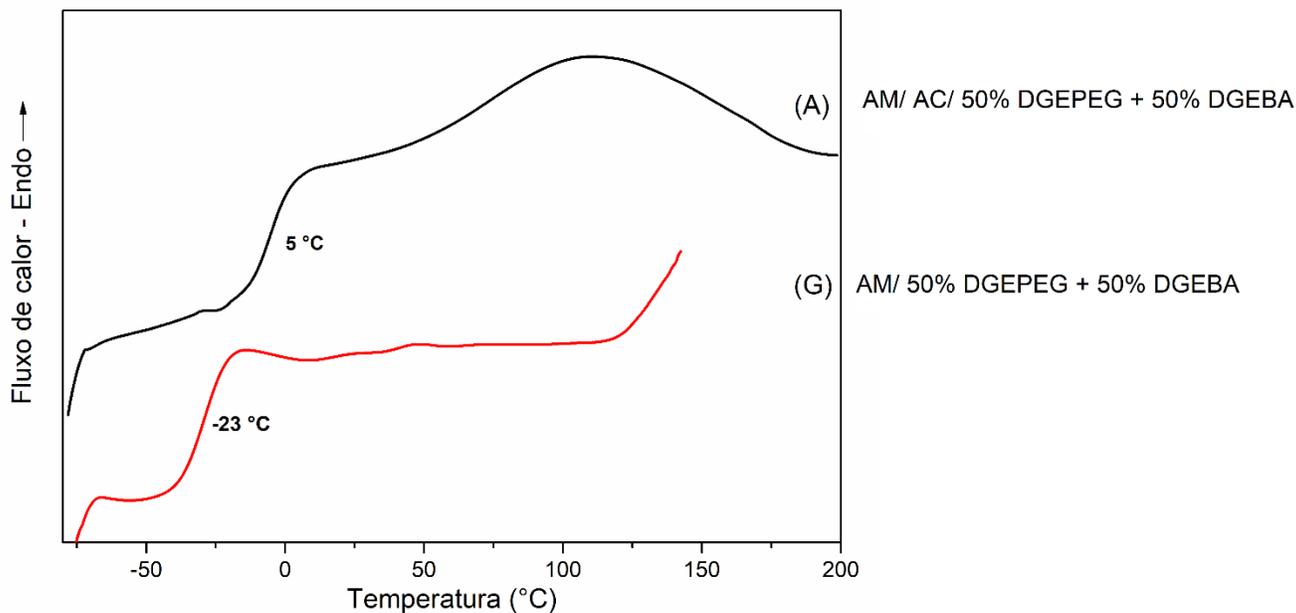


Figura 39. Curvas DSC primer aquecimento dos materiais ácido- epóxi que contem ácido malônico e 5% de catalisador a 24 horas de cura, correspondentes as formulações A e G.



5.2.2.2 Efeito do comprimento de cadeia do ácido nas transições térmicas

O efeito do comprimento da cadeia dos ácidos dicarboxílicos (Ácido adípico- AD e ácido malônico- AM) foi estudado no comportamento térmico dos materiais epóxi-ácido sintetizados, sendo os resultados são apresentados na Tabela 5. Na Figura 40 observa-se as curvas de DSC comparando as formulações que contem ácido adípico (B e D) e as formulações com ácido malônico (A e G).

O material da formulação G, que contem ácido malônico, apresentou uma menor T_g do que o material que contem ácido adípico correspondente à formulação B. Este efeito pode ser devido ao aquecimento prolongado acima do 140 °C, que decompõe o AM, formando dióxido de carbono e ácido acético. Isso não permite a reação entre grupos epóxi e grupo ácido, deixando grupos epóxi livres para reações indesejadas como homopolimerização, tendo como resultado baixa reticulação do material (NETA; SIMIC; HAYON, 1969 ;CRUZ-CASTAÑEDA et al., 2015)

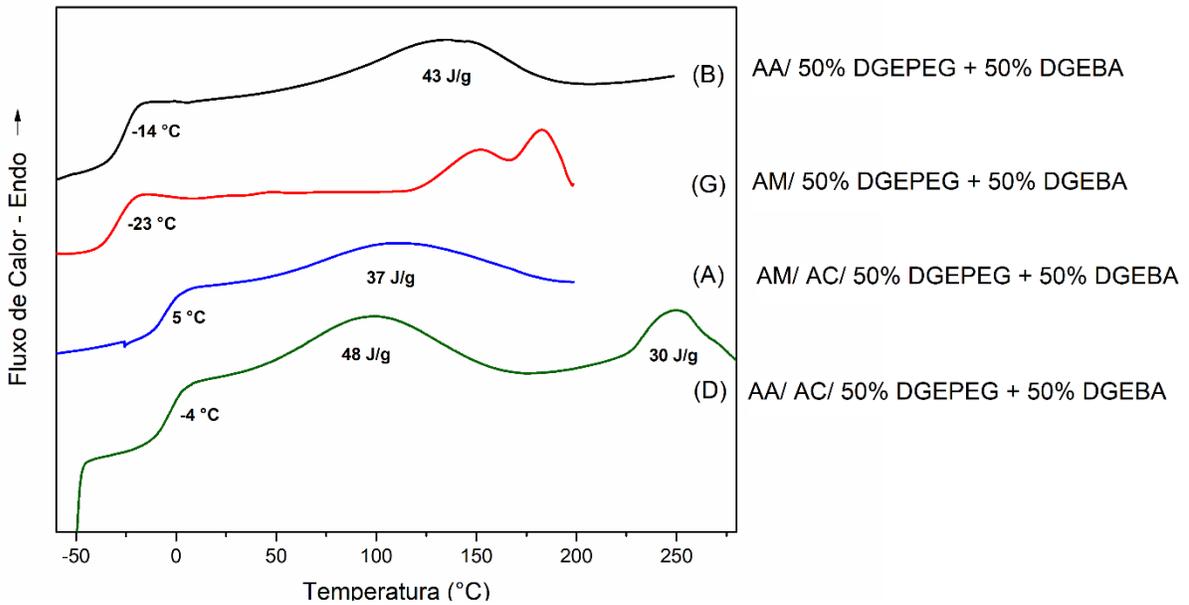
O material da formulação A, que contem ácido malônico e ácido cítrico, apresenta maior T_g que o material que contem ácido adípico e ácido cítrico correspondentes à formulação D, mostrando que ao aumentar o comprimento da cadeia, a T_g diminui, o que

poderia ser explicado pela distância entre os grupos reativos adjacentes (2-hidroxi-éster gerados pela reação do epóxi e o ácido cítrico). Como o comprimento da cadeia alifática do ácido malônico é cerca de metade do ácido adípico, as ligações do 2-hidroxi-éster na rede do material da formulação A estão muito mais próximas umas das outras e, portanto, menos impedidas de reagir (ALTUNA; HOPPE; WILLIAMS, 2016; ZENG et al., 2017). Um pico endotérmico a baixa temperatura ($<150^{\circ}\text{C}$) foi observado. A entalpia total da reação de 37 J/g para o material que contém ácido com cadeia de 3 carbonos (ácido malônico correspondente formulação A) aumenta a 42 J/g para o material que contém ácido com cadeia de 6 carbonos (ácido adípico correspondente formulação D), o que mostra que ao aumentar o comprimento da cadeia do ácido dicarboxílico aumenta-se a reação entre o epóxi e o ácido, aumentando a entalpia da reação (DEMONGEOT et al., 2016).

Observa-se também o efeito do ácido cítrico ao comparar os materiais das formulações D e A que contém ácido cítrico em comparação aos materiais que não contém ácido cítrico das formulações B e G. Foi evidenciado que a adição de AC aumentou a T_g de -23 até 4°C para os materiais que contém ácido malônico e de -14 até -4°C para os materiais que contém ácido cítrico. O resultado pode ser devido principalmente à maior densidade de reticulação e à concentração de $-\text{OH}$, pois a maior concentração de grupos OH contribuem para o aumento da taxa da reação de transesterificação e uma possível redução no excesso de epóxi que podem gerar uma homopolimerização de grupos epóxi (ALTUNA et al., 2013).

O pico endotérmico a baixa temperatura ($<150^{\circ}\text{C}$) observado na Figura 40, mostra que a entalpia da reação é maior para os materiais que contém ácido cítrico do que para os que não tem, o que pode indicar que a adição do ácido cítrico favorece a reação que acontece entre os epóxios e os ácidos, aumentando a energia absorvida quando acontece a reação (ZENG et al., 2017).

Figura 40. Curvas DSC do primeiro aquecimento que contém 5% de catalisador a 24 horas de cura, comparando o comprimento da cadeia do ácido dicarboxílico, das formulações B, G, A, D.



5.2.2.3 Efeito da concentração do catalisador nas transições térmicas

A concentração do catalisador controla as reações de troca de ligação, o que afeta as propriedades dos materiais vitriméricos. Por isso foi estudado o efeito da concentração do catalisador acetato de zinco ($Zn(OAc)_2$) nas diferentes formulações, variando entre 1 e 5% molar. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Observa-se para todas as formulações que um aumento na concentração do catalisador desloca claramente a T_g para temperaturas mais baixas. Com quantidades menores de catalisador, esta temperatura de transição (T_g) aumenta. A variação na T_g está de acordo com a variação na densidade de ligações cruzadas, a maior densidade de ligações cruzadas da rede é provavelmente uma consequência de reações secundárias lentas, principalmente associadas à esterificação de grupos hidroxila com epóxi, em concordância com a maior T_g (CAPELOT et al., 2012b; MATEJKA; POKOMY; DUSEK, 2006)

O efeito da concentração do catalisador nas transições térmicas do material da formulação D foi estudado com 0, 1 e 5% de catalisador, já que esta relação mostrou diferença nas suas propriedades físicas ao variar o tempo de cura. A Figura 41 mostra

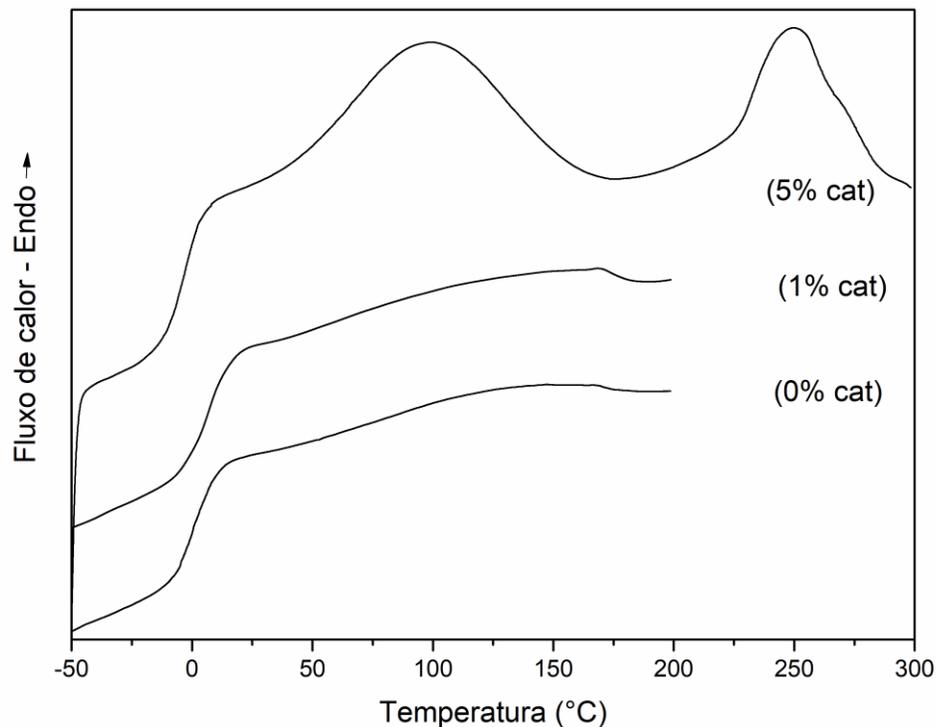
as curvas de DSC do primeiro aquecimento dos materiais epóxi-ácido da formulação D com 24 h, aquecidos a uma taxa 10 °C / min na faixa de -50 até 300 °C para o material com 5% de catalisador, e uma faixa de -50 até 200 °C para os materiais com 1% de catalisador e sem catalisador. A faixa de aquecimento foi diminuída porque os materiais com menor quantidade de catalisador degradam em temperaturas superiores de 200 °C.

Um pico endotérmico a baixa temperatura (<150 °C) foi observado para todas as formulações. Observa-se que a entalpia total da reação aumenta com o aumento da concentração do catalisador. Por exemplo, para a formulação D, a entalpia aumenta de 14 a 42 J/g ao aumentar o concentração de catalisador, o que pode sugerir que o aumento da quantidade de catalisador acelera as reações, possivelmente, de transesterificação, aumentando a energia absorvida quando acontece a reação (DEMONGEOT et al., 2016).

Para o material da formulação D com 5% de catalisador, a curva de DSC apresenta um segundo pico endotérmico a 250 °C, que pode ser devido à maior concentração de catalisador favorecer reações laterais entre os epóxios e os ácidos (MONTARNAL et al., 2010). Também foi observado que para o material que não tem catalisador aparece um pico com baixa entalpia, que poderia indicar que sem catalisador a reação de transesterificação também acontece porque os ácidos carboxílicos também cumprem a função de agente de cura e ajudam à abertura de anel do epóxi e formam ligações cruzadas (ZENG et al., 2017).

Na curva de DSC da formulação F, observa-se um pico endotérmico presente antes de 150°C com baixa entalpia com 1% de catalisador. Já com 5% de catalisador esse pico não aparece, o que pode indicar que alta concentração de catalisador mostrou maior eficiência em acelerar a reação de abertura de anel do epóxi DGEBA junto com os grupo carboxila, diminuindo a possibilidade de gerar reações laterais como homopolimerização de grupos epóxi (CAPELOT et al., 2012b) .

