



INFLUÊNCIA DE DILUENTE REATIVO NA CINÉTICA DE CURA DE SISTEMA EPÓXI CICLOALIFÁTICO/AROMÁTICO CURADO COM ANIDRIDO

Bárbara S. S. Guimarães*, Leonardo B. Canto

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.
barbaraquimaraaes@gmail.com

RESUMO

O processo de cura a quente de resinas epóxi demanda elevadas temperaturas e tempos relativamente longos, sendo muitas vezes economicamente desfavorável para a indústria. Uma proposta de solução para esse problema é a substituição parcial de monômero de resina epóxi por um diluente reativo (DR), geralmente um composto de baixa massa molar contendo grupos epóxi, que diminui a viscosidade do sistema epóxi permitindo, assim, o aumento do teor de iniciador com consequente redução do tempo de cura. Por outro lado, a adição do DR geralmente acarreta na redução da temperatura de transição vítrea (T_g). Neste contexto, foi estudada a cinética de cura não-isotérmica da resina epóxi cicloalifática/aromática (Litestone 2210E) com agente de cura tetrahidrometil-1,3-isobenzofurandiona (NADIC) iniciada por cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC) com base no modelo de Avrami modificado por Jeziorny, a partir de dados de calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os efeitos do aumento do teor (3,0 para 4,5%) do iniciador BTEAC e da substituição parcial da resina epóxi por 10% em massa do diluente reativo 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDE) foram abordados. O modelo de Avrami mostrou-se ajustável aos dados experimentais e os dados cinéticos obtidos mostraram que o acréscimo de iniciador e a incorporação do diluente reativo não alteraram de forma significativa a cinética de cura do sistema epóxi Litestone 2210E.

Palavras-chave: Epóxi, diluente reativo, cinética de cura, Avrami.

INTRODUÇÃO

Sistemas epóxi curados com anidrido possuem reatividade menor se comparado com sistemas curados com aminas por consequência da sua estrutura química cíclica, requerendo temperaturas de cura relativamente altas com tempo de cura elevado, sendo um fator econômico industrial desfavorável. Para resolver este problema de baixa reatividade acrescenta-se, geralmente, um iniciador à mistura, do tipo amina terciária ou quaternária⁽¹⁾. Porém, sabendo que resinas epóxi são amplamente usadas como matrizes de compósitos, esse acréscimo de iniciador acelera o processo de gelificação do sistema epóxi, podendo diminuir a molhabilidade dos reforços pela resina durante o processamento, além de gerar tensões residuais nas peças moldadas^(1,2). Uma proposta para solucionar este problema é a substituição parcial de monômeros de resina epóxi por um diluente reativo (DR) que tenha a função de diminuir a viscosidade do sistema, permitindo o aumento da concentração do iniciador e,

consequentemente, da velocidade de cura. Em contrapartida, os DR causam redução na temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema^(1,2,3). A reticulação, durante processo de cura, pode ser encarada como uma forma química de cristalização, a partir da nucleação e crescimento de uma rede 3D insolúvel numa matriz líquida⁽⁴⁾. Dessa forma, a equação de Avrami⁽⁵⁾ pode ser utilizada para o estudo da cinética de cura isotérmica de resinas epóxi^(6,7). Jeziorny⁽⁸⁾ modificou a equação de Avrami para levar em consideração a cura não-isotérmica. O objetivo deste estudo foi a investigação da cinética de cura não-isotérmica do sistema de resina epóxi comercial Limestone 2210E por meio de acréscimo de DR éter diglicidil 1,4-butanediol e de iniciador cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC) com base no modelo de Avrami modificado por Jeziorny⁽⁸⁾ por meio de dados de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

MATERIAIS E MÉTODOS

A resina epóxi comercial usada foi a LimestoneTM, fornecida pela Olin Corporation. O diluente reativo (DR) foi o 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDE) da Sigma-Aldrich. O agente de cura foi o anidrido metil nadic (NMA) fornecido pela Olin Corporation e o iniciador foi o cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC) da Sigma-Aldrich. O sistema 1 (EP + 3,0% I) consistiu de uma mistura de 100 partes da resina epóxi para 110 partes do agente de cura contendo 3,0% de iniciador, conforme sugerido pela fabricante Olin. O sistema 2 (EP + 4,5% I) consistiu de 100 partes da resina epóxi e 110 partes do agente de cura com 4,5% de iniciador. O sistema 3 (EP + 4,5% I + 10% DR) consistiu de 100 partes da mistura da resina epóxi (90% em massa) com o diluente reativo (10% em massa) e 110 partes do agente de cura NADIC com 4,5% de iniciador.

