

AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS DE FORMULAÇÕES EPÓXI EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE CURA

A. B. Biagini; T. G. Marcon; T. M. Schmidt*; S. C. Amico; M. M. C Forte
Caixa Postal 15010, 91501-970, Porto Alegre/RS, Brasil.
LAPOL/Escola de Engenharia - UFRGS
amandabertolo@yahoo.com.br; thiago.goss@ufrgs.br; *tms@ufrgs.br;
amico@ufrgs.br; mmcforte@ufrgs.br

RESUMO

As resinas epóxi podem reagir com diversos tipos de endurecedores, obtendo-se propriedades físicas, químicas e mecânicas diferenciadas. Os sistemas epóxi estudados foram formados pela mistura de resinas bifuncionais DGEBA ou DGEBF com diferentes aminas aromáticas e alifáticas e condições de cura. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para monitorar o comportamento de cura e a análise dinâmico-mecânica (DMA) para avaliar o comportamento viscoelástico dos sistemas epóxi. O efeito da degasagem, realizada por sonificação ou por aquecimento em vácuo dos sistemas, foi relacionado com as propriedades físicas (densidade e viscosidade) e mecânicas (tensão máxima em flexão e deformação específica) dos sistemas. O método do aquecimento em vácuo se mostrou mais eficaz uma vez que houve maior redução do teor de vazios, refletindo em uma maior resistência à flexão e deformação específica na ruptura das resinas curadas.

Palavras-chave: Resina epóxi, tempo de gel, cura, degasagem, flexão

INTRODUÇÃO

As resinas termorrígidas são aquelas que sob a ação do calor sofrem um processo de reticulação interna, comumente chamado de cura. O sistema rígido resultante é uma rede macromolecular altamente reticulada, infusível e insolúvel⁽¹⁻³⁾.

O processo de cura é promovido através da combinação com grupos funcionais reativos (sistemas mono ou poli componentes) os quais estão presentes em um catalisador e/ou endurecedor (e.g. aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e endurecedores catalíticos). As propriedades físicas da rede dependem da resina e do endurecedor, da extensão da cura, do tempo e temperatura de cura ⁽⁴⁾.

A resina epóxi à base de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) é uma resina epóxi difuncional, líquida e de baixo peso molecular mais comumente utilizada por apresentar boa fluidez, baixa retração durante a cura e fácil processamento. As resinas à base de bisfenol F (DGEBF), no entanto, geralmente apresentam baixa viscosidade, permitindo a incorporação de altos teores de cargas ⁽⁵⁾.

As resinas epóxi contêm grupos epóxido – um átomo de oxigênio ligado de forma cíclica a dois átomos de carbono – na sua estrutura química. Devido à alta reatividade, o anel epóxi pode reagir com muitos endurecedores, obtendo-se propriedades físicas, químicas e mecânicas diferenciadas.

As resinas epóxi têm um importante papel na classe dos materiais poliméricos termorrígidos ⁽⁶⁾ sendo utilizadas em aplicações que requerem alta estabilidade térmica, boa resistência à tração e à compressão, alto módulo e boa resistência química ⁽⁷⁾. Por outro lado, normalmente são frágeis e apresentam baixa resistência à propagação de trincas ⁽⁸⁾, devido à formação de polímeros altamente reticulados durante a cura.

A resina epóxi é o principal polímero termorrígido para aplicações de engenharia de compósitos poliméricos devido à baixa retração durante a cura, excelente adesão a uma variedade de superfícies, boa estabilidade dimensional, baixa absorção de umidade, boas propriedades térmicas e elétricas, excelente resistência química e a intempéries com alta relação resistência/peso. Devido às propriedades superiores, estas resinas são freqüentemente usadas com fibras de alto desempenho, como a fibra de carbono ^(2,6,9).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento de cura e viscoelástico de diferentes sistemas epóxi. O efeito da degasagem, realizada por sonificação ou por aquecimento em vácuo, de diferentes formulações epóxi/endurecedor foi relacionado com as propriedades físicas e mecânicas destas resinas. Os sistemas epóxi estudados foram formados pela mistura de resinas difuncionais DGEBA ou DGEBF com aminas aromáticas e alifáticas.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Diferentes sistemas epóxi/endurecedor (Vantico), foram utilizados:

- Resinas Araldite: GY-260 (DGEBA), GY-281 (DGEBF) e GY-1109 (DGEBA).
- Endurecedores Aradur: 830 (amina aromática), 837 (amina alifática) e 2969 (amina aromática).