Figura 41. Curvas do DSC primeiro aquecimento correspondente a formulação D com 24 horas de cura variando a concentração do catalisador



5.2.2.4 Efeito do tempo de cura nas transições térmicas

O efeito do tempo de cura das diferentes formulações foi estudado em 6 e 24 horas de cura, sendo os resultados apresentados na Tabela 6. Para todas as formulações, observa-se que a T_g mudou para uma faixa de temperatura mais alta com o aumento do tempo de cura. A densidade de reticulação aumentou, e assim o volume livre dentro do sistema diminuiu para restringir o movimento de segmentos de cadeia do produto resultante, o que explica o aumento na T_g (MONTARNAL et al., 2010).

No segundo aquecimento observa-se a transição vítrea. Ao aumentar o tempo de cura, a T_g vai se deslocando para temperaturas mais altas, mostrando o mesmo comportamento que no primeiro aquecimento. Ao comparar os valores de temperatura, as T_g do segundo aquecimento são maiores das que do primeiro aquecimento. Isso poderia ser devido a formação de ligações cruzadas que leva a aumento da reticulação com o primeiro aquecimento, o que diminui a mobilidade e dá como resultado o aumento da T_g .

As formulações C, E e G apresentam o mesmo comportamento relativo ao efeito do tempo de cura, tanto para 1% quanto para 5% de catalisador. Isto é, foi observado um pico endotérmico a baixa temperatura ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nos materiais com 1% de catalisador a entalpia total da reação do pico é maior ao aumentar o tempo de cura, o que pode sugerir que ao aumentar o tempo de cura vai acontecendo em maior taxa uma reação entre os epóxis e os ácidos, aumentando a energia liberada. Nos materiais que contem 5% de catalisador, a entalpia total da reação diminui ao aumentar o tempo de cura, o que pode sugerir que ao aumentar o tempo de cura, a reação vai acontecendo, diminuindo a energia da reação. Este comportamento mostra um efeito contrário entre as formulações que contem 1% e 5% de catalisador, o que pode sugerir que a combinação entre tempo de cura e catalisador favorece uma reação entre os epóxis e os ácidos. Desta forma, com o máximo tempo de cura e maior concentração de catalisador a reação acontece completamente.

Na formulação B que contem 1 e 5% de catalisador com 24 horas de cura, observa-se um pico endotérmico a baixa temperatura ($<150^{\circ}\text{C}$) que não se observa nos materiais com 6 horas de cura, o que pode sugerir que o aumento do tempo de cura na formulação B com 1 e 5% de catalisador, favorece uma reação endotérmica que acontece entre os epóxis e os ácidos.

O efeito do tempo de cura sobre as formulações A e F, tanto com 1% como com 5% de catalisador, apresentam o mesmo comportamento. Foi observado um pico endotérmico a baixa temperatura ($<150^{\circ}\text{C}$), e ao aumentar o tempo de cura, a entalpia da reação vai diminuindo, o que pode indicar que a reação deixa de acontecer com o aumento do tempo, porque diminuí a presença de grupos epóxi e carboxila livres à medida que vão reagindo.

O efeito do tempo de cura nas transições térmicas para a formulação D foi estudado em maiores tempos de cura, já que os produtos dessa formulação mostraram diferenças nas suas propriedades físicas ao variar o tempo de cura. A Figura 42 mostra as curvas de DSC do primeiro aquecimento dos materiais epóxi-ácido da formulação D com 5% de catalisador, aquecidos a uma taxa $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de -50 até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Um pico endotérmico a baixa temperatura ($<150^{\circ}\text{C}$) foi observado para todas as amostras.

Observou-se um segundo pico endotérmico na faixa de 207 até 220 °C que pode ser atribuído a reações laterais que podem ocorrer entre os epóxis e os ácidos. Na Figura 44 observa-se que em relação ao tempo de cura, a entalpia total da reação dos dois picos endotérmicos diminuiu ao aumentar o tempo de cura, o que pode sugerir que ao aumentar o tempo de cura as reações vão acontecendo completamente, diminuindo a energia absorvida (MONTARNAL et al., 2010).

A T_g mudou para a faixa de temperatura mais alta com o aumento do tempo de cura. Por exemplo, o valor de T_g para o material curado com 6 horas é de -7 °C e o material com 72 horas de cura é de 5 °C. No segundo aquecimento, nota-se a transição vítrea. Ao aumentar o tempo de cura, a T_g vai se deslocando para temperaturas mais altas, mostrando o mesmo comportamento do primeiro aquecimento. Como se observa na Figura 43 e na Tabela 5, as T_g do segundo aquecimento são maiores que do primeiro aquecimento. Isso pode ser devido a formação de ligações cruzadas que leva ao aumento da reticulação com o primeiro aquecimento, o que diminui a mobilidade e resulta no aumento da T_g .

Figura 42. Curvas DSC do primer aquecimento variando o tempo de cura, correspondente a formulação D que contem: 5% de catalisador, 50% DGEBA+ 50%DGEPEG, Ac. Cítrico e Ac. Adípico.

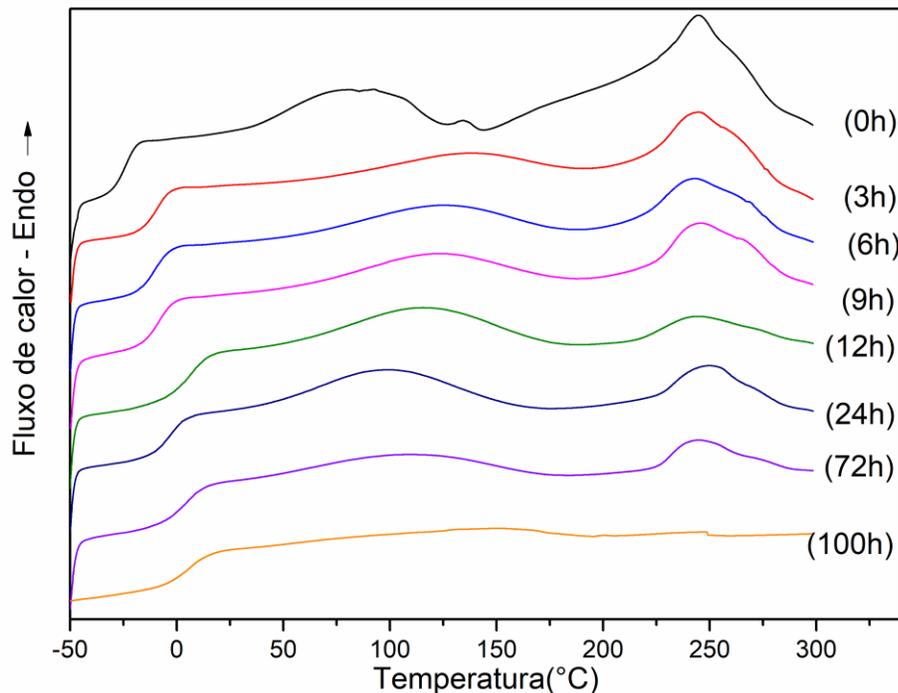


Figura 43. Comparação das temperaturas de transição vítrea do 1º e 2º aquecimento ao variar tempo de cura na formulação D com 5% de catalisador.

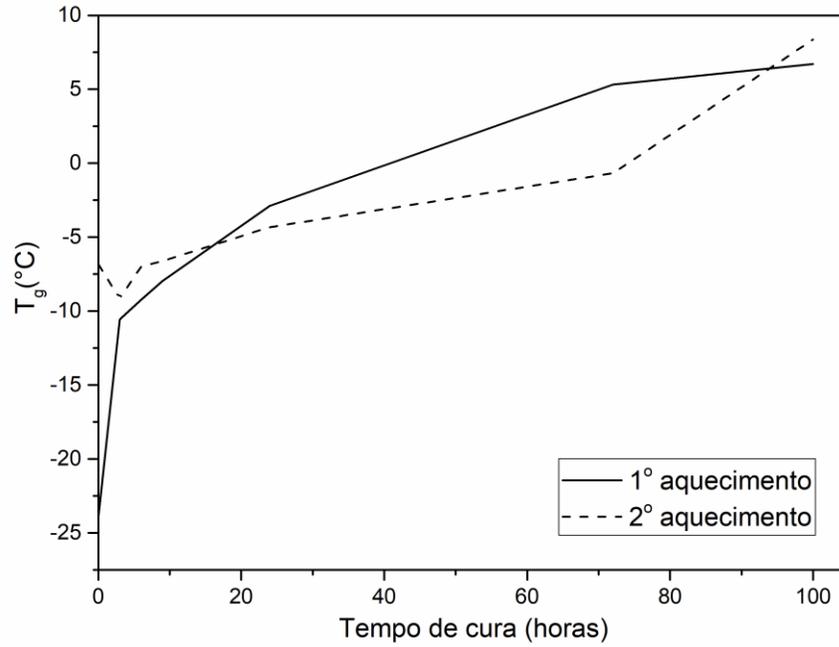
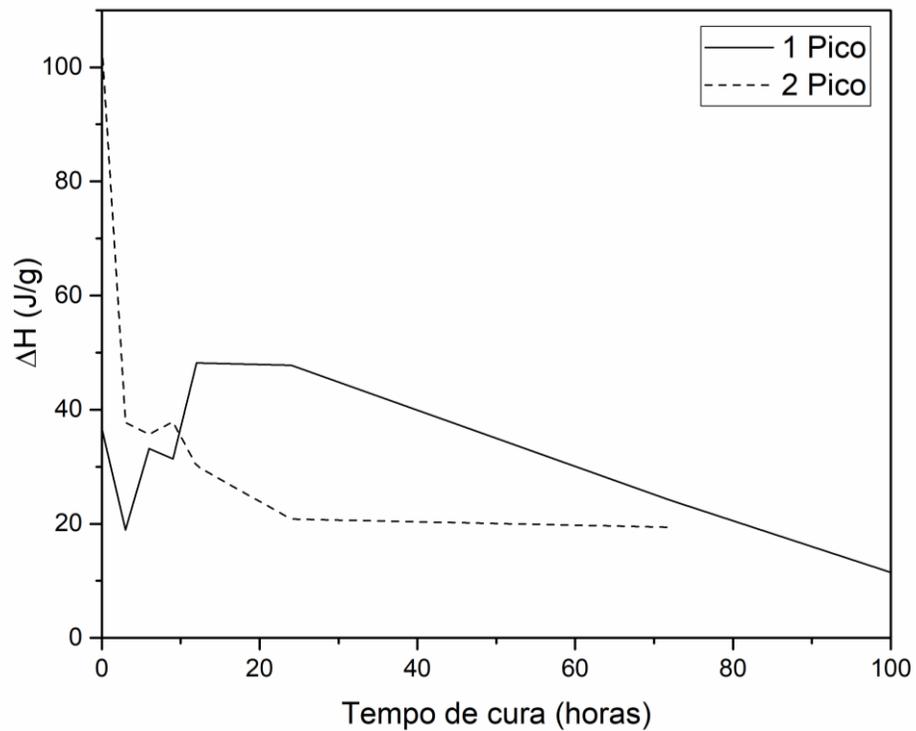
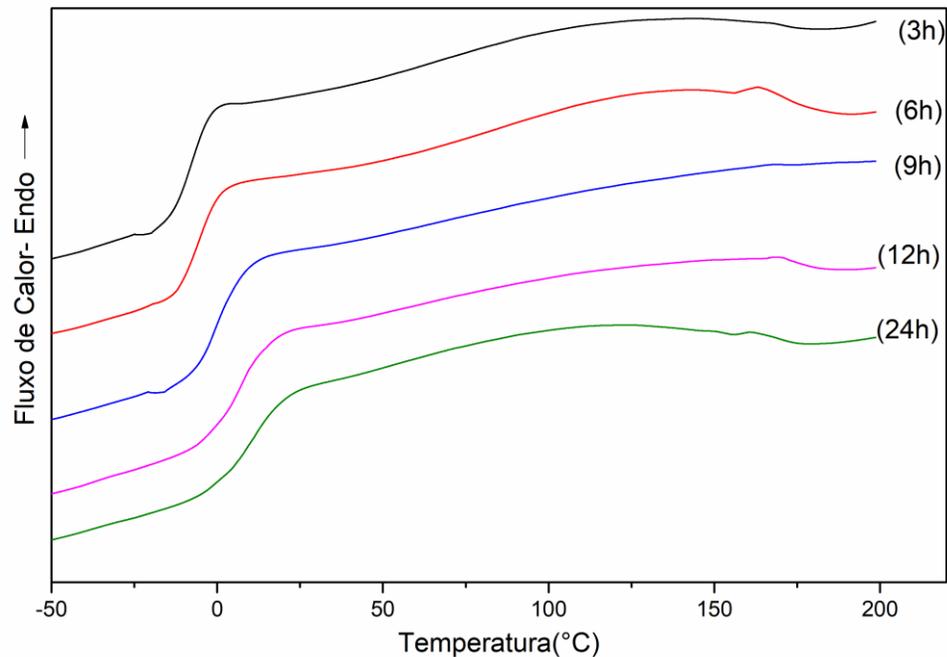


Figura 44. Comparação das entalpias dos dois picos ao variar tempo na formulação D com 5% de catalisador.



A Figura 45 mostra as curvas de DSC do primeiro aquecimento dos materiais epóxi-ácido da formulação D com 1% de catalisador, curados a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min na faixa de -50 até 200 ° C. Um pico endotérmico a baixa temperatura (<150°C) foi observado para as amostras com tempo de cura de 3, 6 e 48 horas, com entalpia baixa entre 9 e 14 J/g, que pode ser atribuído a reações que podem ocorrer entre os epóxios e os ácidos, que só acontece em alguns tempos de cura. (MONTARNAL et al., 2010).

Figura 45 Curvas DSC do primer aquecimento variando o tempo de cura, correspondente a formulação D que contem: 1% de catalisador, 50% DGEBA+ 50%DGEPEG, Ac. Cítrico e Ac. Adípico.



