

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO GRAFITE EXPANDIDO E  
OXIDADO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA  
EPOXÍDICA COM DIFERENTES MASSAS MOLARES**

Vinícius Pistor

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Dezembro de 2019

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO GRAFITE EXPANDIDO E  
OXIDADO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA  
EPOXÍDICA COM DIFERENTES MASSAS MOLARES**

Vinícius Pistor

Tese realizada sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Bluma Guenther Soares, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2019

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais pelo programa de pós-graduação em ciência dos materiais (PGCIMAT) e aprovada em sua forma final, pelo Orientador, Co-orientador e pela Banca Examinadora.

**Orientador (a):** Dr<sup>a</sup> Raquel Santos Mauler  
**Co-orientador (a):** Dr<sup>a</sup> Bluma Guenther Soares

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold (IQ/UFRGS)

---

Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Naira Maria Balzaretto (IF/UFRGS)

---

Dr. Adriane Gomes Simanke (Brasken)

---

Prof. Dr<sup>a</sup> Raquel Santos Mauler

*”Encontramos em uma estranha  
pegadas nas areias do desconhecido.  
Formulamos teorias profundas, uma  
após a outra, para mostrar sua  
origem. Finalmente, conseguimos  
reconstituir a criatura que deixou a  
pegada. E vejam, a pegada é nossa!”.*

*[Arthur Stanley Eddington]*

# DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais João e Lucimar e minha mulher Manuela pelo incentivo, compreensão, carinho e pelo amor.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler que foi além de uma mentora excepcional uma pessoa forte e de caráter que acreditou em mim e me permitiu ser eu mesmo em cada segundo que vivi dentro do seu convívio profissional.

A minha co-orientadora Dr<sup>a</sup>. Bluma Guenther Soares que foi uma colaboradora e mentora excepcional me dando suporte e incentivo incondicional ao longo de todo o trabalho.

Agradeço a meus pais Lucimar de Fátima Pistor e João Batista Pistor por me incentivarem a seguir em frente mesmo apesar das dificuldades nos momentos mais difíceis que envolveram nossa trajetória de vida como família.

Agradeço a Manuela de Souza Almeida que me estimulou e incentivou a ver as qualidades que tão pouco acreditei ser capaz de sustentar e por ter acreditado na integridade das minhas ações.

Agradeço também a professora Sirlei Pastore que partilhou sua visão de mundo, sua essência em vislumbrar os cantos desconhecidos de nossa percepção, o que me fez perceber a relevância das minhas escolhas nesse trajeto.

Agradeço aos conhecimentos advindos da O.:I.:C.:T.: que contribuíram com a lapidação de aspectos introspectivos da formação humana.

. Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para conquistar a presente contribuição científica dessa tese que visa levar apenas mais um sobro de contribuição no cenário científico do Brasil.

## TRABALHOS PUBLICADOS

- Vinicius Pistor, Bluma G. Soares, Raquel S. Mauler. Efeito de diferentes percentuais do n-fenilaminopropil – POSS como agente de cura da resina epóxi: aumento da percolação e indícios de uma transição vítrea ideal 12º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, Florianópolis - SC, 22 -26 de setembro de 2013.
- Vinicius Pistor, Bluma Guenther Soares, Raquel Santos Mauler. Influence of different concentrations of N-phenylaminopropyl e POSS on the thermodynamic fragility of the cured epoxy resin. *Polymer* 54 (2013) 2292-2298.
- Vinicius Pistor, Tales da Silva Daitx, Bluma Guenther Soares, Raquel Santos Mauler. Influence of the Expanded Graphite Oxidized in the Thermodynamic Glass Transition of Epoxy Resin. XIV Latin American Symposium on Polymers – SLAP, Porto de Galinhas – PE, Brazil, 12 – 16 de outubro de 2014.
- Vinicius Pistor, Bluma G. Soares, Raquel S. Mauler. Influence of Two Different Molecular Weight Epoxy Resins on the Glass Transition of Composites Manufactured with Expanded Graphite. *Journal of Composite Materials*. 2015, doi: 10.1177/0021998315596593.
- Vinicius Pistor, Tales da Silva Daitx, Bluma Guenther Soares, Raquel Santos Mauler. Avaliação das propriedades termodinâmicas de compósitos de resina epoxídica contendo grafite expandido e oxidado 12º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, Natal - RGN, 18 -22 de outubro de 2015.

## SIGLAS, TERMOS E ABREVIÇÕES

ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials;</i>
CRR	-	Regiões de Rearranjos Cooperativos;
DBA	-	Dibutilamina;
DGEBA	-	Diglicidil Éter de Bisfenol A;
DMA	-	Análise Dinâmico-Mecânica;
DRX	-	Difração por Raio-X;
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial;
EMM	-	Equivalente Molar em Massa;
FTIR	-	Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
FWO	-	Flynn-Wall-Ozawa;
GE	-	Grafite Expandido;
GEO	-	Grafite Expandido Oxidado;
GO	-	Grafite Oxidado;
MET	-	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MDSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada;
MFA	-	Microscopia de Força Atômica;
NLREG	-	Regularização Não Linear;
NTC	-	Nanotubos de Carbono;
NTCPS	-	Nanotubos de Carbono de Parede Simples;
NH	-	Nanotubos de Haloisita
POSS	-	Oligômero poliédrico de silsesquioxano;
RTM	-	Moldagem por Transferência de Resina;
TETA	-	Trietilenotetramina;
TGA	-	Análise Termogravimétrica;
TTS	-	Superposição Tempo-Temperatura;
VFT	-	Vogel-Fulcher-Tammann;
WLF	-	Williams-Landel-Ferry.



## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	-	Fatore de Frequencia de Arrhenius;
$a_T$	-	Fator de deslocamento;
$\alpha$	-	Coefficiente de expansão térmica;
$\alpha_f$	-	Coefficiente de expansão térmica na $T_g$ ;
$\alpha_e$	-	Coefficiente de expansão térmica no estado elastomérico;
$\alpha_r$	-	Conversão da reação de cura
$B$	-	Energia de ativação de relaxação molecular;
$\beta_r$	-	Taxa de aquecimento;
$C$	-	Constante que representa a barreira de energia livre do CRR;
$C_1$	-	Constante física de WLF;
$C_2$	-	Constante física de WLF;
$C_p$	-	Capacidade calorífica a pressão constante;
$C_p'$	-	Capacidade calorífica reversível;
$C_p''$	-	Capacidade calorífica não reversível;
$E$	-	Módulo Elástico (Módulo de Young);
$E'$	-	Módulo de armazenamento;
$E''$	-	Módulo de perda;
$E_r$	-	Módulo na região elastomérica;
$E_\theta$	-	Módulo em equilíbrio;
$E_\alpha$	-	Energia de ativação;
$f_g$	-	Volume livre na transição vítrea;
$f$	-	Funcionalidade;
$F$	-	Força de tração;
$G$	-	Energia Livre;
$G_f (\%)$	-	Fração Gel;
$L(\tau)$	-	Função do espectro de retardação;
$H(\tau)$	-	Função do espectro de relaxação;
$H_\theta$	-	Módulo em equilíbrio;
$HW$	-	Largura na metade da altura;
$H_a$	-	Entalpia aparente de ativação;

$H_r$	-	Entalpia de reação
$k_r$	-	Constante de velocidade de reação;
$J_g$	-	Complância instantânea;
$l$	-	Deformação;
$l_0$	-	Deformação inicial;
$M_e$	-	Massa molar da rede tridimensional;
$MM$	-	Massa molar;
$m$	-	Índice de fragilidade;
$m_i$	-	Massa inicial;
$m_f$	-	Massa Final;
$n_e$	-	Número de unidades repetitivas;
$n_r$	-	Ordem da reação;
$P$	-	Pressão;
$P(x)$	-	Função e aproximação integral na equação de Arrhenius;
$V$	-	Volume;
$T$	-	Temperatura;
$T_0$	-	Temperatura Vogel;
$T_g$	-	Temperatura de transição vítrea;
$T_k$	-	Temperatura Kauzman;
$T_m$	-	Temperatura máxima;
$T_m$	-	Temperatura de fusão;
$T^*$	-	Temperatura de referência;
$R$	-	Constante dos gases;
$\langle R \rangle$	-	Distância média entre cadeias;
$S$	-	Entropia;
$S_{ex}$	-	Excesso de entropia;
$s_0$	-	Sessão transversal;
$H$	-	Entalpia
$k_B$	-	Constante de Boltzman;
$k$	-	Coefficiente de compressibilidade;
$\tau$	-	Tempo de relaxação;
$\tau_0$	-	Fator pré-exponencial;
$Tan \delta$	-	Fator de perda;

$U$	-	Energia Interna;
$\Delta\mu$	-	Barreira de Energia Livre de hipersuperfície;
$\mu$	-	Energia potencial;
$W$	-	Trabalho;
$Z^*$	-	Coordenada molecular;
$Z(T)$	-	Tamanho médio das regiões de rearranjo cooperativo;
$\Omega$	-	Probabilidade de uma determinada conformação;
$\lambda$	-	Comprimento de onda;
$\gamma$	-	Razão de estiramento;
$\Lambda$	-	Deformações microscópicas;
$\sigma$	-	Tensão;
$\rho$	-	Densidade;
$\rho_r$	-	Densidade na região elastomérica;
$\nu$	-	Densidade de ligações cruzadas;
$\nu_e$	-	Concentração de cadeias elásticas;
$\phi$	-	<i>Front Factor</i>
$\eta$	-	Viscosidade;
$\eta_0$	-	Viscosidade para cisalhamento igual a zero;
$\omega$	-	Frequência angular;
$\theta$	-	Ângulo teta;

# SUMÁRIO

<b>SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES.....</b>	viii
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	ix
<b>RESUMO.....</b>	xiv
<b>ABSTRACT.....</b>	xv
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	3
<b>2.1. Resina Epoxídica.....</b>	3
<b>2.2. Cura Não-homogênea das Resinas Epoxídica.....</b>	7
<b>2.3. Transição Vítre e Fragilidade Físico-química.....</b>	10
<b>2.4. O Uso do grafite e sua Funcionalização como Reforço.....</b>	21
<b>3. EXPERIMENTAL.....</b>	26
<b>3.1. Materiais.....</b>	26
<b>3.2. Métodos.....</b>	26
3.2.1. Processo de Oxidação do Grafite.....	26
3.2.2. Preparação dos Compósitos.....	27
3.2.3. Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	28
3.2.4. Difração por Raios-X (DRX).....	28
3.2.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	28
3.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	28
3.2.7. Microscopia por Força Atômica (MFA).....	28
3.2.8. Análise de Resistência ao Impacto.....	29
3.2.9. Calorimetria Exploratória de Varredura Modulada (MDSC).....	29
3.2.10. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	30
<b>3.3. Modelos Teóricos.....</b>	30
3.3.1. Método Isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO).....	30
3.3.2. Densidade de Ligações Cruzadas.....	32
3.3.3. Equivalência WLF e VFT.....	35
3.3.4. Fragilidade Angell.....	36
3.3.5. Espectros de Relaxação ( $H(\tau)$ ) e Retardação ( $L(\tau)$ ).....	37
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	38

<b>4.1. Oxidação do Grafite Expandido.....</b>	<b>38</b>
<b>4.2. Cura Monitorada por DSC.....</b>	<b>41</b>
<b>4.3. Caracterização dos Compósitos.....</b>	<b>47</b>
<b>4.4. Fragilidade Termodinâmica na Transição Vítre.....</b>	<b>59</b>
<b>4.5. Fenômenos de Relaxação Molecular na Transição Vítre.....</b>	<b>66</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>81</b>

## RESUMO

As resinas epoxídicas são uma das classes de termorrígidos com maior atratividade industrial, devido a sua densa rede tridimensional, que geralmente envolve a reação de cura entre o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e um agente de reticulação a base de amina. Porém, sua densa rede de reticulações também traz sua principal desvantagem, que é a sua fragilidade mecânica. Essa fragilidade influencia algumas aplicações como em dispositivos integrados, ou que exigem mínimo efeito de contração. O uso de cargas com capacidade de reforço nanométrico é uma das práticas científicas que tem envolvido grande interesse nas últimas décadas. O grafite é um reforço que pode apresentar dispersão em nano escala e possui excelente balanço de propriedades térmicas, elétricas e rigidez. No presente trabalho, foi estudada a influência do grafite expandido (GE) e oxidado (GEO) na fabricação de compósitos utilizando duas resinas com massa molar média ( $M_w$ ) de 438 e 839  $\text{g mol}^{-1}$ . A influência do  $M_w$  é pouco pesquisada nesses sistemas e pode exercer forte influência na interação interfacial dos compósitos. Para obtenção dos compósitos, foi utilizado 1 %m de GE ou GEO nas resinas DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub>, dispersos com auxílio de um misturador de alta rotação, 24000 rpm, por sucessivos ciclos. O GEO foi caracterizado por análise de espectrometria na região do infravermelho (FTIR), difração por raios-x (DRX) e análise termogravimétrica (TGA), mostrando a oxidação do GE. Foi realizado o monitoramento da cura por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e determinados parâmetros cinéticos que indicaram a influência do GEO na reação de cura da DGEBA<sub>839</sub>. Os compósitos obtidos foram caracterizados por resistência ao impacto apresentando incremento para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO. Foi realizada análise dinâmico-mecânica (DMA) no modo não-isotérmico e por varredura de frequência no modo isotérmico. Pelo modo não-isotérmico os resultados demonstraram que o GEO deslocou a transição vítrea da DGEBA<sub>839</sub> para temperaturas superiores. A estimativa de parâmetros de rede demonstrou que a DGEBA<sub>438</sub> apresentou menor densidade de ligações cruzadas do que a DGEBA<sub>839</sub>. Essa menor densidade foi associada à presença de reações laterais que dão origem a flutuações na densidade de reticulações da resina. Análises de DSC modulado e dados coletados no modo isotérmico do DMA possibilitaram a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos na transição vítrea. Também foi calculada a distribuição dos espectros de relaxação  $H(\tau)$  molecular através de um algoritmo de regularização não-linear. Os resultados obtidos demonstram que existe forte influência do  $M_w$  entre as resinas sob o efeito de interação e cooperatividade molecular em domínios descritos como interfaces de rearranjos configuracionais independentes. Os tempos de relaxação, coeficiente de expansão térmica e patamares energéticos associados aos fenômenos de relaxação molecular na transição vítrea demonstraram forte efeito de incremento para a DGEBA<sub>839</sub> contendo GEO. Esses resultados mostraram que além da funcionalização do grafite, o  $M_w$  das resinas foi um fator que afetou diretamente nas propriedades finais dos termorrígidos.

**Palavras-chave:** Resina epoxídica, peso molecular, grafite oxidado, transição vítrea, fenômenos de relaxação.

## ABSTRACT

Epoxy resins are one of the most attractive industrial thermosetting classes due to its dense three-dimensional network, which usually involves the cure reaction between the diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) and a reticulation agent based in amine groups. Moreover, the dense network of reticulation brings its disadvantage, which is the mechanical fragility. This fragility influences some applications like integrated devices, or that needs lower contraction effect. The use of load with nanometer reinforcing capacity is one of the scientific practices that have been of great interest in the last decades. The graphite is a load that can present nanoscale dispersion and has excellent balance of thermal, electrical and stiffness properties. In the present work, the influence of graphite expanded (GE) and oxidized (GEO) in the manufacture of composites using two resins having average molecular weights ( $M_w$ ) of 438 and 839  $\text{g mol}^{-1}$  was studied. The influence of  $M_w$  is little researched in these systems and can exercise strongly influence in the interfacial interaction of the composites. To obtain the composites was used 1 % by weight of GE or GEO in the DGEBA<sub>438</sub> and DGEBA<sub>839</sub> resins using a higher rotation mixer of 24000 rpm for successive cycles. The GEO was characterized by infrared spectrometry (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) showing the oxidization of GE. The cure reaction was monitored by differential scanning calorimetry (DSC) and the kinetic parameters were determined indicating the influence of GEO in the cure reaction of the DGEBA<sub>839</sub>. The composites obtained were characterized by impact resistance presenting increment for the DGEBA<sub>839</sub>/GEO. Dynamic-mechanical analysis (DMA) was performed in non-isothermal mode and a frequency sweep in the isothermal mode. By non-isothermal mode the results showed that the GEO shifted the glass transition of the DGEBA<sub>839</sub> to higher temperature. Estimated network parameters have shown that DGEBA<sub>438</sub> presented lower crosslinking density than the DGEBA<sub>839</sub>. This lower density was associated with the presence of side reactions that give rise to fluctuations in resin crosslink density. DSC modulated and isothermal mode by MDA analyses enabled the determination of kinetic and thermodynamic parameters in the glass transition. The distribution of the relaxation molecular spectra  $H(\tau)$  was also calculated through a nonlinear regularization algorithm. The results show that there is a strong influence of  $M_w$  between the resins under the effect of interaction and molecular cooperativity in domains described as interfaces of independent configurational rearrangements. The relaxation times, the thermal expansion coefficient and the energetic parameters associated with molecular relaxation phenomena in the glass transition demonstrated strongly effect on increment to the DGEBA<sub>839</sub> containing GEO. These results showed that in addition to graphite functionalization, the  $M_w$  of resins was a factor that directly affected the final properties of the cured resins.

**Keywords:** Epoxy resin, molecular weight, graphite oxidized, glass transition, relaxation phenomena.

# 1. INTRODUÇÃO

As resinas epoxídicas são polímeros termorrígidos amplamente utilizados na indústria para a fabricação de revestimentos, materiais estruturais e adesivos [1,2]. O que leva essa classe de resina a ter destaque nessas aplicações é sua elevada densidade de ligações cruzadas que lhe confere excelente rigidez e resistência a solventes, ao calor, à corrosão, propriedades de adesão, baixo encolhimento e um bom balanço de propriedades mecânicas [2, 3]. No entanto, ela apresenta dois aspectos considerados como suas principais desvantagens. As resinas epoxídicas são altamente inflamáveis, o que impõe limites para seu uso em aplicações de alta temperatura, *i.e.*, não são capazes de agir como retardante de chamas [3] e apresentam uma fragilidade intrínseca da matriz que é atribuída também ao seu alto grau de reticulações. Essa observação a respeito de sua fragilidade é apontada por Lei *et al.* [1] como uma característica associada à sua baixa resistência a propagação de trincas, o que limita seu uso em aplicações automotivas e aeroespaciais. Os autores ainda ressaltam que garantir suas características atribuídas à rigidez mantendo sua alta resistência mecânica ainda é, atualmente, uma área de pesquisa aberta e visada industrialmente. Pesquisas demonstram que o uso de diferentes aditivos e cargas apresentam aspectos fundamentais para o aprimoramento da resina considerando sua microestrutura [4], suas propriedades reológicas [5,6] e viscoelásticas [7-9] e propriedades anticorrosivas que em grande parte são dependentes do estado de cura em sistemas epóxido/amina [10]. Um ponto de destaque nesse campo de pesquisa é o desenvolvimento de tratamentos químicos ou físicos em cargas e aditivos [11], tanto em escala micro [12,13] quanto nanométrica [5,14]. Esses tratamentos são responsáveis por alterações substanciais no potencial de cura da resina epoxídica onde precursores reativos acabam facilitando a cura pelas inter-relações de fixação na superfície de partículas causando alterações na gelificação e vitrificação da resina [15,16]. Um exemplo desse tipo de modificação é a adição *in situ* de óxido de grafeno funcionalizado na polimerização da resina [3]. Pesquisas que envolvem a compreensão de fenômenos de relaxação molecular [17-22] vem demonstrando que existe uma íntima relação associada às interações interfaciais entre a resina e as nanopartículas, que são observadas pela cooperatividade na mobilidade molecular das redes tridimensionais da resina, levando a formação de uma rede mais homogênea do ponto de vista da teoria da formação nodular em redes não-homogêneas [19, 20, 23]. Esses estudos revelaram que a formação de regiões nodulares intrínsecas da formação das resinas termorrígidas pode ser associada com a teoria da fragilidade cinética descrita por Angell [24]



em 1985 e as teorias de Adam e Gibbs em 1965 [25] e Kauzman em 1948 [26] que elucidam o paradoxo do super-resfriamento na conservação de um estado com excesso de entropia configuracional, que se encontra abaixo da transição vítrea [27]. Esses resultados [17-22] somados às características que demonstram a importância de aprimorar as propriedades da resina epoxídica do ponto de vista da fragilidade [1], com o fato de que a aplicação de tratamentos químicos em nanopartículas pode ser a chave para aperfeiçoar o processo de cura [3] podem levar a corrigir uma das principais desvantagens da aplicação dessa classe de termorrígidos. Em resultados publicados recentemente, para o sistema em estudo abordado nesse trabalho [22], foi verificado que além da relação de interação entre a carga, no caso grafite expandido (GE), com a matriz, resina epoxídica diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), a diferença de peso molecular médio ( $M_w$ ) também se torna um fator de importância tecnológica para considerar a homogeneidade da rede tridimensional obtida, levando a alterar a forma como as propriedades viscoelásticas se apresentam ao longo da microestrutura da resina. Nesse estudo foi considerado o uso de resinas com  $M_w$  médio de 438  $\text{g mol}^{-1}$  (DGEBA<sub>438</sub>) e 839  $\text{g mol}^{-1}$  (DGEBA<sub>839</sub>) que apresentaram diferença de  $\approx 20^\circ\text{C}$  na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), entre elas. Somada a essa observação, a presente tese teve como objetivo desenvolver um paralelo sobre os aspectos da interação molecular considerando a aplicação dessas duas resinas compósitos contendo GE e grafite expandido oxidado (GEO) para investigar a existência de um mecanismo que correlacione a homogeneidade da rede formada na cura, com as interações físico-químicas entre a carga e a resina considerando que existe um forte interesse em obter compósitos capazes de conservar as propriedades mecânicas dadas pela rigidez da resina epoxídica sem torna-la frágil [1,17-22], levando em consideração a premissa de que esses tratamentos na nanopartícula são responsáveis por alterações substanciais no potencial de cura da resina epoxídica [15, 16]. Além disso, a presente tese busca verificar se existe uma influência do  $M_w$  das resinas epoxídicas na efetividade do reforço e suas interações, considerando que, é usualmente investigado na literatura a influência do teor carga adicionado na matriz para atingir a condição mais adequada de reforço e incremento de suas propriedades.

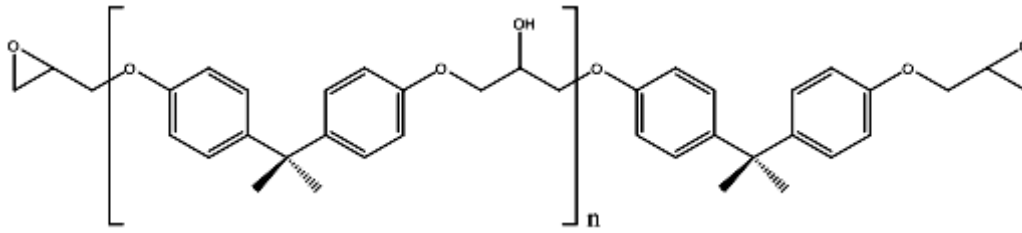
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Resina Epoxídica

Resinas termorrígidas são materiais cujo processo de moldagem (fusão ou fluência) não pode ser realizado devido à formação de uma rede tridimensional gerada entre as cadeias moleculares durante uma reação denominada industrialmente como processo de cura e, por isso, quanto maior o número de ligações cruzadas, mais rígida e termicamente estável será o material [2, 3, 28]. Essas resinas podem ser utilizadas em aplicações que envolvem altas temperaturas quando comparados com polímeros termoplásticos. As resinas epoxídicas compõe uma das classificações que englobam essa grande categoria de materiais poliméricos e são amplamente utilizadas, pois resistem a influências ambientais e oferecem vantagens em propriedades mecânicas quando comparadas, por exemplo, com as resinas poliéster, pois oferecem uma combinação satisfatória em relação ao seu manuseio, flexibilidade no processamento, facilidade de fabricação e custo aceitável [3, 29].

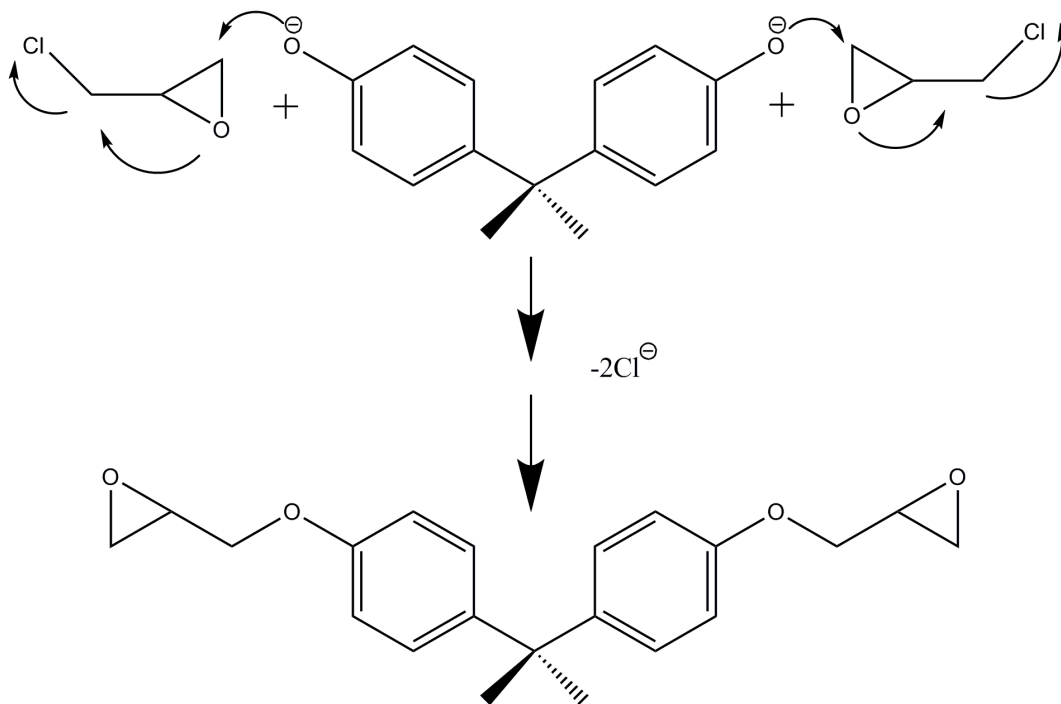
As resinas epoxídicas contêm pelo menos dois grupos epóxidos terminais que são conhecidos também como grupos oxirano ou etoxilina [30]. Elas podem ser aplicadas como revestimentos destinados à prevenção contra a corrosão em tubos metálicos [31], fabricação de condutores de eletricidade para aviões, com temperatura de operação maior ou igual a 200°C [32], no uso de emulsões de resina epoxídica para tampão (estabilização) em poços onde existe a necessidade de imiscibilidade com óleo [33], fabricação de tubos para próteses de membro inferior por possuir um excelente balanço entre massa e propriedades mecânicas [34], entre outras aplicações.

Entre essa classe de resinas, a mais comumente utilizada pela indústria é obtida pela reação da epiclorigidrina e o bisfenol A, dando resultado ao pré-polímero precursor da resina termorrígida denominada diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), como ilustrado na **Figura 1**, onde “n” subscrito nos colchetes da estrutura química é o índice que representa o número de unidades repetitivas do pré-polímero.



**Figura 1.** Estrutura química da resina epoxídica a base de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA) onde n é o número de unidades repetitivas.

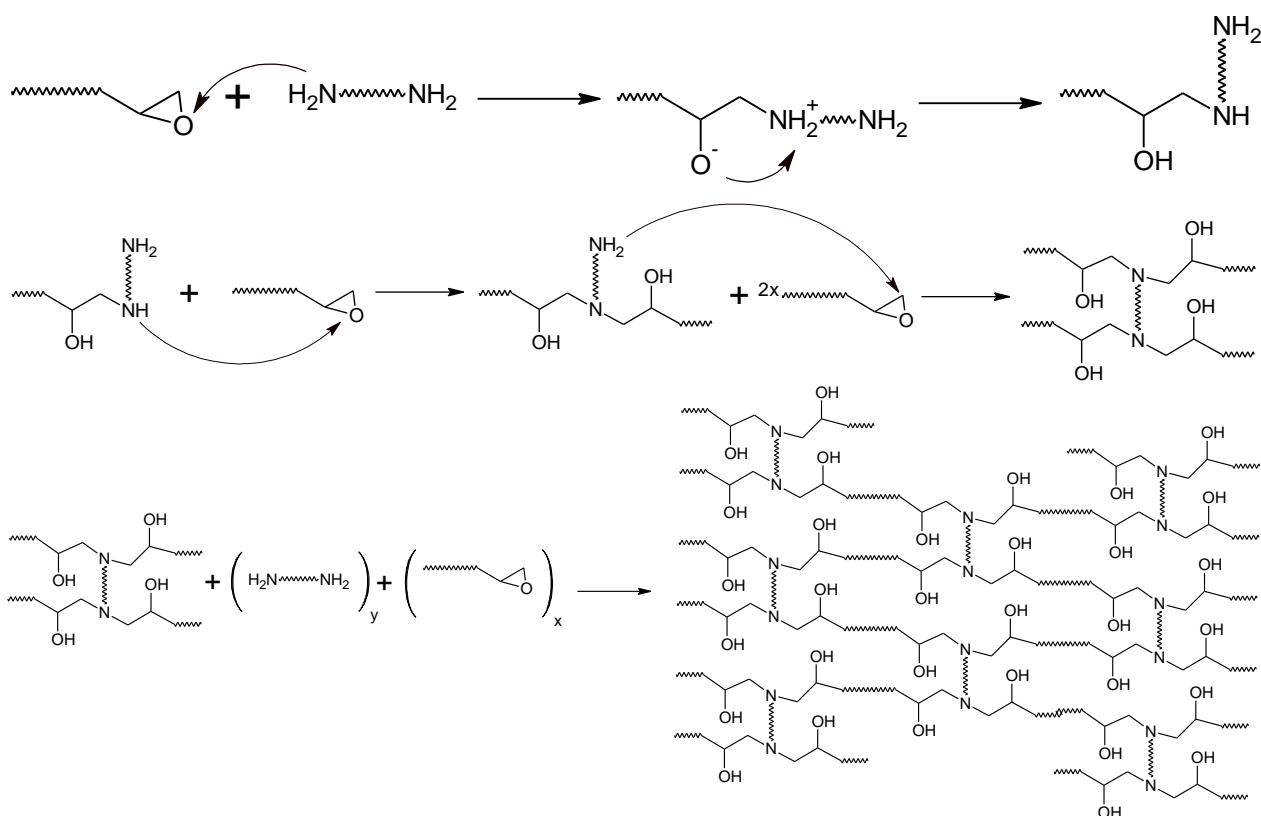
A reação de síntese da sua estrutura química ocorre na faixa de temperatura entre 50 - 95°C e a sua relação estequiométrica é controlada para produzir um pré-polímero com dois grupos epóxidos terminais, sendo que os pré-polímeros líquidos ou sólidos são produzidos por controle de massa molecular e são dependentes do equivalente molar de cada reagente que irá, por fim, formar o produto [29]. Para que uma reação em etapas ocorra de forma satisfatória, torna-se necessário que o pré-polímero possua funcionalidade maior ou igual a dois, *i.e.*, as terminações de cadeias precisam necessariamente ser compostas de grupos epóxidos. O pré-polímero resultante da **Figura 1** é compreendido como o produto resultante da reação entre compostos hidroxil polifuncionais com 1 – cloro, 2,3 – epoxipropano (epicloridrina) em meio básico, sendo o caso mais básico representado pelo esquema simplificado que está sendo ilustrado na **Figura 2**.



**Figura 2.** Mecanismo simplificado da reação entre a epicloridrina com o bisfenol.

A **Figura 2** representa esquematicamente a reação entre o grupo epoxipropano da epiclorigrina e as hidroxilas presentes nas terminações do bisfenol, através de substituição nucleofílica. Porém, a reação não envolve 100% de conversão e tanto o controle das condições quanto o  $M_w$  resultante da reação envolvem fatores associados a reações colaterais levando o bisfenol, *e.g.*, a adicionar apenas um grupo epóxido ou tendo alguns dos grupos epoxídicos mais reativos sendo hidrolisados durante a preparação do precursor da resina. Sendo assim, o índice observado na **Figura 1** geralmente corresponde a uma distribuição de massas e subprodutos que após a titulação correspondem a um valor de equivalente molar médio [35]. Em outras palavras, tanto a estrutura quanto o  $M_w$  da resina resultante são fortemente influenciado pelas condições da reação. O excesso de epiclorigrina pode favorecer na formação de grupos epoxídicos terminais, porém, pode resultar na redução do seu  $M_w$ . Além disso, a temperatura da reação pode gerar reações secundárias, como por exemplo, a clivagem hidrolítica de grupos epoxídicos levando a formação de grupos hidróxi adicionais [30].

A partir do pré-polímero de epóxi obtido pelo mecanismo proposto na **Figura 2**, a reação de cura é possível pela adição normalmente de um endurecedor a base de amina primária e/ou secundária, que por sua vez promove a reação de cura com base no seguinte mecanismo proposto conforme a **Figura 3** [29,30].



**Figura 3.** Mecanismo químico ilustrando as etapas de cura do complexo epóxi/endurecedor

Para que a reação ocorra, é necessário que a epóxi possua funcionalidade maior ou igual a dois. Sendo assim, a reação de cura inicia pela abertura da ligação epóxi e estabilização do íon  $O^-$  formado pela quebra da ligação cíclica do grupamento epoxídico [30]. Após o início da reação, a propagação da rede tridimensional ocorre em sucessíveis ligações formadas entre os grupos amina e os grupos epóxi, gerando assim a rede tridimensional da resina. A literatura consolidada a respeito dessa reação lista alguns dos fatores que afetam a formação da rede tridimensional das resinas epoxídicas curadas [36]:

- A funcionalidade dos monômeros (expressa pelo número de grupos funcionais por molécula de monômero);
- A reatividade dos grupos funcionais que participam da reação de cura (afetando a constante de velocidade da reação);
- A concentração molar inicial formada pelo pré-polímero, agente de cura e iniciador;
- Os caminhos da reação (mecanismo de reação), normalmente resultando em uma fração de conversão dependente das ligações de um determinado tipo de unidade monomérica.

Baseado nos critérios das condições de cura da resina, e assumindo que os precursores são responsáveis por garantir a homogeneidade da formação da rede tridimensional da resina na cura, a resina torna-se capaz de atingir as características atrativas pelas quais ela é empregada na indústria e que, levam em consideração suas propriedades mecânicas, químicas, boa adesão (justificando sua aplicação como revestimento e adesivos) [2,3], alta resistência ao intemperismo ambiental, entre outras características [37,38]. Porém, é descrito na literatura que existem algumas desvantagens nessa classe de termorrígidos, *e.g.*, a sua elevada densidade de ligações cruzadas que é responsável por torna-la intrinsecamente frágil [1], sendo essa uma das características que mais restringem seu uso como descrito já a aproximadamente duas décadas [37]. Além disso, ela foi descrita como ineficiente na condição de retardante de chama o que afeta algumas aplicações no campo dos revestimentos e adesivos [3, 39].