A razão estequiométrica utilizada, partes por peso de endurecedor em cem partes por peso de resina (p/p), foi aquela indicada pelo fornecedor.

Os sistemas epóxi foram avaliados principalmente em termos de tempo de gel, de cura e viscosidade apropriados para a produção de compósitos por moldagem por transferência de resina (RTM), além da eficiência da degasagem nas suas propriedades mecânicas. A Tabela 1 mostra a viscosidade a 25°C e o tempo de gel a 20°C (medido em aparelho TECAM a 65% de umidade relativa) das formulações epóxi utilizadas, conforme indicado pelo fornecedor.

Tabela 1: Formulações usadas para os sistemas epóxi avaliados.

	GY-260		GY-281			GY-1109		
Aradur 830 (p/p)	45	----	----	----	----	45	----	----
Aradur 837 (p/p)	----	35	----	40	----	----	35	----
Aradur 2969 (p/p)	----	----	60	----	66	----	----	60
Viscosidade da mistura a 25°C (cP)*	10.000	10.300	3.200	4.100	1.700	1.950	1.950	950
Tempo de gel a 20°C (min)*	145	18	150	15	150	250	25	235

* Informação do fornecedor

CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS EPÓXI

Para avaliação da transição vítrea e do comportamento de cura, os sistemas foram analisados por DSC (modelo 2010 - *TA Instruments*) no qual as amostras foram resfriadas a -100°C, aquecidas a 250°C a 10°C/min, sendo então resfriadas e aquecidas novamente na mesma faixa de temperatura e taxa de aquecimento.

Análises dinâmico-mecânicas das resinas curadas foram realizadas em modo freqüência no equipamento DMA (modelo 2980 - *TA Instruments*), usando o *clamp dual cantilever* com freqüência de 1Hz e taxa de aquecimento de 5°C/min. O módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o $\tan \delta$ (E''/E') das amostras ($35 \times$

10 × 2,5 mm) foram analisados de 0 a 200°C. O DMA também foi utilizado para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), considerando os picos do módulo de perda e $\tan \delta$ a fim de comparar os resultados obtidos por DSC.

O tempo de gel foi determinado pela norma ASTM D-2471⁽¹⁰⁾ de todos os sistemas a fim de comparar com os tempos indicados pelo fornecedor. Utilizou-se a mesma norma para determinar o tempo de cura.

A degasagem constituiu-se uma importante etapa, responsável pela redução ou eliminação de bolhas e umidade dos sistemas epóxi no estado líquido. Para os sistemas avaliados a degasagem foi realizada por:

- Sonificação: Realizada à temperatura ambiente para o sistema com endurecedor Aradur 837 durante 10 minutos.
- Aquecimento em vácuo: Realizado em uma estufa regulada para temperatura de 50°C sob vácuo de até 635 mmHg em 3 ciclos de 3 minutos (com endurecedor Aradur 830) ou dois ciclos de 2,5 minutos (com Aradur 2969), sem que houvesse variação significativa de viscosidade dos sistemas. A pré-determinação dos ciclos de degasagem esteve relacionada à não-alteração dos valores de viscosidade dos mesmos, os quais foram medidos em um viscosímetro Brookfield (modelo DV-II).

A densidade (ρ) foi medida com auxílio de um picnômetro (50 mL) para a determinação do teor de vazios dos sistemas degasados e não-degasados. As amostras foram submetidas a um banho térmico em aparelho Brookfield (modelo TC-500) a uma temperatura de 25°C, segundo a norma ABNT P-MB-1160⁽¹¹⁾.