5.2.3 Comportamento dinâmico-mecânico

A influência da composição, da concentração do catalisador e do tempo de cura nas propriedades dinâmico-mecânicas foi avaliada em termos de módulo de armazenamento (E'), temperatura de transição vítrea (T_g) obtida da curva de $\tan \delta$. A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para os materiais correspondentes as formulações C, D e F. Para as formulações A, B, E, e G, não foi possível realizar a análise pela baixa resistência do material, os quais quebraram na garra ao se iniciar os testes.

Tabela 6. Módulo de armazenamento e Valores de T_g obtidos das curvas de $\tan \delta$ dos materiais epóxi-ácido.

| Formulação | % Catalisador | Tempo de cura (horas) | Módulo Armazenamento (MPa) | T_g (°C) |
|------------|---------------|-----------------------|----------------------------|------------|
| C | 5 | 24 | 8000 | 29 |
| | | 6 | 80 | 22 |
| | | 12 | 2250 | 18 |
| | | 24 | 3000 | 23 |
| | | 48 | 4000 | 27 |
| D | 1 | 6 | 150 | 14 |
| | | 9 | 800 | 15 |
| | | 12 | 5000 | 17 |
| | 5 | 24 | 1400 | 16 |
| | | 48 | 3500 | 15 |
| | | 24 | 6000 | 104 |
| F | 5 | 24 | 6000 | 104 |

5.2.3.1 Efeito da composição no comportamento dinâmico mecânico

A Figura 46 apresenta as curvas de E' em função da temperatura para os materiais das formulações C, D, e F. As curvas mostram a forma típica encontrada para polímeros termorrígidos, com um alto módulo a baixas temperaturas, o que corresponde ao estado vítreo, seguido por uma região de transição e região borrachosa caracterizada por um menor valor de E' . Todas as formulações têm alto módulo de armazenamento no estado vítreo (1,3-7,8 GPa), que são características das redes epóxi (PASCAULT; WILLIAMS, 2010).

Um exame mais detalhado das curvas de DMA na Figura 46 revelou que todas as amostras apresentaram um módulo de armazenamento relativamente constante em seu estado vítreo. Os materiais das formulações D e F possuem patamar no estado borrachoso, que pode indicar sua natureza reticulada pela presença de ligações cruzadas covalentes. O comportamento sugere que o excesso de epóxi sofreu homopolimerização (YU et al., 2014)

Abaixo da T_g , os materiais epóxi-ácido da formulação D apresentam módulo de armazenamento menor do que os materiais das formulações C e F, indicando que a adição de ácido adípico e DGEPEG favorecem à diminuição do módulo, pois a estrutura

química do ácido dicarboxílico influencia na reatividade dos grupos -COOH e na rigidez/flexibilidade de sua cadeia molecular. Isso pode subsequentemente afetar a densidade de reticulação, a T_g , as forças de adesão e coesão e o módulo dos polímeros resultantes, outorgando propriedades especiais aos materiais como elasticidade e flexibilidade. A diminuição no módulo elástico também é provavelmente devido às reações laterais, como hidrólise e alcoólise dos grupos éster (ZHENG et al., 2015; WANG; WANG, 2016; CHEN et al., 2017; YANG).

O módulo elástico após a T_g é mais alto no material da formulação F do que no material da formulação D, o que é consistente com o aumento da densidade de reticulação resultante da maior reatividade do DGEBA em relação ao DGEPEG, que favorece a formação de ésteres e ligações cruzadas. Entretanto, a adição do DGEPEG, fornece flexibilidade à cadeia polimérica, o que pode contribuir para as reações de troca dos materiais vitriméricos.

Observa-se na Figura 47 que a análise DMA mostrou uma tendência semelhante nos valores de T_g daquelas obtidas por DSC (Tabela 5). Houve um aumento na T_g no material da formulação F em relação ao material da formulação D, que poderia ser explicado pela influência do DGEBA e do ácido cítrico no aumento na formação de ligações cruzadas por esterificação (YANG; WANG; WANG, 2016).

Figura 46. Curvas de Modulo de Armazenamento de materiais epóxi-ácido com 5% de catalisador e 24 horas de cura, correspondentes às formulações C, D e F.

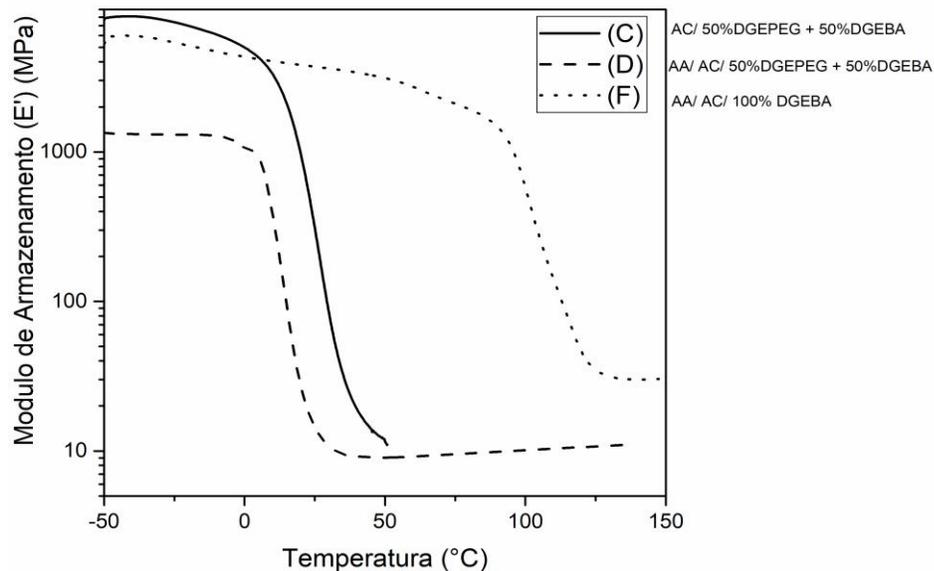
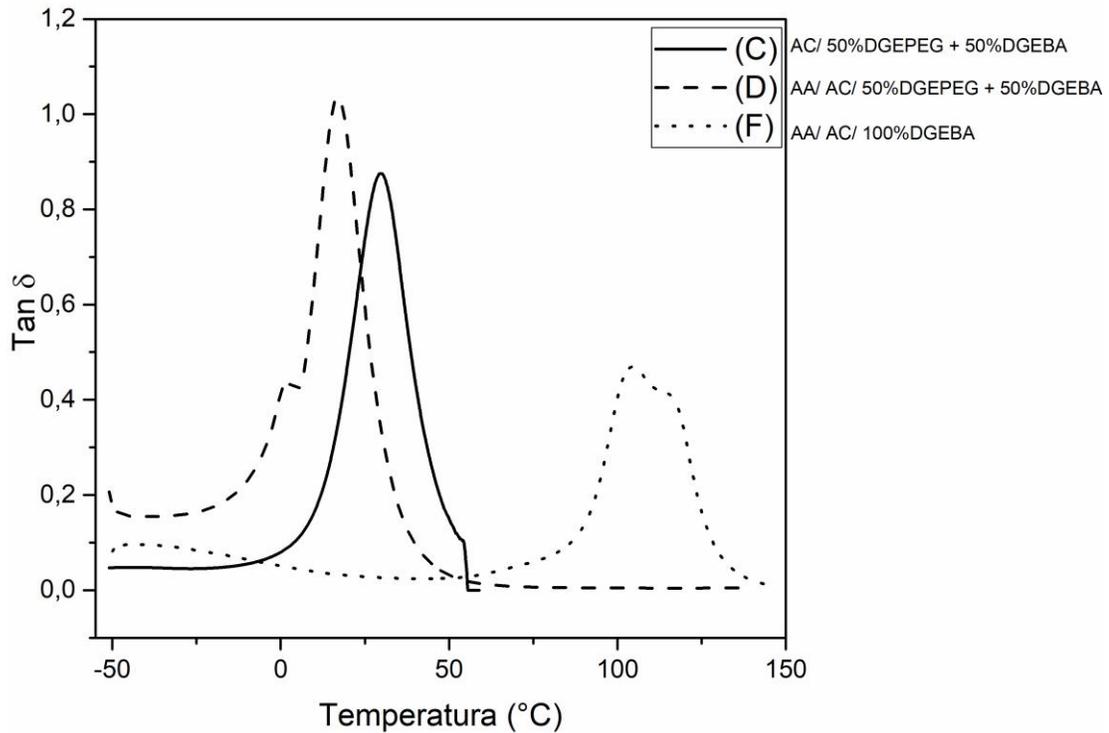


Figura 47. Curvas de fator de amortecimento de materiais epóxi-ácido com 24 horas de cura, correspondentes às formulações C, D e F.



5.2.3.2 Efeito da concentração do catalisador no comportamento dinâmico mecânico

A Figura 48 apresenta os resultados dos materiais da formulação D, mudando a concentração do catalisador entre 1 e 5%. Observa-se que abaixo da T_g , os materiais epóxi-ácido da formulação D, apresentam E' menor para materiais preparados com 5% quando comparados com os preparados com 1%, de catalisador. O módulo após a T_g aumenta no material com 5% de catalisador em comparação com o material com 1% de catalisador, o que é consistente com o aumento da densidade de reticulação pelo aumento da atividade catalítica (YU et al., 2014).

Na Figura 49 observa-se que no material da formulação D, um aumento na concentração do catalisador desloca claramente a transição vítrea T_g para temperaturas mais baixas. Com quantidades menores de catalisador, esta temperatura de transição (T_g) aumenta, resultados que corroboram os observados por DSC. A variação na T_g está de acordo com a variação na densidade de ligações cruzadas. A maior densidade de ligações cruzadas da rede é provavelmente uma consequência de reações secundárias

lentas, principalmente associadas à esterificação de grupos hidroxila com epóxi, em concordância com a maior T_g (YANG et al., 2016).

Figura 48. Curvas de Modulo de Armazenamento de materiais epóxi-ácido com 24 horas de cura mudando a concentração do catalisador correspondentes à formulação D.

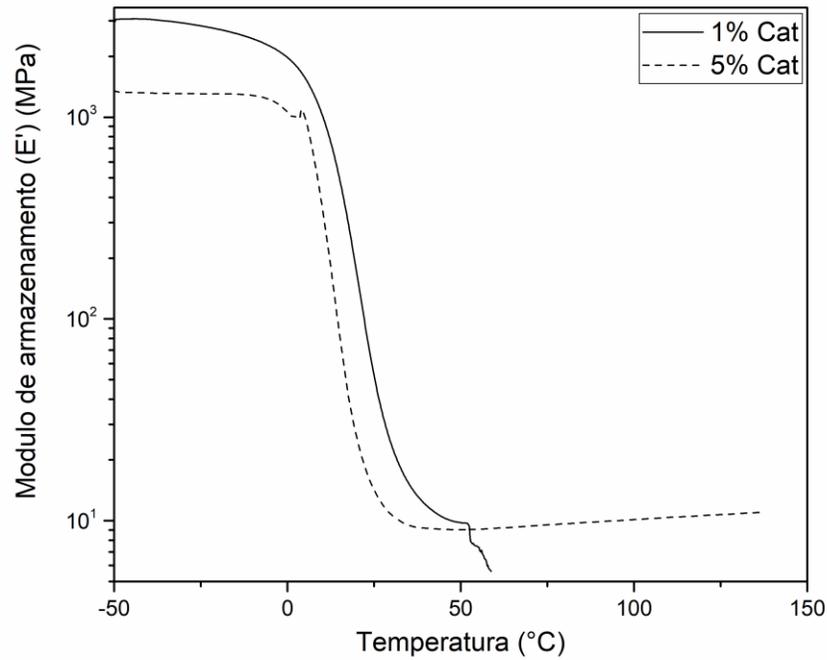
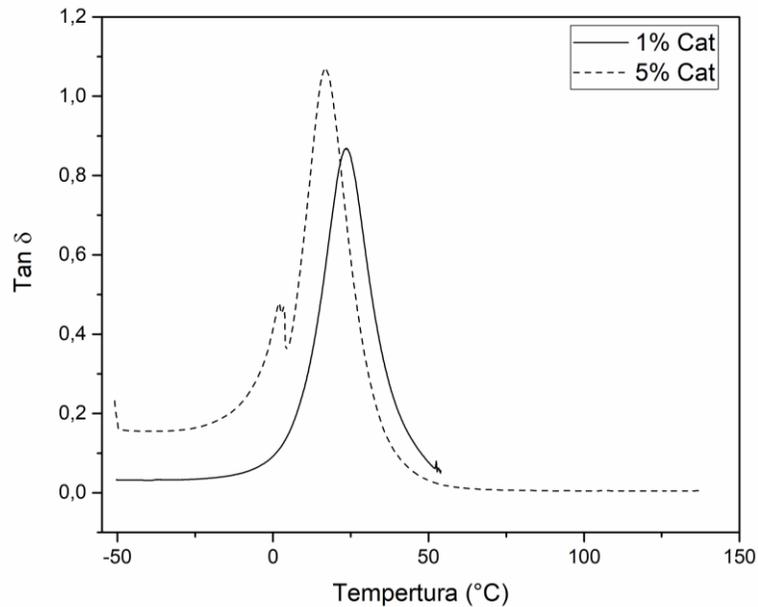


Figura 49. Curvas de fator de amortecimento de materiais epóxi-ácido com 24 horas de cura mudando a concentração do catalisador correspondentes à formulação D.



5.2.3.4 Efeito do tempo de cura no comportamento dinâmico-mecânico

As Figuras 50 e 52 apresenta os resultados de DMA para os materiais da formulação D com 1% e 5% de catalisador, mudando-se o tempo de cura. Observa-se que o módulo após a T_g aumenta ao aumentar o tempo de cura. No caso do material com 1% de catalisador com 48 horas de cura possui um patamar borrachoso devido às ligações cruzadas, indicando que fica estável nesta faixa de temperatura (MONTARNAL et al., 2011; CAPELOT et al., 2012a).

Nas Figuras 51 e 53 observa-se que um aumento no tempo de cura desloca claramente a transição vítrea T_g para temperaturas mais altas. No caso do material da formulação D, o aumento ocorre em 9 e 12 horas de cura, resultado que corrobora os observados por DSC. A variação na T_g está de acordo com o aumento na densidade de ligações cruzadas na rede epóxi-ácido (YANG et al., 2016).