A cinética de cura e a temperatura de transição vítrea (T_g) dos três sistemas epóxi foi avaliada por meio de varreduras dinâmicas no DSC. Os experimentos foram realizados no equipamento TA Instruments Q2000, com base na norma ASTM D3417-99. As amostras foram submetidas ao seguinte ciclo térmico, sob fluxo de N_2 a 50 mL/min: primeiro aquecimento de 25°C a 300°C em diferentes taxas (5, 10, 15 e 20°C/min) para determinação da cinética de cura; resfriamento em taxa de 20°C/min; segundo aquecimento com taxa de 20°C/min para determinação da T_g . Foram determinadas curvas de fluxo de calor em função do tempo (t), a partir da Equação (A), que relaciona as temperaturas inicial (T_0) e instantânea (T) de cura e a taxa de aquecimento ($\emptyset$).

$$t = \frac{T-T_0}{\emptyset} \quad (A)$$

As entalpias de cura total (ΔH) foram calculadas pelas áreas debaixo dos picos exotérmicos e a conversão instantânea de cura (α) foi obtida pela medida da entalpia parcial, ΔH_P , dividida pela entalpia total da reação ΔH_T , de acordo com a Equação (B).

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_P}{\Delta H_T} \quad (B)$$

Utilizando-se a equação de Avrami na forma logarítmica dupla (Equação C) foram determinados os valores das duas constantes (k e n), sendo k a constante cinética de Avrami que dita a velocidade de nucleação e crescimento, e n o expoente de Avrami, o qual representa o tipo de nucleação e a dimensão do crescimento⁽⁵⁾.

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln k + n \ln t \quad (C)$$

Utilizando a equação de Avrami modificada por Jeziorny⁽⁸⁾ foi calculada a constante cinética corrigida (k'), que é a razão entre a constante cinética de Avrami (k) e a taxa de aquecimento ($\emptyset$), conforme a Equação (D).

$$\ln k' = \frac{\ln k}{\emptyset} \quad (D)$$

O tempo de meia-vida de cura ($t_{1/2}$) foi calculado a partir da constante cinética corrigida de Jeziorny (k') e do expoente de Avrami (n) por meio do uso da Equação (E). Já a taxa de conversão média (da/dt) foi calculada como o recíproco do tempo meia vida⁽⁸⁾.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k'} \right)^{1/n} \quad (E)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas de fluxo de calor em função da temperatura e do tempo para os sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5 I + 10% DR, nas diferentes taxas de aquecimento e, na Tabela 1, estão organizados os dados obtidos dessas curvas, bem como os valores de T_g . Como esperado, o aumento na taxa de aquecimento aumentou as temperaturas de cura inicial (T_0), de pico (T_p) e final (T_f), com consequente redução nos tempos de cura inicial (t_i), de pico (t_p) e final (t_f). A taxa de aquecimento também afetou a entalpia de cura (ΔH), que diminuiu com um aumento da taxa de aquecimento. O tempo médio de cura, $\Delta t = (t_f - t_i)$, diminuiu de 16,24 para 13,73 min com o aumento da concentração de iniciador e de 13,73 para 11,22 min com o acréscimo do diluente reativo. Os valores de T_g foram reduzidos de forma significativa pela adição do diluente reativo no sistema epóxi, com reduções maiores, de até 38°C, para os sistemas curados em taxas menores de aquecimento.

Os gráficos de Avrami (equação C) são apresentados na Figura 2. A partir deles e do modelo modificado por Jeziorny (equações D e E) foram determinados os parâmetros cinéticos de cura não-isotérmica dos três sistemas epóxi (Tabela 2). Observa-se que os dados experimentais são ajustáveis por regressão linear ($R \geq 0,99$), mostrando que o modelo de Avrami pode ser usado para descrever a cinética de cura não-isotérmica dos três sistemas epóxi-anidrido estudados. A constante cinética corrigida (k') aumentou com o aumento da taxa de aquecimento para os três sistemas epóxi, consequentemente, com redução dos tempos de meia vida de cura ($t_{1/2}$) e aumento das taxas médias de conversão de cura (da/dt). Independente da taxa de aquecimento empregada, os expoentes de Avrami (n) permaneceram em torno de 4, indicando que o mecanismo e dimensão de crescimento é independente da temperatura atingida ou tempo disponível de cura. Comparando-se os dados cinéticos dos três sistemas epóxi nas mesmas taxas de aquecimento observa-se que o aumento da concentração do iniciador e o acréscimo do diluente reativo não produziram alterações significativas na constante cinética k' e na taxa média de conversão de cura (da/dt). O fato da adição do diluente reativo não ter alterado a cinética de cura do sistema epóxi indica que os grupos epóxi de ambas as moléculas reagem independentemente, com igual reatividade e sem efeitos de substituição. Esse comportamento corrobora o estudo de Flores e colaboradores com sistema epóxi similar⁽²⁾.