O ensaio de flexão de dois sistemas curados (1109+830 e 1109+2969) degasados, não-degasados e “branco” (ausência “total” de bolhas) foi realizado segundo a norma ASTM D-790⁽¹²⁾. Para tal ensaio, foram confeccionados corpos-de-prova retangulares com dimensões aproximadas de 127 × 12,7 × 3,2 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS SISTEMAS EPÓXI

A Tabela 2 mostra, para todos os sistemas, através da primeira corrida do termograma de DSC, os valores de temperatura de transição vítrea das resinas não-curadas (T_{g1}), a faixa de temperatura de cura (FT_{cura}) e a temperatura do pico exotérmico (T_{max}), enquanto que através da segunda corrida, mostra o valor da temperatura de transição vítrea da resina curada (T_{g2}). A Tabela 2 mostra também o

tempo de gel (t_{gel}) e o tempo de cura (t_{cura}) dos sistemas epóxi, obtidos experimentalmente a 25°C pela norma ASTM D-2471.

Tabela 2: Resultados de DSC e de tempo de gel e de cura dos sistemas epóxi.

Sistema	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	FT_{cura} (°C)	T_{max} (°C)	t_{gel} (h)	t_{cura} (h)
260+830	-21	72	50-250	172	2,5	48
260+837	-23	90	10-240	91	1/3	1,0
260+2969	-28	104	25-240	122	2,5	24
281+837	-24	82	15-250	89	1/4	0,5
281+2969	-31	98	20-230	120	2,5	12
1109+830	-37	87	50-250	178	4,5	48
1109+837	-27	61	10-175	93	1/3	2,0
1109+2969	-41	93	40-200	125	3,5	24

Os sistemas 260+830, 1109+830 e 1109+2969 foram os que apresentaram início de FT_{cura} acima de 40°C, o que dificulta a cura desses sistemas à temperatura ambiente, mas que podem ser utilizados em processos de fabricação de compósitos que permitem aquecimento do molde, como na moldagem por transferência de resina (RTM), por exemplo. Verificou-se também para todos os sistemas epóxi completamente curados que a T_{g2} foi bastante dependente do tipo de endurecedor, apresentando valores superiores a 61°C.

Tempos de gel curtos foram observados para os sistemas com o Aradur 837, que podem ser atribuídos à característica da amina alifática. Estes sistemas podem ser inadequados a processos relativamente longos, como o RTM, que requer tempo suficiente para uma impregnação completa e uniforme do reforço fibroso antes da gelificação da resina.

A Tabela 3 mostra o E' e E'' a 25°C e a T_g resultante para os sistemas epóxi com Aradur 830 e 2969, obtidos a partir dos termogramas de DMA. Os valores de T_g obtidos pelas curvas da $\tan \delta$ foram maiores que aqueles obtidos pelas curvas do módulo de perda. Todos os sistemas curados estão acima da T_g à temperatura ambiente, sendo materiais rígidos.

Nos termogramas de DMA, observou-se também maiores módulos de armazenamento para os sistemas com resina GY-260, ou seja, estes sistemas são os mais rígidos. Através das curvas de módulo de perda, verificou-se que os sistemas com resina GY-1109 são capazes de dissipar mais energia.

Tabela 3: Módulo de armazenamento, módulo de perda e T_g dos sistemas epóxi.

Sistema epóxi	E' (MPa)	E'' (MPa)	T_g (°C)	
			E''	tan δ
260+830	3385	98	64	80
260+2969	2844	68	68	80
281+2969	2122	70	63	76
1109+830	1889	162	54	71
1109+2969	2167	108	58	83

EFEITO DA DEGASAGEM NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

Durante o preparo das formulações epóxi, foi possível verificar a presença de bolhas que se formavam durante a mistura ou pela reação de cura. Dependendo do tempo de gel e da viscosidade dos sistemas, notou-se que alguns apresentavam grande teor de vazios remanescente. Dessa forma, avaliou-se o teor de vazios dos sistemas degasados e não-degasados em relação aos “brancos”, idealmente produzidos para serem livres de vazios (Tabela 4). A eficiência da degasagem pode então ser determinada pelo seu teor de vazios, ou seja, quanto menor o teor de vazios, mais eficiente é a degasagem.