Figura 50 Curvas de Modulo de Armazenamento de materiais epóxi-ácido variando o tempo de cura, correspondentes à formulação D com 1% de catalisador

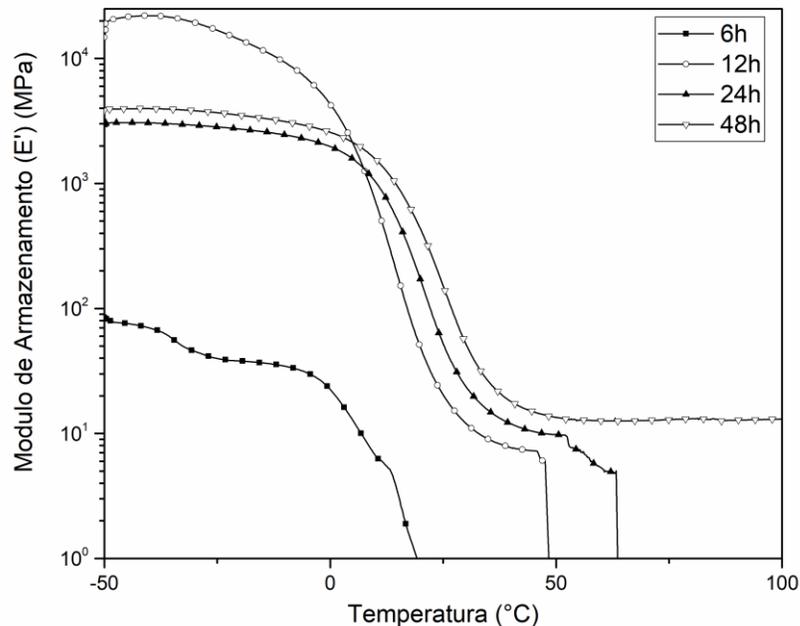


Figura 51. Curvas de fator de amortecimento de materiais epóxi-ácido variando o tempo de cura, correspondentes à formulação D com 1% de catalisador.

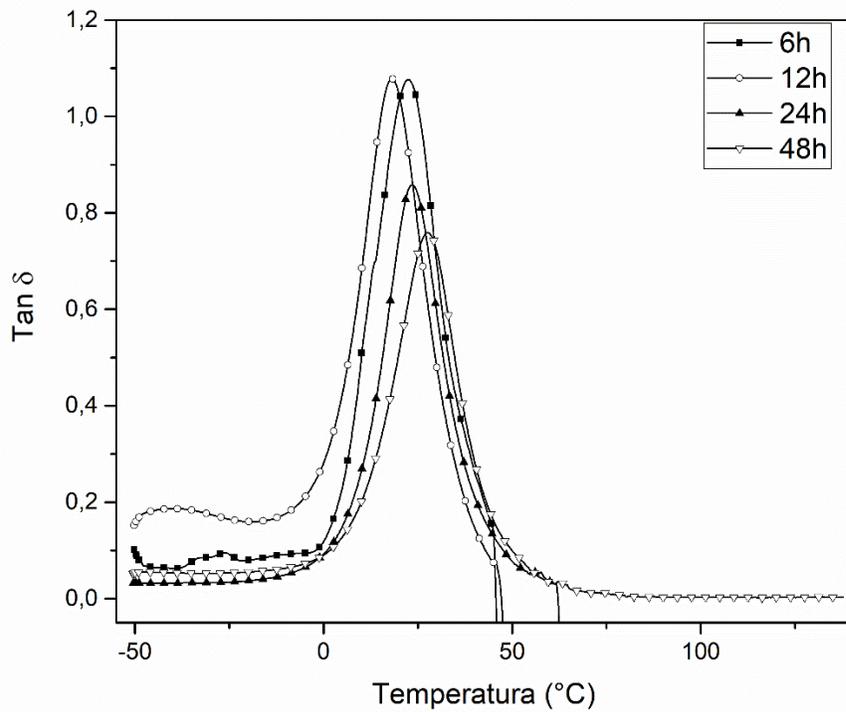


Figura 52. Curvas de Modulo de Armazenamento de materiais epóxi-ácido variando o tempo de cura, correspondentes à formulação D com 5% de catalisador.

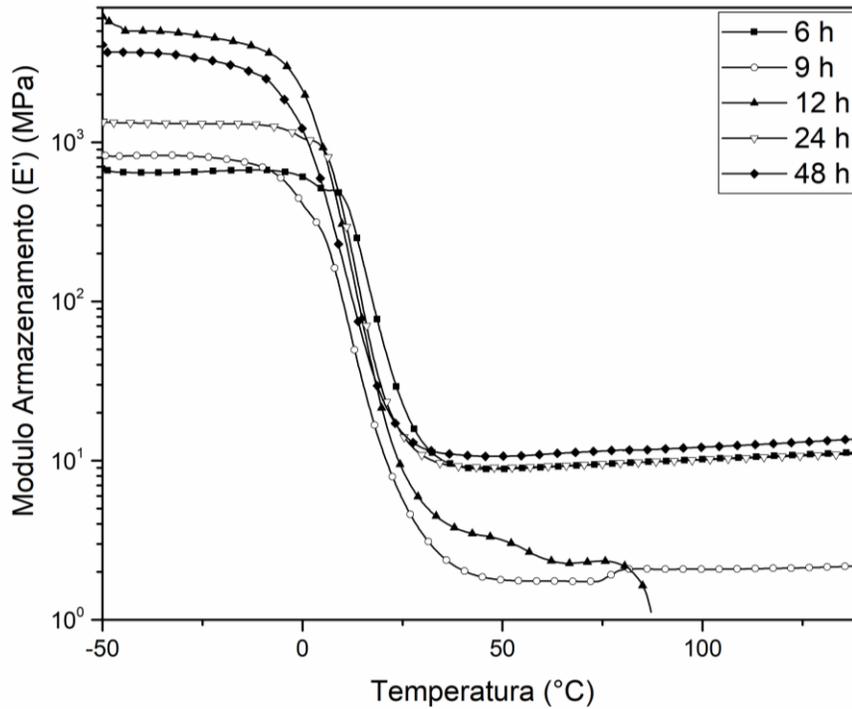
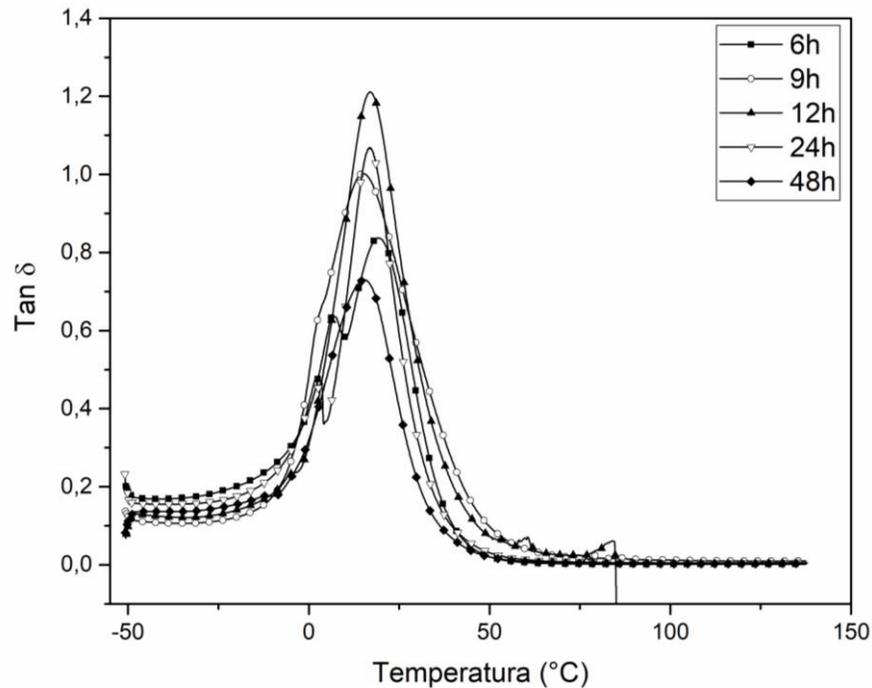


Figura 53 Curvas de fator de amortecimento de materiais epóxi-ácido variando o tempo de cura, correspondentes à formulação D com 5% de catalisador.



5.1 AVALIAÇÃO DE MOLHABILIDADE

5.1.1 Análise de ângulo de contato

A variação do grau de hidrofobicidade dos materiais epóxi-ácido em função da composição foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato instantâneo. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Medidas de ângulo de contato dos materiais epóxi ácido que contem 5% de catalisador.

| Formulação | Tempo de cura (horas) | Ângulo de contato (graus) |
|------------|-----------------------|---------------------------|
| A | 24 | Não foi possível medir |
| B | 24 | 69 |
| C | 24 | 30 |
| D | 3 | 93 |
| | 9 | 83 |
| | 24 | 78 |
| | 90 | 70 |
| F | 6 | 44 |
| | 24 | 28 |

| | | |
|---|----|------------------------|
| E | 24 | Não foi possível medir |
| G | 24 | Não foi possível medir |

Os materiais das formulações A e G que contem ácido malônico apresentaram alto grau de hidrofiliçidade pela absorção imediata da gota de água. O comportamento pode ser explicado pela baixa reticulação do material causada pela formação de produtos secundários do ácido malônico que diminuem a formação de ligações cruzadas. Um comportamento semelhante foi observado com o material da formulação E, que poderia ser explicado pelo uso do DGEPEG que diminui a formação de ligações cruzadas (SYAKUR; HERMAWAN; SUTANTO, 2017).

Os materiais das formulações C e F (Figuras 54 e 56) apresentam menor grau de molhabilidade, que se poderia explicar pelo alto grau de reticulação por maior formação de ésteres dado pelo aumento na reatividade dos grupos reativos do epóxi e carboxila provenientes do ácido cítrico e o DGEBA, coerente com os resultados observados no DSC e DMA.

O material da formulação C que contem ácido cítrico apresenta menor ângulo de contato que o material que tem ácido adípico correspondente a formulação B (Figura 55), que pode ser explicado pelo fato dos grupos carboxila fornecidos pelo ácido cítrico aumentar a formação de ésteres e assim a reticulação do sistema epóxi-ácido (YU et al., 2014).

O material correspondente à formulação D (Figura 57) apresenta maior grau de molhabilidade que dos materiais das formulações C e F, que pode ser devido à adição de ácido adípico e DGEPEG que tem maior afinidade com a água e também influencia na flexibilidade de sua cadeia molecular, e que podem subseqüentemente afetar a densidade de reticulação, T_g , forças de adesão e coesão dos polímeros resultantes.

Também se observa que ao aumentar o tempo de cura na formulação D diminui a molhabilidade pelo aumento no grau de reticulação, o que é coerente com o aumento da T_g estudada por DSC e DMA.

Figura 54. Fotografia de medida de angulo de contato para o material correspondente a formulação F contendo 5% de catalisador com 24 horas de curas

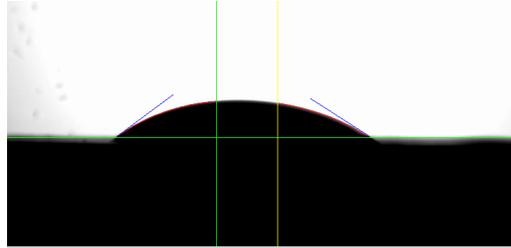


Figura 55. Fotografia de medida de angulo de contato para o material correspondente a formulação B contendo 5% de catalisador com 24 horas de curas

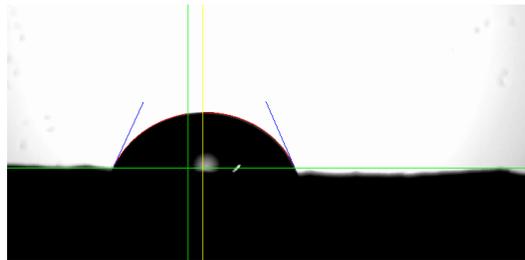


Figura 56. Fotografia de medida de angulo de contato para o material correspondente a formulação C contendo 5% de catalisador com 24 horas de cura.

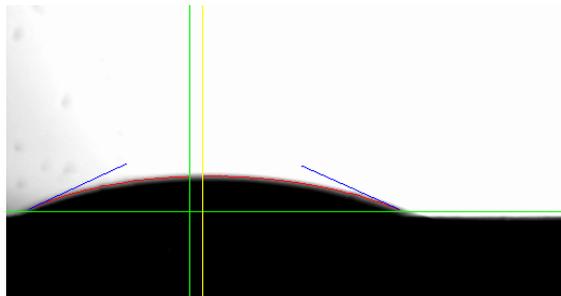
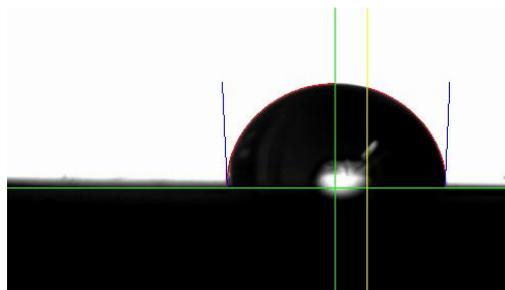


Figura 57. Fotografia de medida de angulo de contato para o material correspondente a formulação D contendo 5% de catalisador com 3 horas de cura.



6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos materiais epóxi-ácido a partir dos epóxios DGEBA e DGEPEG, e o ácido cítrico, ácido adípico e ácido malônico.