As características que envolvem a sua fragilidade mecânica sendo associadas com a densa rede de reticulações são concordantemente dependentes da sua formação durante esse processo químico irreversível. Esse processo se desenvolve através de uma reação exotérmica e as quantidades de agente de reticulação utilizados para compor a rede tridimensional da resina são adicionadas baseado, geralmente, na relação estequiométrica com o equivalente

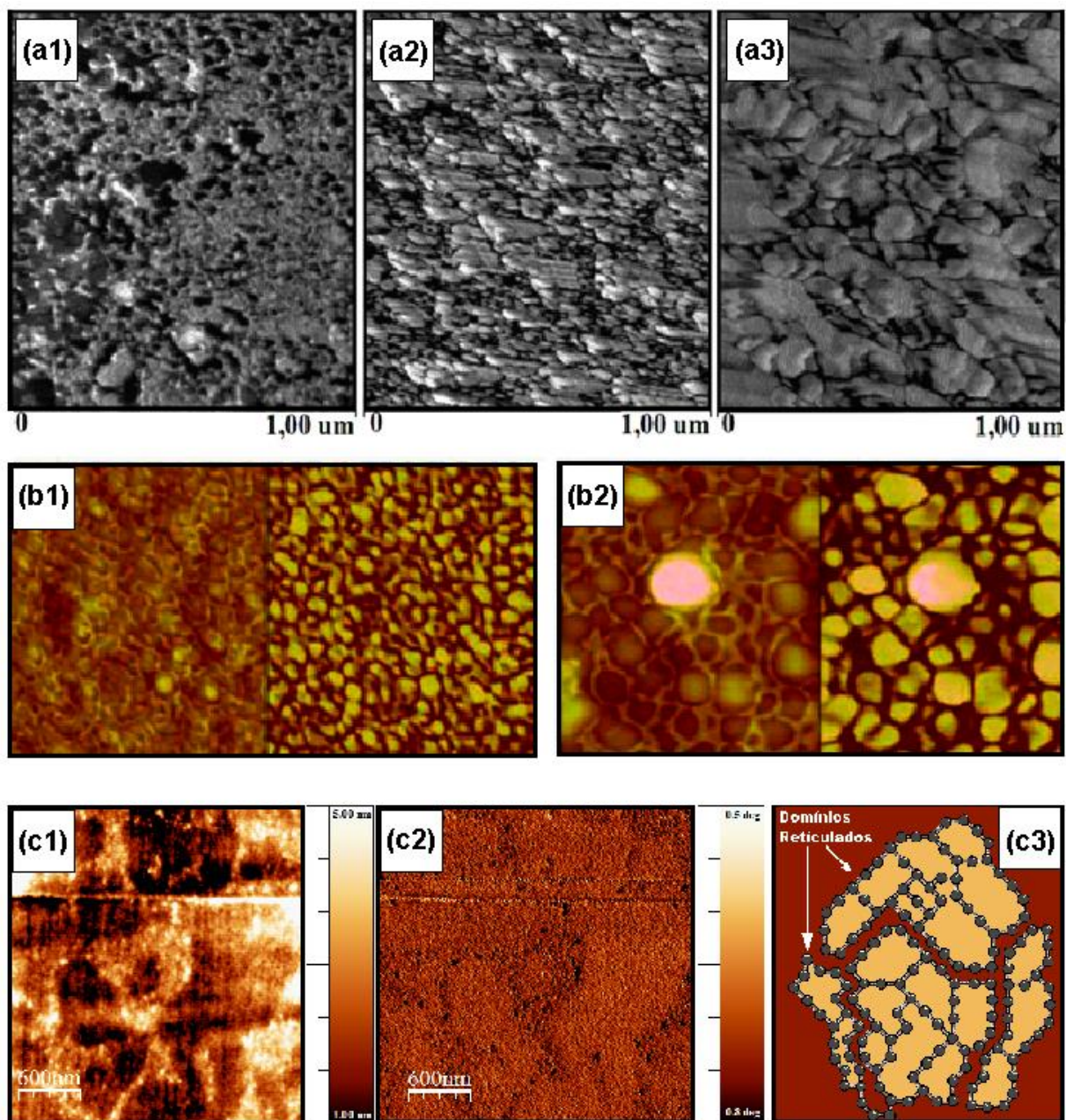
molar em massa (EMM) que corresponde à quantidade de grupos epóxido determinada de forma analítica (equivalente em  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Do ponto de vista prático, a formação de ligações cruzadas na resina é realizada sempre após a deposição ou moldagem e por isso dependendo da aplicação, o  $M_w$  que varia entre 450 – 4000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pode determinar se a resina vai ser utilizada pelo processo de fusão (resinas de fundição) ou em solução (fabricação de lacas e adesivos). Também pode ser manufaturada na forma de uma solução que contém diluentes reativos, geralmente diepóxidos ou alileterglicidil (substâncias de baixa viscosidade), que são capazes de aumentar a sua fluidez para processos como moldagem por transferência de resina (RTM) e ainda atuar como agente de reticulação [35].

## 2.2. Cura Não-homogênea das Resinas Epoxídicas

Após a formação da rede reticulada, compostos termorrígidos são geralmente entendidos como materiais homogêneos e, do ponto de vista teórico, formado por uma única cadeia molecular de peso infinito [23]. Este conceito, na prática não é evidenciado [23, 40-42]. A não homogeneidade da rede tridimensional tem sido evidenciada através de observações microscópicas na fratura de sistemas epoxídicos [40, 42] e em estudos que envolvem os fenômenos de relaxação molecular [19]. Esses estudos revelam a presença de morfologias do tipo nodular observadas na ordem de 1-10 nm, como ilustrado através das imagens de microscopia de força atômica (MFA), na **Figura 4**.

Essas regiões nodulares foram descritas como sítios de maior densidade de ligações cruzadas, resultantes de reticulação intramolecular e reações de ciclização [23]. Essas evidências demonstram que não apenas a densa rede de reticulações corresponde à fragilidade mecânica dos sistemas epoxídicos, mas sim, defeitos de hipersuperfície que passam despercebidos por estarem em um patamar atômico associado à microestrutura da resina depois de ser curada.

Essas evidências são suportadas por estudos que avaliaram a relação estequiométrica variando, por exemplo, 14, 20, 28 partes de amina por 100 de epóxido, que são referentes às imagens (A1), (A2) e (A3), respectivamente; 1/1 e 1,25/1 partes de epóxido/amina para (B1) e (B2), respectivamente [42], bem como na relação estequiométrica considerando a proporção 1/1 no uso da resina epoxídica a base de DGEBA e trietilenotetramina (TETA) (imagens (C1) e (C2), de topografia e fase, respectivamente [19]), representadas na **Figura 4**.

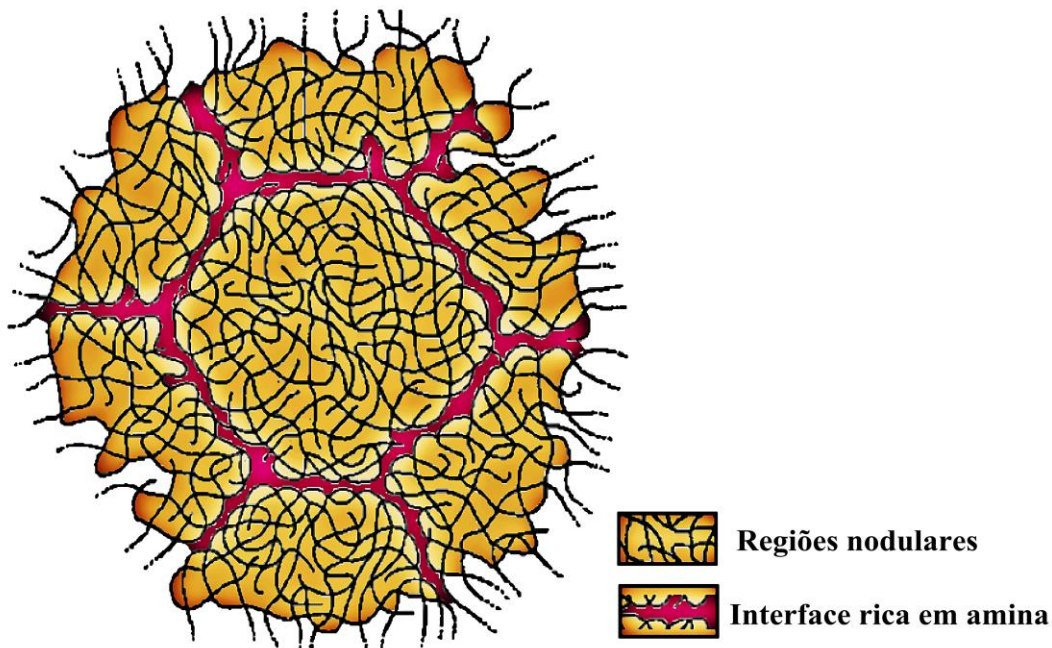


**Figura 4.** Imagens de microscopia por força atômica (MFA) apresentadas em trabalhos desenvolvidos onde: as imagens de fase (a1), (a2) e (a3) são correspondentes a 14, 20, 28 partes de amina por 100 de epóxico [40]; presença de regiões nodulares com partes de epóxico/amina de 1/1 e 1,25/1 para (b1) e (b2) respectivamente [42] e cura da resina epoxídica a base de DGEBA e trietilenotetramina (TETA) na proporção 1/1 (g/eq) apresentando a imagem de topografia (c1) e fase (c2) e uma representação esquemática (c3) do perfil da microestrutura na interface dos domínios nodulares [19].

Em todos os casos, foi constatado que a resina epoxídica possui domínios onde a região mais clara é mais rígida e a região escura é mais “macia” sendo então descrito como a formação nodular de regiões com alta concentração de ligações cruzadas e uma interface cuja região é rica em agente de reticulação e moléculas que perderam a capacidade de se difundir



ao longo da microestrutura a partir do aumento da viscosidade no processo de reticulação [42]. Essas pesquisas demonstraram que a formação da rede de reticulações das resinas epoxídicas durante a cura não é periódica e a reação entre grupos funcionais não ocorre de forma ordenada. As ligações químicas formadas no processo de cura, por exemplo, em sistemas epóxido/amina, ocorre pelo consumo da quantidade de amina presente na resina. A condição mínima para que a reação ocorra é que pelo menos um dos monômeros ou reagentes possua funcionalidade igual ou maior que dois e o outro maior que dois (geralmente o agente de reticulação). A reação entre a amina e a resina epoxídica pode ser conduzida a temperatura ambiente ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ) [42] e na primeira etapa do consumo do agente de reticulação são formados microgéis, que podem ser representados pelos domínios reticulados ilustrados na **Figura 4 (C3)** [23]. Conforme a reação ocorre, o  $M_w$  tende a aumentar elevando o tamanho dos géis, formados por ligações cruzadas e conseqüentemente, diminuindo a difusibilidade de moléculas em meio à reação. Este processo ocorre até o consumo total dos reagentes ou até que seja possível haver colisões moleculares capazes de formar ligações químicas. Como a difusão de moléculas não reagidas se torna restrita pela formação da rede tridimensional, torna-se propício o surgimento de uma interface entre os géis e sendo assim, domínios nodulares com alta densidade de ligação cruzada emergem dando origem a possibilidade de que os nódulos formados nas interfaces sejam pontos de fragilidade estrutural. A formação desse perfil de arranjo é ilustrada na **Figura 5**.



**Figura 5.** Desenho esquemático ilustrando em duas dimensões a morfologia nodular resultante da cura não homogênea da resina epoxídica curada com endurecedor a base de amina [23].



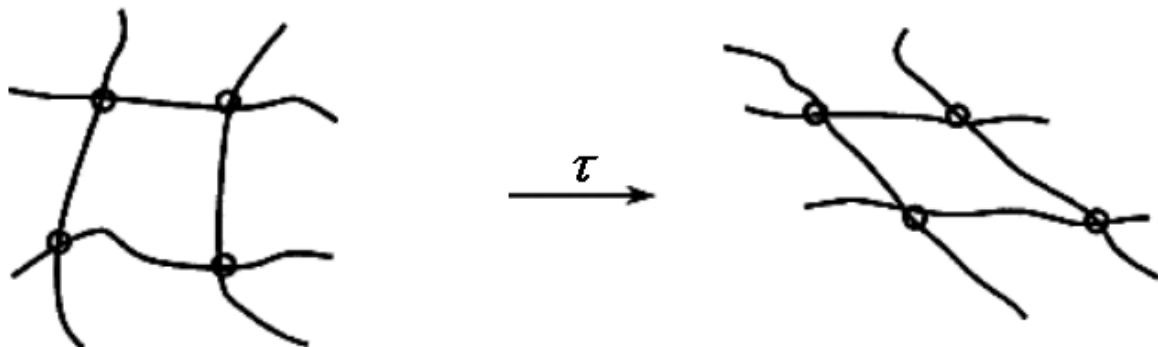
Assim como ilustrado na **Figura 4**, as regiões claras que determinam maior rigidez na análise de MFA estão associadas com a maior densidade de ligações cruzadas representada pelas regiões nodulares da **Figura 5** enquanto que, as regiões mais escuras nas imagens de MFA podem ser associadas com as interfaces que são descritas como depósitos de frações não reagidas como aminas e outros compostos de baixa massa molar. Do ponto de vista de propriedades mecânicas, a cura não homogênea pode ser um dos principais motivos para que a resina epoxídica possua características frágeis. É escrito que devido a essa formação de nódulos com alta densidade de ligações cruzadas apresentando em suas periferias regiões menos densas, podem ser carentes de sustentação mecânica [19, 22]. As evidências descritas na literatura sobre a homogeneidade da rede tridimensional, embora sejam claras, não são utilizadas como base das relações observadas na falha mecânica (como mecanismo protagonista das falhas). Essa observação pode ser importante para compreender os efeitos que são associados com a história térmica dos termorrígidos uma vez que, na maioria dos casos considera-se que as relações estruturais estão associadas com o histórico da cura, assim como, uma das principais desvantagens dessa classe de resinas para o seu desempenho tecnológico é ser intrinsecamente frágil [1, 19, 37].

### **2.3. Transição Vítre e Fragilidade Físico-química**

A resina epoxídica curada é considerada um polímero amorfo e tanto as suas propriedades mecânicas [43, 44] quanto o coeficiente de expansão térmica [45] dependem de sua história térmica enquanto que, a entropia configuracional se mantém inalterada pela impossibilidade das cadeias poliméricas se rearranjarem na rede [46]. A história térmica por sua vez depende tanto da temperatura de cura quanto da taxa de resfriamento do material para alcançar a condição de estado vítreo. Do ponto de vista da temperatura de cura, as restrições configuracionais são dependentes da atividade cinética, presença de reações laterais na rede tridimensional e da conversão dos reagentes na formação da rede. Geralmente nesse caso é aplicado uma pós-cura para eliminar a entalpia residual de cura [47]. Para a condição do resfriamento, dependendo da taxa com que esse processo ocorre, o congelamento da microestrutura pode acabar conservando estados configuracionais que não atingem o estado de menor energia na microestrutura [48, 49] e, nesse caso, a microestrutura se encontrará tensionada sob pena de falha mecânica. Jensen e Jakobsen [50] mencionam que além da temperatura envolvida nesse processo, existem outros fatores como, *e.g.*, o grau de cura (que

nesse caso também é dependente da temperatura, entre outros fatores), razão de mistura entre multicomponentes e presença de cargas e reforços. Durante o processo de reticulação nas resinas o processo de transformação envolve fenômenos químicos e físicos que levam a sua rigidez estrutural característica. Na cura, uma transição de líquido viscoso para um estado sólido elástico ocorre, porém, subsequentemente o material em condições normais de trabalho se encontrará em um estado abaixo da  $T_g$  e, no caso de utilizar-se de uma matriz com carga de reforço, tensões residuais podem levar a uma distorção significativa da peça final [51]. Além disso, relações lineares já foram assumidas entre as propriedades mecânicas [52], módulo elástico [53], o grau de conversão da resina pura e relações de empenamento e tensões residuais em compósitos laminados, com resultados assimétricos durante a cura [54]. De acordo com Kim *et al* [55], essas são umas das características chave para o comportamento do stress mecânico sob deformação constante em polímeros vítreos que tanto tem deformações direcionais quanto sob o ponto de vista do cisalhamento. Os autores ressaltam que dependendo da história térmica, ao atingir o patamar vítreo, haverá um efeito direto na magnitude do stress e no amolecimento, sendo esses fatores que alteram ainda mais a  $T_g$  sob o aspecto do envelhecimento do material.

Os mecanismos moleculares que envolvem a relaxação sob a aplicação de tensão, ou da fluência e regeneração (*creep/compliance*) em polímeros vítreos, são continuamente alvos de interesse investigativo sendo que é considerado que a difusão e a migração de defeitos conformacionais, assim como os de empacotamento molecular, dentro e entre moléculas individuais no estado vítreo, podem direcionar observações sobre a resposta mecânica em condições que envolvem as variações da história térmica e stress abaixo da  $T_g$  [56]. A **Figura 6** apresenta uma representação ilustrativa sobre a deformação imposta sob a aplicação de uma tensão em estruturas moleculares, como por exemplo, um termorrígido.



**Figura 6.** Representação esquemática de uma tensão aplicada sob o ponto de vista de ligações químicas em uma rede reticulada apresentando aspectos associados a sua resposta viscoelástica.

Considerando o comportamento de relaxação sobre tensão abaixo da  $T_g$  para entender como a rigidez estrutural do termorrígido e a transição vítrea são importantes, nesse ponto, com a exigência de trabalho mecânico, o material deixa de ser um sólido rígido, com irrestrita mobilidade molecular (que rege seu módulo vítreo) para apresentar um comportamento “maleável” ou “deformável”, sendo esse domínio regido pela barreira energética de mobilidade molecular e pelas relações topológicas do módulo elástico, *e.g.*, emaranhamentos de cadeias e pontos de reticulação associados à restrição da rede tridimensional. A regeneração de polímeros após o fenômeno de fluência é considerada no contexto de separar respostas elásticas e inelásticas. Pode ser tomado como exemplo prático o efeito da birrefringência, que é a alteração óptica nos índices de refração sob uma deformação mecânica, ao analisarmos essa deformação observa-se um mecanismo que envolve efeitos elásticos causados pelo movimento de reorganização dos defeitos segmentais e de entrelaçamento entre os segmentos de cadeia (como ilustrado no desenho esquemático da **Figura 6**) além de efeitos inelásticos e perda subsequente de integridade estrutural de pontos de entrelaçamento que explicariam a deformação persistente conhecida como plástica ou residual, levando a distorções de cor sob a refração da luz.

Esses fenômenos se encontram dependentes em um modelo viscoelástico, abaixo da  $T_g$ , como o coeficiente de expansão térmica e volume livre, em regime linear. Tratando-se de uma resposta que envolve múltiplos componentes em um estado que está abaixo da  $T_g$ , emerge o conceito de fragilidade estrutural que na físico-química tem sua concepção sob o aspecto da mobilidade molecular e trata-se de uma questão energética onde os átomos se encontram mais ou menos cooperativos, enquanto que, o mecanismo para a fragilidade mecânica envolve questões como a rigidez, módulo mecânico e imperfeições micro estruturais, que são dependentes das interações topológicas da estrutura molecular. Pesquisas que estão a décadas tentando explicar esses fenômenos apresentaram a relação das imperfeições de hipersuperfície com flutuações de energia potencial que são caracterizadas como domínios ergóticos (estatísticos) [18, 19], onde, foi evidenciado que materiais de elevado  $M_w$  não são capazes de se estruturar em sólidos ideais [20,24, 27]. Quando se direciona a atenção para uma temperatura fixa de transição vítrea, por exemplo, estamos nos deparando com um fenômeno físico-químico composto por flutuações de energia com patamares energéticos estatísticos, os quais, quando superados em conjunto levam a manifestação da mobilidade molecular, superando o que conhecemos como faixa de temperatura para transição vítrea. A transição vítrea, conhecida como uma transição termodinâmica de segunda ordem é uma das propriedades mais importantes para compreender

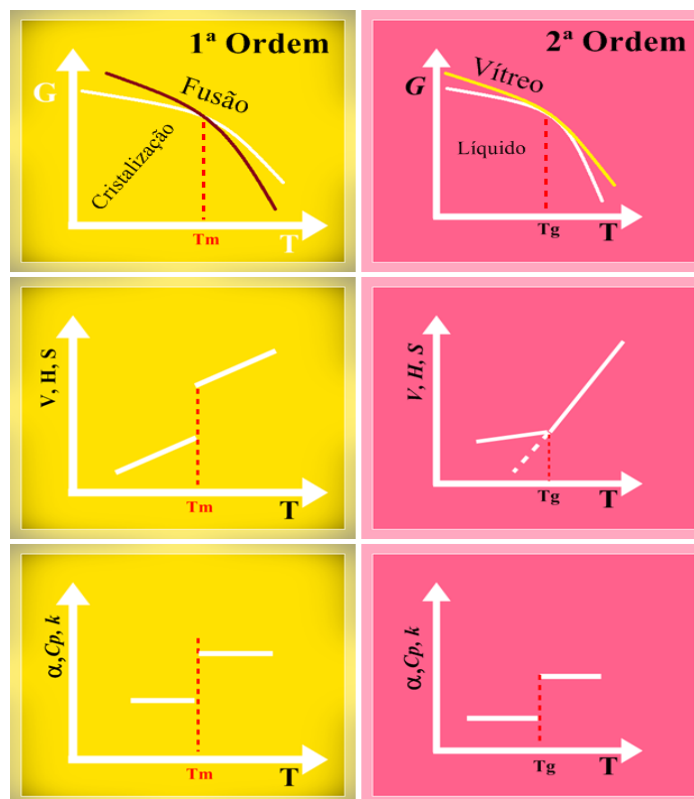
as modificações em materiais poliméricos. *Apud* Cheng [57], de acordo com Ehrenfest, as transições termodinâmicas de estado físico podem ser classificadas como de primeira e segunda (ou pseudo-segunda) ordem. A transição de fase de primeira ordem é definida por uma função de energia livre, que é contínua em qualquer variável de estado determinada, *e.g.*, pressão ( $P$ ), volume ( $V$ ) e temperatura ( $T$ ) e apresenta descontinuidade na primeira derivada parcial com relação às variáveis de estado (**Equações 1, 2 e 3**) como ilustrado na **Figura 7**, sobre a transição de segunda ordem:

$$\left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S \quad (1)$$

$$\left[ \frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \quad (2)$$

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_P = H \quad (3)$$

Onde  $G$  é a energia livre de Gibbs,  $T$  é a temperatura absoluta,  $P$  é a pressão,  $V$  é o volume,  $S$  a entropia, e  $H$  a entalpia.



**Figura 7.** Representação esquemática das respostas termodinâmicas relevantes para transições de primeira e segunda ordem (na transição vítrea) de acordo com Ehrenfest [57].

A transição de segunda ordem é definida através da descontinuidade na derivada parcial segunda da função energia livre com relação a variáveis de estado [58-60]. Tanto a função de energia livre e suas derivadas parciais primeiras são consideradas funções contínuas das variáveis de estado. Sendo assim, não há descontinuidade de  $S$ ,  $V$  e  $H$  na transição, porém é observada a descontinuidade na capacidade calorífica ( $C_p$ ), no coeficiente de compressibilidade ( $k$ ) e no coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ), **Equações 4, 5, 6 e 7**, como ilustrado na **Figura 7**.

$$\left[ \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_P = \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_V = \frac{C_p}{T} \quad (4)$$

$$\left[ \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T = \left[ \frac{\partial G}{\partial P} \right]_V = -kV \quad (5)$$

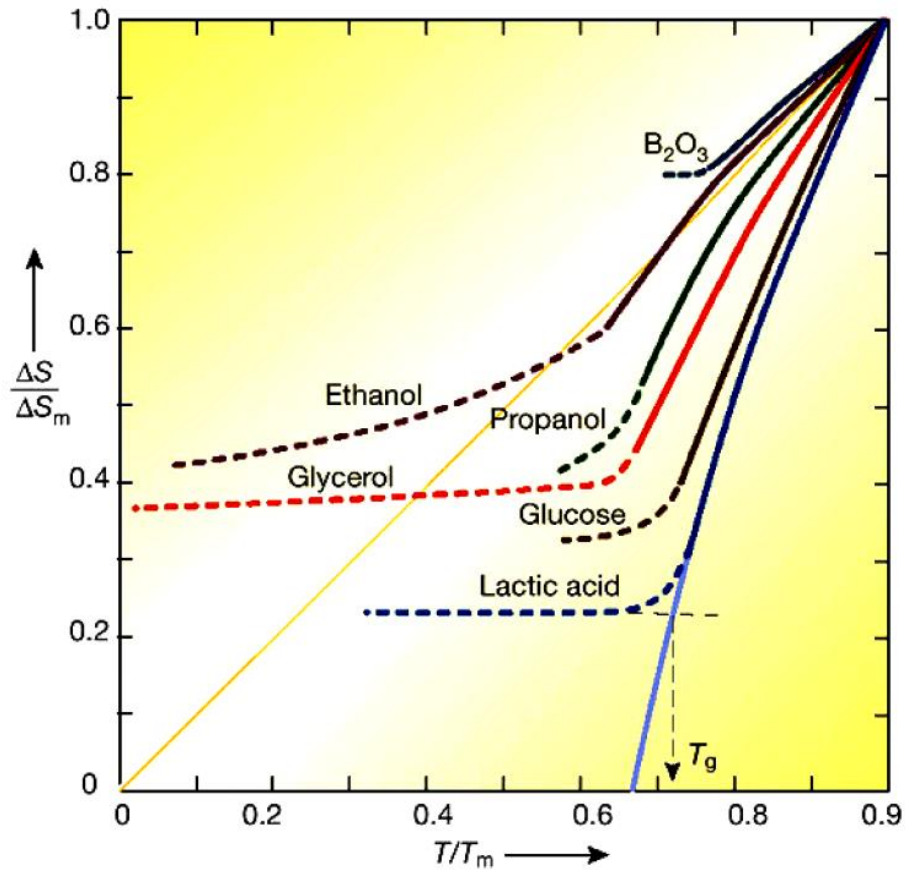
$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P = \left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_p \quad (6)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_T \right]_P = \left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha V \quad (7)$$

Essas observações matemáticas sugerem que existem diferenças finitas nos valores de  $C_p$ ,  $k$  e  $\alpha$  decorrentes da transição observada em cada fase. Os materiais descritos como sólidos não-cristalinos (e/ou materiais amorfos), que também são conhecidos como líquidos super resfriados como a resina epoxídica, não apresentam estrutura cristalina por ser reticulado, passam do estado sólido diretamente para o estado líquido, no caso dos amorfos não reticulados ou apenas não manifestam transição de primeira ordem como no caso dos termorrígidos. Nesse caso, a única manifestação associada fisicamente é a aquisição de mobilidade molecular decorrente da descontinuidade de  $C_p$ ,  $k$  e  $\alpha$ , caracterizando a transição de segunda ordem. Na transição de segunda ordem, mesmo na ausência de uma transição de primeira ordem, há a alta probabilidade de que ocorram modificações que estão associadas com as principais dependências entre a estrutura e as propriedades, sendo que as

manifestações físicas, tais como capacidade calorífica, coeficientes de expansão térmica e compressibilidade térmica, estão intimamente relacionadas com o equilíbrio estrutural e energético da microestrutura, sendo capaz de alterar as propriedades mecânicas e viscoelásticas do material. Diferente de uma transição de primeira ordem (que apresenta desestruturação de um arranjo ordenado), como no caso da fusão, a transição de segunda ordem não ocorre em uma temperatura, e sim, em uma faixa, e por isso a melhor denominação seria um intervalo de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A transição vítrea é um complexo fenômeno de relaxação caracterizado pela cooperatividade segmentar que ocorre ao longo da estrutura dos materiais [24]. Estes processos de relaxação são dependentes das forças de interação no sistema. A transição vítrea se manifesta quando a estrutura do material experimenta um aumento da amplitude de vibração molecular, causando perturbações na conformação molecular através de movimentos cooperativos rotacionais, translacionais e longitudinais [27]. Perante a complexidade da transição vítrea, diferentes conceitos foram utilizados para descrever esta transição e mesmo assim até o que se tem conhecimento, a transição vítrea é um dos principais problemas da física da matéria condensada, pois este é um fenômeno complexo que vem sendo estudado desde a década de 30 por diferentes teorias [61]. O pressuposto colocado por Kauzman elucidava essa problemática e as adversidades associadas a esses modelos. Para se ilustrar essa adversidade, pode-se correlacionar o trabalho de Kauzman [26] e Gibbs e DiMarzio [62]. Kauzman levantou observações físicas que colocavam a transição vítrea como um fenômeno puramente cinético, *i.e.*, um domínio regido por equilíbrio, velocidade de resfriamento, tempo e tensões associadas a configurações moleculares que apresentavam estado de equilíbrio variável com as condições do meio em movimento. Subsequente a seu estudo Gibbs e DiMarzio apresentaram evidências que consideravam a transição vítrea como um fenômeno termodinâmico, uma vez que a entropia configuracional era uma variável totalmente dependente de como o arranjo molecular estaria disposto no estado antes e após o aquecimento [62]. Baseado no trabalho de Kauzman, [26], a **Figura 8** apresenta uma das observações clássicas que consideraram os seus apontamentos.

Na pesquisa de Kauzman, foi estudada a diferença de entropia entre os estados (líquido e cristalino) para seis diferentes substâncias como uma função da temperatura. Através dos resultados pode ser observado que os líquidos, ao serem resfriados, possuem maior capacidade calorífica ( $C_p$ ) do que os seus respectivos cristais. Essa observação foi importante para a compreensão da sua teoria, pois, os líquidos super-resfriados tenderam a estabilizar a queda de entropia desviando do comportamento típico de Arrhenius.



**Figura 8.** Diferenças de entropia entre o líquido super-resfriado e a fase cristalina representada pela entropia normalizada na fusão [26].

Ao extrapolar as curvas de resfriamento, Kauzman apontou que um líquido resfriado lentamente ao ponto de se tornar um líquido super-resfriado, passando por uma transição vítrea (platô onde os materiais tendem a estabilizar a entropia), refletiria que a entropia de uma substância, no estado líquido, poderia ser menor do que a entropia do estado sólido na mesma temperatura. Assim, demonstrou que aceitar que o estado vítreo fosse puramente termodinâmico implicaria em aceitar que a entropia do sólido pode ser maior que a do líquido na mesma temperatura, pois, este não depende apenas do estado inicial e final, ao qual é submetido durante o processo de resfriamento. Essa teoria mais tarde veio a ser conhecida como o paradoxo de Kauzman. Através dos resultados ilustrados na **Figura 8**, Kauzman propôs um modelo cinético para a transição vítrea, onde se supõe que ao resfriar um líquido, os graus de liberdade molecular começam a ser reduzidos e o movimento molecular se torna muito lento para apresentar variação da entropia. A relação do excesso de calor do líquido sobre a formação do cristal se dá pelo fato dos líquidos super-resfriados apresentarem um excesso de entropia que desvia do comportamento de Arrhenius e através do super-resfriamento ou extrapolação da curva do excesso de entropia, os materiais teriam a tendência

de fixar-se na temperatura onde exista um mínimo de entropia. A característica da temperatura teórica ideal neste estado fundamental se tornou conhecida como temperatura Kauzman ( $T_k$ ) [63].

Gibbs e DiMarzio se dedicaram a resolver o paradoxo de Kauzman e assumiram que a transição vítrea é um estado de equilíbrio termodinâmico de segunda ordem [64]. Em outras palavras, Gibbs e DiMarzio utilizaram uma temperatura de transição teórica ( $T_0$ ) através do modelo de retículo proposto por Flory e Huggins [61]. Mais tarde a correlação entre as temperaturas teóricas  $T_k$  e  $T_0$  foram descritas por Kovacs [65] como equivalentes ( $T_k=T_0$ ). No modelo de retículo, foi avaliado por meio de distribuição estatística que o número de arranjos possíveis no sistema diminui a possibilidade de rearranjos e de configurações estruturais. Entretanto, como a temperatura de transição vítrea obtida varia com o tempo requerido para a aquisição de dados, foi reconhecida a natureza cinética da transição vítrea.

Na transição vítrea o aumento da vibração molecular do sistema ocorre quando existe energia térmica ( $kT$ ) suficiente para superar os mínimos de energia no sistema. Baseado nos estudos de configuração molecular descritos por Gibbs e DiMarzio e no estabelecimento de um sistema fundamental, onde a partir do resfriamento seja possível alcançar uma temperatura onde a entropia configuracional seja igual a zero, então, nestas condições, o sistema tenderia para o menor “mínimo” de energia potencial de superfície.

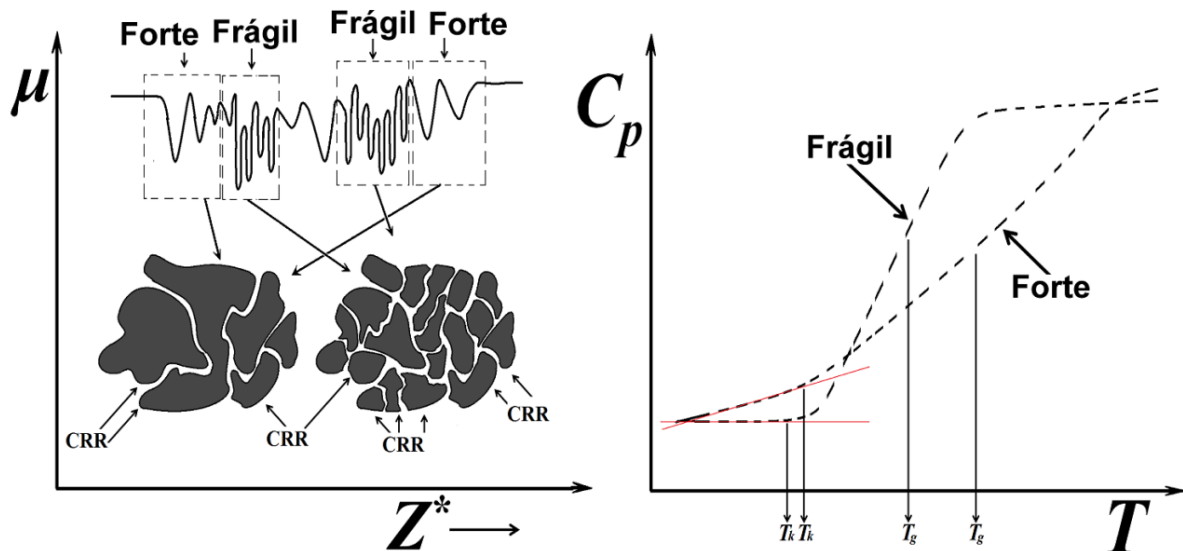
Adam e Gibbs em 1965 [25], baseado no conceito de moléculas individuais que passam por barreiras de energia estabelecidas pelos seus vizinhos, propuseram que para fluxos viscosos ocorrem rearranjos cada vez mais cooperativos de grupos de partículas. Cada grupo é capaz de rearranjos independentes de outros grupos no sistema, porém para cada dimensão mínima de um determinado grupo, existe uma íntima energia potencial e uma individual dependência da temperatura. Foi neste contexto que Adam e Gibbs, ao avaliar a relação entre os grupos de rearranjo independentes e a entropia configuracional total de líquidos, chegou à relação descrita na **Equação (8)**.

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{C}{TS_c} \quad (8)$$

Onde  $S_c$  é a componente configuracional da entropia total e  $C$  é a constante que contém o termo  $\Delta\mu$ , que é a barreira de energia livre que deve ser atravessada pelo rearranjo do grupo. Sendo assim, desde que a entropia configuracional permaneça constante, esta é apenas outra forma de representação da lei de Arrhenius [66]. Em relação à barreira de energia livre a



**Figura 9** apresenta uma representação esquemática que ilustra o conceito de energia potencial associado aos grupos de rearranjo independentes para cada subsistema de moléculas individuais descritos por Adam e Gibbs.