Tabela 4: Resultados de densidade e teor de vazios dos sistemas epóxi.

Sistema epóxi	Técnica empregada	Densidade (g/cm ³)	Teor de vazios (%)
260+830 – B ($\rho = 1,1581$ g/cm ³)	260+830 - ND	1,1255	2,82%
	260+830 - DU	1,1286	2,55%
	260+830 - DV	1,1503	0,67%
260+2969 – B ($\rho = 1,1200$ g/cm ³)	260+2969 - ND	1,1040	1,43%
	260+2969 - DU	1,1147	0,47%
	260+2969 - DV	1,1175	0,22%
281+2969 – B ($\rho = 1,1429$ g/cm ³)	281+2969 - ND	1,1391	0,33%
	281+2969 - DU	1,1396	0,29%
	281+2969 - DV	1,1414	0,13%
1109+830 - B ($\rho = 1,1057$ g/cm ³)	1109+830 - ND	1,1010	0,43%
	1109+830 - DU	1,1039	0,16%
	1109+830 - DV	1,1052	0,05%
1109+2969 - B ($\rho = 1,1059$ g/cm ³)	1109+2969 - ND	1,0902	1,42%
	1109+2969 - DU	1,0989	0,63%
	1109+2969 - DV	1,0993	0,60%

B: Sistema branco – sem vazios; ND: Sistema não-degasado; DV: Sistema degasado por aquecimento em vácuo; DU: Sistema degasado por sonificação.

Os sistemas epóxi que apresentaram os maiores teores de vazios em relação ao branco foram o 260+830, o 260+2969 e o 1109+2969. Verificou-se que o método de degasagem por aquecimento em vácuo apresentou uma melhor eficiência na redução de vazios frente à degasagem por sonificação para todos os sistemas. Dos sistemas degasados avaliados, apenas o 281+2969 apresentou alteração de viscosidade quando submetido à degasagem por aquecimento em vácuo, pois o aquecimento diminui significativamente o tempo de gel deste sistema.

Fotos tiradas com auxílio de um microscópio óptico (Olympus modelo PMG3) deixam evidente a presença de vazios. Nota-se uma grande quantidade de vazios no sistema epóxi 260+830 não-degasado (Figura 1a), enquanto na Figura 1(b), para este sistema após degasagem por aquecimento em vácuo, nota-se uma diminuição acentuada de vazios.