O estudo da caracterização dos materiais epóxi-ácido levou às seguintes conclusões:

- A adição do ácido cítrico tem efeito na contribuição nas reações de formação de β -hidroxi-ésteres, vistas nos espectros FTIR pelo aumento das bandas de éster e hidroxila.
- A maior funcionalidade do ácido cítrico permite que um material altamente reticulado seja obtido, dando como resultado maior T_g e alta estabilidade térmica.
- Os materiais que contem epóxi DGEBA apresentam um aumento na estabilidade térmica, T_g e módulo de armazenamento devido à maior formação de ésteres e ligações cruzadas favorecidas pela adição do epóxi
- A adição do ácido adípico aumenta a mobilidade das cadeias dando como resultado uma pequena diminuição na T_g e aumento na flexibilidade da cadeia.
- Em comparação com o ácido malônico, o ácido adípico favorece o aumento da taxa de reação de esterificação e transesterificação, identificadas por maiores intensidades nas bandas de éster dos materiais epóxi ácido obtidos.
- Em materiais que contem ácido dicarboxílico com maior comprimento de cadeia, os grupos carboxila apresentam mais espaço entre eles, diminuindo a estabilidade térmica e a T_g
- A variação do tempo não apresenta o mesmo efeito sobre a quantidade dos grupos funcionais resultantes após as reações epóxi-ácido. Esse fator está relacionado com a composição e a concentração do catalisador, juntos permitem que a estruturas dos

materiais mudem pelas reações de esterificação e transesterificação adquirindo estabilidade em um tempo determinado para cada combinação epóxi-ácido.

- Um maior tempo de cura aumenta a reticulação da rede e os ésteres gerados dos materiais epóxi-ácido, resultando em um aumento na estabilidade térmica, na transição vítrea, e uma diminuição na molhabilidade.
- Os materiais preparados com maior concentração de catalisador (5%) apresentam menor estabilidade térmica e T_g , que pode ser atribuído ao aumento das ramificações e reações de transesterificação, dando um pouco de mobilidade as redes poliméricas o que pode favorecer as reações de troca de ligações dos vitrímeros.
- O módulo E' após a T_g aumenta com o aumento do teor de catalisador, fato consistente com o aumento da densidade de reticulação pelo aumento da atividade catalítica, que favorece as reações de esterificação e transesterificação

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes de reologia, estudos de dilatométrica e ensaios de tração dos materiais epóxi-ácido obtidos com as diferentes composições e concentrações de catalisador.

Estudar as características de reprocessabilidade e autocura dos materiais obtidos.

Obter materiais epóxi-ácido mudando a proporção dos epóxidos DGEBA e DGEPEG, e proporção entre os ácidos carboxílicos ácido cítrico e ácido adípico.

REFERÊNCIAS

- AHN, B.-J. K.; KRAFT, S.; SUN, X. S. Solvent-Free Acid-Catalyzed Ring-Opening of Epoxidized Oleochemicals Using Stearates/Stearic Acid, and Its Applications. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S.I.], v. 60, n. 9, p. 2179–2189, 2012. DOI: 10.1021/jf204275q. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf204275q>>. Acesso em: 9 jul. 2018.
- ALTUNA, F. I.; Pettarin, V.; Williams, R. J. J.; Erhan, S. Z.; Schäfer, H. J. Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution. **Green Chemistry**, [S.I.], v. 15, n. 12, p. 3360, 2013. DOI: 10.1039/c3gc41384e. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3gc41384e>>. Acesso em: 9 jun. 2017.
- ALTUNA, F. I.; HOPPE, C. E.; WILLIAMS, R. J. J. Shape memory epoxy vitrimers based on DGEBA crosslinked with dicarboxylic acids and their blends with citric acid. **Royal Society of Chemistry Advances**, [S.I.], v. 6, n. 91, p. 88647–88655, 2016. DOI: 10.1039/C6RA18010H. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA18010H>>. Acesso em: 9 jun. 2017.
- BINDER, K.; KOB, W. **Glassy Materials and Disordered Solids**, Revised Ed ed. [S.I.] WORLD SCIENTIFIC, 2011. DOI: 10.1142/5948. Disponível em: <<http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/5948>>. Acesso em: 5 jun. 2017.
- BOUYAHYI, M.; DUCHATEAU, R. Metal-Based Catalysts for Controlled Ring-Opening Polymerization of Macrolactones: High Molecular Weight and Well-Defined Copolymer Architectures. **Macromolecules**, [S.I.], v. 47, n. 2, p. 517–524, 2014. DOI: 10.1021/ma402072t. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma402072t>>. Acesso em: 8 jun. 2017.
- BRUTMAN, J. P.; DELGADO, P. A.; HILLMYER, M. A. Polylactide Vitrimers. **ACS Macro Letters**, [S.I.], v. 3, n. 7, p. 607–610, 2014. DOI: 10.1021/mz500269w. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/mz500269w>>. Acesso em: 12 jun. 2017.

AMPANELLA, A.; BALTANÁS, M. A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in a liquid–liquid–solid heterogeneous reaction system. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [S.l.], v. 46, n. 3, p. 210–221, 2007. DOI: 10.1016/j.cep.2006.06.001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270106001619>>. Acesso em: 9 jul. 2018.

CAPELOT, M.; UNTERLASS, M. M.; TOURNILHAC, F.; LEIBLER, L. Catalytic control of the vitrimer glass transition. **ACS Macro Letters**, [S.l.], v. 1, n. 7, p. 789–792, 2012a. DOI: 10.1016/B978-0-323-48065-9.00003-0. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/mz300239f>>. Acesso em: 28 maio 2017.

CAPELOT, M.; MONTARNAL, D.; TOURNILHAC, F.; LEIBLER, L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 134, n. 18, p. 7664–7667, 2012b. DOI: 10.1021/ja302894k. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja302894k>>. Acesso em: 5 jun. 2017.

CHABERT, E. JÉRÔME VIAL, J.; CAUCHOIS, J.; MIHALUTA, M.; TOURNILHAC, M. Multiple welding of long fiber epoxy vitrimer composites. **Soft Matter**, [S.l.], v. 12, n. 21, p. 4838–4845, 2016. DOI: 10.1039/C6SM00257A. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6SM00257Az>>. Acesso em: 9 jun. 2017.

CHEN, Q.; XIAOWEN, Y.; ZHIQIANG, P.; YANG, Y.; YEN, W.; YAN, J. Multi-stimuli responsive and multi-functional oligoaniline-modified vitrimers. **Chemical Science**, [S.l.], v. 8, n. 1, p. 724–733, 2017. DOI: 10.1039/C6SC02855A. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6SC02855Az>>. Acesso em: 9 jun. 2017.

CHEN, X.; MATHEUS, D. A.; KANJI, O.; AJIT M.; HONGBIN, S.; STEVEN, N. R.; KEVIN, S.; FRED, W. A Thermally Remendable Cross-Linked Polymeric Material. **Science**, [S.l.], v. 295, n. 5560, 2002. DOI: 10.1126/science.1065879. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/295/5560/1698.full>>. Acesso em: 11 jun. 2017.

CRUZ-CASTAÑEDA, J.; NEGRÓN-MENDOZA, A.; FRÍAS, D.; COLÍN-GARCÍA, M.; HEREDIA, A.; RAMOS-BERNAL, S.; VILLAFANE-BARAJAS, S. Chemical evolution studies: the radiolysis and thermal decomposition of malonic acid. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [S.l.], v. 304, n. 1, p. 219–225, 2015. DOI: 10.1007/s10967-014-3711-z. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10967-014-3711-z>>. Acesso em: 30 jun. 2017.

DEMONGEOT, A.; MOUGNIER, S. J.; OKADA, S.; SOULIÉ-ZIAKOVIC, C.; TOURNILHAC, F. Coordination and catalysis of Zn²⁺ in epoxy-based vitrimers. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 7, n. 27, p. 4486–4493, 2016. DOI: 10.1039/C6PY00752J. Disponível em:

<<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6PY00752J>>. Acesso em: 8 jun. 2017.

DENG, G.; TANG, C.; LI, F.; JIANG, H.; CHEN, Y. Covalent Cross-Linked Polymer Gels with Reversible Sol–Gel Transition and Self-Healing Properties. **Macromolecules**, [S.l.], v. 43, n. 3, p. 1191–1194, 2010. DOI: 10.1021/ma9022197. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma9022197>>. Acesso em: 5 jun. 2017.

DENISSEN, W.; RIVERO, G.; NICOLAÏ, R.; LEIBLER, L.; WINNE, J. M.; DU PREZ, F. Vinylogous Urethane Vitrimers. **Advanced Functional Materials**, [S.l.], v. 25, n. 16, p. 2451–2457, 2015. DOI: 10.1002/adfm.201404553. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201404553>>. Acesso em: 13 jun. 2017.

DENISSEN, W.; WINNE, J. M.; DU PREZ, F. E. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. **Chemical Science**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 30–38, 2016. DOI: 10.1039/C5SC02223A. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5SC02223A>>. Acesso em: 11 jun. 2017.

DING, C.; SHUTTLEWORTH, P. S.; MAKIN, S.; CLARK, J. H.; MATHARU, A.S. New insights into the curing of epoxidized linseed oil with dicarboxylic acids. **Green Chemistry**, The Royal Society of Chemistry, [S.l.], v. 17p. 4000–4008, 2015. DOI: 10.1039/C5GC00912J. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5GC00912J>>. Acesso em: 7 mar. 2018.

DUQUENNE, Christophe; MELAS, Michel; GENTILHOMME, Philippe; DISSON, Jean-Pierre. **Composition for manufacturing epoxy/anhydride vitrimer resins including an organic catalyst**, US 2017/0044305 A1, 9 abr. 2015, 16 fev. 2017.

DUQUENNE, Christophe; MOUGNIER, Sebastien-Jun Paris; TOURNILHAC, Francois-Genes; LEIBLER, Ludwik. **Titanium-based catalyst for vitrimer resins of epoxy/anhydride type**, US 2017/0044307 A1, 23 abr. 2015, 16 fev. 2017.

DUŠEK, K.; MATĚJKA, L. Transesterification and Gelation of Polyhydroxy Esters Formed from Diepoxides and Dicarboxylic Acids. In: RIEW, Keith; GILLHAM, John K. **Rubber-Modified Thermoset Resins**. Washington, DC: Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1984.cap. 2, p. 15–26.

FELTZIN, J. et al. The Kinetics of Epoxy Polymerization. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, [S.l.], v. 3, n. 2, p. 261–274, mar. 1969. DOI: 10.1080/10601326908053810. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10601326908053810>>. Acesso em: 9 jul. 2017.

HILL, K. Fats and oils as oleochemical raw materials. **Pure Applied Chemistry**, [S.l.], v. 72, n. 7, p. 1255–1264, 2000. DOI: 10.5650/jos.50.433. Disponível em: <<http://www.g-b-decorating.co.uk/harlheinx.pdf>>. Acesso em: 8 jul. 2018.

HOFFMAN, R. F.; GOBRAN, R. H. Liquid Carboxyl-Terminated Poly(Butadiene). **Rubber Chemistry and Technology**, [S.l.], v. 46, n. 1, p. 139–147, 1973. DOI: 10.5254/1.3545005. Disponível em: <<http://rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3545005>>. Acesso em: 8 jul. 2018.

HOPPE, C. E.; GALANTE, M. J.; OYANGUREN, P. A.; WILLIAMS, R. J. J. Epoxies Modified by Palmitic Acid: From Hot-Melt Adhesives to Plasticized Networks. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S.l.], v. 290, n. 5, p. 456–462, 2005. DOI: 10.1002/mame.200400348. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/mame.200400348>>. Acesso em: 9 jul. 2018.

JUROWSKA, A.; JUROWSKI, K. Vitrimers – the miracle polymer materials combining the properties of glass and plastic. **Chemik**, Poland, v. 69, n. 7, p. 389–394, 2015. Disponível em: <http://www.chemikinternational.com/wp-content/uploads/2015/08/chemik_2015_07-3.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2017.

KIESEWETTER, M. K.; SCHOLTEN, M. D.; KIRN, N.; WEBER, R. L.; HEDRICK, J. L.; WAYMOUTH, R. M. Cyclic Guanidine Organic Catalysts: What Is Magic About Triazabicyclodecene. **The Journal of Organic Chemistry**, [S.l.], v. 74, n. 24, p. 9490–9496, 2009. DOI: 10.1021/jo902369g. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19928812>>. Acesso em: 9 jul. 2018.

KLOXIN, C. J.; BOWMAN, C. N. Covalent adaptable networks: smart, reconfigurable and responsive network systems. **Chemical Society reviews**, [S.l.], v. 42, n. 17, p. 7161–73, 2013. DOI: 10.1039/c3cs60046g. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23579959>>. Acesso em: 28 jul. 2017.

LEGRAND, A.; SOULIÉ-ZIAKOVIC, C. Silica-Epoxy Vitrimer Nanocomposites. **Macromolecules**, [S.l.], v. 49, n. 16, p. 5893–5902, 2016. DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00826. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.macromol.6b00826>>. Acesso em: 5 maio de 2017.

LI, A.; LI, K. Pressure-Sensitive Adhesives Based on Epoxidized Soybean Oil and Dicarboxylic Acids. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.l.], v. 2, n. 8, p. 2090–2096, 2014. DOI: 10.1021/sc5003853. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/sc5003853>>. Acesso em: 8 jul. 2018.

LIU, W.; SCHMIDT, D. F.; REYNAUD, E. Catalyst Selection, Creep, and Stress Relaxation in High-Performance Epoxy Vitrimers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 56, n. 10, p. 2667–2672, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03829. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.6b03829>>. Acesso em: 11 maio de 2018.

MATEJKA, L.; POKOMY, S.; DUSEK, K. Network formation involving epoxide and carboxyl groups. **Polymer Bulletin**, [S.l.], v. 7, n. 2–3, p. 123–128, 2006. DOI: 10.1007/bf00265462. Disponível em: <[http://www.springerlink.com/\(ei5coi55221wwczh2hyaed45\)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=issue,11,16%0Ajournal,275,336](http://www.springerlink.com/(ei5coi55221wwczh2hyaed45)/app/home/contribution.asp?referrer=parent&backto=issue,11,16%0Ajournal,275,336)>. Acesso em: 24 jun. 2018.

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**, [S.l.], v. 48, n. 5, p. 1133–1141, 2010. DOI: 10.1002/pola.23870. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pola.23870>>. Acesso em: 21 jun. 2017.