**Figura 9.** Curvas de energia potencial ( $\mu$ ) em função de coordenadas moleculares ( $Z^*$ ) representando a diferença entre materiais fortes e fracos através das diferenças associadas aos CRR através da variação de  $C_p$  [66].

A **Figura 9** apresenta a relação descrita pela teoria através da comparação dos domínios observados em uma microestrutura hipotética, onde, há interfaces periféricas, que caracterizam descontinuidades microestruturais no arranjo molecular disposto no plano ( $Z^*$ ). A observação de coordenadas moleculares ilustra a transmissão de calor, por exemplo, assumindo que as moléculas precisam atingir um estado de energia vibracional suficiente para romper a barreira energética e entrar em ressonância de movimentos conformacionais, longitudinais e translacionais entre a soma dos átomos envolvidos e interligados. Cada pequena falha de continuidade da microestrutura representa uma flutuação na barreira energética e por tanto, cada grupo independente, no total da microestrutura, é considerado uma região de rearranjo com um subsistema independente, que mais tarde será descrito como CRR. A inclinação da curva de  $C_p$ , por sua vez, esta associada com a dificuldade de atingir a barreira energética, pela capacidade das moléculas transportarem o calor ao longo da microestrutura. Angell [67] descreve que para cada potencial de interação deve existir uma hipersuperfície de energia potencial única e imutável para um sistema de partículas, porém a hipersuperfície de energia livre vai depender da temperatura. O conceito de flutuações de energia potencial pode ser utilizado para caracterizar os líquidos super-resfriados como fortes

e fracos, *i.e.*, quanto maior o número de mínimos (flutuações espaciais de energia potencial) mais frágil termodinamicamente será o material. Angell propôs uma escala que descreve o comportamento dos líquidos no resfriamento e basicamente esta escala relaciona o quanto os líquidos, ao serem resfriados, destoam do comportamento de Arrhenius. O conceito de fragilidade apresentado por Angell em 1985 [24] é uma forma de classificar os materiais como forte e frágil, *i.e.*, quando o resfriamento segue o comportamento de Arrhenius o material é considerado forte enquanto os materiais que desviam do comportamento de Arrhenius (Comportamento não-Arrhenius) são considerados frágeis [68].

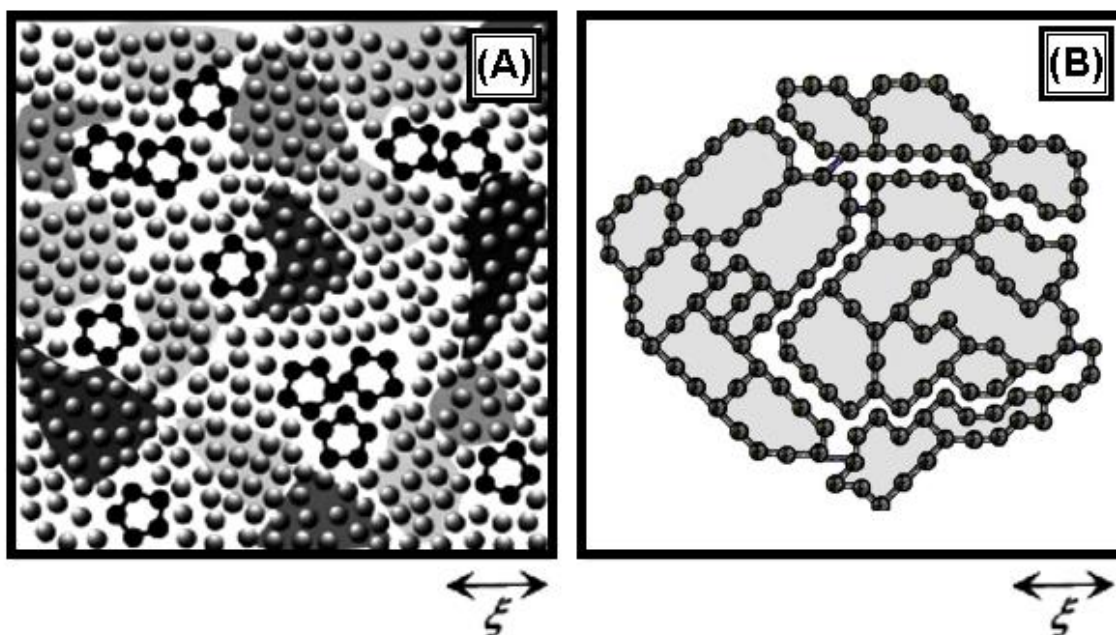
O índice de fragilidade ( $m$ ) caracteriza a energia de ativação aparente de relaxação estrutural na  $T_g$  normalizado pelo valor máximo da  $T_g$  [69]. De forma geral os valores de  $m$  oscilam entre dois limites de fronteira que são  $m = 16$  (forte) e  $m = 250$  (frágil) [70]. Outra observação é de que, quando o líquido é forte e segue o comportamento de Arrhenius através do resfriamento, o sistema apresenta a tendência de fixar-se na temperatura em que a entropia em excesso tende a desaparecer, *i.e.*, a temperatura Kauzman ( $T_k$ ) e por isso, o índice de fragilidade é uma forma possível de correlacionar às mudanças na microestrutura dos materiais com fatores entrópicos e energéticos.

No estado vítreo, os fenômenos de relaxação ocorrem por cooperatividade e os efeitos de conformação e o aumento da vibração molecular são dependentes dos graus de liberdade [27] das interfaces estruturais. Segundo Saiter *et.al.* [71], o movimento de reorganização de uma unidade estrutural só é possível se certo número de elementos vizinhos também for rearranjado. Como descrito anteriormente por Adam e Gibbs [25] estas unidades estruturais independentes são denominadas regiões de rearranjo cooperativo (CRR) e são definidas como subsistemas que, mediante uma flutuação térmica, podem se reorganizar em outra configuração, independentemente de seu ambiente. Sendo assim, para descrever os processos de relaxação, o tamanho médio de uma região de rearranjo cooperativo pode ser definido pela quantidade ( $Z(T)$ ) que é correspondente à relaxação de um número médio de unidades estruturais que passa de uma configuração para outra [71,72]. ( $Z(T)$ ) pode ser definido como [71]:

$$Z(T) = \frac{T_g}{T_g - T_k} \quad (9)$$

onde  $T_k$  é a temperatura Kauzman (equivalente a temperatura Vogel ( $T_0$ )) [65,73].

Uma observação importante feita por Saiter é que do ponto de vista energético, quanto maior o tamanho médio de um CRR na transição vítrea, menor será a altura da barreira potencial e maior será a ergodicidade que a hipersuperfície do CRR necessite superar durante o processo de relaxação [71]. Também é possível observar através da **Equação (9)** que a presença dos CRR esta intimamente relacionada com a relação entre uma transição vítrea ideal ( $T_k$ ) e a medida experimental ( $T_g$ ). Isto remete ao fato de que quanto menos interfaces independentes, menores serão as flutuações de energia potencial e, portanto, mais próxima será a  $T_g$  da  $T_k$ . Simon e McKenna [74] descrevem que o grande obstáculo para a resolução da existência ou não de uma transição vítrea ideal é a falta de métodos experimentais adequados para determinar a resposta de equilíbrio de um material líquido na formação do estado vítreo abaixo da sua temperatura transição vítrea ( $T_g$ ). A dificuldade reside nos tempos excessivamente longos que são necessários para atingir a densidade de equilíbrio. Por exemplo, embora a  $T_g$  nominal seja muitas vezes considerada como sendo o valor correspondente a um tempo de relaxação de aproximadamente 100s, o tempo necessário para atingir o equilíbrio apenas 10 K abaixo de  $T_g$  aumenta o tempo por quatro ordens de grandeza para um material vítreo típico como o poliestireno [75]. Portanto, Simon e McKenna, buscando evidências experimentais de uma transição vítrea ideal, concluíram que não é necessário invocar o estudo termodinâmico da transição vítrea. A origem física da dinâmica lenta em líquidos super-resfriados, que é aumentada drasticamente abaixo da  $T_g$ , é determinada pela distribuição de densidades. A amplitude de flutuações de densidade faz com que a transição vítrea seja entendida como um fenômeno ergótico (estatístico) e, portanto, as interfaces estruturais descritas por Adam e Gibbs e os poços de energia potencial são intimamente responsáveis pela crise entrópica e pela forma que a energia é transferida de forma cooperativa entre as imperfeições de hipersuperfície. Tanaka [76], como base na **Figura 10**, descreve que mesmo que um líquido esteja acima do ponto de fusão não estará num estado homogêneo desordenado, pois, favorecido localmente, as estruturas são criadas e aniquiladas aleatoriamente (em alguns casos, de forma cooperativa [77]). As flutuações de densidade são caracterizadas como ilhas metaestáveis, assim como ilustrado na **Figura 10 (A)**, e fazem com que em uma escala de tempo muito mais lenta do que a um tempo de relaxação, a falta de homogeneidade seja espalhada no sistema a tal ponto que deva parecer homogêneo, e assim, essa heterogeneidade é chamada heterogeneidade dinâmica [76,78].



**Figura 10.** Desenho esquemático representando a formação de ilhas metaestáveis em função de coordenadas moleculares ( $\xi$ ) em temperaturas próximas da temperatura de fusão ( $T_m$ ) [76] (A) e comparação hipotética com a presença de uma microestrutura reticulada (B) descrita em pesquisa com a resina DGEBA em trabalho anterior [20].

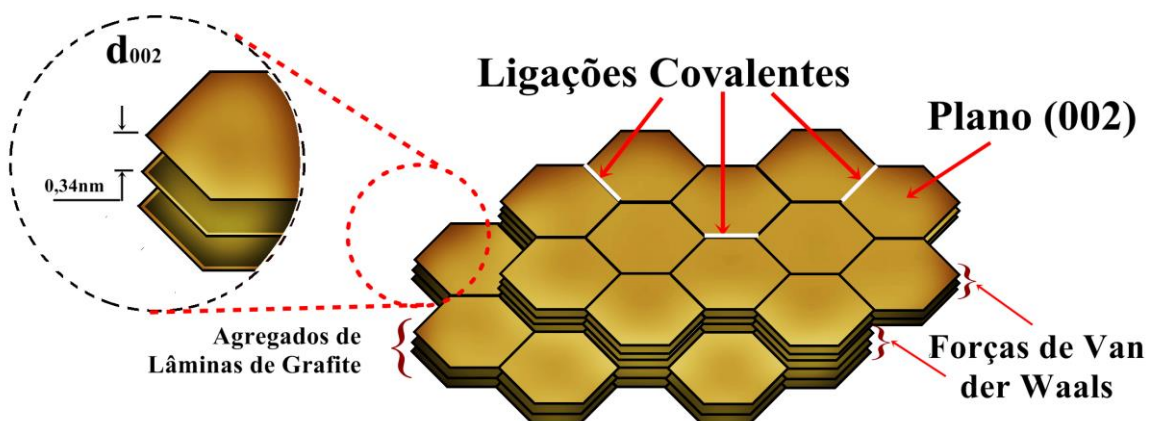
Comparada ao estado rígido de uma microestrutura de um termorrígido, como a resina epoxídica, as interações restritas pelas amarras da formação reticulada tornam a manifestação dos fenômenos de relaxação observáveis em uma escala de tempo menos sutil, como observado em trabalho anterior [20], onde através de espectros que representavam a manifestação dos fenômenos de relaxação colocaram em evidência um pico em aproximadamente  $2.5 \times 10^9$ s associado a fenômenos de relaxação relatados como movimentos de interface entre domínios de regiões reticuladas que foram descritos como resultantes da não homogeneidade da resina epoxídica na cura.

## 2.4. O Uso do Grafite e sua Funcionalização como Reforço

Perante a observação de imperfeições na microestrutura da resina epoxídica, é observável na literatura uma vasta gama de pesquisas que utilizam nanopartículas em matriz de resina epoxídica. Podem ser citadas pesquisas que envolvem o uso de oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) [17-20], o grafite na sua forma expandida (GE) [22], nanotubos de carbono (NTC) [79] e nanotubos de Halosita (NH) [80,81]. As vantagens desse tipo de tecnologia se firmam no fato de que dispersão de uma quantidade mínima pode atuar

trazendo benefícios estruturais como a manutenção do encolhimento de peças manufaturadas, melhorias em propriedades mecânicas, cisalhamento, compressão, alteração da transição vítrea, elevação da estabilidade térmica e até mesmo a condutividade [82]. Outro fator de interesse tecnológico é o fato de nanopartículas, devido a suas dimensões e área de contato superficial dependendo da presença de grupos funcionais, serem capazes de influenciar diretamente na reação de cura [83,84]. Em comparação com outras nanopartículas, o grafite possui características atraentes, como por exemplo, condutividade térmica e elétrica, além de ser capaz de promover o mesmo incremento nas propriedades mecânicas e de barreira que outras cargas de reforço [85]. Esses compósitos são visados para o campo de aplicações que envolvem a fabricação de dispositivos eletrônicos ou anti-estáticos, blindagem magnética, desenvolvimento de mídias de gravação, membranas de células de combustível, entre outras [86]. Uma das tendências atuais esta no desenvolvimento de dispositivos miniaturizados onde seu desempenho, devido à elevada densidade de integração acaba por promover maior densidade de fluxo de calor elevando a temperatura de funcionamento de equipamentos [87].

As folhas de grafite, como ilustrado na **Figura 11**, são nanocargas em duas dimensões (2D) que consistem em camadas empilhadas de grafeno mantidas por forças de Van der Waals com distância interlamelar de 0,34nm, valor teórico de área superficial específica de 2630 – 2965 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e elevada razão de aspecto [88]. Considerando essas características, o grafite se torna uma escolha ideal devido sua característica intrínseca de agir como um espalhador de calor, possuindo alta condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica ( $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) (o que diminui fatores, *e.g.*, a expansão que deforma capacitores, pois geralmente são preenchidos com resina epoxídica) e baixa densidade (2,25 gcm<sup>-3</sup>) (que mantém o equilíbrio entre um peso adequado para o produto final) [89].



**Figura 11.** Ilustração esquemática no plano basal 002 das folhas de grafite empilhadas.

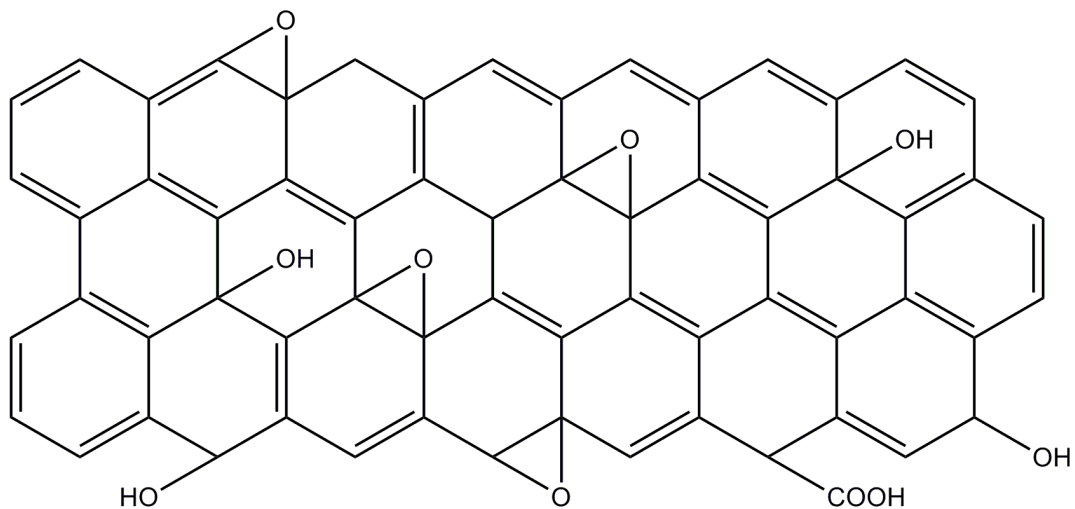
Yu *et al.* [90] demonstraram que folhas de grafite obtidas a partir do grafite natural esfoliado garante melhorias nas propriedades térmicas, quando comparado com a resina pura. Os autores demonstraram que em comparação com nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), poucas camadas de grafite com razão de aspecto similar promoveram duas vezes mais condutividade térmica quando incorporado na resina epoxídica. Também já foi evidenciado que o grafite na sua forma natural proporcionou incremento de 10 e 25% no módulo de elasticidade ( $E$ ) para 2,5 e 5% em massa (%m), respectivamente adicionados na resina pura [91]. Nesses mesmos compósitos a resistência a tração foi 21% mais elevada para 2,5 %m de grafite e de apenas 9% para a adição de 5 %m, em relação à resina epoxídica pura. Essa redução de resistência à tração ( $\sigma$ ) para 5 %m ocorreu pela agregação do excesso de folhas, no entanto, a adição do grafite em comparação com a resina pura demonstrou, segundo esse estudo, que o grafite pode ser uma carga capaz de proporcionar transferência de esforço da matriz para as suas folhas.

Além do grafite na sua forma natural, a adição de GE em teores de 0,5 e 1% m apresentou incremento de 52 e 91%, respectivamente nos valores de  $E$  enquanto que para  $\sigma$  o incremento foi 11 e 34%, respectivamente [92]. Nesse caso, o GE pode ser mais bem disperso uma vez que a sua maior distância basal pode favorecer na interpenetração das cadeias poliméricas em meio a suas folhas. Comparativamente com os valores de  $E$  para o GE, foi verificado também, através da funcionalização da superfície do grafite com grupos epoxídicos, 29 e 50% de aumento para  $E$  assim como 19 e 30% de aumento nos valores de  $\sigma$  em relação à adição de 0,5 e 1% m, respectivamente. Embora o grafite funcionalizado tenha apresentado incremento de propriedade mecânica na mesma faixa em que o GE, vários métodos de modificação de superfície são geralmente aplicados a fim de melhorar a adesão interfacial entre o material de enchimento e a matriz uma vez que o principal desafio na adaptação de materiais compósitos é alcançar um maior limiar de percolação mantendo as características intrínsecas da carga, como nesse caso, propriedades elétricas, térmicas e o conjunto de propriedades mecânicas [93]. Outro fator de interesse que atende uma das desvantagens da resina epoxídica (baixa capacidade de agir como retardante de chama [3, 4, 39]) é a observação de que o GE é descrito como capaz de retardar a chama [94] devido a sua elevada difusividade térmica que permite a transferência de calor na superfície da microestrutura da resina epoxídica [95], reduzindo o tempo de ignição no efeito de combustão. A peculiaridade que faz o grafite uma carga atrativa na busca de condutividade térmica e elétrica esta associada a sua propriedade de transporte de elétrons [96-98]. Nesse caso, a geometria da partícula, *i.e.*, fatores como razão de aspecto e área superficial elevada

podem desempenhar um papel importante no mecanismo de condução. A condutividade associada à preparação desses compósitos é dada pelo resultado da combinação dos mecanismos de salto quântico de elétrons através de uma fina camada isolante entre a superfície da carga e a matriz, da constrição do fluxo de elétrons decorrente da resistência de contato entre as partículas e da condução intrínseca da carga [99]. Devido à elevada razão de aspecto e a anisotropia das suas propriedades físicas no plano e perpendicular aos planos, o GE é capaz de alcançar uma dispersão homogênea e um aumento de condutividade elétrica maior que onze ordens de magnitude, considerando estudo que avaliou sua adição em até 8%<sub>m</sub> [93]. Do ponto de vista da interface, a interação interfacial é dependente da afinidade entre as fases e basicamente, partículas funcionalizadas podem apresentar interações físicas e químicas, dependendo dos grupos orgânicos presentes na superfície da carga [19,20]. Além disso, a funcionalização da superfície da partícula pode aprimorar suas condições de dispersão [100], uma vez que é evidenciado na literatura que grupos químicos através da interação com a matriz epoxídica têm a capacidade de promover uma dispersão mais uniforme [101-103] e algumas vezes, dependendo do grupo reativo, contribuir com os parâmetros da reação de cura [104]. Essa distribuição mais homogênea, por sua vez, pode contribuir com uma transferência de tensões mais uniforme na matriz epoxídica [82]. Uma das possíveis funcionalizações é a obtenção do grafite oxidado (GO) que pode aumentar em até quatro vezes a condutividade térmica da resina epoxídica [105]. Em polímeros amorfos o principal modo de condutividade térmica leva em consideração o transporte térmico global, que é dependente da impedância acústica e, que considera a velocidade acústica e a sua densidade [106]. Como consequência, cada imperfeição estrutural sobre a microestrutura pode atuar como um ponto de flutuação para o transporte de calor, como por exemplo, as fracas interfaces de interação que podem ocorrer entre a carga e a matriz. O GO apresenta carbono, oxigênio e hidrogênio em várias proporções em grupos de compostos covalentes intercalados que consistem em álcoois, cetonas e grupos epóxidos dispersos na rede do grafite [107,108], como ilustrado de forma representativa na **Figura 12**.

Devido à presença de grupos contendo oxigênio o espaço entre camadas no plano  $d_{002}$  pode variar na faixa de 0,562 e 0,902nm [108,109]. Além disso, o GO pode ser usado como precursor para a obtenção de grafeno oxidado [110] e grafite na sua forma esfoliada [111], além de ser amplamente utilizado na obtenção de compósitos [112]. Outra aplicação é no uso para remoção de poluentes orgânicos em soluções aquosas [113]. É descrito que o GO possui inúmeras vantagens sobre o grafeno, devido à presença de vários grupos funcionais que contém oxigênio reativo facilitarem sua dispersão (considerando que existe uma relação

íntima entre o desempenho mecânico e o grau de dispersão) em matrizes de polímeros polares e atuarem como pontos de ancoragem para outras modificações de superfície [114].



**Figura 12.** Representação esquemática de uma folha de grafite oxidada.

A modificação da superfície do grafite pode ser uma alternativa viável para minimizar o espalhamento de fônons, considerando que grupos orgânicos podem minimizar a tensão interfacial com a resina [115]. Uma vez que o movimento de fônons é consequência de vibrações de rede e, esta vibração é caracterizada pelo aumento da amplitude do movimento molecular, é possível correlacionar o movimento molecular na zona de transição vítrea com a percolação da microestrutura tendo assim um meio indireto de avaliar a tensão interfacial entre o grafite e a resina epoxídica. Através de análises termomecânicas, o grafite esfoliado já demonstrou ser capaz de aumentar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da resina epoxídica em 10 e 20°C para a adição de 2 e 4 %m, respectivamente, enquanto que para o uso de grafite funcionalizado, o aumento da  $T_g$  é de cerca de 10°C para a adição de 2 e 4%, o que corresponde a uma elevação de aproximadamente 7% [116]. O argumento utilizado para justificar o aumento da  $T_g$  tanto para o grafite esfoliado quanto para o funcionalizado foi de que ocorre restrição de mobilidade molecular, redução do volume livre e/ou maior grau de reticulação na resina. Nesse caso, essas evidências somadas a relação com o  $M_w$  das resinas epoxídicas podem tornar visível o mecanismo que pressupõe a minimização das imperfeições de hipersuperfície correlatadas com pontos de flutuação de energia potencial [17-22, 24-27] e associados em trabalhos anteriores com a formação de redes reticuladas não homogêneas [19, 20,23].



## 3. EXPERIMENTAL

### 3.1. Materiais

Foram utilizadas duas resinas epoxídicas de diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), Araldite® GY 260 com equivalente médio de grupos epoxídicos 182-196 g/eq, massa molar média ( $M_w$ ) of 839 g/mol e  $M_w/M_n$  de 1,167 e Araldite® GY 298 BR com equivalente de grupos epoxídicos 400-454 g/eq,  $M_w$  438 g/mol e  $M_w/M_n$  de 1,118. Foi utilizado agente de cura a base de amina cicloalifática (Aradur™ 2963) com equivalente em amina de 85 g/eq. As características dos reagentes estão ilustradas na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Parâmetros físicos e químicos dos reagentes utilizados na cura dos termorrígidos

Reagente	Viscosidade a 25°C (cP)	Equivalente Epóxi Médio (EEM; g/eq)	Peso Específico a 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$
Araldite® GY 260	11000 – 16000	182-196	1,17	839	1,167
Araldite® GY 298	2000 – 4000	400-454	1,13	438	1,118
Aradur® 2963	30 – 70	85	0,99	-	-

Para o desenvolvimento dos compósitos e de sua respectiva modificação química foi utilizado o grafite expandido (GE) (Grafmax HC-07) fornecido pela Indústria Nacional do Grafite, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (Neon), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Fmaia), clorato de potássio (KClO<sub>3</sub>) (Merck), todos os reagentes com grau de pureza P.A., foram utilizados sem tratamento prévio.

### 3.2. Métodos

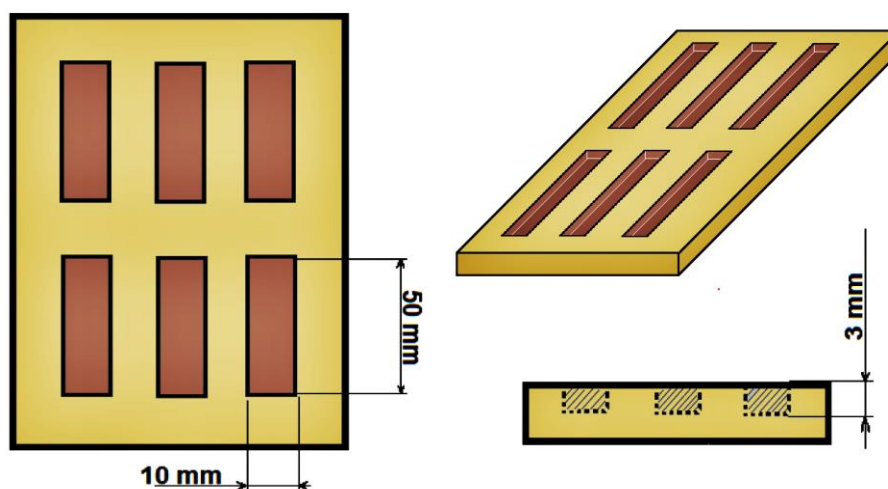
#### 3.2.1. Processo de Oxidação do Grafite

A reação de oxidação do grafite foi adaptada através de métodos descritos na literatura [117]. Em um balão de reação imerso em banho de gelo, foram adicionados 87,5 mL de ácido sulfúrico e 45 mL de ácido nítrico. A mistura ácida foi homogeneizada através de um agitador mecânico por 15 minutos, e em seguida foram adicionados 5g de grafite ao sistema em

agitação constante. Após dispersão do grafite, foi adicionado 55g de clorato de potássio lentamente por aproximadamente 20min ao sistema, evitando um aumento brusco de temperatura. Após completa adição dos reagentes, o banho de gelo foi retirado e a solução foi agitada por 96h a temperatura ambiente. Ao término da reação, a solução resultante foi vertida em 4L de água e tratada com solução de 5% HCl. Após todo o procedimento, a solução foi lavada com água até o pH ser neutralizado. O produto obtido foi seco em estufa a vácuo até peso constante. O grafite expandido oxidado (GEO) foi caracterizado por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

### 3.2.2. Preparação dos Compósitos

O grafite expandido (GE) e o expandido oxidado (GEO) foram adicionados (1% em massa) nas resinas epoxídicas com o auxílio de um agitador Ultra-Turrax IKA<sup>®</sup>T25 digital usando velocidade de rotação de 24000 rpm por cinco ciclos de 3 min. A solução de grafite e resina foi colocada no misturador imersa em um banho de gelo para evitar o super aquecimento durante a mistura e dispersão. O processo de cura foi realizado utilizando proporções estequiométricas baseadas no equivalente de grupos reativos (Eq/Kg) entre a resina e o agente de cura. A razão molar foi mantida 1:1 g/eq entre os grupos epoxídicos e amina. Em seguida as soluções foram depositadas em moldes de silicone retangulares com cavidades de 35x10x3mm, como ilustrado pela **Figura 13**. A reação de cura foi conduzida em temperatura de  $\approx 25\pm 3^\circ\text{C}$  por 24h seguida de pós-cura a  $110^\circ\text{C}$  por 24h.



**Figura 13.** Desenho ilustrando as dimensões e o perfil dos moldes de silicone utilizados para a confecção dos corpos de prova utilizados na caracterização dos nanocompósitos.

### **3.2.3. Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada a partir de 32 varreduras na faixa de 4000 – 600  $\text{cm}^{-1}$  com intervalo de resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , usando reflexão total atenuada (ATR).

### **3.2.4. Difração por Raios-X (DRX)**

Os difratogramas foram coletados através de um porta-amostra montado em um Siemens D500, com fonte de radiação monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$ ). As intensidades foram medidas na faixa de  $4 < 2\theta < 40$ , com velocidade de 2 s/grau ( $1,5 \text{ min}^{-1}$ ).

### **3.2.5. Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas (TGA) (Q40 da TA Instruments) foram realizadas em atmosfera de  $\text{N}_2$  de  $\approx 23^\circ\text{C}$  até  $830^\circ\text{C}$  em taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Foi utilizado aproximadamente 10 mg de cada amostra por análise.

### **3.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)**

Seções de 50 nm de espessura foram cortadas com velocidade de 0,3 mm/s à temperatura ambiente usando um ultramicrótomo da RMC Power Tome XL equipado com navalha de diamante. Os cortes foram coletados sobre *grids* de cobre 300 mesh e submetidos à análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

### **3.2.7. Microscopia por Força Atômica (MFA)**

A base dos cortes utilizados para TEM foram submetidas a análise por microscopia de força atômica (AFM) no modo acústico em um SPM 5500 AFM da Agilent Technologies. Foram utilizadas pontas convencionais de silício da marca Nanoworld. Conforme o catálogo

do fabricante, as hastes utilizadas neste trabalho apresentam frequências de ressonância de aproximadamente 300 kHz podendo oscilar entre 200 kHz e 400 kHz, correspondendo a constante de mola das hastes variando entre 20 N/m e 75 N/m. O raio no ápice das pontas utilizadas é menor que 10 nm.

As imagens foram obtidas com frequências de varredura de 0,5 Hz de modo a minimizar os efeitos topográficos na imagem de contraste de fases. Foram realizadas pelo menos três varreduras sobre todas as amostras com áreas de  $1 \mu\text{m}^2$  a  $25\mu\text{m}^2$ . A relação ajustada entre a amplitude de *set point* livre e de imagem foi de 90% de modo a minimizar quaisquer efeitos topográficos sobre a imagem de contraste de fase.

### **3.2.8. Análise de Resistência ao Impacto**

A análise de resistência ao impacto foi realizada de acordo com a norma ASTM D256, com martelo de 5.5J em  $T \approx 25 \pm 5^\circ\text{C}$ . As análises foram realizadas e o resultado foi assumido através da média de seis análises.

### **3.2.9. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Modulada (MDSC)**

As análises de DSC foram realizadas em um DSC Q20 da TA Instruments. Foram depositadas alíquotas de aproximadamente 2mg de amostra de resina com suas respectivas misturas de GE e GEO contendo o agente de reticulação em panelas herméticas e a cura foi monitorada através de diferentes taxas de aquecimento ( $\beta = 5, 10, 20$  e  $40 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) em atmosfera de  $\text{N}_2$  (50.0 ml/min) de  $25 \pm 3$  até  $250^\circ\text{C}$ . As análises de MDSC foram realizadas em um DSC Q2000 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas até  $80^\circ\text{C}$  em taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  com isoterma de 10 min e resfriadas até  $-20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  em taxa de aquecimento de  $50 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  e mantido em isoterma por 10 min. Em seguida as amostras foram submetidas a uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$  com amplitude de modulação de  $\pm 1^\circ\text{C}$  e período de modulação de 100s de  $-20$  até  $100^\circ\text{C}$ . As análises foram realizadas em atmosfera de  $\text{N}_2$  (50.0 ml/min) e a massa das amostras foi mantida em 5mg.

### 3.2.10. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades viscoelásticas foram caracterizadas em um Q800 AT DMA equipado com o dispositivo (*clamp*) *single-cantilever*. Foram utilizados corpos de prova retangulares 35 x 10 x 2 mm. As análises em método não-isotérmico foram determinadas em taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup> com frequência de 1Hz e amplitude de deformação de 0,1% na faixa de temperatura de 25 até 250°C. Os experimentos de varredura de frequência foram conduzidos usando como referência a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Para todas as amostras, foi usado um intervalo de 3°C para cada isoterma na faixa de temperatura entre 30 – 120°C. Em cada temperatura foi realizada uma varredura de frequência entre 100 a 0,1 Hz.

## 3.3. Modelos Teóricos

### 3.3.1. Método Isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Os estudos cinéticos assumem que a taxa de conversão isotérmica,  $d\alpha_r/dt$ ; é uma função linear dependente da temperatura a uma velocidade constante,  $k_r$ , e a função da conversão da reação,  $\alpha_r$ , é independente da temperatura [118], isto é:

$$\frac{d\alpha_r}{dt} = k_r(T) f(\alpha_r) \quad (10)$$

onde  $f(\alpha_r)$  depende do mecanismo de degradação particular.

De acordo com Arrhenius, a constante  $k_r$  é dependente da temperatura exigida para a ocorrência dos fenômenos químicos e físicos pela seguinte relação:

$$k_r(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (11)$$

onde:  $A$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência de Arrhenius,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta [119].

Nos estudos da cinética de reação, a relação conversão/temperatura pode prever o comportamento das reações. O objetivo destes estudos é avaliar a energia de ativação durante a reação química, sendo ela de caráter preferencial para termorrígidos, exotérmica, permitindo também uma compreensão maior sobre os fenômenos envolvidos. Nestes estudos a concentração dos reagentes e dos produtos é um dos principais fatores. As reações são consideradas irreversíveis, e a velocidade depende da energia de ativação ( $E_a$ ) e da ordem da reação ( $n_r$ ) [118-121]. Por análise térmica (DSC), os parâmetros cinéticos podem ser calculados a partir de uma curva dinâmica experimental. Quando combinamos a taxa de reação e a expressão de Arrhenius (**Equação (11)**) obtém-se a seguinte expressão básica apresentada na **Equação (12)**:

$$\frac{d\alpha_r}{dt} = Af(\alpha_r)e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (12)$$

Se a reação é estudada sob condições não isotérmicas, a uma taxa de aquecimento linear (**Equação (13)**), pode se rearranjar a **Equação (12)** obtendo assim a **Equação (14)**.

$$\left( \beta_r = \frac{dT}{dt} \right) \quad (13)$$

$$\frac{d\alpha_r}{dT} = \frac{A}{\beta_r} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha_r) \quad (14)$$

Integrando a **Equação (14)**, e substituindo ( $E/RT$ ) por  $x$  obtêm-se:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha_r}{f(\alpha_r)} = g(\alpha_r) = \frac{AE}{\beta_r R} P(x) \quad (15)$$

onde  $P(x)$  é uma função conhecida como integral de Arrhenius que não tem solução analítica, porém pode ser resolvida por métodos numéricos ou usando diferentes aproximações [119].