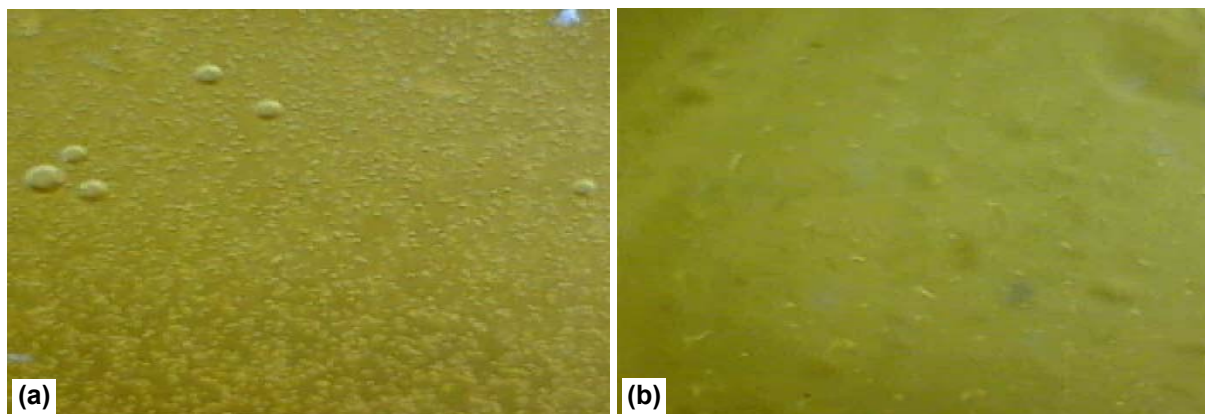


Figura 1: Micrografia do sistema 260+830 (a) não-degasado e (b) degasado por aquecimento em vácuo.

Os sistemas 260+830 e 260+2969 homogêneos apresentam altos valores de viscosidade e o sistema 281+2969 não foi favorecido pelas degasagens propostas. Dos sistemas restantes, 1109+830 e 1109+2969, escolheu-se o sistema 1109+830 para a realização do ensaio mecânico de flexão.

Durante o ensaio, observou-se que todos os sistemas testados apresentaram comportamento frágil e, como pode ser visto na Figura 2, a resistência em flexão aumentou com a diminuição do teor de vazios, conforme era esperado. Nota-se também que o módulo (Figura 3) não é sistematicamente afetado pelo teor de vazios, pois a rigidez da resina não é alterada pela presença dessa pequena quantidade de vazios (máximo de 0,43%).

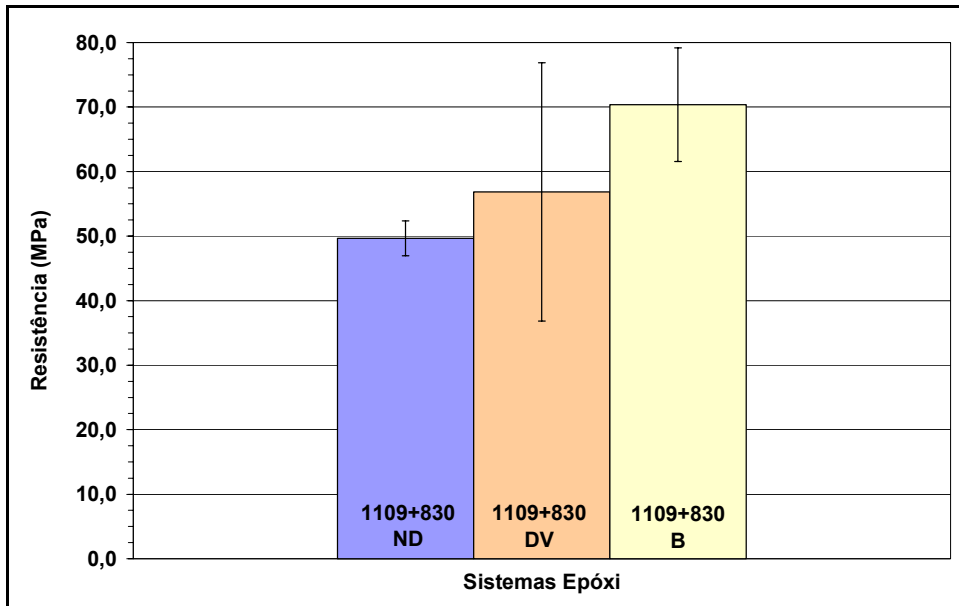


Figura 2: Resistência à flexão dos sistemas 1109+830.