MONTARNAL, D.; CAPELOT, M.; TOURNILHAC, F.; LEIBLER, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. **Science**, [S.l.], v. 334, n. 6058, p. 965–968, 18 nov. 2011. DOI: 10.1126/science.1212648. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22096195>>. Acesso em: 21 jun. 2017.

MOORHOFF, C. M.; COOK, W. D.; CHEN, F. ; NGHIEM, D.; BRAYBROOK, C.; THANG, S. H.; SUN, J.; SCOTT, T. F.; BOWMAN, C. Synthesis of Acyclic, Symmetrical 3,3'-Allyl Dithioethers, from the Alkylation of 3-Mercapto-2-mercaptomethylprop-1-ene in the Presence of Sodium Hydride. **Australian Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 64, n. 8, p. 1083, 2011. DOI: 10.1071/CH11117. Disponível em: <<http://www.publish.csiro.au/?paper=CH11117>>. Acesso em: 11 jun. 2017.

MURPHY, E. B.; BOLANOS, E.; SCHAFFNER-HAMANN, C.; WUDL, F.; NUTT, S. R.; AUAD, M. L. Synthesis and Characterization of a Single-Component Thermally Remendable Polymer Network: Staudinger and Stille Revisited. **Macromolecules**, [S.l.], v. 41, n. 14, p. 5203–5209, 2008. DOI: 10.1021/ma800432g. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma800432g>>. Acesso em: 11 jun. 2017.

NETA, P.; SIMIC, M.; HAYON, E. Pulse radiolysis of aliphatic acids in aqueous solutions. I. Simple monocarboxylic acids. **The Journal of Physical Chemistry**, [S.l.], v. 73, n. 12, p. 4207–4213, 1969. DOI: 10.1021/j100846a029. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100846a029>>. Acesso em: 30 jun. 2018.

NICOLAÏ, R.; KAMADA, J.; VAN WASSEN, A.; MATYJASZEWSKI, K. Responsive Gels Based on a Dynamic Covalent Trithiocarbonate Cross-Linker. **Macromolecules**, [S.l.], v. 43, n. 9, p. 4355–4361, 2010. DOI: 10.1021/ma100378r. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma100378r>>. Acesso em: 6 maio de 2017.

OTERA, J. Transesterification. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 93, n. 4, p. 1449–1470, 1993. DOI: 10.1021/cr00020a004. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00020a004>>. Acesso em: 7 jun. 2017.

PAL, N.; SRIVASTAVA, A.; RAI, J. S. P. Kinetics and mechanism of esterification of epoxy resin in presence of triphenylphosphine. **International Journal of Chemical Kinetics**, [S.l.], v. 36, n. 5, p. 280–285, 2004. DOI: 10.1002/kin.10155. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/kin.10155>>. Acesso em: 9 jul. 2018.

PARK, H. Y.; KLOXIN, C. J.; ABUELYAMAN, A. S.; OXMAN, J. D.; BOWMAN, C. Stress Relaxation via Addition-Fragmentation Chain Transfer in High T_g, High Conversion Methacrylate-Based Systems. **Macromolecules**, [S.l.], v. 45, n. 14, p. 5640–5646, 2012. DOI: 10.1021/ma300228z. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma300228z>>. Acesso em: 11 jun. 2011.

PASCAULT, J.-P.; WILLIAMS, R. J. J. General Concepts about Epoxy Polymers. In: **Epoxy Polymers**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. p. 1–12.

PEI, Z.; YANG, Y.; CHEN, Q.; WEI, Y.; JI, Y. Regional Shape Control of Strategically Assembled Multishape Memory Vitrimers. **Advanced Materials**, [S.l.], v. 28, n. 1, p. 156–160, 2016. DOI: 10.1002/adma.201503789. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201503789>>. Acesso em: 9 jun. 2017.

SALIMON, J.; SALIH, N. Improved low temperature properties of 2-ethylhexyl 9(10)-hydroxy-10(9)-acyloxystearate derivatives. **European Journal of Scientific Research**, [S.l.], v. 31, n. 4, p. 583–591, 2009. DOI: 10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000283. Disponível em: <<https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EY.1943-7897.0000283>>. Acesso em: 9 jul. 2018.

SCHUSTER, H.; RIOS, L.; WECKES, P.; HOELDERICH, W. Heterogeneous catalysts for the production of new lubricants with unique properties. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 348, n. 2, p. 266–270, 2008. DOI: 10.1016/J.APCATA.2008.07.004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X0800427com/science/article/pii/S0926860X08004274>>. Acesso em: 9 jun. 2017.

SHECHTER, L.; WYNSTRA, J.; KURKJY, R. P. Glycidyl Ether Reactions with Amines. **Industrial & Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 48, n. 1, p. 94–97, 1956. DOI: 10.1021/ie50553a029. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50553a029>>. Acesso em: 9 jul. 2018.

SHERIDAN, R. J.; BOWMAN, C.; WILLIAMS, J. G.; BEUKERS, A.; NUTT, S. R.; AUAD, M. L.; SHERAN, K.; WUDL, F. Understanding the process of healing of thermoreversible covalent adaptable networks. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 4, n. 18, p. 4974–4979, 2013. DOI: 10.1039/C2PY20960H. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C2PY20960H>>. Acesso em 16 jun. 2017.

SHOGREN, R. L.; PETROVIC, Z.; LIU, Z.; ERHAN, S. Z. Biodegradation Behavior of Some Vegetable Oil-Based Polymers. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.l.], v. 12, n. 3, p. 173–178, 2004. DOI: 10.1023/B:JOOE.0000038549.73769.7d. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/B:JOOE.0000038549.73769.7d>>. Acesso em: 7 jul. 2018.

SNIJKERS, F.; PASQUINO, R.; MAFFEZZOLI, A. Curing and viscoelasticity of vitrimers. **Soft Matter**, [S.l.], v. 13, n. 1, p. 258–268, 2017. DOI: 10.1039/C6SM00707D. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6SM00707D>>. Acesso em: 11 jun. 2017.

SYAKUR, A.; HERMAWAN; SUTANTO, H. Determination of Hydrophobic Contact Angle of Epoxy Resin Compound Silicon Rubber and Silica. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.l.], v. 190, p. 012025, abr. 2017. DOI: 10.1088/1757-899X/190/1/012025. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1757-899X/190/i=1/a=012025?key=crossref.fc073dd4c0dd93dc08a6745ad7017de2>>. Acesso em: 13 jul. 2018.

TANAKA, Y.; BAUER, R. Curing reactions. In: MAY, C. A. (Ed.). **Epoxy resins : chemistry and technology**. New York, 1988. p. 317–323.

URDL, K.; KANDELBAUER, A.; KERN, W.; MÜLLER, U.; THEBAULT, M.; ZIKULNIG-RUSCH, E. Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers—a critical review. **Progress in Organic Coatings**, [S.l.], v. 104, p. 232–249, 2017. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.11.010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0300944016305367>>. Acesso em: 12 jun. 2017.

YADAV, J.; REDDY, B.; KRISHNA, A.D.; REDDY, CH.; NARSAIAH, A.V. Triphenylphosphine: An efficient catalyst for transesterification of β -ketoesters. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.l.], v. 261, n. 1, p. 93–97, 2007. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.07.060. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S1381116906010740>>. Acesso em: 8 jun. 2017.

YANG, H.; YU, K.; MU, X.; SHI, X.; WEI, Y.; GUO, Y.; QI, H. J. A molecular dynamics study of bond exchange reactions in covalent adaptable networks. **Soft Matter**, [S.l.], v. 11, n. 31, p. 6305–6317, 2015. DOI: 10.1039/C5SM00942A. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5SM00942A>>. Acesso em: 6 jun. 2017.

YANG, H.; YU, K.; MU, X.; WEI, Y.; GUO, Y.; QI, H.; WUDL, F. Molecular dynamics studying on welding behavior in thermosetting polymers due to bond exchange reactions. **Royal Society of Chemistry Advances**, [S.l.], v. 6, n. 27, p. 22476–22487, 2016. DOI: 10.1039/C5RA26128G. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA26128G>>. Acesso em: 16 jun. 2017.

YANG, Z.; WANG, Q.; WANG, T. Dual-Triggered and Thermally Reconfigurable Shape Memory Graphene-Vitrimer Composites. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [S.l.], v. 8, n. 33, p. 21691–21699, 2016. DOI: 10.1021/acsami.6b07403. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.6b07403>>. Acesso em: 14 jun. 2017.

YU, K. Taynton, P.; Zhang, W.; Dunn, M. L.; Qi, H. Influence of stoichiometry on the glass transition and bond exchange reactions in epoxy thermoset polymers. **RSC Adv.**, [S.l.], v. 4, n. 89, p. 48682–48690, 2014. DOI: 10.1039/C4RA06543C. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA06543C>>. Acesso em: 12 jun. 2018

ZENG, R.-T.; Wu, Y.; Li, Y.; Wang, M., Zeng, J. Curing behavior of epoxidized soybean oil with biobased dicarboxylic acids. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 57, p. 281–287, 2017. DOI: 10.1016/J.POLYMERTESTING.2016.12.007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect-com.ez29.capes.proxy.ufrj.br/science/article/pii/S014294181631162X#bib12>>. Acesso em: 15 jun. 2017.

ZHENG, N.; Fang, G.; Cao, Z.; Zhao, Q.; Xie, T.; Perez, C. J.; Williams, R. J. J.; Marder, S. R.; Gall, K. High strain epoxy shape memory polymer. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 6, n. 16, p. 3046–3053, 2015. DOI: 10.1039/C5PY00172B. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5PY00172B>>. Acesso em: 9 jun. 2018.

ZHENG, P.; MCCARTHY, T. J. A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-Healing Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, [S.l.], v. 134, n. 4, p. 2024–2027, 2012. DOI: 10.1021/ja2113257. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja2113257>>. Acesso em: 5 jun. 2017.

ZOU, W.; Dong, J.; Luo, Y.; Zhao, Q.; Xie, T.. Dynamic Covalent Polymer Networks: from Old Chemistry to Modern Day Innovations. **Advanced Materials**, [S.l.], v. 29, n. 14, p. 1606100, 2017. DOI: 10.1002/adma.201606100. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28221707>>. Acesso em: 6 jun. 2017.

APÊNDICE A- Curvas TG e DTG

Figura 58 Curvas TG e DTG dos materiais epóxi- ácido com 24 horas de cura, mudando a concentração do catalisador, correspondentes à formulação A.

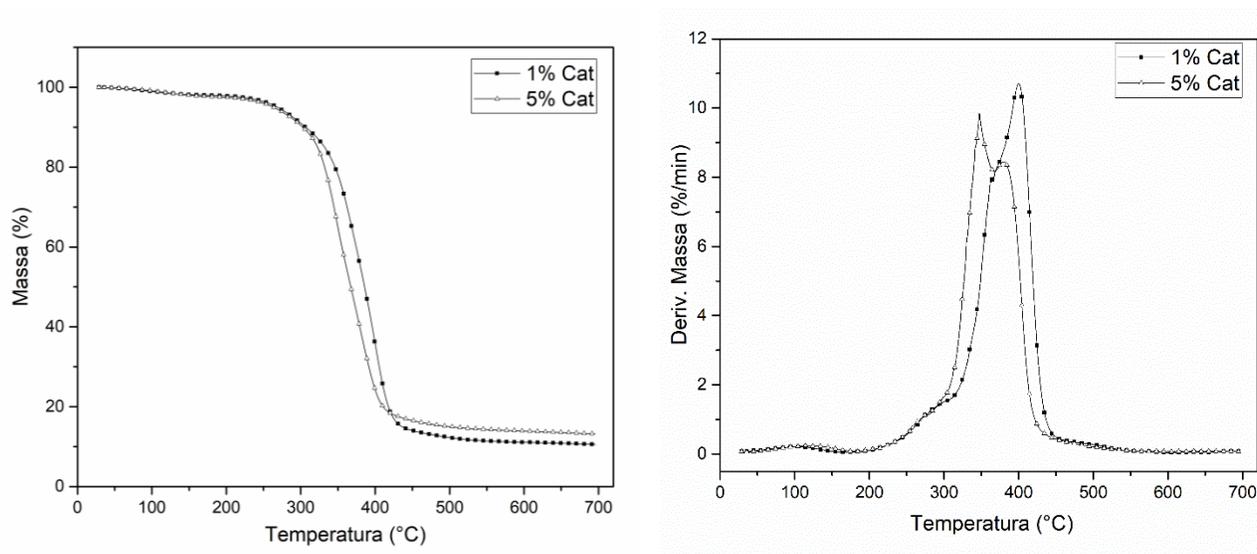


Figura 59. Curvas TG e DTG dos materiais epóxi- ácido com 24 horas de cura, mudando a concentração do catalisador, correspondentes à formulação B.

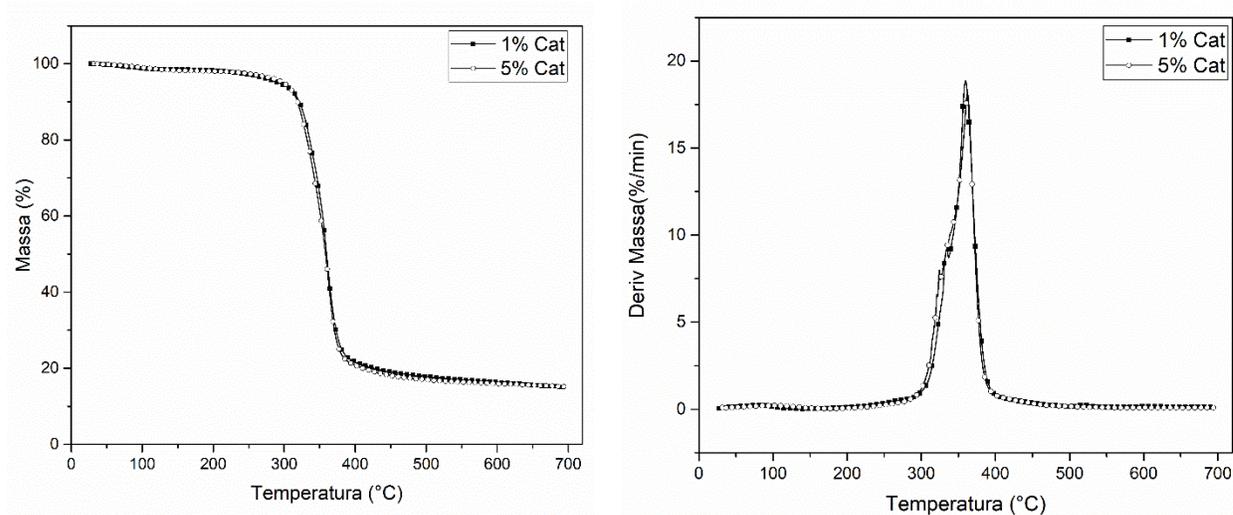


Figura 60. Curvas TG e DTG dos materiais epóxi- ácido com 24 horas de cura, mudando a concentração do catalisador, correspondentes à formulação C.