O método de FWO é baseado nas aproximações de Doyle [122-124], em um intervalo de  $\log P(x)/x=(E_a/RT)$  para  $20 < x < 60$ , a integral de  $P(x)$  pode ser expressa simplificada como:

$$\ln \beta_r = \ln \frac{AE}{g(\alpha_r)R} - 5.330 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (16)$$

### 3.3.2. Determinação da Densidade de Ligações Cruzadas

Próximo da  $T_g$ , a rede tridimensional possui energia térmica suficiente para superar a barreira potencial relacionada às interações de Van der Waals. Passam por uma rápida mudança de conformação através de movimentos cooperativos segmentares, mas as reticulações previnem qualquer escoamento de fluxo. Nesta condição fundamental existe a presença de um peculiar estado da matéria, que, apresenta ao mesmo tempo propriedades de líquido e sólido, elásticos (característica do estado elastomérico). Nas propriedades elásticas de equilíbrio para polímeros no estado elastomérico o módulo elástico aumenta em função da temperatura, que no caso ideal, é proporcional a  $T$ . Além disso, a elasticidade não é linear, *i.e.*, o módulo secante (a taxa de tensão/deformação) decresce rapidamente, pois, a deformação aumenta. Isto pode ser reversível para elevados valores de deformação, mas as propriedades dos termorrígidos são dificilmente verificadas devido a sua fragilidade quando  $T \geq T_g$  [23]. A deformação na região elastomérica ocorre praticamente a volume constante e o trabalho na deformação ( $dW$ ), portanto, é igual a energia livre ( $dF$ ) a volume constante como ilustrado na **Equação (17)**:

$$dW = dU - TdS = fdl \quad (17)$$

Onde,  $U$  é a energia interna,  $S$  é a entropia,  $f$  é a força e  $l$  é a deformação. Desta forma, o trabalho como função da deformação pode ser descrito pela **Equação (18)**.

$$\frac{dW}{dl} = f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_T - T \left( \frac{dS}{dl} \right)_T \quad (18)$$

Como experimentalmente  $f$  é proporcional a  $T$ , pode-se deduzir que  $dU/dl = 0$ , e a força pode ser descrita pela **Equação (19)**.

$$f = -T \left( \frac{dS}{dl} \right)_T \quad (19)$$

Na **Equação (19)**,  $dS$  é considerada como uma deformação entrópica resultante de alterações conformacionais de cadeias devido ao estiramento ao invés de mudanças de distâncias intermoleculares. Para determinar  $(dS/dl)_T$  é possível usar a lei de Boltzmann que correlaciona a entropia com o número de sistemas possíveis, ilustrado na **Equação (20)**.

$$S = k_B \ln \Omega \quad (20)$$

Onde,  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Para uma cadeia polimérica a sua conformação, expressa pelas coordenadas das suas extremidades,  $\Omega$  é a probabilidade desta conformação. O ponto de partida da teoria da elasticidade da borracha consiste em expressar matematicamente a probabilidade pela função de Gauss, ou melhor, pela função inversa de Langevin (que é equivalente à função de Gauss em baixas deformações). Para uma cadeia, um estado de deformação é caracterizado por três componentes na razão de estiramento,  $\gamma = l/l_0$ , ao longo das três direções de espaço (x,y,z), representada na **Equação (21)** pela alteração de energia livre [23].

$$\Delta F = -T\Delta S = \frac{kT}{2} (\gamma_x^2 + \gamma_y^2 + \gamma_z^2 - 3) \quad (21)$$

Para uma amostra macroscópica ( $n_e$  moles de cadeias), presume-se que as deformações  $\gamma_x$ ,  $\gamma_y$ , e  $\gamma_z$  são iguais as microscópicas  $\Lambda_x$ ,  $\Lambda_y$ ,  $\Lambda_z$ , por tanto, a **Equação (21)** pode ser reescrita como ilustrado na **Equação (22)**.

$$\Delta F = n_e \frac{RT}{2} (\Lambda_x^2 + \Lambda_y^2 + \Lambda_z^2 - 3) \quad (22)$$

Para uma carga unidimensional:

$$\frac{f}{s_0} = RTv_e (\Lambda - \Lambda^{-2}) = \frac{RT\rho}{M_e} (\Lambda - \Lambda^{-2}) \quad (23)$$

onde,  $s_0$  é a sessão transversal da amostra,  $v_e$  é a concentração de cadeias elásticas (número de cadeias elásticas ativas na rede tridimensional) por unidade de volume,  $M_e$  é a massa molar da rede e  $\rho$  é a densidade. A tensão,  $\sigma=f/s$ , seguidamente é dada pela **Equação (24)**.



$$\sigma = RTv_e(\Lambda^2 - \Lambda^{-1}) \quad (24)$$

Considerando que  $\Lambda = 1 + \varepsilon$  e  $\varepsilon \ll 1$ , o módulo tangente é dado pela **Equação (25)**.

$$E = 3RTv_e = \frac{3RT\rho}{M_c} \quad (25)$$

Onde,  $E$  é o módulo de Young. Há outros métodos físicos de determinação da elasticidade entrópica, especialmente tratando-se da teoria *phantom networks* [23], em que as ligações cruzadas livremente flutuam em torno da sua posição média. A partir desta teoria a relação descrita na **Equação (25)** pode ser reescrita torna-se a **Equação (26)**.

$$E = 3RT(v_e - v) \quad (26)$$

Onde,  $v$  é a densidade de ligações cruzadas. De forma mais generalizada, a relação básica de Flory pode ser estendida e através das considerações probabilísticas que assumem as variações no equilíbrio da distância entre as reticulações. Então, a **Equação (26)** pode ser descrita pela **Equação (27)**, tomando como base o módulo na região do platô elastomérico ( $E_r$ ) obtido por DMA, para a determinação da concentração de cadeias.

$$E_r = 3\phi v_e RT \quad (27)$$

Onde,  $E_r$  é o módulo na região elastomérica e  $\phi = E(\text{experimental}/E(\text{teórico}))$ , considerando que os valores costumam variar na faixa de  $0,4 < \phi < 1,6$  na região elastomérica [23], é possível utilizar  $\phi = 1$  como uma boa ordem de magnitude de predição [125,126]. Portanto, a concentração de cadeias elásticas foi determinada pelo módulo obtido na região elastomérica ( $E_r$ ). Os valores de densidade a 120°C ( $\rho_r$ ) foram estimados a partir dos valores típicos dos coeficientes de expansão volumétrica do epóxido no estado vítreo ( $\alpha_f = 3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) e elastomérico ( $\alpha_e = 6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ), conforme descrito por Pellice *et al.* [125] isto permitiu o cálculo da densidade de ligações cruzadas por unidade de massa ( $v$ ) com base na correção da densidade extrapolada representada pela **Equação (28)**.

$$\rho_r = \rho + (T_g + (T_r - T_g))(-\alpha_f) + (\alpha_e) \quad (28)$$

Onde,  $T_r$  é a temperatura assumida como referência usada para estimar os valores de  $\nu$  e  $\nu_e$  na região do  $E'$ , a 90 e 120°C (para a DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub>, respectivamente).

### 3.3.3. Equivalência WLF e VFT

A equivalência entre as equações de Williams-Landel-Ferry (WLF) (**Equação (29)**) e Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (**Equação (30)**) foi primeiramente apontada por Kovacs [65]. As relações necessárias para relacionar estas equações são descritas pela **Equação (31)** e **(32)**.

$$\log a_T = \log \left[ \frac{\tau(T)}{\tau(T^*)} \right] = C_1 (T - T^*) / [T - (T^* - C_2)] \quad (29)$$

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{B}{T - T_0} \right) \quad (30)$$

$$C_2 = T^* - T_0 \quad (31)$$

$$B = C_1 C_2 \ln(10) \quad (32)$$

Onde  $a_T$  é o fator de deslocamento,  $\tau$  é o tempo de relaxação em uma determinada temperatura  $T$ ,  $\tau(T^*)$  é o tempo de relaxação na temperatura de referência (geralmente a temperatura de referência é transição vítrea ( $T_g$ )) dentro da faixa medida, e  $C_1$  e  $C_2$  são constantes [24, 73].  $B$  é o parâmetro que define a barreira energética para rearranjo molecular [67], e  $T_0$  é a temperatura Vogel que representa o ponto onde o tempo de relaxação diverge para o infinito [27], ou seja, o ponto em que o equilíbrio (teórico) é atingido e é equivalente a temperatura Kauzmann ( $T_\infty = T_k$ ) [127, 128]. O parâmetro pré-exponencial,  $\tau_0 = 1 \times 10^{-14}$  s corresponde ao tempo de relaxação esperado para um fônon (na vibração de uma rede rígida cristalina), ou seja, o tempo necessário para mover uma molécula em um espaço livre em uma frequência perto da frequência Debye [73, 129].

Na equivalência de WLF/VTF o parâmetro  $C_1$  é considerado como um valor que define a ordem de magnitude entre o tempo de relaxação, a temperatura de referência escolhida e o fator pré-exponencial da equação de VTF. Portanto  $C_1 = (\log(\tau_g/\tau_0))$  mede a diferença entre as duas escalas de tempo que são características do comportamento líquido, microscópico e da  $\alpha$ -relaxação (relaxação primária) dos polímeros na temperatura de transição

vítrea [24]. Angell [24] descreve que para sistemas que obedecem a estas duas equações (em faixas de temperatura adequadas),  $C_1$  deve possuir um valor entre 16-17 (dependendo da forma como é definida a  $T_g$ ) enquanto  $C_2$  reflete no caráter não-Arrhenius, *i.e.*, a fragilidade do sistema. O autor ainda descreve que esta equivalência é muito útil pois permite a predição dos parâmetros de WLF (volume livre ( $f_g$ ) (**Equação (33)**), o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_f$ ) (**Equação (34)**) e a energia de ativação ( $\Delta H_\alpha$ ) na  $T_g$  (**Equação (35)**)) [27] com outras propriedades, tais como o envelhecimento físico através da correlação estabelecida da fragilidade com outras características canônicas no comportamento dos materiais vítreos.

$$f_g = \frac{B}{2,303C_1} \quad (33)$$

$$\alpha_f = \frac{B}{2,303C_1C_2} \quad (34)$$

$$\Delta H_\alpha = \frac{2,303RC_1C_2T^2}{(C_2 + T - T_0)^2} \quad (35)$$

### 3.3.4. Fragilidade Angell

O conceito de fragilidade apresentado por Angell em 1985 [24] é uma forma de classificar os materiais como forte e frágil, *i.e.*, quando o resfriamento segue o comportamento de Arrhenius o material é considerado forte enquanto os materiais que desviam do comportamento de Arrhenius (Comportamento não-Arrhenius) são considerados frágeis [130,131]. O índice de fragilidade ( $m$ ) caracteriza a energia de ativação aparente de relaxação estrutural na  $T_g$  normalizado pelo valor máximo da  $T_g$  [130,131]. Os valores de  $m$  oscilam entre dois limites de fronteira que são  $m = 16$  (forte) e  $m = 250$  (frágil) [130]. O índice de fragilidade estrutural ( $m$ ) foi calculado baseado nos parâmetros de VFT usando a **Equação (39)**.

$$m = \frac{B/T_g}{\ln(10)} \left( 1 - \frac{T_0}{T_g} \right)^{-2} \quad (39)$$

Onde, a temperatura de referência foi considerada como sendo a  $T_g$  que foi determinada por DMA usando o método não-isotérmico ( $\omega = 1$  Hz).

### 3.3.5. Espectros de Relaxação ( $H(\tau)$ ) e Retardação ( $L(\tau)$ )

Os espectros de relaxação ( $H(\tau)$ ) e retardação ( $L(\tau)$ ) foram obtidos através do software de regularização não-linear (*nonlinear regularization* (NLREG)). As funções viscoelásticas foram obtidas através das curvas mestras de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) obtidos pela superposição tempo/temperatura (TTS).  $E'$  e  $E''$  foram utilizados para a determinação das funções viscoelásticas através das seguintes relações descritas nas **Equações (40)** e **(41)** [27, 132-135]:

$$E'(\omega) = E_\theta + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (40)$$

$$E''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (41)$$

Onde:  $E_\theta$  é o módulo em equilíbrio,  $\omega$  a frequência angular,  $H(\tau)$  é a função do espectro de relaxação, e  $\tau$  é o tempo de relaxação ou retardação. Através do uso da regularização generalizada de Tikhonov, as funções  $H(\tau)$  e  $L(\tau)$  podem ser obtidas pelas relações descritas nas **Equações (42)** e **(43)** respectivamente [27, 134,135].

$$H(\tau) = \frac{L(\tau)}{\left[ J_g + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\tau)}{(1-\tau)/\tau} d \ln \tau - \frac{\tau}{\eta_0} \right]^2 + \pi^2 L(\tau)^2} \quad (42)$$

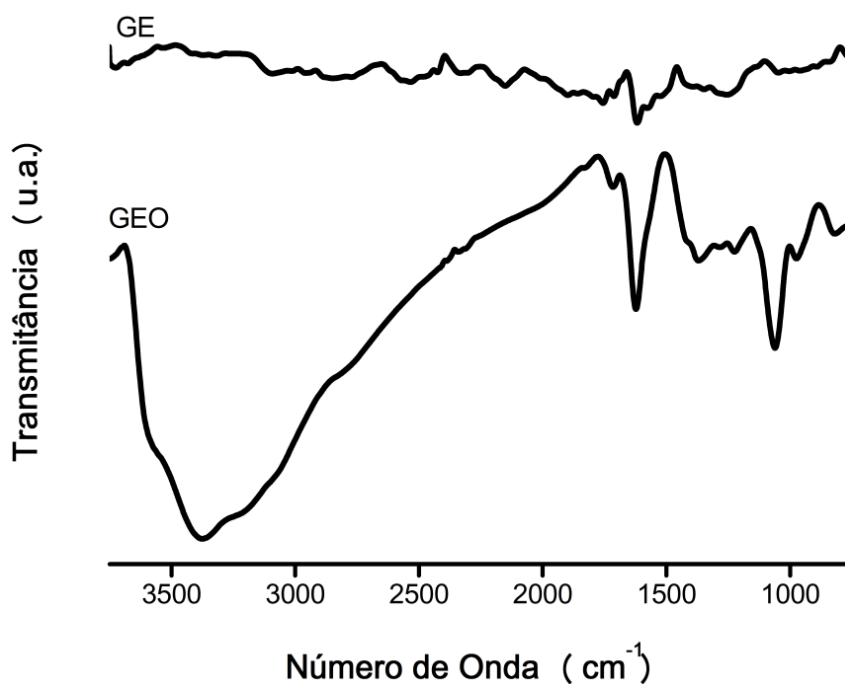
$$L(\tau) = \frac{H(\tau)}{\left[ H_\theta - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)}{\tau/(\tau-1)} d \ln \tau \right]^2 + \pi^2 H(\tau)^2} \quad (43)$$

Onde:  $J_g$  é a compliância instantânea,  $\eta_0$  é a viscosidade quando o cisalhamento é igual a zero e  $H_\theta$  refere-se ao módulo em equilíbrio.  $H(\tau)$  descreve o comportamento mecânico da porção elástica do polímero através da soma de infinitos elementos de Maxwell enquanto  $L(\tau)$  representa a porção viscosa resultante da soma de infinitos elementos de Voigt [27].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

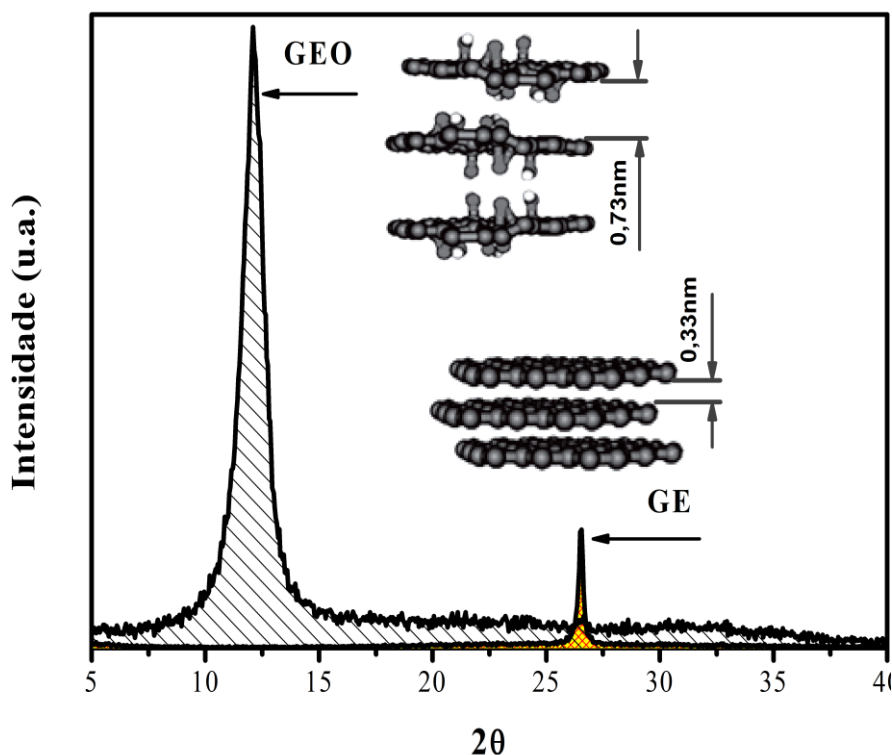
### 4.1. Oxidação do Grafite Expandido

A **Figura 14** apresenta os espectros de FTIR das amostras de grafite expandido (GE) e grafite expandido oxidado (GEO) com a presença de picos indicativos de oxidação [136]. É descrito na literatura que o grafite oxidado tende a apresentar picos em 3416, 1727, 1620, 1400 e 1228  $\text{cm}^{-1}$  [137]. Esses picos são relacionados com vibrações de OH, C=O (associado com grupos O=C-OH), C=C e C-O respectivamente. A banda larga presente entre 3600-2000  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída às vibrações de estiramentos OH (que podem ser associadas a carboxilas, fenóis e hidroxila alifática) [138]. Na **Figura 14**, a amostra GEO apresentou um largo pico nessa região associada ao grupo OH. Também é evidenciado um pico em 1620  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser associado a C=C [136]. Além disso, um pico em 1230  $\text{cm}^{-1}$  e 1065  $\text{cm}^{-1}$  são representações de presença de estiramentos de C-O-C e C-O presentes em grupos epoxídicos e éter [137,138].



**Figura 14.** Espectros de IR obtidos para a análise de presença de grupos orgânicos inseridos na superfície do GE após o processo de oxidação

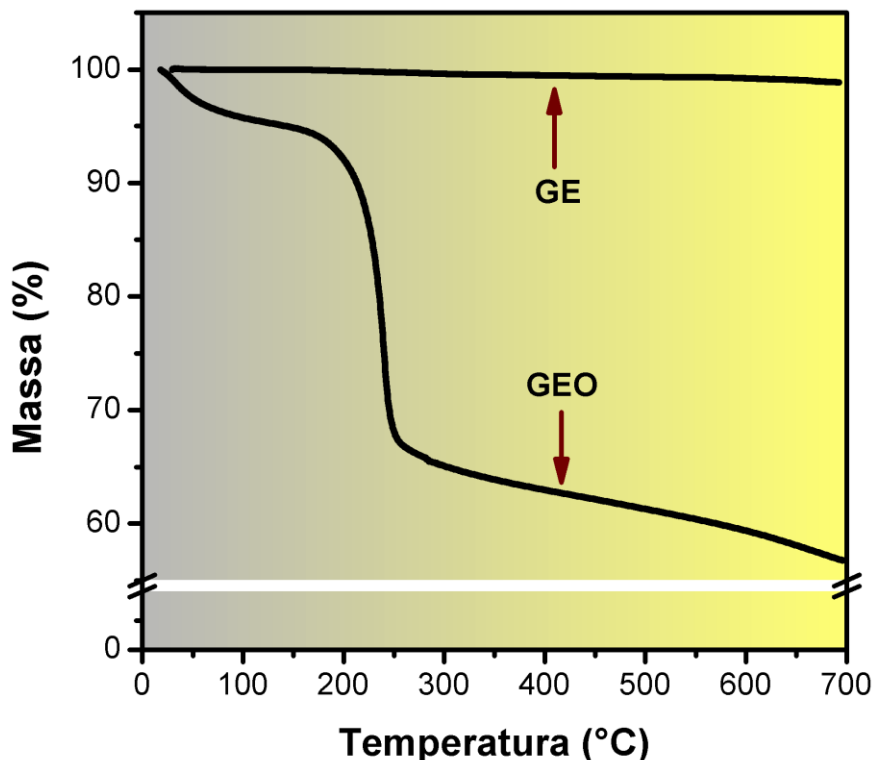
A literatura descreve que devido à natureza não estequiométrica da composição atômica, o mecanismo de oxidação não é claro, porém, é comum através do ataque ácido, que ocorra o alargamento das camadas de grafite pela presença de grupos fenólicos, epóxidos, éter e hidroxilas alifáticas [136-138]. O ataque inicial de oxidação ocorre nas bordas, *i.e.*, na região periférica das camadas do grafite e à medida que o nível de oxidação aumenta a intensidade das bandas relativas aos grupos epoxídicos, éter e hidroxilas alifáticas se tornam dominantes [137]. A presença de grupos contendo oxigênio pode alargar o espaço entre camadas no plano  $d_{002}$  entre 0,562 e 0,902nm [108,109]. A **Figura 15** apresenta os picos de difração das amostras GE e GEO, respectivamente. Para a GE foi observado um pico de difração em  $2\theta \approx 26^\circ$  que é característico da distância interplanar de 0,33nm entre as folhas de grafite [85]. A amostra de GEO apresentou um pico deslocado em relação ao GE, localizado em  $2\theta \approx 12^\circ$ , caracterizando o aumento da distância interplanar para 0,73nm. Esse aumento provavelmente pode estar associado à inclusão de grupos carboxílicos e hidroxilas sobre a superfície dessas folhas [117], assim como foi observado pela análise de FTIR.



**Figura 15.** Análises de DRX para o grafite expandido (GE) antes e depois do processo de oxidação descrito pela especificação (GEO).

Comparativamente, a literatura mostra distância interplanar de 0,73nm para o GEO e atribui essa distância, em geral, ao processo de oxidação do grafite incluindo também, a

possibilidade de haver moléculas de H<sub>2</sub>O inseridas entre o espaço interlamelar aumentado [139]. A presença de grupos orgânicos associada ao aumento da distância interplanar do grafite foi verificada e foi suportada pela análise de TGA apresentada na **Figura 16**.

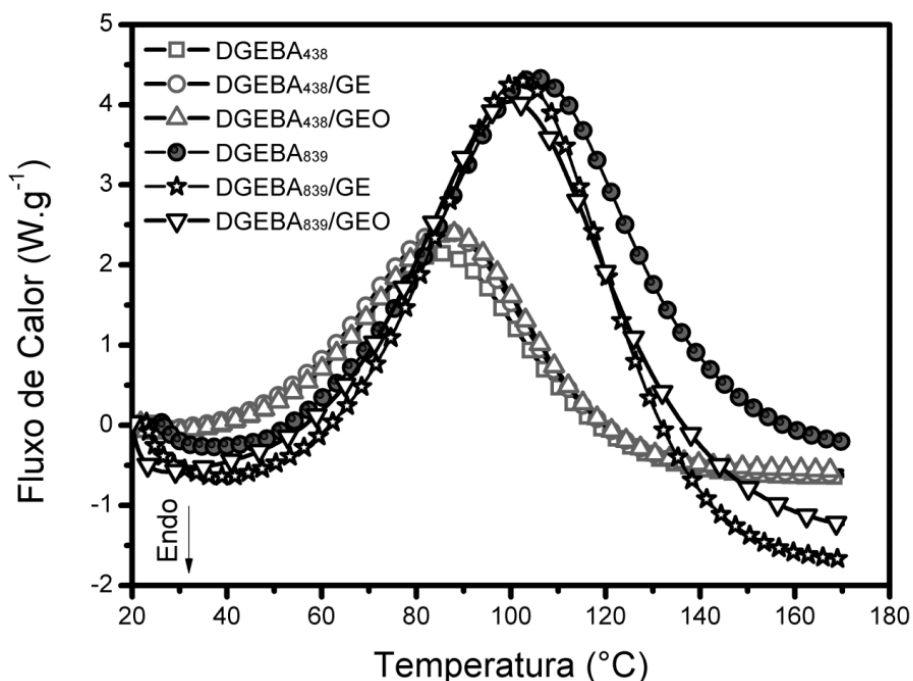


**Figura 16.** Curvas termogravimétricas apresentando os processos de decomposição térmica para o GE e o GEO.

Para a amostra de GE não foi observada perda de massa na faixa de temperatura verificada. A ausência de degradação nesta faixa é esperada para o grafite uma vez que sua decomposição se dá em temperaturas mais elevadas do que a faixa de temperatura verificada na **Figura 16**. Por outro lado, duas perdas de massa foram observadas para a amostra GEO. A primeira faixa de perda de massa observada para o GEO está situada em aproximadamente 100°C, correspondendo a 10% da composição e esta relacionada com a retenção de H<sub>2</sub>O na amostra [139]. A segunda faixa de perda de massa, correspondente a 25% da composição analisada ocorre entre aproximadamente 150 – 300°C e está provavelmente associada com a porção orgânica descrita para o processo de oxidação da superfície das folhas de grafite [107, 117]. Dada a confirmação da presença de modificadores químicos na superfície do grafite, os compósitos foram preparados e monitorados durante o processo de cura para verificar a sua influência no meio reacional.

## 4.2. Cura Monitorada por DSC

A **Figura 17** apresenta os termogramas de DSC obtidos durante a reação de reticulação das amostras obtidas, analisadas em taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ . Foram realizadas medidas para ambas as resinas de diferentes massas molares ( $M_w$  438 e 839g/mol) e os compósitos contendo 1% m do GE e o GEO. O perfil de curva observado para a reação de cura apresenta comportamento exotérmico, sendo a reação de reticulação marcada pela presença de uma área onde é possível determinar a entalpia de reação durante o processo de reticulação [140].

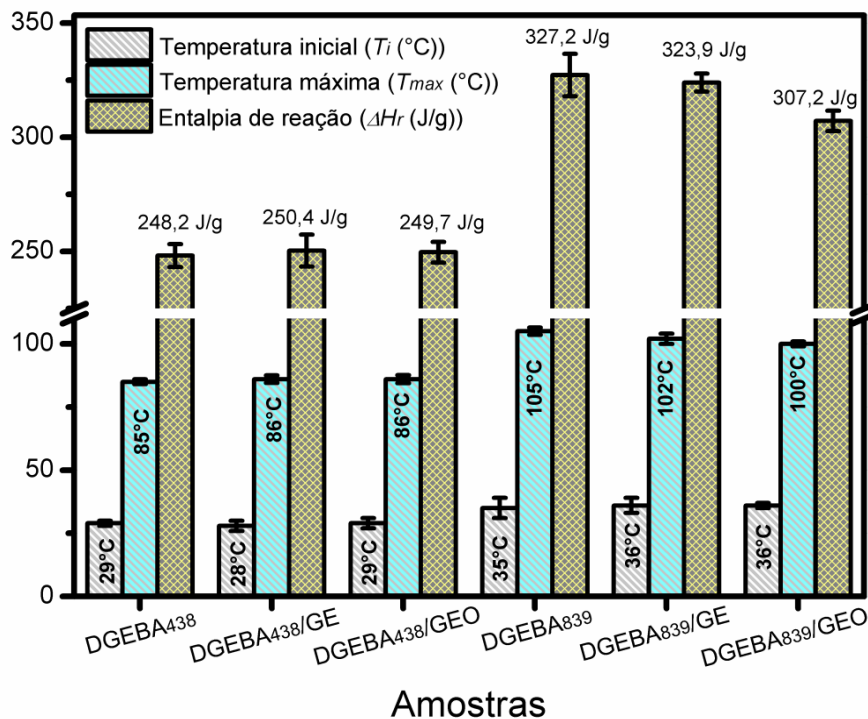


**Figura 17.** Termogramas de DSC obtidos durante a reação de reticulação das resinas e seus respectivos compósitos contendo GE e GEO.

O processo exotérmico que envolve a reação de reticulação se dá pela liberação de calor na formação de ligações químicas entre o agente de cura, a base de amina e a DGEBA. A quantidade de calor gerada, liberada, possui dependência da quantidade de ligações formadas durante a reação. O perfil do termograma apresenta um comportamento típico e, torna possível uma série de relações que envolvem o seu perfil sob influência da temperatura. Como a reação não ocorre em modo isotérmico, *i.e.*, há uma dependência com a taxa de aquecimento que torna possível o monitoramento do processo [141]. É possível observar uma



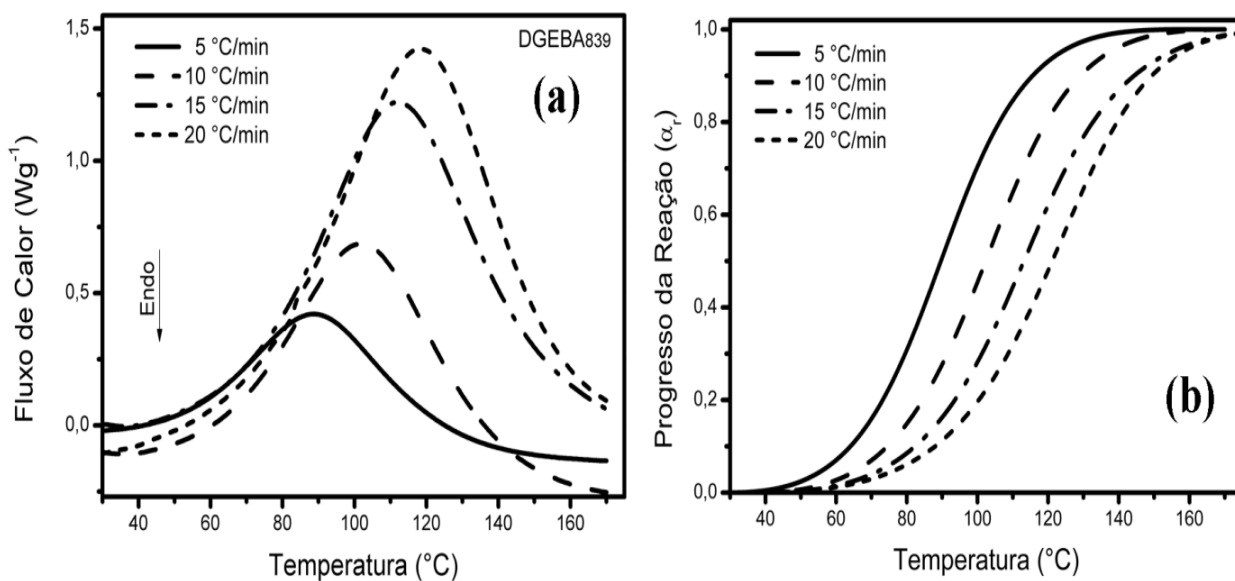
clara distinção entre o comportamento das amostras associadas, a DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub>. Há uma expressiva diferença associada à área das curvas, a sua largura e a altura (intensidade do pico de reticulação). Essa diferença pode estar associada com a viscosidade das resinas, apresentada na **Tabela 1**. Ambos os parâmetros, altura e largura, estão associados ao progresso da reação, que pode depender da concentração local no meio reacional, presença de unidades repetitivas monofuncionais e da própria viscosidade do meio (que é distinta para as resinas). O aumento na altura das curvas pode ser corresponde a moléculas menores que reagem em uma faixa mais estreita de temperatura [140]. A **Figura 18** apresenta os valores de entalpia de reação ( $\Delta H_r$ ) e os valores de temperatura de início da reação ( $T_i$ ) e temperatura máxima de reação ( $T_{max}$ ), que representa a temperatura onde ocorre a maior concentração de ligações químicas no meio reacional.



**Figura 18.** Parâmetros obtidos através dos termogramas de DSC obtidos durante a reação de reticulação das resinas e seus respectivos compósitos contendo GE e GEO.

A temperatura onde ocorreu o início da reação de cura foi de 29, 28 e 29°C para a DGEBA<sub>438</sub>, DGEBA<sub>438</sub>/GE e para DGEBA<sub>438</sub>/GEO, respectivamente. Para as amostras DGEBA<sub>839</sub>, DGEBA<sub>839</sub>/GE e para DGEBA<sub>839</sub>/GEO o início da reação foi em aproximadamente 35, 36 e 36°C, respectivamente. O mesmo perfil foi observado comparando a  $T_{max}$ . Os menores valores de  $T_i$  e  $T_{max}$  na reação de cura da DGEBA<sub>438</sub> podem

estar associados a maior mobilidade do pré-polímero devido a sua menor massa molar e maior grau de liberdade molecular no meio reacional [30]. Não foi observada influência do GE e do GEO no início dessa reação, para nenhuma das resinas, sendo descartada a possibilidade de haver um efeito catalítico associado a maior transferência de calor, que poderia ser possibilitada pela propriedade condutora do grafite [105]. O mesmo foi constatado para a  $T_{max}$ . Por outro lado, é possível observar para a DGEBA<sub>839</sub>, que a adição do GEO tendeu a promover um alargamento do termograma de cura, sugerindo que a reação de cura se prolonga ao longo do tempo (que é intrínseco da taxa de aquecimento ( $dT/dt$ )). O alargamento pode estar associado, possivelmente, a restrições de movimentação molecular pela maior viscosidade dessa resina e pela sua interação com a superfície dos aglomerados de grafite dispersos na resina. O  $\Delta H_r$  medido foi de aproximadamente 250 Jg<sup>-1</sup> para a DGEBA<sub>438</sub> e os compósitos contendo GE e GEO. Para a DGEBA<sub>839</sub> o  $\Delta H_r$  foi 327,2 Jg<sup>-1</sup> e apresentou decréscimo para DGEBA<sub>839</sub>/GE de 323,9 Jg<sup>-1</sup> e 307,2 Jg<sup>-1</sup> para DGEBA<sub>839</sub>/GEO. A literatura apresenta valores de entalpia para o processo de cura da resina epoxídica em aproximadamente 251,3Jg<sup>-1</sup> para sistemas DGEBA/TETA [140], nesse caso é mais próxima da DGEBA<sub>438</sub>. A redução da entalpia para a adição do grafite na resina DGEBA<sub>839</sub> pode estar associada a inúmeros fatores, como por exemplo, a maior extensão de comprimento de cadeias sofrer efeitos topológicos e de restrição de movimentação para gerar ligações químicas na presença de uma carga que apresenta impedimento espacial no meio reacional. Além disso, se comparado ao alargamento do termograma para a adição do GEO, pode ser constatado que a reação persiste pela formação da rede em meio a fatores de difusão restringidos e possivelmente interações com os grupos funcionais presentes na periferia das folhas de grafite, uma vez que, a adição do GE não causou o mesmo efeito. Além da dependência do  $M_w$  para o processo de reticulação, pode se destacar que a extensão da cadeia do pré-polímero também apresenta dependência quanto a interação com o GEO sendo que, também não foi observado alteração no perfil do termograma para os compósitos obtidos com a DGEBA<sub>438</sub>. Uma forma de constatar se o GE e GEO causam influência no meio reacional é através da análise da energia cinética de ativação da reação ( $E_a$ ), pois, alterações na barreira energética podem demonstrar se há restrições espaciais ou efeitos que facilitam a formação de ligações no meio reacional. Para a determinação dos valores de  $E_a$  foram realizadas análises em diferentes taxas de aquecimento, apresentadas na **Figura 19 (A)** e os valores de conversão obtidos através das análises na **Figura 19 (B)**.