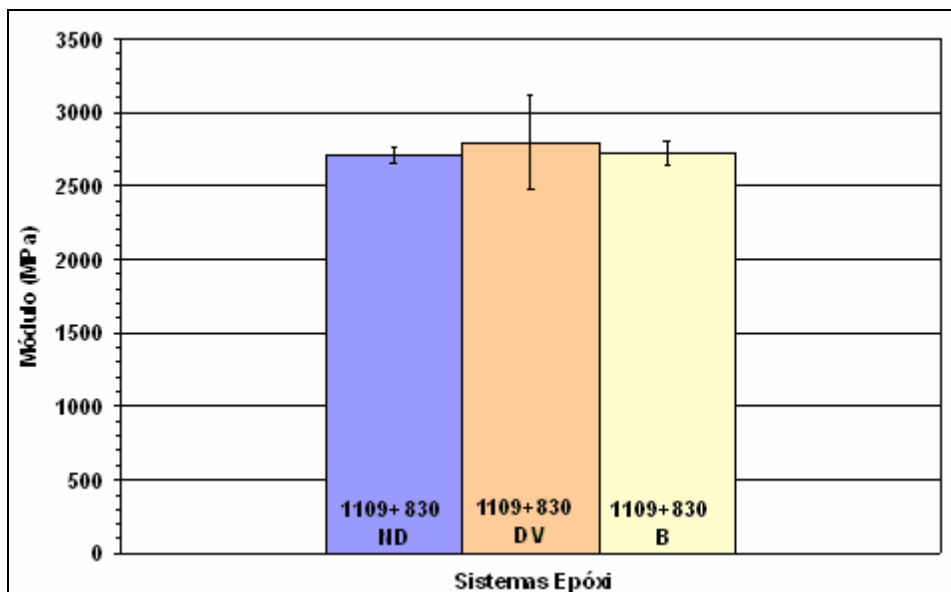


Figura 3: Módulo dos sistemas 1109+830.

Com relação à deformação específica, como mostra a Figura 4, verificou-se que ocorreu aumento da deformação específica com a diminuição do teor de vazios, ou seja, a presença dos vazios leva à falha prematura da resina em uma tensão inferior à esperada.

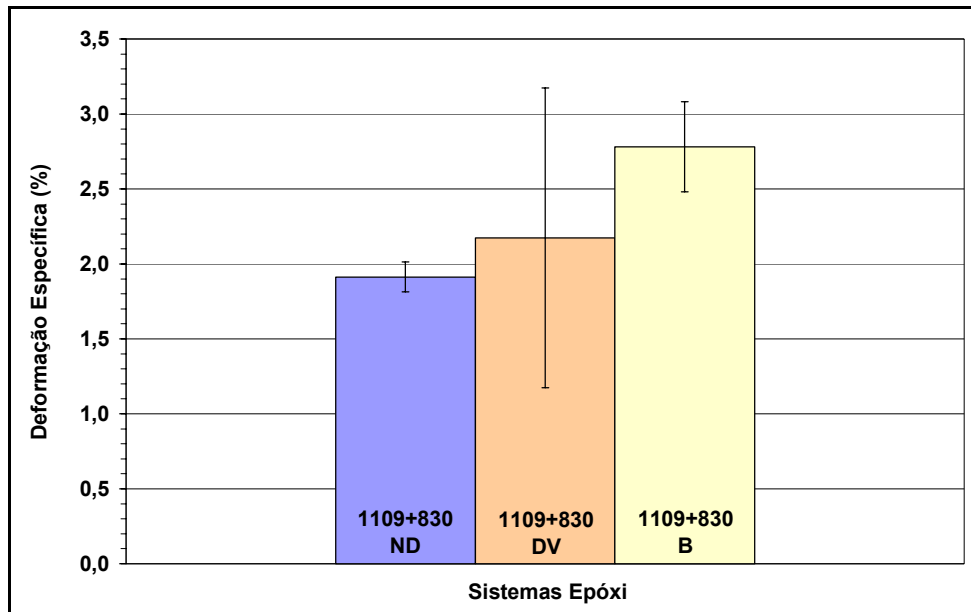


Figura 4: Deformação específica na ruptura dos sistemas 1109+830.

CONCLUSÕES

As formulações epóxi/endurecedor estudadas apresentaram diferentes comportamentos de cura e propriedades viscoelásticas, sendo mais influenciados pelo tipo de endurecedor do que pela resina epóxi base. A cura dos sistemas epóxi 260+830, 260+2969 e 1109+2969 não é favorecida à temperatura ambiente. Por outro lado, os sistemas epóxi com endurecedor Aradur 837 foram os que apresentaram os tempos de gel mais curtos devido à característica da amina alifática.