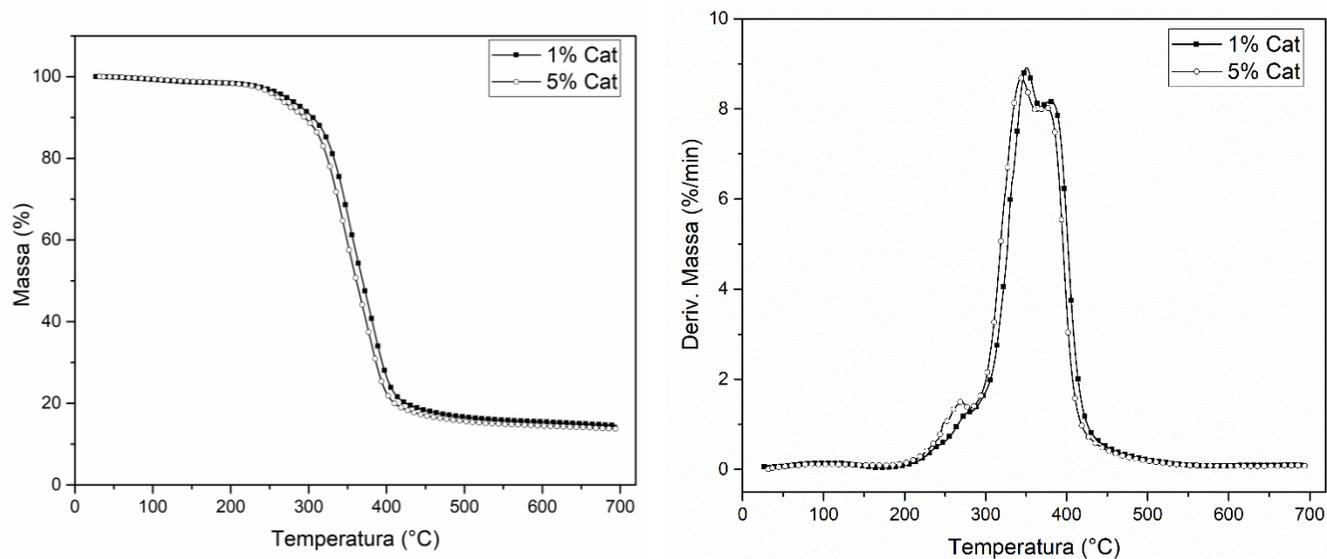


Figura 61. Curvas TG e DTG dos materiais epóxi- ácido com 24 horas de cura, mudando a concentração do catalisador, correspondentes à formulação D.

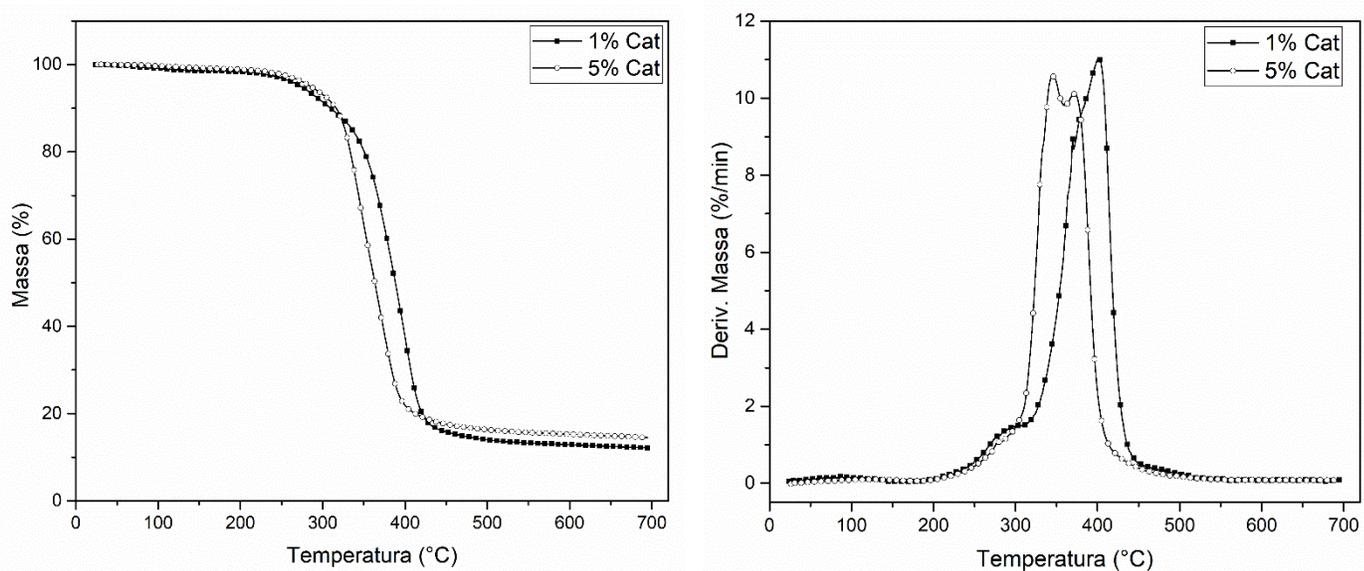


Figura 62. Curvas TG e DTG dos materiais epóxi- ácido com 24 horas de cura, mudando a concentração do catalisador, correspondentes à formulação E.

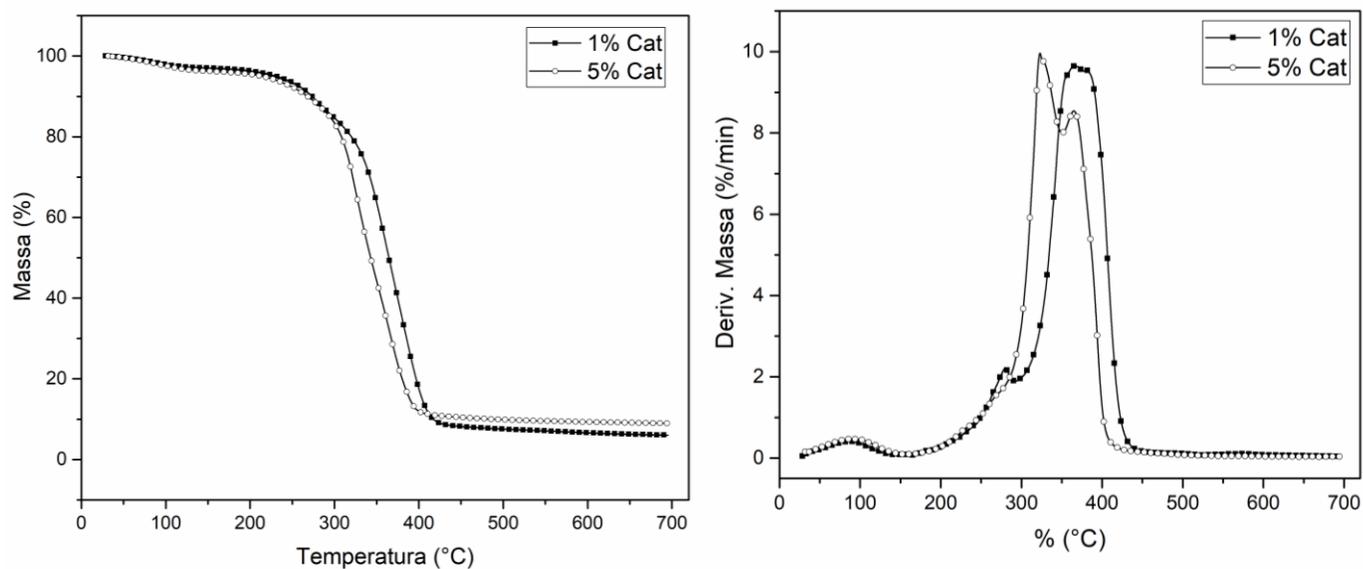


Figura 63. Curvas TG e DTG dos materiais epóxi- ácido com 24 horas de cura, mudando a concentração do catalisador, correspondentes à formulação F.

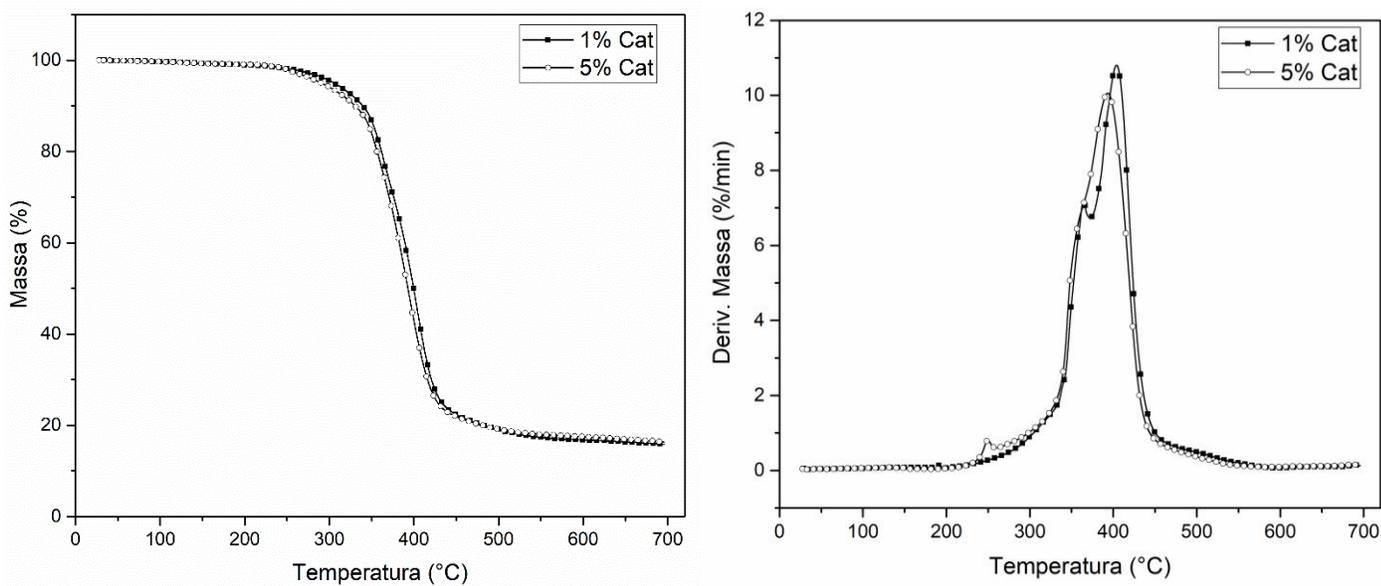
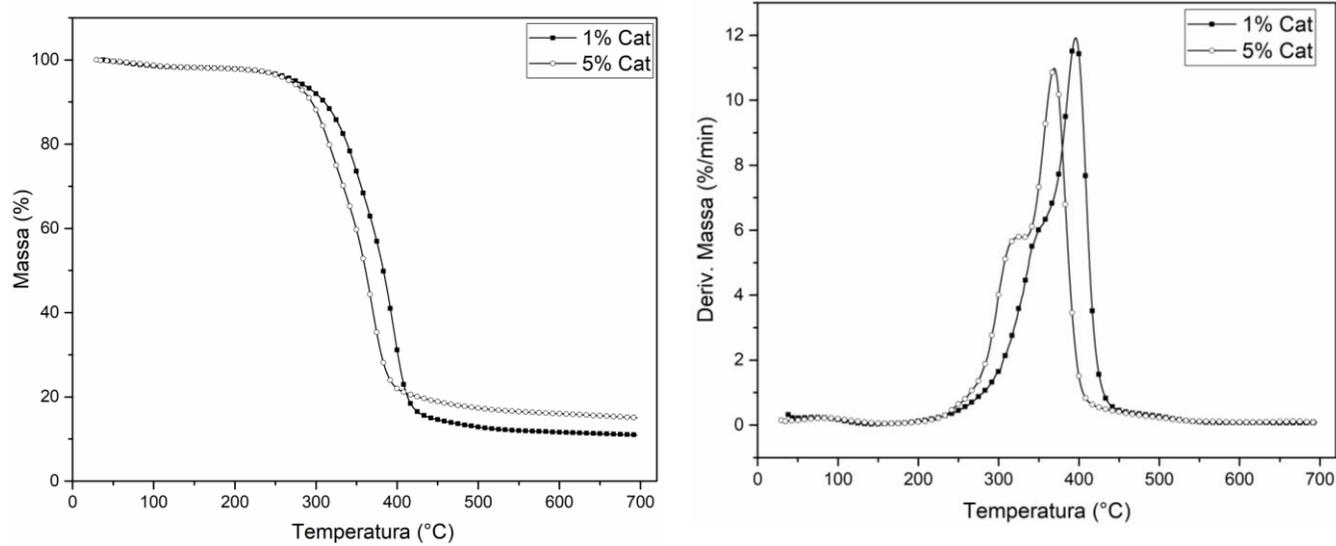


Figura 64. Curvas TG e DTG dos materiais epóxi- ácido com 24 horas de cura, mudando a concentração do catalisador, correspondentes à formulação D.