**Figura 19.** Dados obtidos na cura das resinas onde, (a) termogramas de DSC obtidos em diferentes taxas de aquecimento e (b) é o progresso da reação obtido pela integração dos termogramas.

A **Figura 19 (A)** apresenta o deslocamento linear do perfil de reação exotérmico dos termogramas para temperaturas maiores com o aumento da taxa de aquecimento ( $\beta$ ) (5, 10, 15 e 20 °Cmin<sup>-1</sup>). Esse comportamento é esperado uma vez que maiores quantidades de calor são fornecidas em intervalos de tempo menores [122-124]. Com o aumento de  $\beta$  também torna-se evidente o aumento da área dos termogramas correspondendo a um aumento linear do  $\Delta H_r$ . Através do perfil linear de deslocamento dos termogramas ilustrados na **Figura 19 (A)** foi possível determinar o progresso da reação ( $\alpha_r$ ), apresentado na **Figura 19 (B)**, através da **Equação (44)**.

$$\alpha_r(T) = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH_r}{dT} dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \frac{dH_r}{dT} dT} \quad (44)$$

A partir da obtenção de  $\alpha_r$  foram determinadas as regiões específicas da reação de cura e coletados valores de  $1/T$  para diferentes taxas ao longo da reação, para realização do ajuste linear de FWO [140,141]. Os dados obtidos estão ilustrados na **Figura 20**.

A **Figura 20** mostra os resultados da análise usando o método FWO, que foi aplicado à resina DGEBA<sub>839</sub> (todas as amostras exibiram um comportamento similar). O ajuste linear dos dados  $\log \beta$  vs  $1/T$  para todas as amostras produziu coeficientes de determinação ( $r^2$ ) próximos da unidade (0,9899 – 0,1000) com um nível de confiança de 95%.

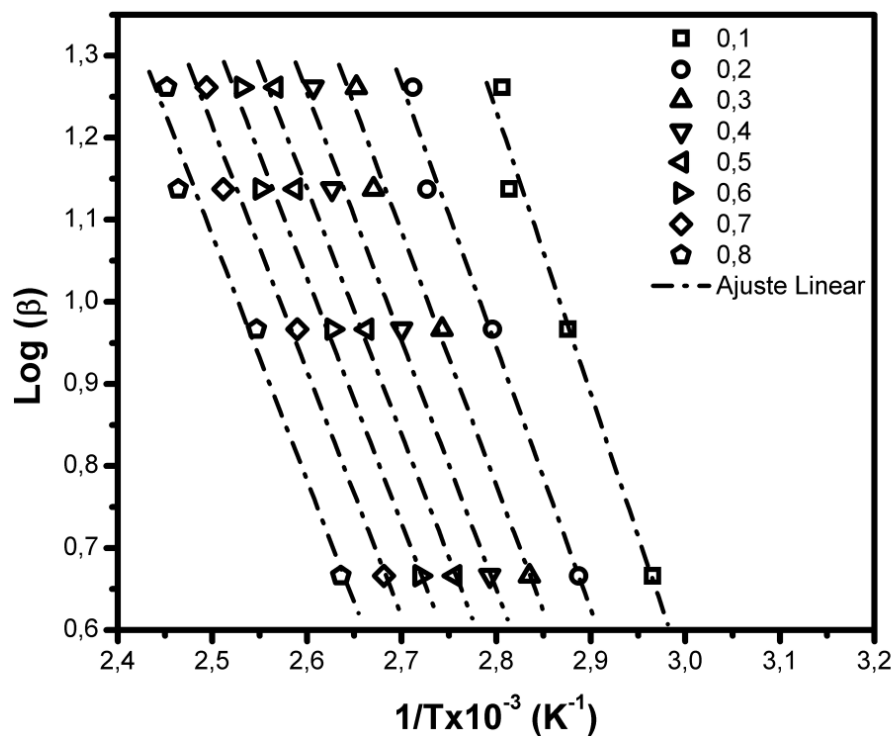


Figura 20. Ajuste linear traçado para o método de FWO na amostra DGEBA<sub>839</sub>.

A partir do coeficiente angular das curvas obtidas, a **Figura 21** apresenta dos valores de  $E_a$  calculados para os sistemas em estudo.

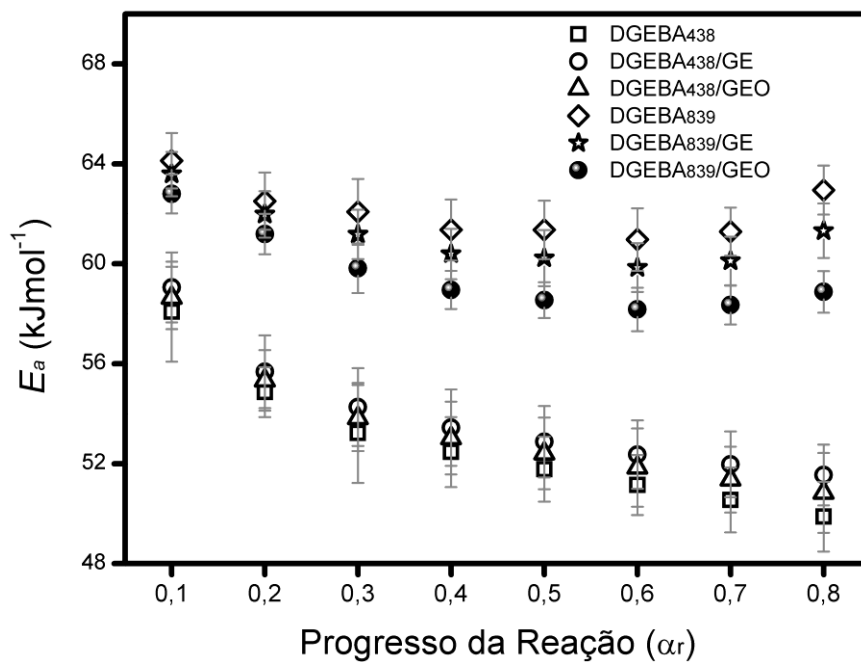


Figura 21. Valores de energia aparente de ativação na reação de cura das amostras estudadas.

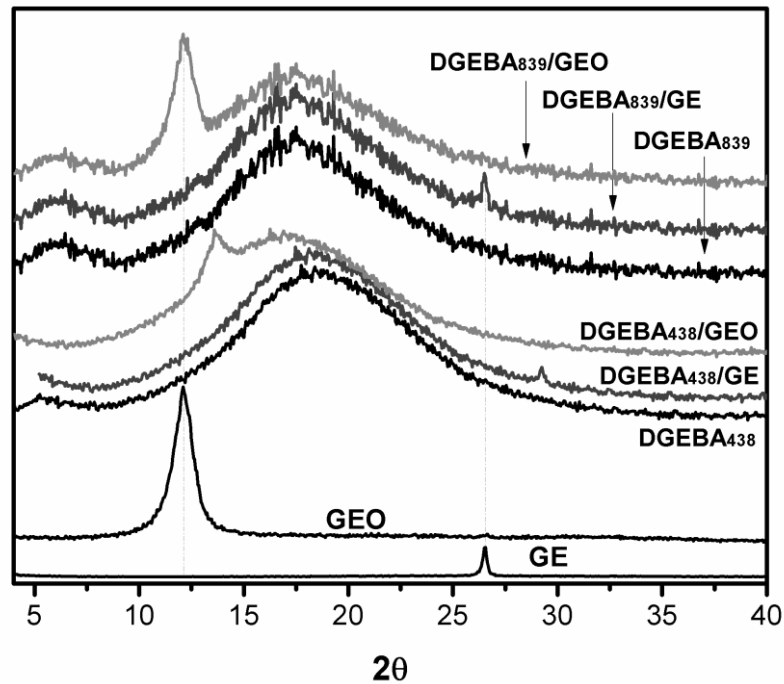
Riew e Gilham [36] descrevem que os efeitos estéricos e de substituição desempenham um papel conclusivo na reação, sendo que, a reatividade é dependente da natureza do substituinte, pois, os grupos epóxidos possuem uma reatividade intrínseca diferente. Os autores descrevem que o grupo epóxido é monofuncional, porém ele se torna bifuncional se o grupo hidroxila formado da sua abertura reage com outro grupo epóxido. Se os grupos que diferem em reatividade participam da cura, logo, a estrutura da rede pode ser fortemente afetada por essa diferença. A barreira energética considerada pela análise da energia de ativação é expressa através de um somatório de fenômenos físicos e químicos que ocorrem simultaneamente durante as etapas da reação de adição e por isso, os valores de  $E_a$  observados na **Figura 21** são considerados aparentes. Valores próximos à literatura foram encontrados [140]. Ao longo da faixa de conversão é possível verificar um perfil decrescente nos valores de  $E_a$  para a DGEBA<sub>438</sub>. Ao comparar as amostras contendo GE e GEO não foi verificada diferença significativa nos valores calculados, apenas uma tênue tendência de estabilização dos valores de  $E_a$  a partir de  $\alpha_r = 0,6$ , principalmente para a adição de GEO. Fatores estéricos associados à presença do grafite podem restringir a movimentação de grupos de moléculas em estado de gel ou até mesmo a difusão de moléculas menores acaba se tornando restringida ocasionando uma menor probabilidade de colisões moleculares no meio reacional. Para a DGEBA<sub>839</sub>, valores superiores de  $E_a$  foram observados, comparado com a DGEBA<sub>438</sub>. A maior necessidade de energia pode estar associada provavelmente com o fato de a reação envolver segmentos de cadeias maiores que reduzem a reatividade do meio. Além disso, ao longo de  $\alpha_r$  foi possível observar um perfil parabólico no comportamento da  $E_a$  que apresentou decréscimo até aproximadamente  $\alpha_r = 0,4$  e  $0,5$  e em seguida tendeu a aumentar progressivamente. Esse comportamento pode estar associado a restrições topológicas impostas pela rede tridimensional sugerindo que em comparação com a DGEBA<sub>438</sub> há maior limiar de percolação causando mais restrições de movimento ao longo da evolução da reação. Também pode estar atrelado a sua viscosidade. A diferença entre a DGEBA<sub>438</sub> e a DGEBA<sub>839</sub> sobre esse aspecto pode ser associada à presença de maior concentração de nódulos (domínios de ligações cruzadas menores e em maior quantidade para a resina de menor  $M_w$  em comparação com a de maior), em outras palavras, maior probabilidade de regiões nodulares que possibilitam ainda a reatividade de espécimes monofuncionais, diluentes e subprodutos reativos no meio reacional, alocados nas periferias dos nódulos reticulados. A adição de GE e GEO apresentaram redução nos valores de  $E_a$  para a DGEBA<sub>839</sub>, para ambas, ao longo de toda faixa de  $\alpha_r$  analisada e, sendo mais pronunciada para a adição de GEO. Em relação ao GE, os efeitos de impedimento espacial podem ser menos pronunciados pela menor permeabilidade

da resina de maior  $M_w$  (que tem maior viscosidade), sendo que nesse caso, ainda pode ser que o grafite atue homogeneizando a transferência de energia cinética no meio reacional devido sua característica intrínseca de agir como um espalhador de calor [89]. Esse fenômeno, provavelmente não seja tão determinante para a DEGBA<sub>438</sub> devido ao elevado grau de liberdade molecular e expressiva reatividade associada ao meio, considerando seu  $M_w$ . A adição do GEO, que apresentou redução de  $E_a$  ainda mais significativa, pode estar atuando como ponto de ancoragem química elevando a reatividade na formação da rede, uma vez que grupos funcionais podem ser capazes de influenciar diretamente na reação de cura [83,84] através de interações com a matriz epoxídica promovendo também uma dispersão mais uniforme [101-103]. Nesse caso, seria esperado um limiar de percolação mais elevado considerando menores flutuações na densidade de ligações cruzadas da resina. O que corrobora com o fato do grafite ser capaz de dar manutenção no encolhimento de peças manufaturadas [82]. Essa observação poderia contribuir para que fosse observada maior capacidade de tenacificação da DGEBA<sub>839</sub>/GEO em relação às demais amostras estudadas, além de uma restrição maior na mobilidade por promover maior cooperatividade molecular na microestrutura. Nesse caso, poderia ser considerado que a DGEBA<sub>438</sub> mesmo com GE e GEO dispersos no meio dependeria de uma pós-cura mais acentuada (com base no comportamento de DSC) para talvez alcançar um grau de conversão mais elevado.

### 4.3. Caracterização dos Compósitos

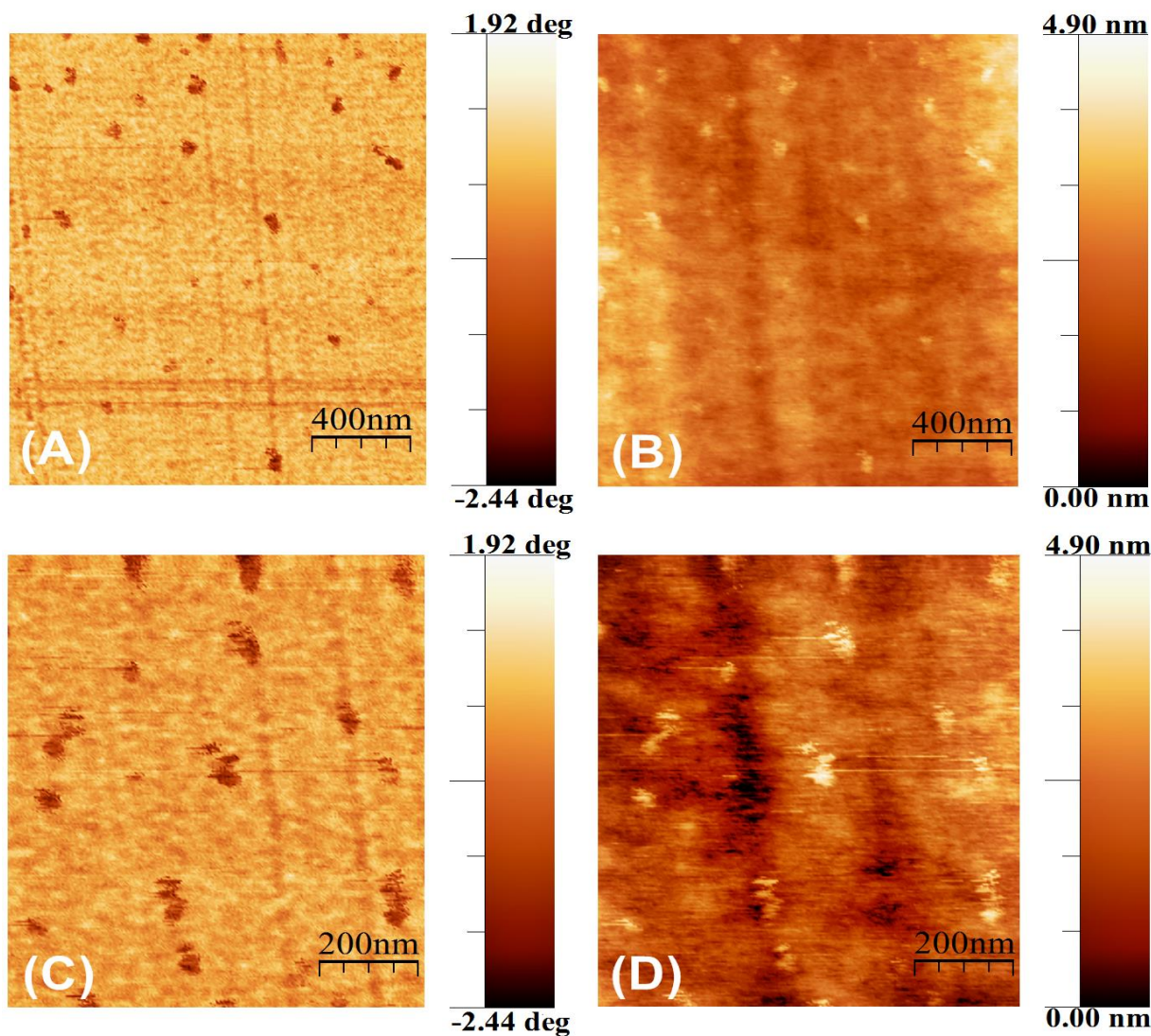
A **Figura 22** apresenta os padrões de DRX para as amostras estudadas. Foi observado um amplo halo amorfo no intervalo  $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$  [142, 143]. Resinas epoxídicas são considerados materiais amorfos por não apresentar uma estrutura ordenada e empacotada. Essa observação analítica, embora descaracterize a visualização de planos definidos em um difratograma tem como base uma observação probabilística a cerca do perfil de sua peculiar microestrutura quando se trata, principalmente de um termorrígido. Para materiais amorfos, Halasa *et al.* [144] relataram que os átomos, nesse tipo de morfologia topológica, são mantidos juntos por uma sucessão de ligações químicas e que esses materiais irão, assim, oscilar em torno de um valor médio e mostrar uma distribuição da distância média entre as moléculas. Para um material termorrígido que contenha ligações cruzadas, esta hipótese torna-se ainda mais provável, uma vez que a resina curada é incapaz de formar matrizes cristalinas e a distância entre cadeias torna-se dependente do tipo de agente de reticulação [39, 142-146].

Essa faixa de observação do halo amorfo, por tanto, para todas as amostras corresponde a resina epoxídica com e sem a adição de GE e GEO e para ambas os  $M_w$  estudados.



**Figura 22.** Difractogramas de XRD obtidos para as resinas e seus respectivos compósitos obtidos com a adição de GE e GEO.

Também estão presentes na **Figura 22** as curvas de difração do GE e GEO apresentados na **Figura 15**, nos quais é possível evidenciar a presença de um pico de difração em  $2\theta \approx 26^\circ$  característico da distância interplanar de 0,33nm para o GE [85], e um pico de difração em  $2\theta \approx 12^\circ$ , com distância interplanar de 0,73nm característico do GEO [108, 109, 117]. Para a adição de GE e GEO tanto na DGEBA<sub>438</sub> quanto da DGEBA<sub>839</sub> foi possível evidenciar a presença dos picos correspondentes à presença de GE e GEO. Um fator importante para considerar a esfoliação e dispersão da carga é a viscosidade das resinas. A maior viscosidade pode atuar com forças cisalhantes contribuindo na separação das folhas de grafite. A dispersão da carga é considerada efetiva quando o pico de difração esta completamente ausente, demonstrando que a distância interlamelar das folhas de grafite se desfaz completamente quando totalmente dispersa. Nesse caso, os dados de DRX demonstram um sistema, possivelmente, parcialmente disperso. Já a periodicidade do grafite ao longo da matriz possibilitaria a verificação de sua presença na análise de difração, sugerindo que pode haver a distribuição das cargas. A **Figura 23** ilustra imagens da MFA para as amostra contendo GEO. As mesmas não foram possíveis de ser evidenciadas para a adição de GE.



**Figura 23.** Microscopia de força atômica dos compósitos estudados onde: (A) e (C) apresentam as imagens de fase para DGEBA<sub>438</sub>/GEO e DGEBA<sub>839</sub>/GEO, respectivamente, e (B) e (D) estão associadas às imagens de topografia para DGEBA<sub>438</sub>/GEO e DGEBA<sub>839</sub>/GEO, respectivamente.

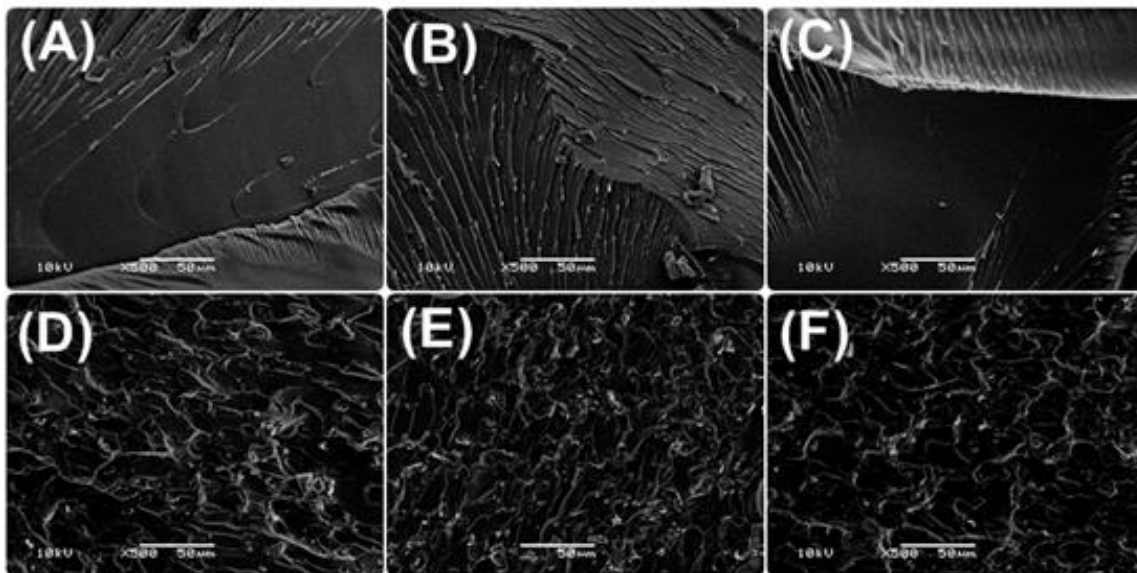
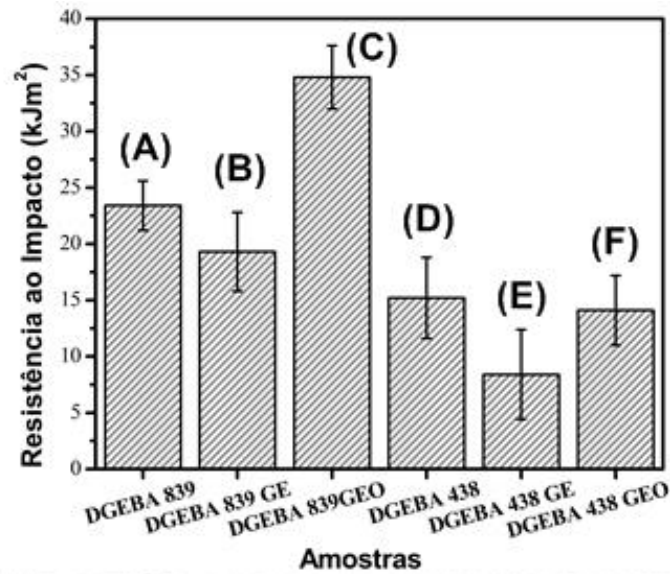
Na **Figura 23**, as imagens (A) e (C) apresentam as imagens de fase para a DGEBA<sub>438</sub>/GEO e DGEBA<sub>839</sub>/GEO, respectivamente. As imagens (B) e (D) apresentam as suas respectivas imagens de topografia. Como a análise de MFA é uma medida qualitativa da superfície, foram fixadas as escalas de amplitude de fase, os tamanhos de digitalização e a espessura na topografia. Sendo assim o contraste de fase não deve ser influenciado significativamente por diferenças na topografia da amostra como visto através das imagens.

Foi possível evidenciar, para ambas as amostras, a presença de GEO disperso ao longo da matriz epoxídica, sendo a relação entre o comprimento e largura da sua fase dispersa, em folhas de aproximadamente 100 x 200nm. É descrito na literatura que a presença de grupos funcionais que contém oxigênio reativo tende a facilitar sua dispersão em matrizes de



polímeros polares [114], considerando que os grupos orgânicos podem minimizar a tensão interfacial com a resina [115]. A maior dispersão e minimização dessa tensão, por consequência também da observação de uma cura facilitada pela redução da  $E_a$ , principalmente para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO, pode apresentar influência direta nas propriedades mecânicas da resina, além de causar influência direta na sua morfologia, na presença de flutuações na densidade de ligações cruzadas e na presença de imperfeições de microestrutura que podem atuar como pontos de fragilidade mecânica. Para buscar evidências dessas relações, a **Figura 24** apresenta a análise de resistência ao Impacto obtida para as amostras estudadas e as respectivas imagens de MEV obtidas da análise da fratura observada em cada amostra. As imagens de MEV na **Figura 24** ilustram as morfologias obtidas da superfície das amostras após a fratura criogênica. Foi possível observar que, as resinas epoxídicas, embora em proporções diferentes, comparando a DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub>, mostram uma morfologia de camadas empilhadas; descrita na literatura como domínios “*river-like*” [17, 147, 148]. Com base nessa observação, e em paralelo com Pascault *et al.*[23], que descrevem que o processo de cura da resina epoxídica é caracterizado por flutuações espaciais na densidade de reticulação gerando morfologia nodular, globular e de microgéis, torna-se plausível atribuir essa característica a conversão incompleta gerando diferentes interfaces na morfologia da resina [17, 148]. Foi possível observar que a DGEBA<sub>438</sub> (**Figura 24 (D)**) apresenta maior concentração de imperfeições morfológicas (domínios de “camadas empilhadas”) do que a DGEBA<sub>839</sub> (**Figura 24 (A)**). Essa diferença sugere que pode haver uma relação entre o limiar de percolação de ligações cruzadas para a resina de maior  $M_w$  e sua viscosidade. Essas imperfeições com maior presença de interfaces na rede reticulada pode atuar como facilitando na propagação de trincas [20].

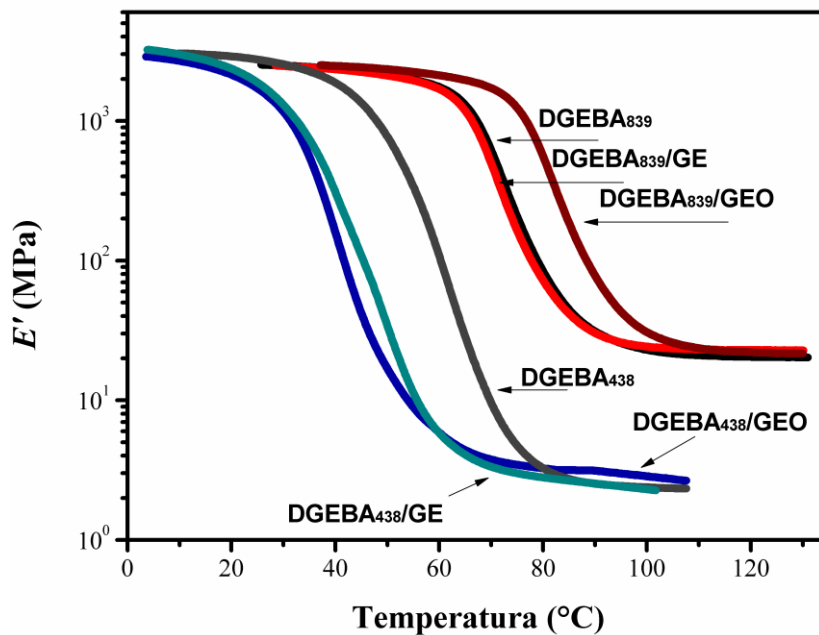
Em relação à análise de resistência ao impacto na **Figura 24**, a DGEBA<sub>839</sub> (**A**) apresentou valor cerca de 7,5 kJm<sup>2</sup> superior a DGEBA<sub>438</sub> (**D**), devido provavelmente a existência de um efeito de reforço. A adição de GE apresentou redução nos valores de resistência ao impacto para DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub>. Nesse caso também é possível evidenciar grande área de fratura **Figuras 24 (E) e (B)**, respectivamente, com elevado grau de imperfeições interfaciais sugeridas como domínios de regiões reticuladas [17, 23]. A redução nesses valores pode ser atribuída a resultados obtidos em investigação anterior, onde foi evidenciado que o GE não aderiu à resina e também não apresentou superfície contínua e homogênea em análises de MEV [22].



**Figura 24.** Resultados obtidos pela análise de resistência ao Impacto e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtidas para as amostras estudadas.

A amostra DGEBA<sub>438</sub>/GEO não apresentou alteração nos valores de resistência ao impacto em relação a DGEBA<sub>438</sub> e, nesse caso, comparando com a adição de GE, pode se supor que a presença de grupos funcionais pode contribuir com a manutenção da resistência mecânica mesmo sem que aja incremento nos valores. Além disso, a presença de imperfeições morfológicas observadas na **Figura 24 (F)** demonstrou maior similaridade com a imagem da DGEBA<sub>438</sub> (**Figura 24 (D)**). A DGEBA<sub>839</sub>/GEO (C) apresentou resistência ao impacto cerca de 12,5 kJm<sup>2</sup> superior a DGEBA<sub>839</sub> e comparativamente com a resina pura (**Figura 24 (A)**), também apresentou morfologia com menor presença de imperfeições morfológicas (**Figura 24 (C)**). Foi observado em trabalho anterior de sistemas DGEBA contendo oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) funcionalizados com grupos epoxídicos [17,18] e

terminações de grupos amina [19,20], que ocorreram minimizações de imperfeições morfológicas associadas à boa interação da resina com as nanopartículas através da sua interação química. Nesses casos, foi possível observar alterações significativas na transição vítrea das resinas o que refletiu na homogeneidade das redes reticuladas e nos processos de relaxação molecular que acabaram por alterar o perfil estrutural das resinas no ponto de vista da percolação da microestrutura. Como em polímeros amorfos o principal mecanismo de condutividade térmica se dá através de fônons, devido ao transporte térmico global ser dependente da impedância acústica [106], a análise da mobilidade molecular na transição vítrea torna-se importante uma vez que essa transição envolve o aumento da amplitude de vibração molecular [27], que irá determinar o requisito necessário para propagação de fônons. Principalmente ao considerar que o grafite é capaz de permitir a transferência de calor através da microestrutura da resina epoxídica [95], se houver interação interfacial através da minimização de imperfeições microestruturais, como visto na análise da **Figura 24**. Esse pode ser um fator relevante no fenômeno da mobilidade molecular. A **Figura 25** apresenta as curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) obtidas através da análise de DMA para as amostras estudadas em análise não isotérmica. A análise das curvas de  $E'$  é dividida em três fenômenos (etapas) específicos. A região do platô vítreo que ocorre antes da queda do módulo e corresponde ao estado onde não há mobilidade molecular, a região de decréscimo de  $E'$  que corresponde à faixa onde ocorre a transição vítrea e a estabilização do platô viscoelástico linear que representa o ponto onde todas as moléculas atingiram a mobilidade molecular ressonante [27]. A medida de  $E'$ , em um intervalo de temperatura finita (que é associado à taxa de aquecimento e a estrutura do polímero) representa a capacidade de armazenagem de energia, *i.e.*, qualquer material reticulado irá apresentar redução de sua mobilidade até atingir um ponto determinadamente “estático”, como o estado vítreo (“*glass*”). Esse fenômeno pode estar associado com alterações na magnitude específicas das constantes termodinâmicas, *e.g.*, capacidade calorífica a pressão constante, expansividade, etc [149]. Essa característica específica do estado vítreo é atribuída aos fenômenos concorrentes na transição vítrea que percorrem uma transição líquido  $\leftrightarrow$  vidro (“*glass*”) onde ocorre a quebra de ergodicidade da microestrutura [17, 150]. É importante ressaltar que as resinas termorrígidas se limitam a uma faixa de transição com restrições nos fenômenos de relaxação molecular devido as suas reticulações.



**Figura 25.** Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) obtidas através de análise de DMA em método não isotérmico.

Na região do platô vítreo observado na **Figura 25**, as amostras não apresentaram variações significativas, tanto para a resina DGEBA<sub>438</sub> quanto para DGEBA<sub>839</sub>. Na região do platô vítreo não há mobilidade molecular e, por tanto, as implicações associadas ao módulo nessa região dizem respeito a fator de empacotamento, densidade e forças de interação intermolecular [27]. O ponto onde o perfil da curva inicia seu decréscimo e, por tanto, destoa da tangente do platô vítreo é o início da zona de transição vítrea. Ao analisar essa mudança de patamar em  $E'$  é possível observar que na DGEBA<sub>438</sub> a transição vítrea se inicia em  $\approx 30^\circ\text{C}$ , enquanto que, para DGEBA<sub>839</sub> ocorre em  $\approx 57^\circ\text{C}$ . Essa diferença indica que embora não aja diferença de valores no platô vítreo, a retenção de  $E'$  é maior para a resina de maior massa molar. Como há mudanças no arranjo molecular de certos materiais à medida que a temperatura aumenta (como é nesse caso), a viscosidade muda à medida que a estrutura começa a acomodar o rearranjo que recebe energia em uma configuração diferente, que é independente de seu ambiente [17]. Essa mudança estrutural pode estar associada à densidade de reticulações, *i.e.*, uma maior densidade implicaria em menor mobilidade e mais tempo para relaxamento das moléculas, mudando a temperatura de transição vítrea para valores mais altos [71]. Ademais, uma leve inclinação no ângulo de queda de  $E'$  pode ser evidenciada para a DGEBA<sub>438</sub>/GEO, porém nesse caso, nenhuma evidência aponta para diferenças significativas na microestrutura em comparação com a DGEBA<sub>438</sub>/GE. Para a amostra DGEBA<sub>839</sub>, a adição de GE não causou alterações no perfil da curva de  $E'$ , enquanto que, a adição de GEO

promoveu um deslocamento de  $\approx 10^\circ\text{C}$  para temperaturas maiores, ao longo de toda a curva analisada. Esse aumento possivelmente pode corresponder a uma interação mais significativa do GEO com a resina de maior  $M_w$ , tendo um perfil de reforço que corrobora com os dados de resistência ao impacto evidenciados na **Figura 24**, mesmo medidos em regimes e temperaturas diferentes. O efeito de reforço, quando efetivo, promove mais restrições moleculares na microestrutura, devido ao efeito de inclusão de um componente mais rígido na estrutura da resina, que é considerada frágil [151]. Por outro lado, o efeito oposto (observado para DGEBA<sub>438</sub>/GE e DGEBA<sub>438</sub>/GEO) pode estar associado com o aumento de volume livre, elevando a probabilidade de rearranjos em interações interfaciais ou em rearranjos configuracionais de menor patamar energético. O patamar energético configuracional, nesse caso, é dependente de flutuações na densidade de ligações cruzadas [20], associada a maior quantidade de imperfeições nodulares. Com o aumento da temperatura, as amostras atravessam a região de transição vítrea e alcançam a região do platô elastomérico, onde os segmentos de cadeia estão se movimentando com o máximo de cooperatividade [152]. Em temperaturas superiores a faixa de transição vítrea a estrutura da rede tridimensional possui energia térmica suficiente para superar obstáculos potenciais que estão ligados à interações de Van der Waals [18, 27]. A principal transição de polímeros amorfos, do estado vítreo para o platô elastomérico, geralmente envolve diferentes modos de movimento molecular (movimento segmental, sub-Rouse e Rouse), conforme citado por J. Wu [68] e depende da estrutura química do polímero, peso molecular, recuperação estrutural no estado vítreo, movimentos vibracionais e do relaxamento estrutural não exponencial [18]. No platô elastomérico, a estrutura molecular experimenta mudanças rápidas e constantes de conformação molecular através de movimentos segmentares que ocorrem de forma cooperativa na rede. Essas movimentações, porém, se encontram impedidas de fluxo devido às ligações cruzadas [23, 153]. Não há mudanças significativas associadas ao platô elastomérico para a adição de GE e GEO para as resinas estudadas, no entanto, a DGEBA<sub>839</sub> apresenta a estabilização de  $E'$  em valores superiores a DGEBA<sub>438</sub>. É possível a interpretação das redes tridimensionais de ligações cruzadas, considerando uma escala macromolecular estrutural que compreende a faixa de 1 – 10nm, através da teoria da elasticidade da borracha. Nesse domínio existe uma dependência entre características mecânicas como a elevada ductilidade, dureza e resistência ao impacto com a elevada rigidez relativa desses sistemas [23]. Os fenômenos atrelados à rede tridimensional são separados de três formas:

- Rede homogênea ideal que considera hipoteticamente que o sistema é resultado de um mecanismo de polimerização que reage através da conversão completa em um sistema de mistura estequiométrico entre monômeros;
- Rede homogênea não ideal que leva em consideração a obtenção da microestrutura sob o ponto de vista da mesma relação química descrita na primeira forma. Porém, nesse caso, o resultado da rede se dá pela cura incompleta considerando uma composição não estequiométrica ou a presença de monômeros monofuncionais;
- Redes abertas não homogêneas que é caracterizada por flutuações espaciais na densidade de ligações cruzadas levando a formação das morfologias nodular, globular e a formação de microgéis.