Através da análise dinâmico-mecânica verificou-se que o sistema 260+830 apresentou a maior rigidez à 25°C, enquanto que o 1109+830 apresentou a maior capacidade de dissipar energia.

A degasagem pelo método de aquecimento em vácuo obteve uma eficiência de remoção de vazios superior ao da degasagem por sonificação, gerando, conseqüentemente, resinas curadas de maior densidade. O controle do teor de vazios mostrou-se preponderante na determinação da resistência mecânica dos sistemas. Notou-se assim a importância da degasagem para a redução do teor de vazios da resina e, conseqüentemente, para a fabricação controlada de polímeros termorrígidos e compósitos poliméricos, pois os vazios atuam como concentradores de tensão, levando à falha prematura do material em uma deformação específica abaixo da esperada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio a este projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PILATO, L. A. **Advanced Composite Materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
2. MURPHY, J. **The Reinforced Plastics Handbook**. Oxford: Elsevier, 1998.
3. HARPER, C. A. **Handbook of Plastics, Elastomer, and Composites**. New York: Mcgraw-Hill, 1992.
4. CATALANI, A.; BONICELLI, M. G. Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine. **Thermochimica Acta**, v.438, n.1-2, p. 126-129, 2005.
5. SCHMIDT, T. M. **Soquetagem de Cabos de Fibra Poliéster com Resina Epoxi**. 2005.100.f. Dissertação (Mestrado em Engenharia – Tecnologia e Ciência dos Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
6. LAKSHMI, M. S.; SRIVIDHYA, M.; REDDY, B. S. R. New Epoxy Resins Containing Hard-soft Segments: Synthesis, Characterization and Modification Studies for High Performance Applications. **Journal of Polymer Research**, Chennai, India, v.10, p. 259-266, 2003.
7. RAMOS, J. A.; PAGANI, N.; RICCARDI, C. C.; BORRAJO, J.; GOYANES, S. N; MONDRAGON, I. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. **Polymer** v.46, n.10, p. 3323-3328, 2005.
8. ROSU, D.; CASCAVAL, C. N.; MUSTATA, F.; CIOBANU, C. Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data. **Thermochimica Acta** v.383, n.1-2, p. 119-127, 2002.
9. FRIGIONE, M. E.; MASCIA, L.; ACIERNO, D. Oligomeric and Polymeric Modifiers for Toughening of Epoxy Resins. **European Polymer Journal** v.31, n. 11, p. 1021-1029, 1995.
10. ASTM D2471-94. **Standard Test Method for Gel Time and Peak Exothermic of Reacting Thermosetting Resins**. ASTM. USA. 1994
11. ABNT P-MB-1160. **Determinação do Peso Específico de Plásticos com o uso de Picnômetro**. ABNT. Brasil. 1977.

12. ASTM D790-99. ***Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.***
ASTM. USA. 1999

EVALUATION OF PHYSICAL, THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY RESINS UNDER DIFFERENT CURING CONDITIONS

ABSTRACT

Epoxy resins may react with different types of hardeners, giving the obtained systems a range of physical, chemical and mechanical properties. The studied epoxy systems were composed of a mixture of bifunctional resins DGEBA or DGEBF, with different aromatic and aliphatic amines, under different curing conditions. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to monitor the curing behavior and the Dynamic-mechanical Analysis (DMA) was used to evaluate the viscoelastic behavior of the epoxy systems. The effect of degassing, carried out with sonication or heating under vacuum, was correlated with physical (density and viscosity) and mechanical properties of the systems. Heating under vacuum has shown to be a more reliable method of decreasing the void content of the systems, leading to higher flexural strength and specific strain at failure for the cured resins.

Key-words: Epoxy resin, gel time, cure behavior, degassing, flexural properties