APÊNDICE B- Curvas FTIR Monômeros

Figura 1. Espectros no infravermelho (FTIR) do epóxi éter diglicídico de bisfenol A DGEBA

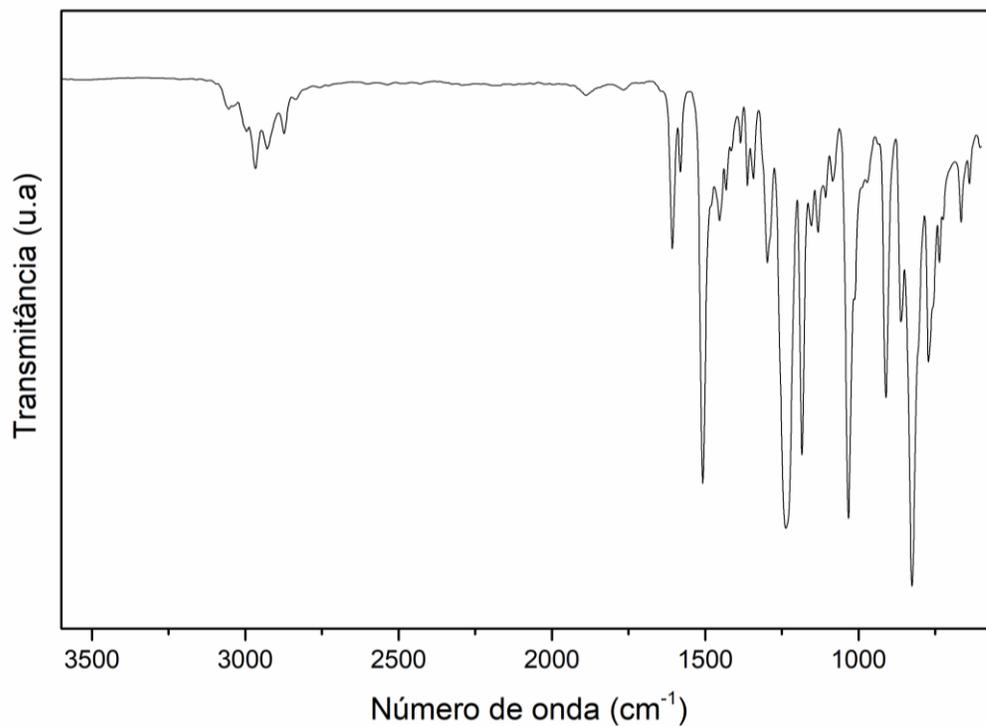


Figura 2. Espectros no infravermelho (FTIR) do éter diglicídico de polietilenoglicol, DGEPEG.

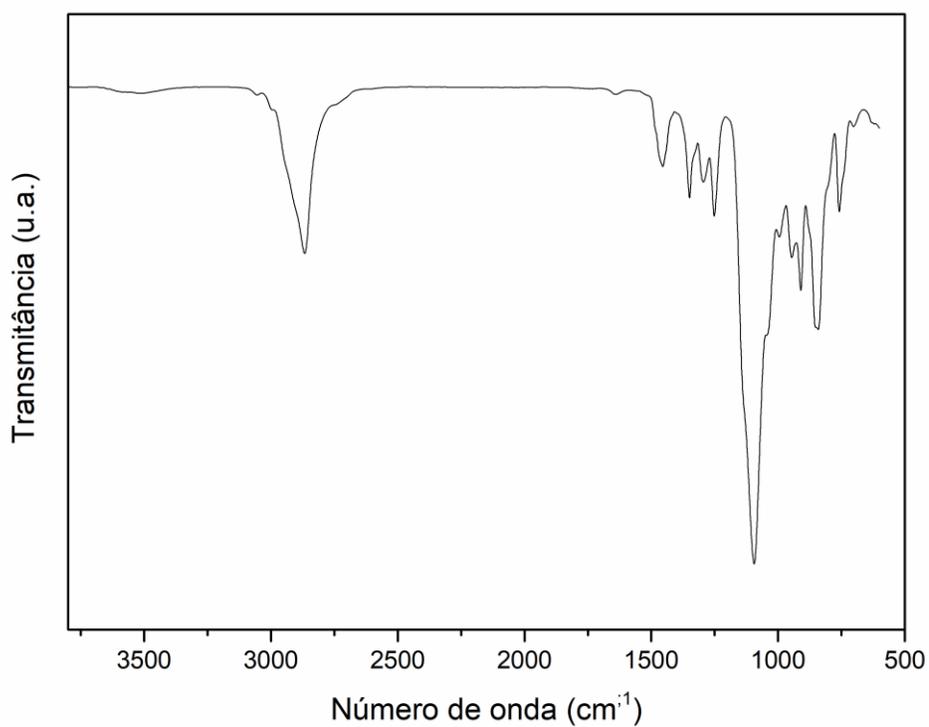


Figura 3. Espectro no infravermelho (FTIR) do ácido adípico, AA.

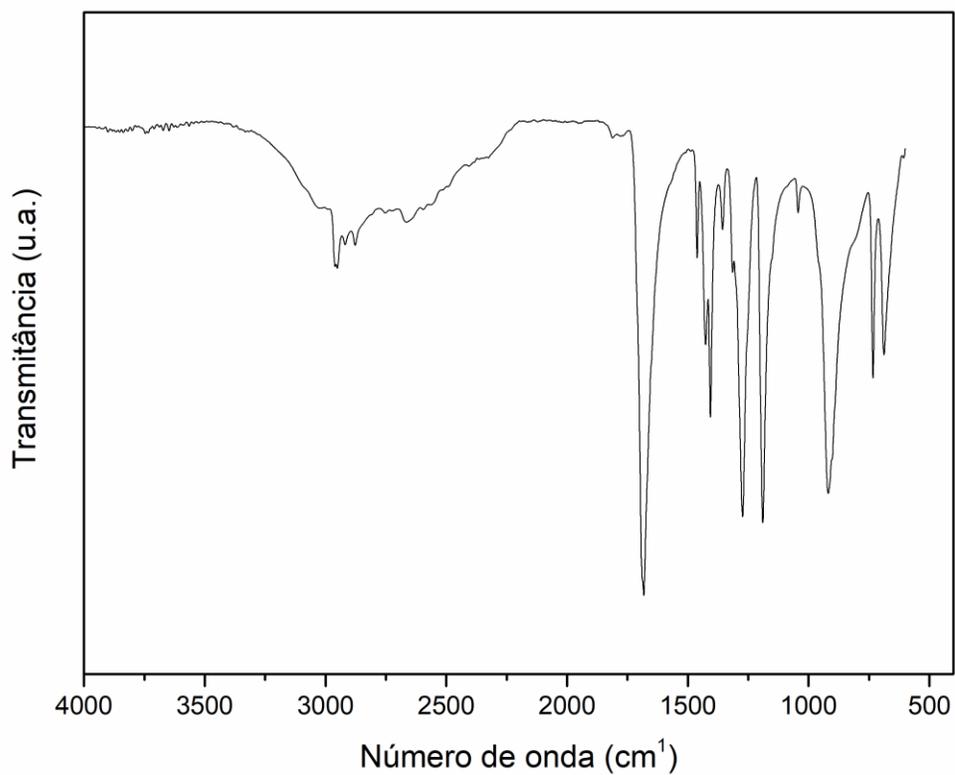
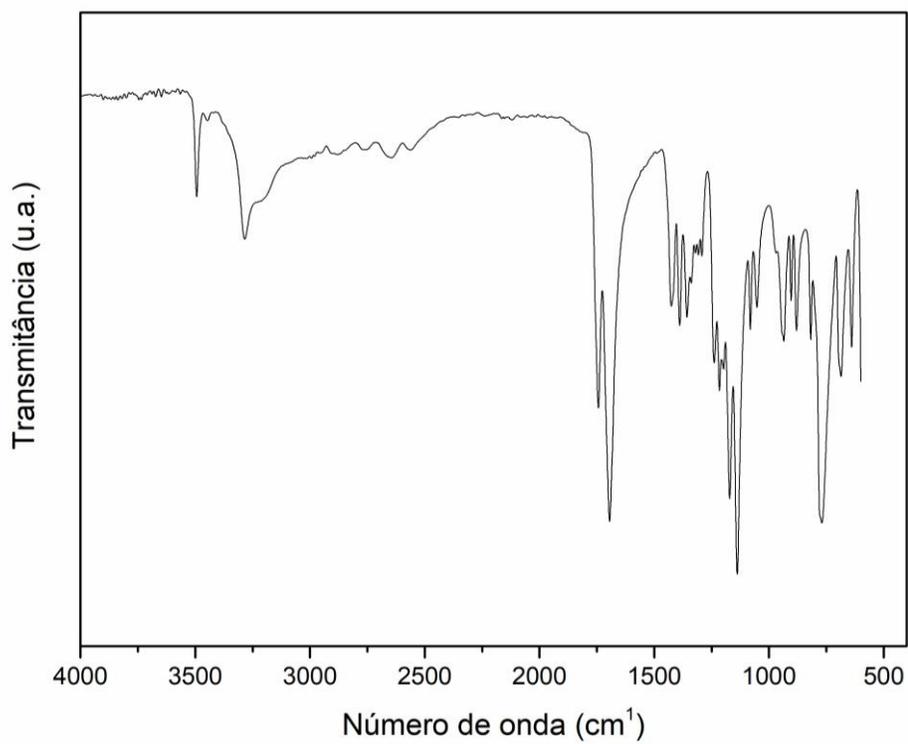


Figura 4. Espectro no infravermelho (FTIR) do ácido cítrico, AC.



APÊNDICE C- Curvas DSC dos Monômeros

Figura 1. Curvas DSC dos epóxis empregados.

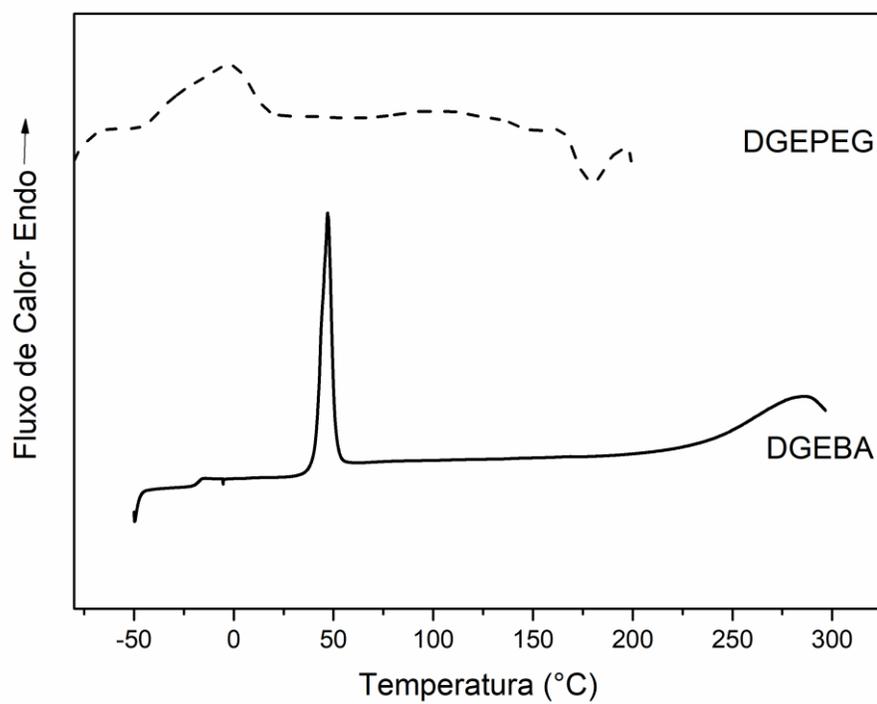
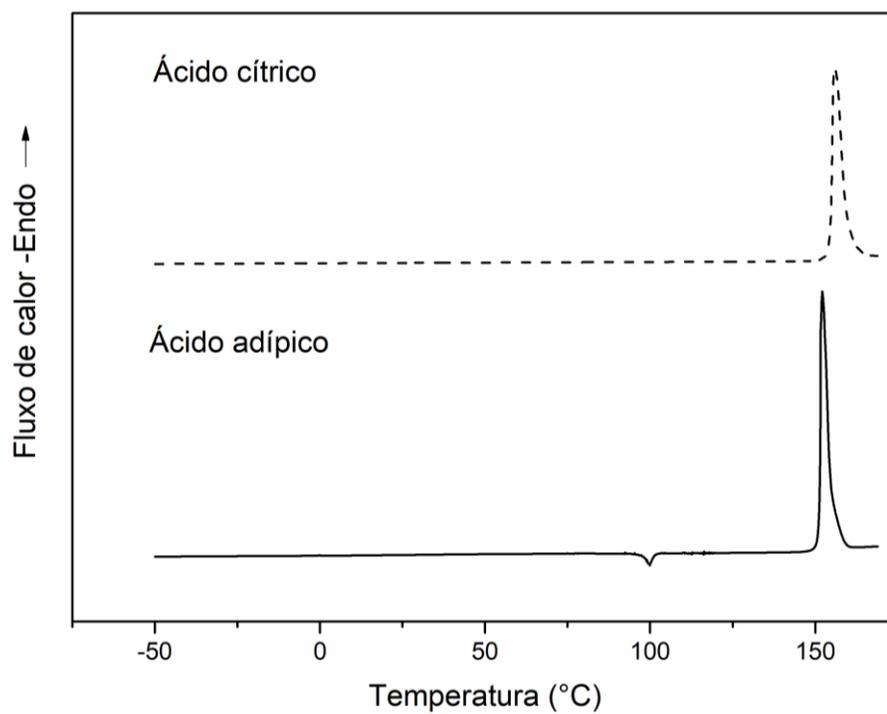


Figura 2. Curvas DSC dos ácidos empregados.



APÊNDICE D- Fotografias dos materiais epóxi- ácido

Figura 1. Fotografias dos materiais epóxi- ácido obtidos correspondentes as formulações: a) C, b) F, c e d) D, e) B, f) E