Com base nesses fenômenos e fazendo uso do modelo de elasticidade da borracha [27, 125], foi calculada a densidade média de ligações cruzadas ( $\nu$ ) e a concentração de cadeias elásticas ( $\nu_e$ ) da resina epoxídica e seus respectivos compósitos contendo GE e GEO. Os resultados estão apresentados na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Resultados obtidos através da análise de DMA e parâmetros estimados pelo *Phantom model*.

Amostras	* $\rho$ (gcm <sup>-3</sup> ) ±1,5x10 <sup>-3</sup>	** $E'_r$ (MPa)	$\rho_r$ (gcm <sup>-3</sup> )	$\nu_e$ (molcm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (molg <sup>-1</sup> )
DGEBA <sub>438</sub>	1,13	2,4 (90°C)	1,15 (90°C)	10,9 x 10 <sup>-4</sup>	7,0 x 10 <sup>-4</sup>
DGEBA <sub>438</sub> /GE	1,11	2,4 (90°C)	1,13 (90°C)	10,7 x 10 <sup>-4</sup>	7,0 x 10 <sup>-4</sup>
DGEBA <sub>438</sub> /GEO	1,32	5,0 (90°C)	1,34 (90°C)	9,5 x 10 <sup>-4</sup>	9,3 x 10 <sup>-4</sup>
DGEBA <sub>839</sub>	1,20	20,5 (120°C)	1,23 (120°C)	7,15 x 10 <sup>-5</sup>	5,5 x 10 <sup>-3</sup>
DGEBA <sub>839</sub> /GE	1,21	22,8 (120°C)	1,24 (120°C)	6,48 x 10 <sup>-5</sup>	6,1 x 10 <sup>-3</sup>
DGEBA <sub>839</sub> /GEO	1,22	21,0 (120°C)	1,26 (120°C)	7,15 x 10 <sup>-5</sup>	5,6 x 10 <sup>-3</sup>

\* Resultados obtidos por medidas de picnometria de acordo com norma ASTM 1183 D;

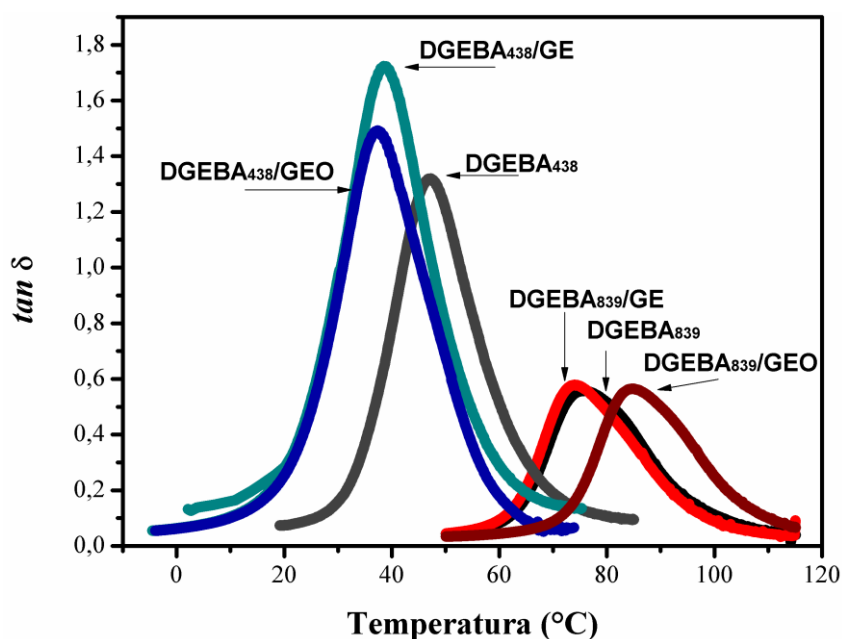
\*\* Resultados obtidos por análise de DMA em modo não-isotérmico.

Foram utilizadas duas temperaturas específicas na coleta do módulo na região do platô elastomérico ( $E'_r$ ). Para DGEBA<sub>438</sub> e seus respectivos compósitos esse valor foi obtido em 90°C nas curvas apresentadas na **Figura 25**. Para a DGEBA<sub>839</sub> e seus compósitos foi coletada em 120°C. Os valores obtidos para  $\nu$  e  $\nu_e$  estão na mesma ordem de magnitude da faixa observada na literatura [17]. Como pode ser observado, o valor de  $E'_r$  é superior para a DGEBA<sub>839</sub> (20,5MPa) em comparação com a DGEBA<sub>438</sub> (2,4MPa). O platô na região elastomérica é indiretamente associado com a densidade de ligações cruzadas, pois, nesse

ponto, assume-se o patamar energético de maior mobilidade molecular sendo que, caracterizaria a região terminal onde teria como início o escoamento das cadeias. Como em termorrígidos as reticulações impedem tal fenômeno, a ordem de magnitude do módulo torna-se dependente da quantidade de pontos de reticulação na microestrutura. Essa observação é sustentada pela análise dos valores de  $\nu$  sendo de  $5,5 \times 10^{-3} \text{ molg}^{-1}$  para a DGEBA<sub>839</sub> e  $7,0 \times 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$  para a DGEBA<sub>438</sub>. A maior concentração de pontos de reticulação descrita pelos valores de  $\nu$  leva em consideração características como a funcionalidade dos monômeros, a reatividade de grupos funcionais que participam da reação de cura, a concentração molar inicial do meio reacional e os caminhos da reação (mecanismo de reação) [36]. É descrito na literatura que a dependência do equivalente molar médio leva em consideração um valor que oscila entre inúmeros fatores, como por exemplo, reações laterais do bisfenol ao adicionar, por exemplo, apenas um grupo epóxido durante a preparação do precursor da resina [35]. Essa característica se acentua para resinas de baixa massa molar, pois é difícil manter o controle da reação [23]. De acordo com Qazvini e Mohammadi [128], a formação da rede é uma reação complexa e imperfeições, como a formação de entrelaçamento de cadeias ou reações laterais com grupos OH presentes na abertura do grupamento epóxido, podem ocorrer. A presença de mono epóxidos pode causar flutuações na reação de cura, uma vez que a estequiometria não é capaz de prever se dois grupos epoxídicos fazem parte das extremidades da mesma molécula ou se duas moléculas possuem apenas um grupo epóxido cada, durante a sua titulação. A distância média entre as reticulações, descrita por  $\nu_e$ , segue a dependência com os valores de  $\nu$  para as resinas. Os valores de  $\nu_e$  descrevem a quantidade em unidade de volume de segmentos que respondem de forma elástica e retornam ao estado de conformação de menor energia através dos pontos de reticulação [17, 22]. A adição de GE e GEO não apresentou variação significativa nos valores de  $\nu$  e  $\nu_e$  para as resinas estudadas. A não alteração na densidade média de reticulações sugere que a presença do grafite ocupando espaço no meio reacional não prejudicou o processo de reticulação, tão pouco afetou a periodicidade da microestrutura vista nas imagens da **Figura 25**. Porém, a não alteração da densidade de reticulações não impede a observação de que o GEO, por exemplo, pode atuar como ponto de ancoramento químico entre as regiões nodulares da resina, favorecendo no aumento do limiar de percolação da microestrutura. Essa observação se torna coerente para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO que apresentou maiores valores de resistência ao impacto e o deslocamento da transição vítrea para temperaturas maiores. No caso da DGEBA<sub>438</sub> contendo GE e GEO, a redução da faixa da transição vítrea pode ser uma consequência de não ancoramento químico com a microestrutura, devido a grande concentração de nódulos e descontinuidades estruturais

evidenciadas nas imagens (E) e (F) da **Figura 24**. Essa evidência está de acordo com a observação de que a resina de menor  $M_w$  pode apresentar concentrações de moléculas do precursor monofuncionais além de, uma relação estequiométrica prejudicada pela formação de um pré-polímero com praticamente o  $M_w$  de uma única unidade repetitiva de bisfenol A.

Durante o fenômeno da transição vítrea, a alteração do estado de transição entre líquido e vidro descrita anteriormente como a quebra da ergodicidade da microestrutura [17,150], que corresponde a um domínio estatístico de inúmeros pontos de configuração independente, assumem um patamar que corresponde a um máximo de fenômenos associados a essa alteração vibracional. Por designação, este ponto é definido, em análises de DMA, como o pico máximo nas curvas de  $\tan \delta$ , sendo este um dos motivos pelo qual pode ser operacionalmente bem especificado [154]. O pico máximo nas curvas de  $\tan \delta$  é descrito como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), *i.e.*, a temperatura onde a maior concentração de cadeias adquire mobilidade molecular superando a barreira energética de cooperatividade molecular [27]. A **Figura 26** apresenta as curvas de  $\tan \delta$  obtidas para as amostras em estudo.



**Figura 26.** Curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura obtidas em condição não-isotérmica por DMA.

As mudanças estruturais relacionadas com o fenômeno da transição vítrea levam em consideração a relação entre os valores de  $E'$  com o fator dissipativo, que é o módulo de perda ( $E''$ ). A dissipação de energia durante o aumento de amplitude de vibração molecular está associada com mudanças no arranjo molecular do material, que é dependente do aumento da temperatura. Nesse caso, há mudanças na viscosidade que podem ser entendidas como a



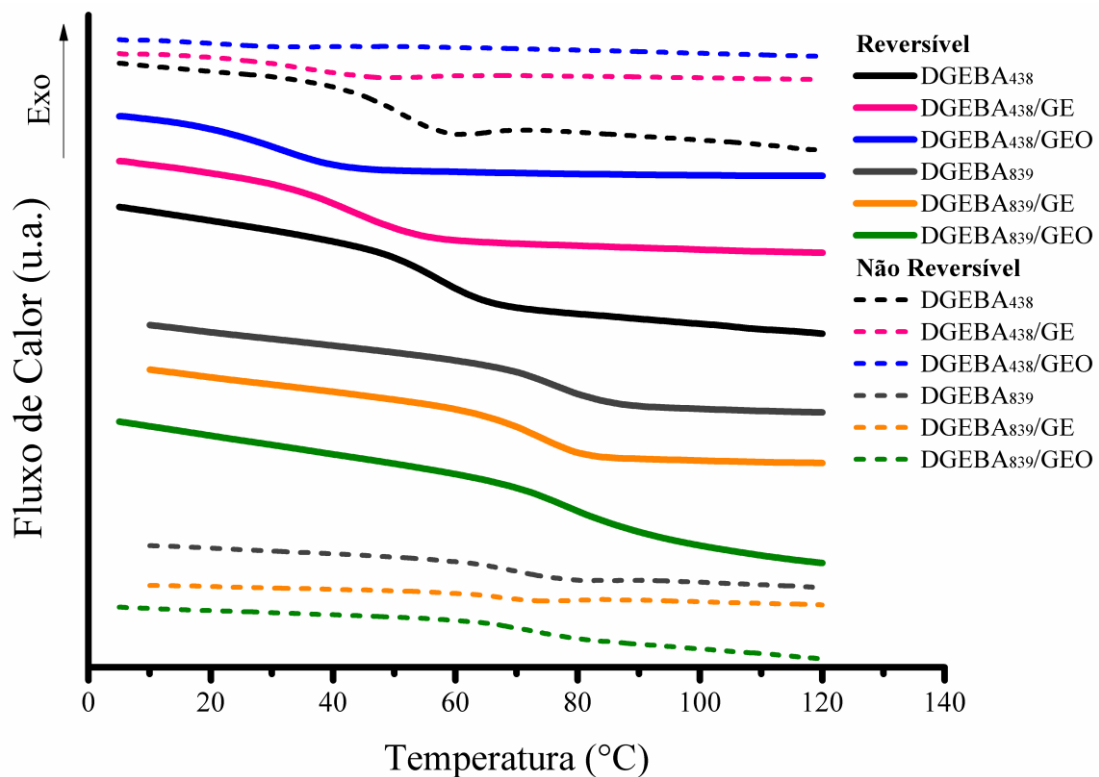
capacidade das moléculas se movimentarem, porém, com poucos graus de liberdade devido à presença de reticulações. O balanço entre ganho, capacidade de armazenar e dissipar energia depende de um complexo mecanismo de rearranjo cooperativo que ocorre pela reorganização de uma nova configuração molecular [71]. As mudanças sutis nessa viscosidade podem ser atribuídas a sua dependência com a densidade de ligações cruzadas e, por tanto, a observação da largura da curva de  $\tan \delta$  pode inferir características sobre o tempo necessário para a molécula relaxar [155]. Na curva de  $\tan \delta$  a altura do pico é associada à energia dissipada no sistema e valores mais elevados, geralmente, significam uma interface fraca em compósitos. Se o reforço é eficaz, a transferência de energia ao longo da estrutura do material impede a dissipação da energia sendo a maior concentração dessa energia retida pelo material reforçado e a energia restante dissipada na forma de calor pela interface criada entre a carga de reforço e a matriz. A largura do pico é atribuída à homogeneidade estrutural durante o ganho de mobilidade. A largura da curva está associada a uma maior diferença na distribuição dos tempos de relaxação por cooperatividade. Uma curva mais larga significa uma distribuição dos tempos de relaxação mais heterogênea ou cooperativa e uma distribuição mais estreita significa uma menor diferença no tempo de relaxação dos segmentos da cadeia, pela liberdade molecular ou baixa massa molar. Com base na **Figura 26**, é possível determinar a  $T_g$  para as amostras estudadas. Para a DGEBA<sub>438</sub>, a  $T_g$  foi de 55°C enquanto que a DGEBA<sub>839</sub> foi 75°C. Essa diferença corresponde à mesma relação observada com o deslocamento das curvas de  $E'$  na **Figura 25**. Essa mesma observação pode ser considerada para as amostras DGEBA<sub>438</sub>/GE e DGEBA<sub>438</sub>/GEO que apresentaram  $T_g$  de 43 e 45°C respectivamente. Como observado também na **Figura 25**, a DGEBA<sub>839</sub>/GE não apresentou mudança significativa na  $T_g$  (72°C) em relação a DGEBA<sub>839</sub> e o DGEBA<sub>839</sub>/GEO apresentou valor mais elevado, de 85°C. No polímero com partículas de reforço, o aumento da  $T_g$  é geralmente atribuído às restrições no movimento segmentar da reticulação, que é promovido pela adesão entre a carga e a matriz [22,156-158]. A redução na  $T_g$  para o DGEBA<sub>438</sub> pode ser correlacionada com a interface fraca entre o grafite e a matriz epoxídica. Assim, a presença de interfaces pode promover a susceptibilidade de sofrer rearranjos moleculares pelos efeitos térmicos [20]. Esses rearranjos levam a uma diminuição na  $T_g$ . Comparativamente, a intensidade do pico foi maior para a DGEBA<sub>438</sub> do que para a DGEBA<sub>839</sub>. Isso sugere diferenças consideráveis na relação entre a interatividade dos sistemas epoxídicos. A altura do pico, uma vez que é associada à energia dissipada, sugere que a DGEBA<sub>438</sub>, por possuir menor densidade de ligações cruzadas (**Tabela 2**) e mais imperfeições morfológicas (**Figura 24 (D)**) pode apresentar uma estrutura menos cooperativa dinamicamente, do ponto de vista da transferência de esforço. Para a

DGEBA<sub>438</sub>, a adição de GE elevou ainda mais a intensidade do pico da  $\tan \delta$  e a adição de GEO, embora maior que a DGEBA<sub>438</sub>/GE também foi superior a DGEBA<sub>438</sub>. A elevação na altura do pico corresponde a uma interface mais fraca entre a matriz e o reforço, principalmente para a adição de GE, essa interatividade tendeu a apresentar uma maior influência a partir da adição do GEO, porém com base nos resultados observados de resistência ao impacto, densidade de ligações cruzadas e morfologia, não representam modificações substanciais. A largura das curvas de  $\tan \delta$  não apresentaram alterações significativas para a adição de GE e GEO tanto na resina DGEBA<sub>438</sub> quanto na DGEBA<sub>839</sub>, sugerindo que o grafite não afetou significativamente a mobilidade da rede, considerando a interatividade molecular. Além disso, a adição de GE e GEO na DGEBA<sub>839</sub> também não alterou a altura do pico de  $\tan \delta$  sugerindo que a resina de maior  $M_w$  manteve a mesma homogeneidade de rede sob o aspecto da mobilidade molecular. Somente através da medição do valor de pico não pode ser obtida informação suficiente para relatar os fenômenos moleculares a respeito dos polímeros. Devido a isto, a temperatura de transição vítrea é a teoria mais complexa e com menos esclarecimentos em relação às teorias desenvolvidas no estado sólido [150]. Em um sistema polimérico mais complexo, diferentes variantes estão envolvidas, tais como tensão residual, efeitos de cargas, efeitos de nanoconfinamento de movimentação segmentar das cadeias poliméricas, etc [156].

#### 4.4. Fragilidade Termodinâmica na Transição Vítrea

Considerando o fenômeno da transição vítrea, os fenômenos associados à mobilidade molecular, e por tanto, aos seus fenômenos associados indiretamente com a relaxação molecular obtidos por DMA em método não-isotérmico (termo-mecânico), o método calorimétrico torna-se um comparativo em estudos que envolvem a dinâmica estrutural do material. A interpretação de termogramas em análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é muitas vezes difícil, pois, diferentes transições podem estar associadas à mesma faixa de temperatura, *e.g.*, os efeitos de entalpia de relaxação e pós-encolhimento de sistemas epoxídicos curados que acabam por afetar as suas propriedades mecânicas, densidade e coeficiente de expansão térmica [159]. Estes processos sobrepostos podem ser distinguidos por calorimetria exploratória diferencial modulada (MDSC) uma vez que se podem dividir os fluxos de calor reversível e não reversível [160]. A **Figura 27** apresenta os termogramas de

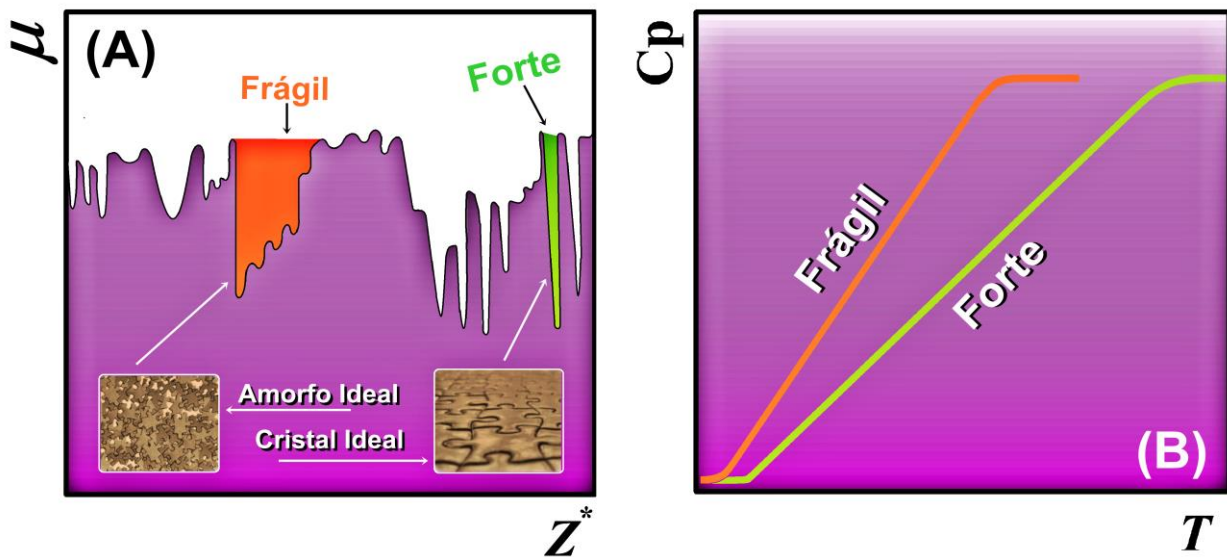
fluxo de calor e a separação dos fenômenos reversíveis (reverso) e não reversíveis (não reverso) obtidos por MDSC.



**Figura 27.** Termogramas de Calorimetria Exploratória Diferencial Modulada (MDSC) corresponde ao fluxo de calor reversível (reverso) e não reversível (não reverso).

A faixa de transição vítrea correspondente a DGEBA<sub>438</sub> e os seus compósitos contendo GE e GEO está ilustrada entre 30 – 60°C. Para a DGEBA<sub>839</sub> e seus compósitos a transição vítrea correspondente à faixa de 60 – 90°C. Durante a análise de DSC a intensidade do sinal observado no termograma é diretamente associada com a taxa de aquecimento e o nível de tensão estrutural presente na microestrutura do material quando experimenta o aumento de energia interna [57]. Dentro desse fenômeno destaca-se que a presença de estruturas altamente tensionadas, congeladas com elevado grau de entropia configuracional que, geralmente, ao experimentarem elevadas taxas de aquecimento (intervalos curtos de tempo de relaxação) apresentam fenômenos de entalpia de relaxação. Esse fenômeno pode ser evidenciado pela rápida absorção de energia em um grande número de moléculas que experimentam essa variação abrupta de temperatura. No caso da resina epoxídica, a mobilidade da rede pode apresentar interferências da sua história térmica, sendo necessária a realização de pós-cura para minimizar o impacto de tensões estruturais assim como a presença de cura residual no sistema, que é capaz de limitar as suas propriedades finais. Nesse caso a pós-cura precisa

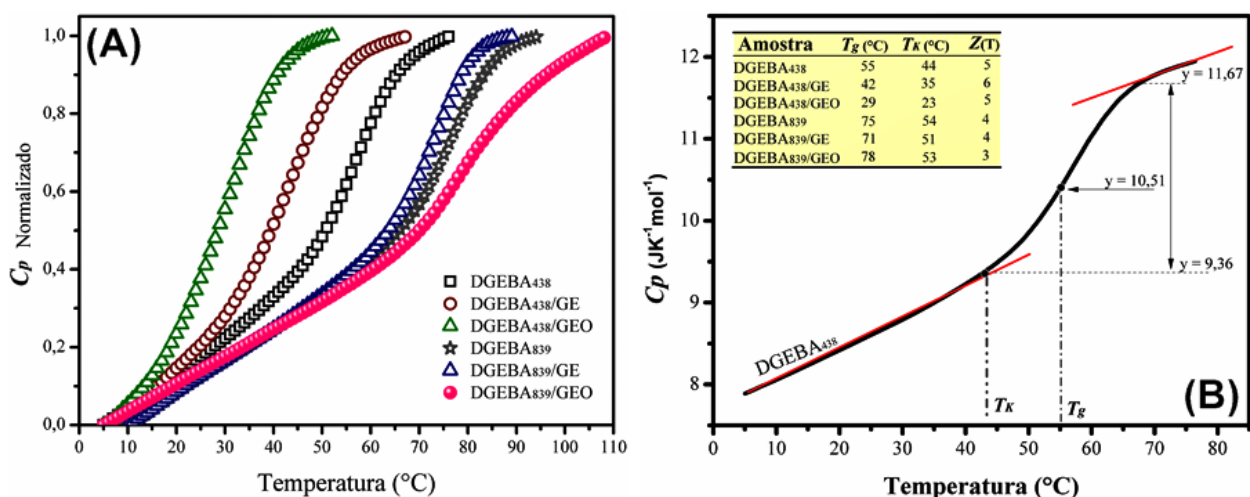
ocorrer em uma temperatura elevada o suficiente para que ocorram reconfigurações atômicas que levem a um estado de menor energia interna quando o material vitrificar [159]. Durante a experimentação da análise de MDSC, a exposição do material a uma onda senoidal de aquecimento apresenta de forma análoga a outros métodos dinâmicos, a perda de capacidade calorífica associada com a dissipação de energia durante o ciclo da análise [161]. Essa observação analítica emerge na ilustração da separação do fluxo de calor reversível e não reversível apresentados na **Figura 27**. Foi observado através do fluxo de calor não reversível que a DGEBA<sub>438</sub> apresentou o fenômeno de entalpia de relaxação. Durante a obtenção experimental das amostras foi realizada uma pós-cura a 110°C por 24h. Essa metodologia foi assumida com base em trabalhos anteriores para o sistema DGEBA em estudo [17-22, 140, 142, 143, 147]. A presença de uma entalpia de relaxação associada à mobilidade da DGEBA<sub>438</sub> pode ser consequência da presença de tensões nas cadeias após a cura da resina [159]. Porém, também pode estar associada com a presença de rearranjos configuracionais, provavelmente possíveis pela elevada densidade de imperfeições de hipersuperfície nessa resina. O que pode ser considerado como dependente de interfaces estruturais deficientes em ligações químicas, que emergem da teoria da rede tridimensional não homogênea [23], que acarreta em interfaces nodulares [40] e podem estar associadas com a teoria das regiões de rearranjo cooperativo, os CRR, descritos por Saiter *et al.* [71]. Comparativamente, a DGEBA<sub>839</sub> apresentou uma sutil variação da linha base no termograma, o que remete a uma possível reestruturação segmentar em um patamar energético consideravelmente inferior a DGEBA<sub>438</sub>. Essa observação segue a mesma tendência de resultados observados na **Figura 24** e condiz com a sua faixa de transição vítrea em temperaturas superiores, pois, a maior densidade de ligações cruzadas é um fator de restrição molecular que pode minimizar a reestruturação configuracional da sua microestrutura. A transição vítrea observada para as amostras monitoradas por MDSC seguiu a mesma tendência observada por DMA. Além da observação da faixa de temperatura onde o fenômeno de transição vítrea ocorre, outros fatores tornam a interpretação dos termogramas essenciais para o estudo dos fenômenos estruturais associados ao sistema. Um desses fatores é o caminho percorrido durante a transição, *i.e.*, a inclinação durante a variação do fluxo de calor, que também pode ser compreendido pela sua correlação com a capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ) determinada na análise. Como os valores de  $C_p$  estão associados a flutuações na curva de energia livre de hipersuperfície [63, 66], a **Figura 28** apresenta a relação hipotética descrita na literatura [149] sobre a energia livre de hipersuperfície ( $\mu$ ) como função de uma determinada coordenada de configuração espacial ( $Z^*$ ).



**Figura 28.** Representação hipotética da curva de energia potencial de hipersuperfície ( $\mu$ ) e dependência de  $C_p$  com a característica forte e fraca dos materiais com diferenças na quantidade de domínios metaestáveis ou flutuações de hipersuperfície.

A **Figura 28** ilustra a representação de  $\mu$  que é utilizada para fazer uma correlação entre as flutuações de energia potencial com o comportamento associado à inclinação na variação do  $C_p$  e por tanto, com a mudança do patamar de fluxo de calor que caracteriza a transição vítrea. A suposição de que o parâmetro  $\mu$  oscila em uma densidade de flutuações estatísticas se apoia na consideração de que a mobilidade molecular é dependente dos graus de liberdade das interfaces estruturais [27,130,131]. Dentro desta perspectiva, tanto os fenômenos cooperativos na relaxação, quanto os efeitos de conformação ocorrem quando o material atinge a energia suficiente para superar os domínios ergóticos (estatísticos) da curva de energia potencial de hipersuperfície. Esses domínios estão associados com a presença de defeitos de superfície que são responsáveis por perturbações (flutuações) nos valores de  $C_p$  através do que pode ser descrito como regiões com diferenças de amplitude vibracional [18-20]. A cinética de movimentação molecular na transição vítrea não é um processo homogêneo e as cadeias poliméricas vão do menor até o maior nível de energia através do aumento da temperatura, causando o aumento da capacidade térmica [20]. Por consequência, o aumento da capacidade térmica diminui o fluxo de calor caracterizando a  $T_g$ . A taxa de variação da capacidade térmica pode ser diretamente correlacionada com as flutuações térmicas dependentes da barreira energética  $\mu$  [22]. Por esta razão, a variação do  $C_p$  sugere a existência de flutuações na densidade de  $\mu$ . A variação de  $C_p$  pode ser classificada através do comportamento forte e fraco, descrita por Angell [24,63,64,67,73,130,149,150]. O sistema “forte” é correlacionado com a variação linear nestas propriedades, *i.e.*, o comportamento

tipicamente de Arrhenius, enquanto que, o sistema “frágil” é o que segue tendência que desvia do comportamento de Arrhenius [22]. As flutuações de  $\mu$  e o comportamento forte/frágil são dependentes das imperfeições de hipersuperfície descritas como CRR, que são as interfaces estruturais que atuam cooperativamente na microestrutura [18]. Os CRR podem ser compreendidos através de uma analogia com um “quebra-cabeça” onde cada peça é um subsistema capaz de sofrer rearranjo independente da sua vizinhança, mediante a ocorrência de flutuações térmicas. A microestrutura do material pode ser considerada forte quando houver menor densidade de flutuações em  $\mu$ , *e.g.*, estruturas cristalinas ideais (**Figura 28 (A)**) com um poço único e intenso de energia potencial, como a exemplo do “quebra-cabeça” organizado. O sistema frágil é caracterizado, por outro lado, através da densidade de flutuações na barreira  $\mu$ . Neste caso o sistema frágil pode ser associado com o “quebra-cabeça” desordenado (*e.g.*, vidros ideais, *i.e.*, sistemas amorfos (**Figura 28 (A)**)). Para os termorrígidos (sistemas amorfos), como não há estruturas de cristais ordenados, o tamanho dos CRR é uma importante característica que pode contribuir com a densidade de flutuação em  $\mu$  [19,20], uma vez que, os CRR podem estar correlacionados com imperfeições da rede tridimensional de ligações cruzadas (formação de nódulos/ densidade de ligações cruzadas e reações laterais durante o processo de cura da resina). A **Figura 29 (A)** apresenta curvas de  $C_p$  reversível normalizadas, obtidas para as amostras estudadas e a **Figura 29 (B)** ilustra os valores obtidos através do perfil da curva de  $C_p$ .



**Figura 29.** Curvas de  $C_p$  reversível normalizadas, obtidas por MDSC (A), ao longo da faixa de transição vítrea e (B) ajuste e valores obtidos a partir das curvas de  $C_p$  apresentando os valores de temperatura Kauzmann, e tamanho médio dos CRR ( $Z(T)$ ).

O  $C_p$  normalizado na **Figura 29 (A)** foi usado para representar as curvas de cooperatividade correlacionadas com o comportamento forte/frágil ilustrado na **Figura 28**. Com o aumento da temperatura, ocorre o aumento de  $C_p$  que é uma consequência da vibração da estrutura do material e que está associada aos patamares energéticos na curva de  $\mu$  [67]. Esse aumento progressivo de  $C_p$  é dependente das interfaces estruturais presentes na microestrutura do material. Ao comparar o coeficiente angular na região da transição vítrea para as curvas de  $C_p$ , é possível evidenciar que a DGEBA<sub>438</sub> possui maior susceptibilidade de rearranjos estruturais do que a DGEBA<sub>839</sub>. Em outras palavras a maior inclinação na curva de  $C_p$  está associada com um comportamento tipicamente de sistema mais frágil estruturalmente. A adição de GE e GEO para a DGEBA<sub>438</sub> contribuiu para elevar a inclinação na curva da resina, sugerindo que não há uma interface de reforço entre a fase dispersa e a matriz (o que esta de acordo com a redução da  $T_g$ , por DMA e MDSC), o que consequentemente permite um maior número de rearranjos estruturais associados a uma densidade de flutuações espaciais na curva de  $\mu$ , sugerida na **Figura 28**. Para a DGEBA<sub>839</sub>, a adição de GE não promoveu alterações na curva de  $C_p$ , o que demonstra que a adição de GE em ambas as resinas não foi capaz de garantir uma interface que minimize as flutuações que desviam o provável efeito de espalhamento de calor associado ao grafite [88, 89], assim como não sustentam a cooperatividade que garantiria a estabilidade dimensional e estrutural da rede reticulada, evitando efeitos de contração e empenamento. Esses resultados sugerem o não favorecimento da aplicabilidade dessa classe de resinas quanto à transferência de calor durante a faixa de trabalho, principalmente em dispositivos eletrônicos [86]. Para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO, é possível constatar que a inclinação da curva sofreu alteração do seu coeficiente angular para valores menores, sendo que tendeu a apresentar um comportamento típico de Arrhenius em quase toda a extensão da curva. Esse perfil de comportamento indica um sistema forte que apresenta cooperatividade segmentar ao longo da sua microestrutura. Nesse caso, corresponde a valores mais elevados de  $T_g$ , assim como apresentou maiores valores de  $v$  e resistência ao impacto, o que corrobora com a possibilidade de haver fortes interações do GEO com a matriz DGEBA<sub>839</sub>. A partir do perfil sigmodal das curvas de  $C_p$  (**Figura 29 (A)**) foi possível obter os valores da temperatura Kauzam ( $T_k$ ) e da  $T_g$  e determinar, com base na **Equação (9)**, o tamanho médio dos CRR ( $Z(T)$ ). O parâmetro  $T_k$  representa a temperatura obtida por extrapolação onde há um mínimo de entropia residual associado ao sistema [63]. Do ponto de vista prático, quando os valores experimentais da  $T_g$  se aproximarem da  $T_k$ , a microestrutura pode ser considerada como um sistema homogêneo em cooperatividade, tendendo a alcançar o equilíbrio vibracional que apresenta um mínimo de

flutuações térmicas e entropia residual [74]. Os CRR são descritos como subsistemas capazes de mudar sua configuração independente do seu ambiente quando o sistema experimenta energia térmica suficiente para superar a energia de ativação [17]. Além disso, é descrito que o CRR também representa cada unidade cinética necessária para superar a barreira energética através da sua taxa de transição. Com o decréscimo da temperatura, há um aumento no seu número [162], devido ao fato de maior energia no sistema ser necessário para atingir maior cooperatividade na rede [17] e, para a resina epoxídica, que apresenta imperfeições descritas como flutuações de rede [19,20,22], a cooperatividade molecular implica em uma relação íntima com o limiar de percolação nesse sistema. Solunov [72] descreve que o comprimento característico da transição vítrea pode ser definido como o perímetro do CRR sendo que esse perímetro varia entre 3 e 9 unidades de contorno considerando os limites da escala de Angell como um sistema de transição vítrea que oscila dentro da classificação de forte e frágil no que é chamado de índice de fragilidade ( $16 < m < 200$ ) [20]. Para o autor, a interpretação dos fenômenos de relaxação que são medidos dentro desse comprimento tem a vantagem de que os valores absolutos são determinados em escala nm, mas, por outro lado, a desvantagem é que grandes diferenças na natureza e no número de unidades de rearranjo e seus volumes são reduzidas em pequenas diferenças nos comprimentos. Comparativamente, para DGEBA<sub>438</sub> o valor de  $Z(T)$  ( $Z(T) = 5$ ) foi maior do que para o DGEBA<sub>839</sub> ( $Z(T) = 4$ ). Com a adição de GE a DGEBA<sub>438</sub> passou para  $Z(T) = 6$  e para DGEBA<sub>438</sub>/GEO reduziu para  $Z(T) = 5$ . O DGEBA<sub>839</sub> apresentou inclinação da curva  $C_p$  menos acentuada, sendo que sua  $T_g$  também é maior do que a DGEBA<sub>438</sub>, nesse caso, o valor de  $Z(T)$  tende a ser menor, uma vez que, seu sistema de cooperatividade é mais forte estruturalmente. A DGEBA<sub>438</sub>/GE apresentou um aumento de  $Z(T)$  em comparação com a DGEBA<sub>438</sub> e foi de acordo com a redução da  $T_g$  e com a observação de uma fraca interface de reforço entre a carga e a matriz. O DGEBA<sub>438</sub>/GEO, por outro lado, por ter o mesmo  $Z(T)$  que a DGEBA<sub>438</sub>, condiz com a altura do pico de  $\tan \delta$  (**Figura 26**), que reduz sua intensidade, demonstrando um patamar de interação maior com a resina. Essa observação também é suportada pela redução na entalpia de relaxação associada com o termograma de fluxo de calor não reversível na **Figura 27**, sugerindo que menos rearranjos configuracionais estão habilitados para se manifestar, provavelmente, por efeitos de interação interfacial com a superfície do grafite oxidado, que podem estar promovendo certo grau de ancoramento com as interfaces estruturais da resina. Para a DGEBA<sub>839</sub>/GE o valor de  $Z(T)$  se manteve igual ao da resina pura e, para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO houve um decréscimo para  $Z(T) = 3$ . Esse decréscimo pode ser sustentado pelo menor ângulo de inclinação (indicando um comportamento cineticamente forte na

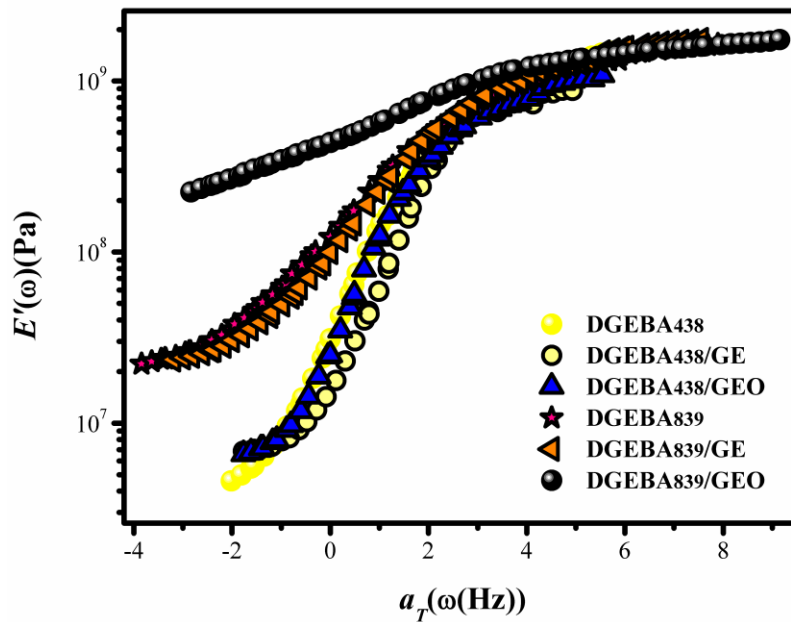


classificação estrutural proposta por Angell [73, 130, 149, 150]) observado na **Figura 29 (A)**, além de estar de acordo com a observação de uma  $T_g$  mais elevada e uma rede de reticulações com maior  $v$ . A classificação de um comportamento forte e frágil sob o aspecto da susceptibilidade de variação do  $C_p$  dependente da temperatura é apoiado na teoria que envolve o Paradoxo de Kauzman [63,65]. Por analogia, um líquido super-resfriado, pode tender a estabilizar sua entropia configuracional em um valor mais elevado no estado sólido do que no estado líquido. Para alcançar essa observação experimental basta analisar as curvas de entropia quando o material é resfriado em diferentes taxas de resfriamento (**Figura 8**). Quando a taxa resfriamento é muito elevada, as moléculas tendem a cessar seus movimentos antes de atingir o estado de equilíbrio termodinâmico, o que gera então estados configuracionais residuais que atuam tencionando a microestrutura. Quando o material é reaquecido, saltos energéticos podem ser ocasionados pela tensão conformacional imposta ao material na sua história térmica. Dentro desse contexto, o perfil da curva tende a apresentar um estado de maior equilíbrio quando o comportamento observado durante a mudança de temperatura segue o comportamento típico de Arrhenius. Quando a variação de  $C_p$  destoa do comportamento de Arrhenius, ao ser resfriado, mais tensão interfacial pode ser considerada sob o ponto de vista do excesso de entropia, pois, a movimentação da estrutura perde a capacidade de se rearranjar muito antes do calor ser completamente retirado do sistema resfriado. Para as resinas epoxídicas, esse aspecto reflete diretamente na sua aplicabilidade, uma vez que, as tensões residuais presentes na microestrutura podem ser o fator predominante do seu comportamento mecânico frágil [1, 19, 37]. Nesse caso, a DGEBA<sub>839</sub>/GEO, apresentou o comportamento que remete ao aspecto estrutural mais adequado quanto à variação de  $C_p$  seguindo mais próxima do comportamento de Arrhenius (**Figura 29 (A)**).

#### 4.5. Fenômenos de Relaxação Molecular na Transição Vítrea

A **Figura 30** apresenta as curvas mestras para o módulo de armazenamento  $E'(\omega)$  como função da frequência ( $\omega$ ) que foram obtidas através do princípio de superposição tempo-temperatura (TTS). Essas curvas mestras foram montadas a partir de sucessivas análises de varredura de  $\omega$  em diferentes temperaturas próximas da  $T_g$ , 20°C para cima e para baixo, variando em intervalos de 3°C. A construção dessas curvas mestras se baseia no ajuste linear obtido pelo fator de deslocamento ( $a_T$ ) descrito na **Equação (29)** para cada segmento de curva obtido na faixa das isotermas próximas da  $T_g$  mencionadas acima. Logicamente, essa

faixa foi determinada com base nos valores de  $T_g$  obtidos no método não isotérmico pelo pico de  $\tan \delta$  ilustrado na **Figura 26** ( $T_g = 55^\circ\text{C}$  e  $75^\circ\text{C}$  para a DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub>, respectivamente). Além disso, o ajuste linear traçado para a construção das curvas mestras seguiu a metodologia de manter o coeficiente de correlação ( $r$ ) entre o mínimo de 0,997 e máximo de 1,000 em um intervalo de confiança de 95% e uma margem de erro inferior a  $10^{-5}$ .

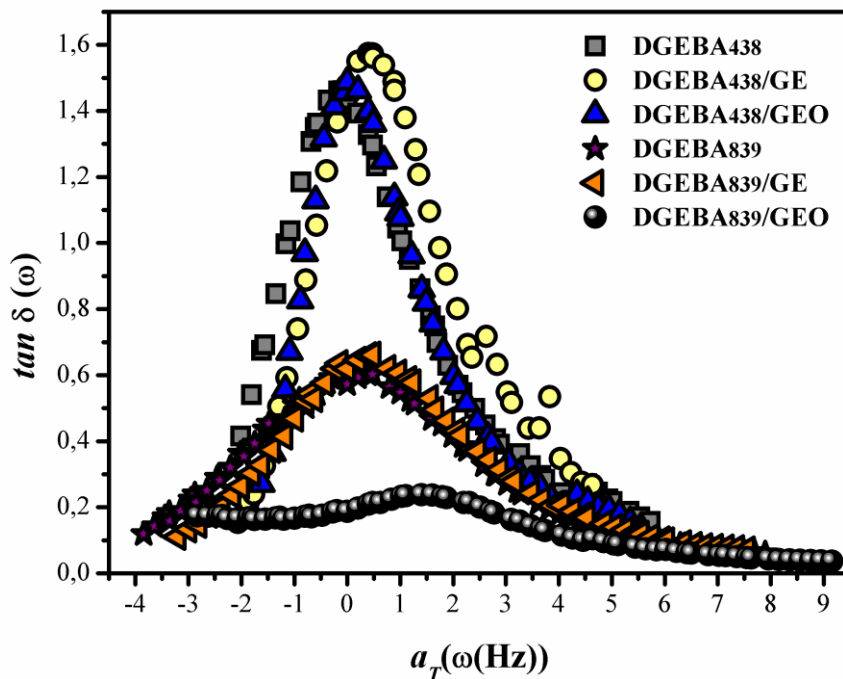


**Figura 30.** Curvas mestras de módulo de armazenamento  $E'(\omega)$  em função da frequência ( $\omega$ ) obtidas através da superposição tempo-temperatura determinada pela equação de WLF.

A dependência de  $E'$  com a variação de  $\omega$  demonstra um perfil de aumento do módulo da menor para a maior frequência, o inverso da análise não isotérmica onde, ocorre à redução de  $E'$  com o aumento da temperatura. Isso se deve ao fato de que para frequências maiores existem intervalos de tempo menores para as moléculas relaxarem e é inversamente proporcional a temperaturas maiores que favorece o aumento dos graus de liberdade molecular pelo aumento da energia interna. Esse é descrito como o princípio da aplicação da TTS [27]. Baseado nessa observação, em frequências mais elevadas encontra-se o platô vítreo e seguidamente, com a redução da frequência (da direita para a esquerda) as moléculas começam a apresentar tempo suficiente para relaxar e assumir estados de conformação dinâmicos. Subsequente à zona de queda do módulo, que caracteriza os tempos de relaxação associados com a transição vítrea, emerge a estabilização do módulo no platô elastomérico, assim como no método não isotérmico. Na região do platô vítreo, ambas as resinas e também seus respectivos compostos contendo GE e GEO apresentaram patamar de  $E'$  em  $10^9$  Pa.

Porém, através da diminuição da frequência, a DGEBA<sub>438</sub> apresentou uma inclinação mais abrupta, associada ao ganho de mobilidade, quando comparado com a DGEBA<sub>839</sub>. Essa maior susceptibilidade de relaxação se apoia na característica estrutural frágil, onde há menor alcance da periodicidade da rede tridimensional formada. Isso significa dizer que a magnitude de vibração sofre mais interferências sobre os CRR que podem existir devido à presença de interfaces nodulares formadas no processo de reticulação da resina. O que significa dizer que existe menor energia coesiva para atingir o equilíbrio de vibração da rede. Para as resinas puras, por tanto, nas mesmas condições de cura, com o mesmo cálculo de equivalente molar, os efeitos associados com a formação da sua microestrutura podem ser traduzidos como consequência de reações laterais durante a reticulação. Nesse caso, a diferença nos tempos de relaxação esta de acordo com a relação descrita para redes abertas não homogêneas que se caracterizam pelas flutuações espaciais na densidade de ligações cruzadas [23], mesmo apresentando relações estequiométricas determinadas de forma analítica. Nesse caso, a proporcionalidade de ligações cruzadas por unidade de massa apresentada na **Tabela 2** suporta essa evidência demonstrando a diferença na ordem de magnitude de  $\nu$  entre as resinas. Outra observação a cerca da **Tabela 2** se dá considerando a maior susceptibilidade de relaxação da DGEBA<sub>438</sub> sob a variação de  $\omega$  (**Figura 30**) e associando-a com os valores mais elevados de  $\nu_e$  comparados a DGEBA<sub>839</sub>. Os valores de  $\nu_e$  representam a concentração de cadeias elásticas, *i.e.*, o número de cadeias elásticas ativas na rede tridimensional por unidade de volume. A maior concentração de cadeias elásticas associada com a menor capacidade de retenção de módulo pode significar que durante a reação de cura a DGEBA<sub>438</sub>, ao invés de sofrer apenas reação de reticulação, tendeu a apresentar um mecanismo competitivo associado a heterogeneidades na funcionalidade das unidades repetitivas dessa resina. Essa suposição é suportada por evidência encontrada na literatura, que descreve que, durante a síntese de resinas epoxídicas existem reações paralelas como a hidrólise e alcoólise que resulta na obtenção de uma resina com menor quantidade de grupos epoxídicos (que reforça os menores valores de  $\nu$  na **Tabela 2** para a DGEBA<sub>438</sub>) do que as quantidades teóricas estimadas pelo equivalente médio em grupos epoxídicos por unidade repetitiva [163]. É descrito na literatura que na síntese da DGEBA geralmente é utilizado epicloridrina em excesso para favorecer na formação de grupos epóxido terminais e que nesse caso o excesso acarreta na redução do  $M_w$  [30]. Essa prática garante a obtenção de resinas líquidas com  $n = 1$  (como representado na **Figura 1**) [164], como é o caso da DGEBA<sub>438</sub> ( $M_w = 438\text{g/mol}$ ). O excesso de epicloridrina, por outro lado, pode favorecer no mecanismo de dehidrohalogenação incompleto aumentando o nível de cloro hidrolisável [165], que pode influenciar no surgimento de reações paralelas

durante a cura. A adição de GE não causou interferência nos valores de  $E'$  para ambas as resinas assim como a adição de GEO para a DGEBA<sub>439</sub>. Por outro lado, a amostra DGEBA<sub>839</sub>/GEO apresentou uma redução significativa do coeficiente angular de variação de  $E'$  na zona da transição vítrea, assim como demonstrou a estabilização do platô elastomérico em valores superiores de módulo quando comparado com a DGEBA<sub>839</sub> e DGEBA<sub>839</sub>/GE. Essa alteração nos processos de relaxação observados pela elevada capacidade de reter a propriedade de  $E'$  reforça a característica de adesão entre as fases do compósito que promoveram para essa amostra características únicas do ponto de vista da interatividade entre as suas fases. A homogeneidade dos tempos de relaxação para as amostras estudadas pode ser entendida pela análise das curvas mestras de  $\tan \delta (\omega)$  em função de  $\omega$  ilustradas na **Figura 31**.



**Figura 31.** Curvas mestras de  $\tan \delta (\omega)$  em função da frequência ( $\omega$ ) obtidas através da superposição tempo-temperatura determinada pela equação de WLF.

Os fenômenos correspondentes à análise da  $\tan \delta (\omega)$  como função de  $\omega$  nos apresentam uma relação de interatividade durante os processos de relaxação molecular que envolve também, a dissipação de energia associada a curvas de  $E'' (\omega)$ . A altura do pico de  $\tan \delta (\omega)$  assim como na análise não isotérmica (**Figura 26**), ao considerar que  $\tan \delta (\omega) = E''(\omega)/E'(\omega)$ , determina que quanto maior o valor de  $E''$  sob  $E'$  maior será o fator dissipativo. Como a análise medida sob o domínio de  $\omega$  elucida o comportamento de relaxação molecular,

é possível considerar que o maior fator dissipativo (a maior altura do pico de  $\tan \delta (\omega)$ ) é associado a menor energia coesiva no sistema. A energia coesiva, por sua vez, representa a energia total necessária para mover segmentos de cadeia e está associada ao princípio da cooperatividade e indiretamente com o número de rearranjos moleculares possíveis quando a hipersuperfície do material sofre um aumento de sua energia interna [27]. Comparativamente a DGEBA<sub>438</sub> apresentou um pico de  $\tan \delta (\omega)$  mais intenso do que a DGEBA<sub>839</sub> (assim como na análise da **Figura 26**). Essa diferença está de acordo com os demais resultados apresentados e com a menor densidade de ligações cruzadas na **Tabela 2**. A amostra DGEBA<sub>438</sub>/GE apresentou um sutil aumento na intensidade do pico de  $\tan \delta (\omega)$  assim como deslocou a curva para frequências maiores, indicando também maior susceptibilidade de rearranjo molecular, o que corroborou com a observação de uma fraca adesão entre as fases do compósito. A amostra DGEBA<sub>438</sub>/GEO, no entanto, apresentou a mesma intensidade de pico, na mesma faixa que a DGEBA<sub>438</sub>, porém, com uma redução na largura que pode sugerir uma interface com interações, não expressivas, mas suficientes para diminuir a faixa de distribuição de tempos de relaxação no sistema. Possivelmente possam ser interações intermoleculares na interface do GEO com a DGEBA<sub>438</sub> devido à presença de grupos polares no grafite [107,108]. A amostra DGEBA<sub>839</sub>/GE não apresentou variações significativas na intensidade e nem na distribuição dos tempos de relaxação descritos pela  $\tan \delta (\omega)$ , porém a DGEBA<sub>839</sub>/GEO apresentou uma significativa redução da altura assim como o estreitamento na largura do pico de  $\tan \delta (\omega)$ . Essa redução corresponde à estabilização de  $E' (\omega)$  em valores maiores, comparado com a DGEBA<sub>839</sub> na **Figura 30**, e suporta a observação de que esse sistema sofre significativa influência da adesão entre a resina e o GEO. Essa adesão possivelmente torna os fenômenos de relaxação mais cooperativos elevando a energia coesiva da microestrutura. Resultados similares foram observados em nanocompósitos de DGEBA contendo nanopartículas de POSS com terminações epoxídicas e foi associada também a boa interação entre as fases, que promoveu um aumento do limiar de percolação da rede e, portanto, elevando a energia coesiva da microestrutura como um todo [17]. A **Tabela 3** apresenta os parâmetros obtidos através das inter-relações das equações de WLF e VTF, **Equação (29)** e **(30)**, respectivamente [65]. A constante  $C_1$  correlaciona o tempo de relaxação de um fônon com o tempo de relaxação na  $T_g$  (100s). A constante  $C_2$  é descrita como um parâmetro de resistência que classifica o material estruturalmente como forte ou fraco [18]. Os valores de  $C_1$  e  $C_2$  foram utilizados para estimar o volume livre ( $f_g$ ), o coeficiente de expansão térmica

( $\alpha_f$ ) e a energia aparente de ativação ( $\Delta H_a$ ) na  $T_g$  usando as **Equações (33), (34) e (35)** respectivamente.

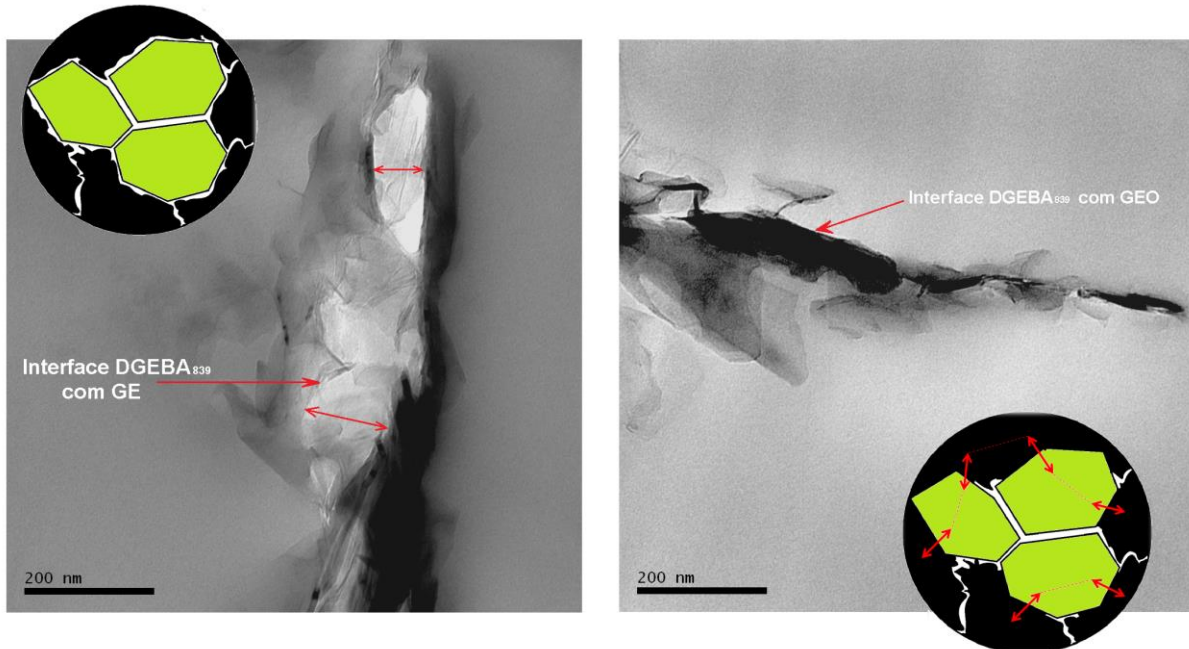
**Tabela 3.** Parâmetros físicos obtidos pela equivalência entre WLF e VTF.

Parâmetros	DGEBA <sub>438</sub>	DGEBA <sub>438</sub> GE	DGEBA <sub>438</sub> GEO	DGEBA <sub>839</sub>	DGEBA <sub>839</sub> GE	DGEBA <sub>839</sub> G EO
* $T_g$ (K)	328 (55°C)	316 (43°C)	318 (45°C)	348 (75°C)	345 (72°C)	358 (85°C)
$C_1$	12,5	12,4	13,7	15,8	16,0	16,2
$C_2$	46,7	43,5	47,2	66,6	66,5	69,2
$dH_a$ (kJmol <sup>-1</sup> )	137,8	136,3	140,5	137,5	137,1	143,6
$\alpha_f$ (10 <sup>-4</sup> K <sup>-1</sup> )	7,4	8,1	6,7	4,1	4,1	3,9
$f_g$	0,035	0,035	0,032	0,027	0,027	0,027
$B$ (K)	1344	1242	1489	2423	2450	2581
$T_0$ (K)	281	273	271	281	279	289
$Z(T)$	7	7	7	5	5	5
$m$	88	90	92	83	83	84

\* Valores obtidos por análise não isotérmica de DMA

Os valores de  $B$  e  $T_0$  obtidos pela equação de VTF definem a energia de ativação de relaxação e a temperatura de transição vítrea ideal derivada da equação de Adams-Gibbs e podem ser estimadas como ( $B(K) = C_1 C_2 \ln 10$ ) e ( $T_\infty = T_g - C_2$ ) [20, 32, 39, 53]. A equivalência entre as equações de WLF e VTF foi apontada primeiramente por Kovacs [65]. A equação de WLF, próximo da  $T_g$ , segue o comportamento típico de Arrhenius e, por tanto, qualquer desvio desta dependência é mais bem descrito pela equação de VTF [72]. Foi possível observar que os valores de  $\Delta H_a$  na  $T_g$  foram similares para ambas às resinas e para a adição de GE. Porém a adição de GEO tendeu a apresentar um leve aumento, principalmente para a DGEBA<sub>839</sub>. A **Figura 32** apresenta imagens de MET obtidas para as amostras DGEBA<sub>839</sub>/GE e DGEBA<sub>839</sub>/GEO. Outras imagens obtidas apresentaram o mesmo perfil de comportamento ilustrado e, na sua grande maioria, foi possível constatar a observação apontada através da elucidação desse comparativo. Foi escolhido demonstrar o comportamento associado a DGEBA<sub>839</sub> na presença de GE e GEO, devido a seu maior incremento em relação às propriedades da transição vítrea e sob o aspecto da relação com aumento da resistência ao impacto observado para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO. A análise de TEM apresenta, por tanto, um comparativo entre a adesão interfacial do GE e do GEO em relação à matriz epoxídica. O aumento de energia aparente, observado através do parâmetro  $\Delta H_a$ , na  $T_g$ , que corresponde ao somatório de fenômenos de relaxação envolvidos durante a transição pode

ser um indício de interações de forças intermoleculares associadas à presença de grupos polares na superfície do grafite (**Figura 12**) assim como pela ancoragem química de possíveis segmentos de cadeia da DGEBA com a superfície do grafite.



**Figura 32.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a DGEA839/GE a esquerda e DGEBA839/GEO a direita.

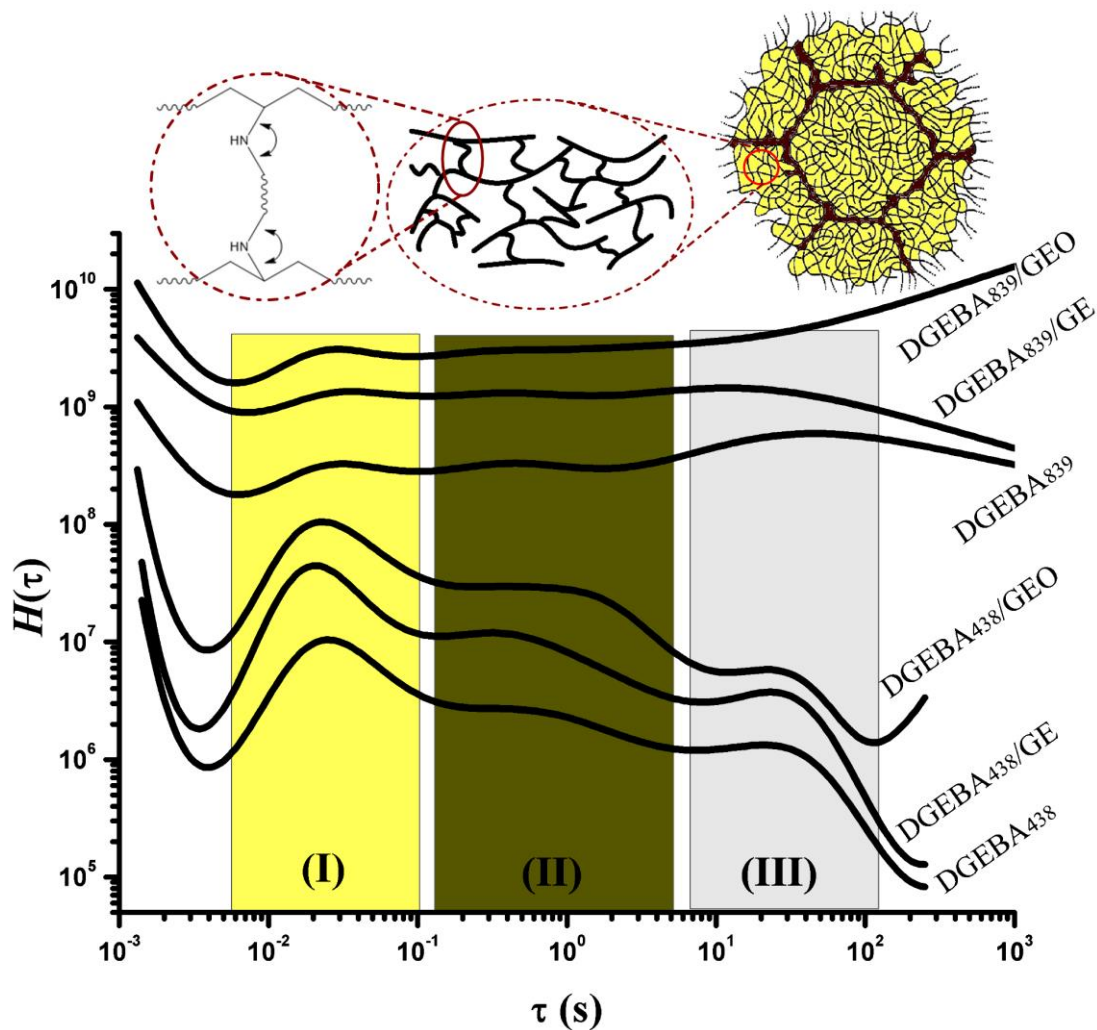
A **Figura 32** ilustra essa diferença de interação pela observação da interface do DGEBA<sub>839</sub> com o GE que apresentou regiões onde há um descolamento do grafite com a resina nas imagens dos cortes realizados em ultra micrótomo, enquanto que na presença do GEO, essa interface se manteve estruturalmente estável, para ambas as resinas. Essa relação de interface torna-se uma evidência que sustenta as relações associadas com a cooperatividade molecular da microestrutura quando associada a fenômenos dependentes da movimentação molecular contínua, seguindo a interface do grafite com a resina e a sua contribuição na transferência de energia e espalhamento de calor durante o aquecimento da amostra. Foi possível verificar uma diferença nos valores de  $\alpha_f$  e  $f_g$  entre as resinas. As ligações cruzadas constituem as interações intermoleculares mais fortes, pois elas formam ligações químicas reais entre as cadeias. À medida que aumenta a densidade de ligação cruzada o volume livre diminui e, conseqüentemente, a  $T_g$  aumenta porque a mobilidade molecular é mais dificultada [166]. Assim como a capacidade de expansão sob o efeito da temperatura também se torna restringido. A amostra DGEBA<sub>438</sub>/GE apresentou elevação de  $\alpha_f$ , porém, o  $f_g$  se manteve constante. Essa observação pode significar que a alteração na expansão térmica não esteja

associada ao comprimento estabelecido pelas ligações químicas na rede tridimensional e sim pela presença de imperfeições que favorecem na movimentação de nódulos na microestrutura da resina. Já a DGEBA<sub>839</sub>/GE se manteve constante em relação à resina pura. Tanto para a DGEBA<sub>438</sub>/GEO quanto para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO houve redução de  $\alpha_f$  e  $f_g$ , reforçando o indicativo de que há uma interface de interação associada com a modificação do grafite (vista na **Figura 32**). O parâmetro  $B$  foi menor que para a DGEBA<sub>438</sub> comparando com a DGEBA<sub>839</sub> e, a adição de GE apresentou redução apenas para a DGEBA<sub>438</sub>, mantendo-se constante para a DGEBA<sub>839</sub>. Os valores de  $B$  são obtidos na temperatura Kauzmann ( $T_k$ , equivalente a  $T_0$ ) onde, o sistema estaria em equilíbrio, de modo que a energia necessária para movimentar porções de segmentos seria maior devido ao tempo necessário para as cadeias compactarem. Uma vez que estas cadeias estão mais compactadas, a energia necessária para mover essas porções seria maior devido à maior massa molar e maior densidade de energia coesiva [18]. Esse fenômeno ocorre na região vítrea onde o efeito de reforço não é evidenciado. Nesta região, os valores do módulo são definidos pelas forças intermoleculares e pela maneira como as cadeias são empacotadas [17, 27]. Nesse caso os menores valores associados a DGEBA<sub>438</sub> podem ser associados com os valores de  $v$  e com a maior facilidade da sua estrutura relaxar e sofrer efeitos de rearranjos configuracionais. Já para a DGEBA<sub>438</sub>/GE, como esse parâmetro está relacionado à energia necessária para iniciar um rearranjo molecular de forma cooperativa [17], seria razoável considerar que a incorporação do GE facilitou o movimento molecular das cadeias da resina epoxídica nessa temperatura, pela maior susceptibilidade de expansão térmica, verificado pelo aumento de  $\alpha_f$ . Esse aumento é um indicativo que corrobora a sua fraca adesão com a resina. A temperatura teórica  $T_0$  apresentou redução para a adição de GE e GEO para a DGEBA<sub>438</sub>, o que sugere, com base nos resultados apresentados, uma relação que evidencia a maior facilidade da microestrutura sofrer efeitos de reorganização na sua microestrutura. Esse efeito não foi evidenciado para a DGEBA<sub>839</sub> que se manteve constante para a DGEBA<sub>839</sub>/GE e aumentou para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO, demonstrando que a interação interfacial, se tornou mais dependente do  $M_w$  da resina do que propriamente da modificação do grafite. Embora diferentes efeitos, como por exemplo, impedimento estérico, nanoconfinamento, permeabilidade da resina entre as folhas de grafite, interações intermoleculares bem como a possibilidade de ancoragem química entre as fases e sua dispersão possam ser possíveis respostas que elucidem os efeitos que emergem da interação interfacial entre a carga e a matriz, a diferença de  $M_w$  entre as resinas tornou evidente que essas interações são favorecidas pelo estabelecimento do  $M_w$  mais adequado nessa composição. Assim como determinado na análise de MDSC (**Figura 29 (B)**) foi



possível estimar o  $Z(T)$ , nesse caso com base nos valores de  $T_g$  e  $T_0$  da **Tabela 3**, fazendo uso da **Equação (9)**. Embora tenha seguido a mesma representação comparando a DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub>, com a adição de GE e GEO, os valores se mantiveram constantes em relação as suas respectivas resinas. É possível ressaltar, que os maiores valores de  $Z(T)$  sugerem que existe maior dependência da diferença de  $M_w$  em resposta da energia necessária para iniciar um rearranjo molecular. Essa observação é sustentada pelos valores de  $B$ , e sugerem a maior quantidade de CRR para a DGEBA<sub>438</sub>. Também é suportado pelo indicativo de flutuações na densidade de ligações cruzadas bem como os menores valores de  $v$  para a DGEBA<sub>438</sub> em relação a DGEBA<sub>839</sub> (**Tabela 2**). Solunov [72] descreve que há uma íntima dependência entre os CRR e o índice de fragilidade ( $m$ ). O índice de fragilidade ( $m$ ) ilustrado na **Tabela 3** (obtido através da **Equação (39)**) está associado com as forças dispersivas não direcionais no comportamento não-Arrhenius (**Figura 28 (B)**) e, conseqüentemente depende das ligações químicas, forças de Van der Waals e os efeitos topológicos presentes no sistema [130,131]. A movimentação molecular é dependente dos domínios ergóticos do sistema, *i.e.*, as flutuações de energia potencial de hipersuperfície [52]. Por isso, quanto menor a quantidade de mínimos (flutuações térmicas) na curva de energia potencial (**Figura 28 (A)**), mais forte estruturalmente é o material. Para valores de  $m$  próximos de 16, como no caso dos materiais cristalinos e os termorrígidos, a estrutura é considerada forte, pois está também fortemente amarrada pelas ligações cruzadas (no caso dos termorrígidos) e as forças de interação intermoleculares entre as cadeias. No caso de valores altos (*e.g.*  $m = 200$ ), a estrutura é considerada frágil, como no caso dos “*glass-forming liquids*” (materiais amorfos) [130]. Baseado, por tanto, na dependência de  $m$  com  $Z(T)$ , foi possível verificar que para a maior densidade de flutuações de hipersuperfície (maiores valores de  $Z(T)$ ), mais frágil pode ser considerado o material, o que seguiu a tendência dos resultados observados na **Tabela 3** para os sistemas em estudo. A **Figura 33** ilustra a distribuição dos espectros de relaxação através da função  $H(\tau)$ , que foi obtido através do método de regularização não linear (NLREG). Os espectros foram calculados através das curvas mestras ( $E'(\omega)$  e  $E''(\omega)$ ) obtidas pela superposição tempo temperatura das análises de DMA realizadas em diferentes isotermas (**Figura 30**). Na distribuição de  $H(\tau)$  foi observado que a DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub> apresentam três fenômenos distintos de relaxação. Esses três fenômenos apresentam valor máximo em  $H(\tau)$  de  $\tau \approx 0,02$ ,  $0,67$  e  $2,7 \times 10^1$ s. A faixa correspondente ao primeiro fenômeno (**I**) de relaxação está associada provavelmente com os efeitos de conformação através dos segmentos alifáticos do agente de cura, pois, cadeias lineares possuem maior facilidade de sofrer

conformação molecular [74]. Para o segundo fenômeno **(II)** é possível que a relaxação esteja associada com a vibração e conformação da cadeia principal da resina epoxídica. Como o limite de percolação e a distância entre as interligações da rede tridimensional não é periódica, a distribuição dos tempos de relaxação apresenta níveis de deformação dependente da extensão de cada região reticulada [19].



**Figura 33.** Espectros de relaxação  $H(t)$  obtidos através do método de regularização não linear (NLREG) utilizando os módulos de armazenamento ( $E'(\omega)$ ) e perda ( $E''(\omega)$ ) obtidos pela aplicação da superposição tempo-temperatura em análise de DMA em diferentes temperaturas isotermas na faixa de frequência de 0.1 – 100Hz em intervalos de isotermas de 3°C 20°C acima e abaixo da  $T_g$ .

O terceiro fenômeno de relaxação **(III)** está relacionado com os domínios de regiões reticuladas, *i.e.*, como a reação de reticulação ocorre de forma não homogênea, ela tende a ocorrer formando nódulos (como ilustrado na **Figura 24**) [19, 23]. A movimentação de interface entre estes domínios depende tanto de frequências quanto de tempos maiores para

adquirir mobilidade e por isso, o terceiro fenômeno de relaxação está associado com as regiões nodulares descritas como imperfeições no processo de reticulação [19] e em analogia, com os CRRs. Em relação às duas resinas, DGEBA<sub>438</sub> e DGEBA<sub>839</sub>, os três estágios estão representados, porém, há uma maior intensidade na altura dos picos de relaxação evidenciada para a DGEBA<sub>438</sub>. Em princípio, maiores densidades de ligação cruzada levam a curvas de relaxação mais amplas, diminuindo a mobilidade molecular e, conseqüentemente, requerendo tempos mais longos para a relaxação molecular. Essa diferença reflete na intensidade do sinal que corresponde aos graus de liberdade molecular da rede tridimensional. Além disso, como a temperatura de transição vítrea está associada à conectividade das cadeias, ela está de acordo com a variação do volume livre [18, 155]. Nesse caso, ao comparar o terceiro fenômeno de relaxação, além da redução da intensidade no pico de relaxação para a DGEBA<sub>839</sub>, a distribuição dos tempos de relaxação se apresentou mais larga, *i.e.*, domínio de tempos mais longos, do que a DGEBA<sub>438</sub>. Essa observação demonstra que a extensão dos domínios reticulados corresponde a evidência de maior percolação da rede tridimensional para a resina de maior  $M_w$ .

Para ambas as resinas, o primeiro fenômeno de relaxação **(I)** não sofreu alterações significativas na presença de GE e GEO uma vez que nesse estágio a movimentação molecular está associada a níveis de conformação molecular de curto alcance de segmentos de cadeia e a interface com o grafite não causa interações proporcionalmente definidas nessa faixa. Para o fenômeno **(II)** A DGEBA<sub>438</sub>/GE se manteve constante, demonstrando que o GE não promoveu alterações nos tempos de relaxação intermolecular (na extensão das cadeias reticuladas), porém, a DGEBA<sub>438</sub>/GEO desloca o segundo pico de  $H(\tau)$  para tempos maiores ( $\tau = 1,51s$ ). Esse deslocamento condiz com a existência de um nível de interação interfacial com o GEO provavelmente por possíveis forças de interação intermoleculares que estão corroborando a redução de  $\alpha_f$  e  $f_g$  e o aumento de  $B$  e  $dH_\alpha$  (**Tabela 3**). Para a DGEBA<sub>839</sub>/GE foi observada apenas redução do sinal de  $H(\tau)$  e para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO a região do segundo pico de  $H(\tau)$  praticamente não foi evidenciado. A suavização do sinal associado ao segundo fenômeno de relaxação para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO sugere que as forças intermoleculares e a densa rede de reticulações restringiram significativamente o sinal de relaxação associada com a vibração e conformação da cadeia principal dessa resina epoxídica. O terceiro fenômeno de relaxação que seria o predecessor do fenômeno de escoamento, onde emaranhados de cadeias sofrem efeitos de deformação e deslizamento de cadeias [129], nesse caso correspondem à relaxação de regiões nodulares da resina [19]. O terceiro estágio segue a tendência observada

para o segundo estágio dos espectros e apresenta uma resposta para os resultados apresentados nessa pesquisa.

A adição de GE para a DGEBA<sub>438</sub> apresentou maior intensidade no terceiro pico devido provavelmente a fraca interface com a resina. Para a DGEBA<sub>839</sub>/GE houve deslocamento do pico para  $\tau \approx 2,2$ s comparado com a DGEBA<sub>839</sub> ( $\tau \approx 2,7 \times 10^1$ s). Embora esse deslocamento represente uma estreita alteração na extensão dos tempos de relaxação, ele reforça a fraca interação interfacial da resina com o GE (visto também na **Figura 32**). A adição de GEO na DGEBA<sub>438</sub> reduziu a intensidade do terceiro pico de relaxação sugerindo que a funcionalização do grafite favoreceu na interação interfacial com a resina, mesmo que essa interação não tenha causado influência na formação de imperfeições e na extensão da reticulação da DGEBA<sub>438</sub>. A não influência mencionada foi vista na análise da cura monitorada pelos termogramas de DSC (**Figura 17**). Essa evidência sugere que a resina DGEBA<sub>438</sub> por ter um  $M_w$  baixo, tendeu a apresentar uma microestrutura com possíveis mecanismos laterais na cura que são inerentes à ação da carga de reforço. Para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO, por outro lado, houve um prolongamento e aumento expressivo no sinal de  $H(\tau)$  para tempos mais longos, sendo que não foi possível definir o pico correspondente ao seu máximo, associado a essa faixa de tempo medida através do espectro. O terceiro fenômeno de relaxação do espectro de  $H(\tau)$  está relacionado com os domínios de regiões reticuladas e as medidas do espectro estão associadas aos valores de  $E'(\omega)$  na região da transição vítrea. Por tanto, o fenômeno do terceiro estágio de relaxação da DGEBA<sub>839</sub>/GEO corresponde à mesma observação do patamar de estabilização do platô elastomérico na curva de  $E'(\omega)$ , visto na **Figura 30**. Ao submeter à estrutura de um material a uma faixa de frequências, os níveis de energia absorvida aumentam a energia interna do sistema. Com o aumento da energia interna, os segmentos da cadeia exibem um aumento na amplitude de vibração. Esta vibração molecular promove um aumento no volume livre (levando ao platô elastomérico), e as cadeias neste estado possuem graus de liberdade suficientes para sofrer mudanças na conformação e rearranjo molecular [134]. Portanto, a  $T_g$  é caracterizada pela quebra das forças de interação secundárias e um consequente aumento na vibração molecular. O aumento da vibração molecular em uma rede reticulada pode ser associado a menor densidade de ligações cruzadas (**Tabela 2**) e, por tanto, a valores mais baixos de  $B$  (**Tabela 3**). Não obstante, além da interação interfacial outro fator que pode estar atrelado a maior capacidade de mobilidade molecular em termorrígidos pode ser ao aumento médio local da distância entre cadeias, quanto mais disperso estiver o reforço [19,167]. O fenômeno de

relaxação molecular ocorre cooperativamente [129] e depende da topologia e da força das ligações químicas. Para uma estrutura reticulada, um maior limite de percolação corresponde a maior dificuldade em movimentar toda a estrutura. Nesse caso, o terceiro fenômeno de relaxação molecular corresponde a observação de que o aumento da  $T_g$  para essa amostra, além da maior resistência ao impacto está diretamente associada com o fato de existir um  $M_w$  apropriado para que a interação interfacial ditada pela matriz e o reforço sejam efetivos. A interação evidenciada para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO refletiu em um prolongamento da cooperatividade pela percolação da rede tridimensional, que elevou a energia coesiva da microestrutura, capacitando-a a absorver maior energia ao impacto e transferir essa energia ao longo da sua rede sem gerar falha mecânica. Além disso, o aumento em  $\tau$  está associado a uma redução no índice de fragilidade (**Tabela 3**), o que demonstra que este sistema é capaz de alterar a microestrutura da resina epoxídica quando há uma boa relação do  $M_w$  com o grafite contendo grupos orgânicos na sua superfície. Essas evidências são suportadas também pelo monitoramento da cura que demonstrou redução da largura do termograma (**Figura 17**) e redução nos valores de  $E_a$  (**Figura 21**) para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO na cura. Além disso, a relação da interatividade da rede durante a transição vítrea seguiu a observação da relação da extensão da cooperatividade medida através do parâmetro  $Z(T)$  para a diferença de  $M_w$ , que foi corroborada pela densidade de ligações cruzadas na **Tabela 2**. Essas possíveis inter-relações foram substanciais para a análise da fragilidade intrínseca dessa classe de resina, uma vez que através da observação científica e analítica foi possível constatar que há um mecanismo correlativo para a boa relação da matriz epoxídica com a carga de reforço que está além da quantidade de reforço necessária para atingir um resultado ótimo, ou pelo menos mais efetivo na distribuição do seu efeito sinérgico na matriz termorrígida. Portanto, os resultados apresentados demonstraram que antes de considerar a quantidade de reforço suficiente para atingir o incremento em uma determinada propriedade uma visão mais abrangente do mecanismo que envolve essa promoção é necessária, além da tríplice relação entre a extensão do peso molecular, a afinidade química das fases e a efetividade do reforço na sua interação mais íntima com a microestrutura.

## 5. CONCLUSÕES

O processo de oxidação do GE foi confirmado por análises de FTIR, DRX e TGA, presença de grupos orgânicos.

Monitoramento da cura demonstrou que o  $M_w$  influenciou a cinética de cura, sendo a reação mais homogênea sugerida para DGEBA<sub>839</sub>. Grafite não afetou o mecanismo de reação aparente da reação. O GEO favoreceu na maior homogeneidade da reação para DGEBA<sub>839</sub>.

Através das análises de resistência ao impacto e MEV foi verificado a presença de morfologias com aparentes imperfeições microestruturais. Essas imperfeições foram mais pronunciadas para a DGEBA<sub>438</sub> e seus compósitos. Houve incremento na resistência ao impacto significativo apenas para a DGEBA<sub>839</sub>/GEO.

Através das análises de DRX e MFA foi possível verificar a presença de GE e GEO na composição das resinas. MFA apresentou distribuição visível apenas para a adição do GEO.

A análise de DMA demonstrou que a DGEBA<sub>839</sub> possui uma faixa de transição em temperaturas superiores a observável para a DGEBA<sub>438</sub>, devido a evidências que apontaram a maior densidade de ligações cruzadas associada ao maior  $M_w$ . Essa relação foi associada a possíveis reações laterais que são capazes de prejudicar a formação da rede reticulada na DGEBA<sub>438</sub>.

Resultados de MDSC reforçam a observação de uma cura mais homogênea para a resina de maior  $M_w$ , sendo essa evidência possível pela separação dos fenômenos reversíveis e irreversíveis durante a manifestação da transição vítrea, que foi possível pela modulação da onda de calor senoidal aplicada na análise. O comportamento de fluxo, observado tanto pelos termogramas de fluxo de calor quanto pelas curvas de  $C_p$  demonstraram que a DGEBA<sub>839</sub> apresentou um comportamento classificado como forte associado a absorção de calor e abordagem termodinâmica descrita pelo paradoxo de Kauzman e a teoria da fragilidade de Angell, que tratam da entropia configuracional no comportamento de rearranjo molecular, que nesse caso associado aos sistemas epoxídicos. Essa técnica também demonstrou que a DGEBA<sub>839</sub> contendo GEO apresentou comportamento sob o fluxo de calor estruturalmente superior ao das demais amostras devido a possíveis interações intermoleculares favorecidas pela relação entre o seu  $M_w$  e o GEO.

Análises de DMA em múltiplas frequências possibilitaram estimar parâmetros físico-químicos pela teoria de Williams-Landel-Ferry (WLF) e Vogel-Fulcher-Tumman (VFT) que

demonstraram uma relação de redução de coeficiente de expansão térmica e volume livre na adição do GEO, que levou em consideração a possibilidade de efeito das forças de interação intermoleculares do GEO assim como a possibilidade de ancoramento químico na sua interface. Essa evidência foi suportada por imagens e MET que apontaram o descolamento do GE com a matriz epoxídica e o inverso para o GEO.

Houve redução de coeficiente de expansão térmica e volume livre na adição do GEO, associado a possibilidade das forças de interação intermoleculares do GEO assim como a possibilidade de ancoramento químico na sua interface.

As funções não lineares obtidas pelo algoritmo NLREG demonstrou que a adição de GEO causou prolongamento dos fenômenos de relaxação associados a regiões nodulares, indicando interações interfaciais do GEO com as resinas, principalmente para a DGEBA839 que obteve incremento significativo na resistência ao impacto, devido provavelmente a essa forte interação resultante da minimização de imperfeições na sua hipersuperfície microestrutural.

A massa molar (MM) da resina foi fundamental para atingir a boa interação da resina demonstrando que:

- ✓ A proporção de carga adicionada não tem significância maior do que a necessidade de entender a forma que ela irá interagir com matriz epoxídica. A viscosidade da resina é fundamental para a boa dispersão da carga através de efeitos cisalhantes. A viscosidade é diretamente dependente da MM da resina;
- ✓ Tecnicamente, haveria maior relevância em definir as características da resina utilizada ao invés de conduzir experimentalmente a efetividade da dispersão de uma carga baseando-se somente na quantidade adicionada e na forma de dispersão adotada;
- ✓ As imperfeições de hipersuperfície que emergem das teorias, termodinâmica e cinética foram evidenciadas na prática revelando-se um método efetivo de atingir resultados mais consistentes em termos de comportamento microscópico e macroscópico no intuito de aprimorar materiais termorrígidos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lei, F.; Zhang, C.; Cai, Z.; Yang, J.; Sun, H.; Sun, D. Epoxy Toughening with Graphite Fluoride: Toward High Toughness and Strength, *Polym.* **2018**, doi: 10.1016/j.polymer.2018.07.084.
2. Yao, H.; Hawkins, S.A.; Sue, H.J. *Comp. Sci. Technol.* **2017**, 146, 161.
3. Hawkins, S.A.; Yao, H.; Wang, H.; Sue, H.J. *Carbon* **2017**, 115, 18.
4. Vahabi, H.; Jouyandeh, M.; Cochez, M.; Khalili, R.; Vagner, C.; Ferriol, M.; Movahedifar, E.; Ramezanzadeh, B.; Rostami, R.; Ranjbar, Z.; Hadavand, B.S.; Saeb, M.R. *Prog. Org.Coat.* **2018**, 123, 160.
5. Puglia, D.; Rastin, H.; Saeb, M.R.; Shojaei, B.; Formela, K. *Prog. Org. Coat.* **2017**, 108 75.
6. Saeb, M.R.; Rastin, H.; Nonahal, M.; Ghaffari, M.; Jannesari, A.; Formela, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134, 45221.
7. Rastin, H.; Saeb, M.R.; Nonahal, M.; Shabanian, M.; Vahabi, H.; Formela, K.; Gabrion, X.; Seidi, F.; Zarrintaj, P.; Sari, M.G. *Prog. Org. Coat.* **2017**, 113, 126.
8. Keramatnia, M.; Najafi, F.; Saeb, M.R. *Prog. Org. Coat.* **2017**, 113 151.
9. Sari, M.G.; Vahabi, H.; Gabrion, X.; Laheurte, P.; Zarrintaj, P.; Formela, K.; Saeb, M.R. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 119, 171.
10. Sari, M.G.; Saeb, M.R.; Shabanian, M.; Khaleghi, M.; Vahabi, H.; Vagner, C.; Zarrintaj, P.; Khalili, R.; Paran, S.M.R.; Ramezanzadeh, B. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 115, 143.
11. Ghiyasi, S. Sari, M.G.; Shabanian, M.; Hajibeygi, M.; Zarrintaj, P.; Rallini, M.; Torre, L.; Puglia, D.; Vahabi, H.; Jouyandeh, M. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 120, 100.
12. Saeb, M.R.; Ghaffari, M.; Rastin, H.; Khonakdar, H.A.; Simon, F.; Najafi, F.; Goodarzi, V.; Puglia, D.; Asl, F.H.; Formela, K. *RSC Adv.* **2017**, 7 2218.
13. Saeb, M.R.; Rastin, H.; Nonahal, M.; Paran, S.M.R.; Khonakdar, H.A.; Puglia, D. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 114, 208.
14. Yarahmadi, E.; Didehban, K.; Sari, M.G.; Saeb, M.R.; Shabanian, M.; Aryanasab, F.; Zarrintaj, P.; Paran, S.M.R.; Mozafari, M.; Rallini, M. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 119, 194.
15. Jouyandeh, M.; Jazani, O.M.; Navarchian, A.H.; Shabanian, M.; Vahabi, H.; Saeb, M.R. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 447, 152.
16. Nonahal, M.; Rastin, H.; Saeb, M.R.; Sari, M.G.; Moghadam, M.H.; Zarrintaj, P.; Ramezanzadeh, B. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 114, 233.



17. Pistor, V.; Ornaghi, F. G.; Ornaghi Jr., H. L.; Zattera, A. J. *Mater. Sci. Eng.: A* **2012**, 532, 339.
18. Ornaghi, H. L.; Pistor, V.; Zattera, A. J. *J. Non-Cryst. Solids* **2012**, 358, 427.
19. Pistor, V.; Barbosa, L.G.; Soares, B.G.; Mauler, R.S. *Polym.* **2012**, 53, 5798.
20. Pistor, V.; Soares, B.G.; Mauler, R.S. *Polym.* **2013**, 54, 2292.
21. Pistor, V.; Soares, B.G.; Mauler, R.S. *Polímeros* **2013**, 23, 331.
22. Pistor, V.; Soares, B.G.; Mauler, J. *Comp. Mater.* **2015**, 1-12, 1.
23. Pascault, H. S.; Verdu, J.; Williams, R. J. J. *Thermosetting Polymers*, Marcel Dekker, New York **2002**.
24. Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, 73, 1.
25. Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 139.
26. Kauzmann, W. *Chem. Rev.* **1948**, 43, 219.
27. Ferry, J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, JohnWiley & Sons Press, New York, **1980**.
28. Mazumdar S. *Composites Manufacturing: Materials, Product, and Process Engineering* 1ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, **2001**.
29. Peters, S. T. *Handbook of composites*. 2ed. Chapman & Hall, New York, **1998**.
30. Odian, G. *Principles of Polymerization*. 4ed. John Wiley & Sons, New York, **2004**.
31. Panmarine Equipamentos e Serviços Ltda. Goulart, G. J. S. Disposição Introduzida em Revestimento Externo para Tubulações. BR n. 8802734-1, 10 dez. **2008**, 15 set. **2009**.
32. Pnexas (fr). Guery, D.; Martin, M.; Dubois, P.; Alexandre, M.; Dubouloz, P.; Bonnaud, L.; Guerlement, G. Condutor de Transportar Eletricidade para Linhas Aéreas. BR n. 0700216-5, 31 jan. 2007, 06 Nov. **2007**.
33. M-IL.L.C. Andrew Burn, David Antony Ballard. Uso de Emulsões de Epóxi Invertidas para Estabilização de Furo de Poço. Br n. 0705935-3, 10 out. 2007, 13 Jan. **2009**.
34. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Gerson Marinucci, Guilherme Wolf Lebrão, Josual Rosse. Tubo para Prótese de Membro Inferior em Compósito Híbrido Epóxi Carbono-Vidro e Processo para Fabricação do mesmo. Br n. 0800975-9, 25 mar. **2008**, 10 Nov. **2009**.
35. Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice Fundamentals, Methods, Experiments*. Springer Berlin Heidelberg, New York **2005**.
36. Riew, C. K.; Gillham, J. K. *Rubber-Modified Thermoset Resins*. American Chemical Society, Washington, D.C. **1984**.
37. Hodgkin, J. H.; Simon, G. P.; Varley, R. J. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 3.

38. Fu, J-F.; Shi, L-Y.; Yan, S.I.; Zhong, Q-D.; Zhang, D-S.; Chen, Y.; Wu, J. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, 19,11.
39. Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Xing, W.; Lu, H. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics.* **2010**, 48, 6.
40. Vanlandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie Jr., J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 71, 699.
41. Kishi, H.; Naitou, T.; Matsuda, S.; Murakami, A.; Muraji, Y.; Nakagawa, Y. *Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 1425.
42. Giraud, M.; Nguyen, T.; Gu, X.; Vanlandingham, M. R. Reprinted from the 24<sup>th</sup> Annual Meeting of the Adhesion Society. Proceedings. The Adhesion Society, Blacksburg, VA, Emerson, J. A., Editor, **2001**, 260.
43. Kawakami, H.; Otsuki, R.; Nanzai, Y. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, 45 20.
44. Lévêque, D.; Schieffer, A.; Mavel, A.; Compos. J.-F. *Sci. Technol.* **2005**, 65, 395.
45. Kong, E.S.-W. *Adv. Polym. Sci.* **1986**, 80, 125.
46. Jensen, M.; Jakobsen, J. *J. Phys. Chem. B* **2015**, 119 5645.
47. Chang, T.D.; Brittain, J.O. *Polym. Sci. Eng.* **1982**, 22 1221.
48. Causse, N.; Dantras, E.; Tonon, C.; Chevalier, M.; Combes, H.; Guigue, P.; Lacabanne C.. *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, 387, 57.
49. Montserrat, S. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1994**, 32, 509.
50. Jensen, M.; Jakobsen, J. *J. Non-Cryst. Solids* **2018**, 498, 60.
51. Zarrelli, M.; Skordos, A.A.; Partridge, I.K. *Eur. Polym. J.* **2010**, 46, 1705.
52. Suzuki, K.; Miyano, Y.; Kunio, T. *J. Appl. Pol. Sci.* **1997**, 21, 3367.
53. Kim, K.S.; Hahn, H.T. *J. Comp. Sci. and Techn.* **1989**, 36, 121.
54. White, S.R.; Hahn, H.T. *J. Comp. Mat.* **1992**, 26, 2402.
55. Kim, J.W.; Medvedev, G.A.; Caruthers, J.M. *Polym.* **2013**, 54, 3949.
56. Bendler, J.T.; LeGrand, D.G.; Olszewski, W.V. *Polym.* **2002**, 43, 389.
57. Cheng, S. Z. D. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Applications to Polymers and Plastics.* Elsevier Science B. V. Amsterdam **2002**, 3, Chapt. 2.
58. Swalin, R. A. *Thermodynamics of Solids*, Wiley, New York **1972**.
59. McKenna, G. B. *Comprehensive Polymer Science. Vol. 2, Polymer Properties*, (Eds By C. Booth and C. Price), Pergamon, Oxford **1989**.
60. Aklonis, J. J.; MacKnight, W. J. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Wiley, New York **1983**.
61. Yamaki, S. B.; Pedroso, A. G.; Atvars, T. D. Z. *Química Nova* **2002**, 25, 330.

62. Gibbs, J. H.; Di Marzio, E. A. *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 373.
63. Angell, C. A. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1997**, 102, 171.
64. Gibbs, J. H.; Di Marzio, E. A. *J. Chem. Phys.* **1958**, 28, 373.
65. Kovacs, A. J. *Adv. Polym. Sci.* **1964**, 3, 394.
66. Angell, C. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, 131, 13.
67. Angell, C. A. *Physica D* **1997**, 107, 122.
68. Wu, J.; Huang, G.; Qu, L.; Zheng, J. *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, 355, 1755.
69. Sokolov, A. P.; Novikov, V. N.; Ding, Y. *J. Phys.: Condens.* **2007**, 19, 205116.
70. Delbreilh, L.; Bernès, A.; Lacabanne, C.; Grenet, J.; Saiter, J-M. *Mater. Lett.* **2005**, 59, 2881.
71. Saiter, A.; Saiter, J. M.; Grenet, J. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 213.
72. Solunov, C. A. *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 1543.
73. Angell, C. A. *Polym.* **1997**, 38, 6261.
74. Simon, S. L.; McKenna, G. B. *J. Non-Cryst. Solids* **2009**, 355, 672.
75. Badrinarayanan, P.; Simon, S. L. *Polym.* **2007**, 48, 1464.
76. Tanaka, H. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 3385.
77. Tanaka, H. *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 6968.
78. Simon, S. L.; Sobieski, J. W.; Plazek, D. J. *Polym.* **2001**, 42, 2555.
79. Sung, T.-H.; Chiu, P.-C.; Chang, S.-C. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, 104, 97.
80. Jouyandeh, M.; Jazani, O.M.; Navarchian, A.H.; Shabanian, M.; Vahabi, H.; Saeb, M.R. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 479, 1148.
81. Srivastava, S.; Pandey, A. *Comp. Commns.* **2018**, 11, 39.
82. Ahmadi Z. *Prog. Org. Coat.* **2019**, 135, 449.
83. Jouyandeh, M.; Paran, S.M.R.; Jannesari, A.; Puglia, D.; Saeb, M.R. *Prog. Org. Coat.* **2019**, 131, 333.
84. Jouyandeh, M.; Rahmati, N.; Movahedifar, E.; Hadavand, B.S.; Karami, Z.; Ghaffari, M.; Taheri, P.; Bakhshandeh, E.; Vahabi, H.; Ganjali, M.R. *Prog. Org. Coat.* **2019**, 133, 220.
85. Yasmin, A.; Luo, J-J.; Daniel, I. M. *Comp. Sci. Technol.* **2006**, 66, 1182.
86. Chung, D. D. L. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 2645.
87. Wang, H.; Wang, S.; Lu, W.; Li, M.; Gu, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Z. *App. Surf. Sci.* **2018**, 442, 170.
88. Li, B.; Zhong, W-H. *J. Materi. Sci.* **2011**, 46, 5595.
89. Huang, Z.; Luo, Z.; Gao, X.; Fang, X.; Fang, Y.; Zhang, Z. *App. Therm. Eng.* **2017**, 122, 322.

90. Yu, A.; Ramesh, P.; Itkis, M.E.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7565.
91. Yasmin, A.; Daniel I. M. *Polymer* **2004**, 45, 8211.
92. Mille, S.G.; et al. *Comp. Sci. Technol.* **2010**, 70, 1120.
93. Jovic', N.; Dudic', D.; Montone, A.; Vittori Antisari, M.; Mitric', M.; Djokovic', V. *Scripta Materialia* **2008**, 58, 846.
94. Yang, S.; Wang, J.; Huo, S.; Wang, M.; Wang, J.; Zhang, B. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, 128, 89.
95. Laachachi, A.; Burger, N.; Apaydin, K.; Sonnier, R.; Ferriol, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, 117, 22.
96. Weng, W.; Chen, G.; Wu, D. *Polymer* **2005**, 46, 6250.
97. Zheng, W.; Lu, X.; Wong, S.C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 2781.
98. Celzard, A.; McRae, E.; Mareche, J.F.; Furdin, G.; Sundqvist, B. *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 1410.
99. Ruschau, G.R.; Yoshikawa, S.; Newnham, R. E. *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 953.
100. Ma, P.C.; Kim, J-K.; Tang, B.Z. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 2965.
101. Ghiyasi, S.; Sari, M.G.; Shabaniyan, M.; Hajibeygi, M.; Zarrintaj, P.; Rallini, M.; Torre, L.; Puglia, D.; Vahabi, H.; Jouyandeh, M. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 120, 100.
102. Jouyandeh, M.; Paran, S.M.R.; Shabaniyan, M.; Ghiyasi, S.; Vahabi, H.; Badawi, M.; Formela, K.; Puglia, D.; Saeb, M.R. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 123, 10.
103. Jouyandeh, M.; Shabaniyan, M.; Khaleghi, M.; Paran, S.M.R.; Ghiyasi, S.; Vahabi, H.; Formela, K.; Puglia, D.; Saeb, M.R. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 125, 384.
104. Nonahal, M.; Rastin, H.; Saeb, M.R.; Sari, M.G.; Moghadam, M.H.; Zarrintaj, P.; Ramezanzadeh, B. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 114, 233.
105. Kuilla, T.; Srivastava, S.K.; Bhowmick, A.K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 111, 635.
106. Ganguli, S.; Roy, A.K.; Anderson, D.P. *Carbon* **2008**, 46, 806.
107. Bannov, A. G.; Manakhov, A.; Shibaev, A. A.; Ukhina, A. V.; Polčák, J.; Maksimovskii, E.A. *Thermochim. Acta* **2018**, 663, 165.
108. Nakajima, T.; Mabuchi, A.; Hagiwara, R. *Carbon N.Y.* **1988**, 26, 357.
109. Talyzin, A.V.; Mercier, G.; Klechikov, A.; Hedenström, M.; Johnels, D.; Wei, D.; Cotton, D.; Opitz, A.; Moons, E. *Carbon N.Y.* **2017**, 115, 430.
110. Soltani, T.; Lee, B.K. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 486, 337.
111. Sofer, Z.; Jankovský, O.; Šimek, P.; Sedmidubský, D.; Šturala, J.; Kosina, J.; Mikšová, R.; Mackova, A.; Mikulics, M.; Pumera, M. *ACS Nano*, **2015**, 9, 5478.

112. Bian, J.; Lin, H.L.; He, F.X.; Wang, L.; Wei, X.W.; Chang, I.-T.; Lu, Y. *Polym. Compos.* **2015**, 38, 1427.
113. Wu, S.; Yu, L.; Xiao, F.; You, X.; Yang, C.; Cheng, J. *J. Alloys Compd.* **2017**, 724, 625.
114. Wei, Y.; Hu, X.; Jiang, Q.; Sun, Z.; Wang, P.; Qiu, Y.; Liu, W. *Comp. Sci. Technol.* **2018**, 161, 74.
115. Ma, P.C.; Kim, J.-K.; Tang, B.Z. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67: 2965.
116. Ganguli, S.; Roy, A.K.; Anderson, D.P. *Carbon.* **2008**, 46, 806.
117. Schniepp, H. C.; Li J.-L.; McAllister, M. J.; Sai Hiroaki, Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8535.
118. Núñez, L.; Villanueva, M.; Núñez, M.R.; Rial, B.J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 1199.
119. Tiptipakorn, S.; Damrongsakkul, S.; Ando, S.; Hemvichian, K.; Rimdusit, S. *Polym. Deg. Stab.* **2007**, 92, 1265.
120. Núñez, L.; Fraga, F.; Núñez, M.R.; Villanueva, M. *Polym.* **2000**, 41, 4635.
121. Pérez-maqueda, L.A.; Criado, J.M. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, 60, 909.
122. Doyle, C.D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1961**, 5, 285.
123. Doyle, C.D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, 6, 639.
124. Doyle, C.D. *Nature* **1965**, 207, 290.
125. Pellice, S. A.; Fasce, D. P.; Williams, R. J. *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.* **2003**, 41, 1451.
126. Truong, V. T.; Truong, Y. B.; Ennis, B. C. *Polym. Commun.* **1991**, 32, 275.
127. KcKenna, G. B. *J. Non-Crystal. Solids* **2009**, 355, 663.
128. Qazvini, N. T.; Mohammadi, N. *Polym* **2005**, 46, 9088.
129. Matsuoka, S. *Relaxation Phenomena in Polymers* Hanser Publishers Press, New York, **1992**.
130. Angell, C. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6339.
131. Sastry, S. *Nature* **2001**, 409, 164.
132. Roths, T.; Marth, M.; Weese, J.; Honerkamp, J. *Comput. Phys. Commun.* **2001**, 139, 490.
133. Weese, J. *Comput. Phys. Commun.* **1993**, 77, 429.
134. Pistor, V.; Lizot, A.; Fiorio, R.; Zattera, A. J. *Polym.* **2010**, 51, 5165.
135. Pistor, V.; Ornaghi Jr., H. L.; Ferreira, C. A.; Zattera, A. J. *J. App. Polym. Sci.* **2011**, 125, 462.
136. Peng, S.; Fan, X.; Li, S.; Zhang, J. *J.Chilean Chem. Soc.* **2013**, 4, 2213.

137. Wei, Y.; Hu, X.; Jiang, Q.; Sun, Z.; Wang, P.; Qiu, Y.; Liu, W. *Comp. Sci. Technol.* **2018**, 161, 74.
138. Zhao, B.; Liu, P-W.; Liu, D-Y.; Kolibaba, T.J.; Zhang, C-Y.; Liu, Y-T.; Liu, Y-Q. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, 1900164, 1.
139. Hirata, M.; Gotou, T.; Horiuchi, S.; Fujiwara, M.; Ohba, M. *Carbon* **2004**, 42, 2929.
140. Susin, S. B.; Pistor, V.; Amico, S. C.; Coelho, L. A. F.; Pezzin, S.H. Zattera, A.J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 39857, 1.
141. Pistor, V.; Santos Soares, S.S.S.; Ornaghi Jr, H.L.; Fiorio, R.; Zattera, A. J. *Mat. Research.* **2012**, 15, 650.
142. Pistor, V.; Soares, B. G.; Mauler, R. S. *Polym. Comp.* **2012**, 33, 1.
143. Longhi, M.; Pistor, V.; Zini, L.P.; Birriel, E. J.; Kunst, S. R.; Zattera, A.J. *Polym. Comp.* **2017**, 38, n/a.
144. Halasa, A. F.; Wathen, G. D.; Hsu, W. L; Matrana, B. A.; Massie, J. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 183.
145. Abad, M. J.; Barral, L.; Fasce, D. P.; Williams, R. J. J. *Macromol.* **2003**, 36, 3128.
146. Strachota, A.; Whelan, P.; Kriz, J.; Brus, J.; Urbanová, M.; Slouf, M.; Matejka, L. *Polym.* **2007**, 48, 3041.
147. Pistor, V.; Ornaghi, F.G.; Ornaghi Jr., H.L.; Zattera, A.J. *Polym. Comp.* **2012**, 33, 1224.
148. Zhang, Z.; Gu, A.; Liang, G.; Ren, P.; Xie, J.; Wang, X. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92, 1986.
149. Angell, C.A. *Science* **1995**, 256, 1924.
150. Angell, C.A. *Curr. Opin. Solid State Mater.* **1996**, 1, 578.
151. Evans, U R. *Trans. Faraday Soc.*, **1945**, 41, 365
152. Cowie, J.M.G. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 1ed. Chapman & Wall, New Delhi, **1973**.
153. Ngai, K.L.; Roland, C.M. *Macromol.* **1993**, 26, 6824.
154. Ferrer, M.L.; Sakai, H.; Kivelson, D. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4191.
155. Alves, N.M.; Ribelles, G.; Tejedor, G.; Mano, J.F. *Macromol.* **2004**, 37, 3735.
156. Brostowa, W.; Chiu, R.; Kalogeras, I.M.; Vassilikou-Dova, A. *Mat. Lett.* **2008**, 62, 3152.
157. Becker, O.; Varley, R.; Simon, G. *Polym.* **2002**, 43, 4365.
158. Agag, T.; Koga, T.; Takeichi, T. *Polym.* **2001**, 42, 3399.
159. Jensena, M.; Jakobsen, J. *J. Non-Cryst. Solid.* **2018**, 498, 60.
160. Verdonck, E.; Schaap, K.; Thomas, L. C. *Int. J. Pharmac.* **1999**, 192, 3.
161. HoÈhne, G.W.H. *Thermochim. Acta* **1997**, 304, 121.

162. Solunov, C.A. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352, 4871.
163. Enikolopyan, N.S.; Markevitch, M.A.; Sakhonenko, L.S.; Rogovina, S.Z.; Oshmyan, V.G. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 1231.
164. Farnham, A.G.; Schechter, L.; Wynstra, J. U.S. Patent 2,943,095. Union Carbide Corporation. Jun. 28, **1960**.
165. Mark, H.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Epoxy Resins*, John Wiley & Sons, Inc. **2004**.
166. Riande, E.; Díaz-Calleja, R.; Prolongo, M. G.; Masegosa, R. M.; Salom, C. *Polymer Viscoelasticity: Stress and Strain in Practice*, Marcel Dekker Press, New York, **2000**.
167. Liu, H.; Zheng, S.; Nie, K. *Macromol.* **2005**, 38, 5088.