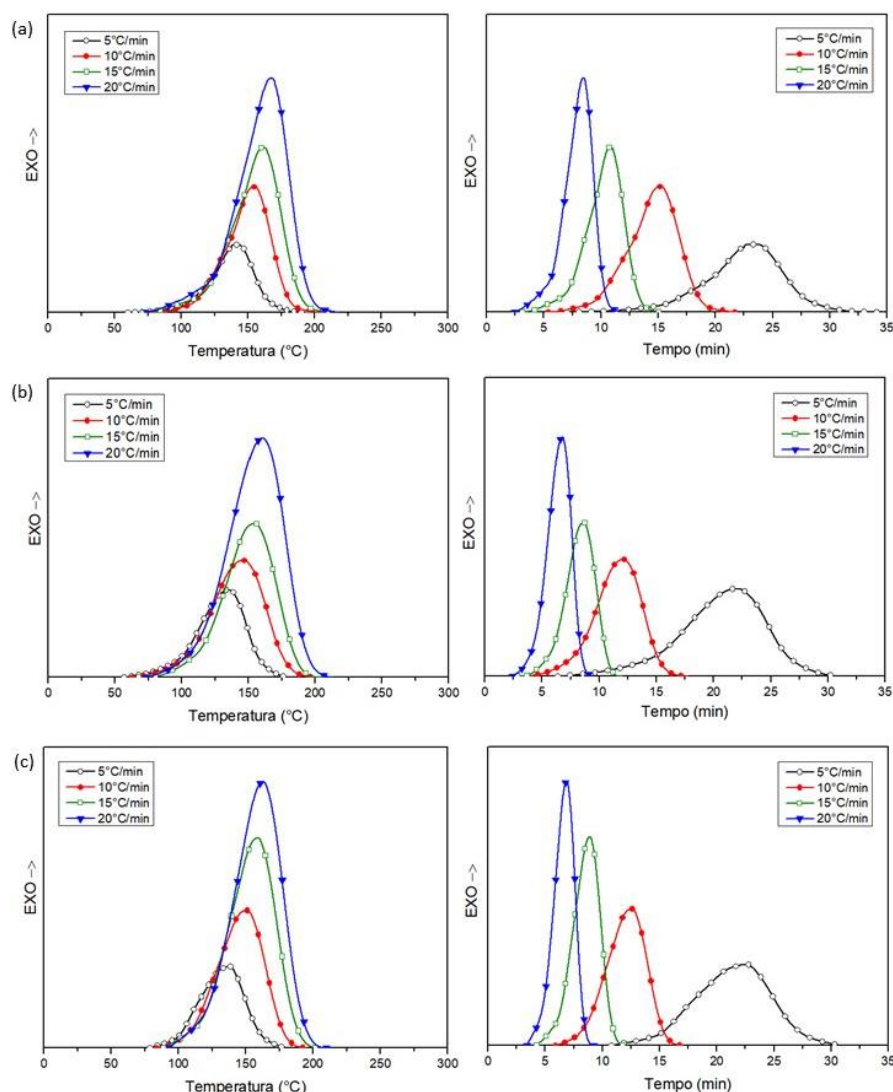


Figura 1: Curvas de fluxo de calor em função da temperatura e do tempo obtidas por DSC no primeiro aquecimento, em diferentes taxas, para os três sistemas epóxi.

Tabela 1: Temperaturas iniciais (T_0), de pico (T_p) e finais (T_f) de cura, tempos iniciais (t_0), de pico (t_p) e finais (t_f) de cura, entalpia de cura (ΔH) e valores de T_g , medidas por DSC dos três sistemas epóxi em diferentes taxas de aquecimento.

Sistema	ϕ (°C/min)	T_0 (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	t_0 (min)	t_p (min)	t_f (min)	ΔH (J/g)	T_g (°C)
EP + 3,0% I	5	60	142	196	7,00	23,40	34,25	175	205
	10	79	155	204	5,40	15,15	21,71	171	190
	15	72	161	211	3,13	10,88	15,19	160	184
	20	74	167	218	2,45	8,46	11,80	171	169
EP + 4,5% I	5	57	135	179	6,40	21,89	30,79	252	193
	10	63	147	203	3,80	12,10	17,80	199	184
	15	68	156	205	2,87	8,60	12,00	164	177
	20	73	161	213	2,40	6,80	9,40	207	173
EP + 4,5% I + 10% DR	5	79	137	180	10,80	22,58	31,00	229	167
	10	84	152	195	5,90	12,52	17,00	200	165
	15	89	159	205	4,27	8,90	12,00	196	163
	20	93	164	210	3,40	6,87	9,25	195	153

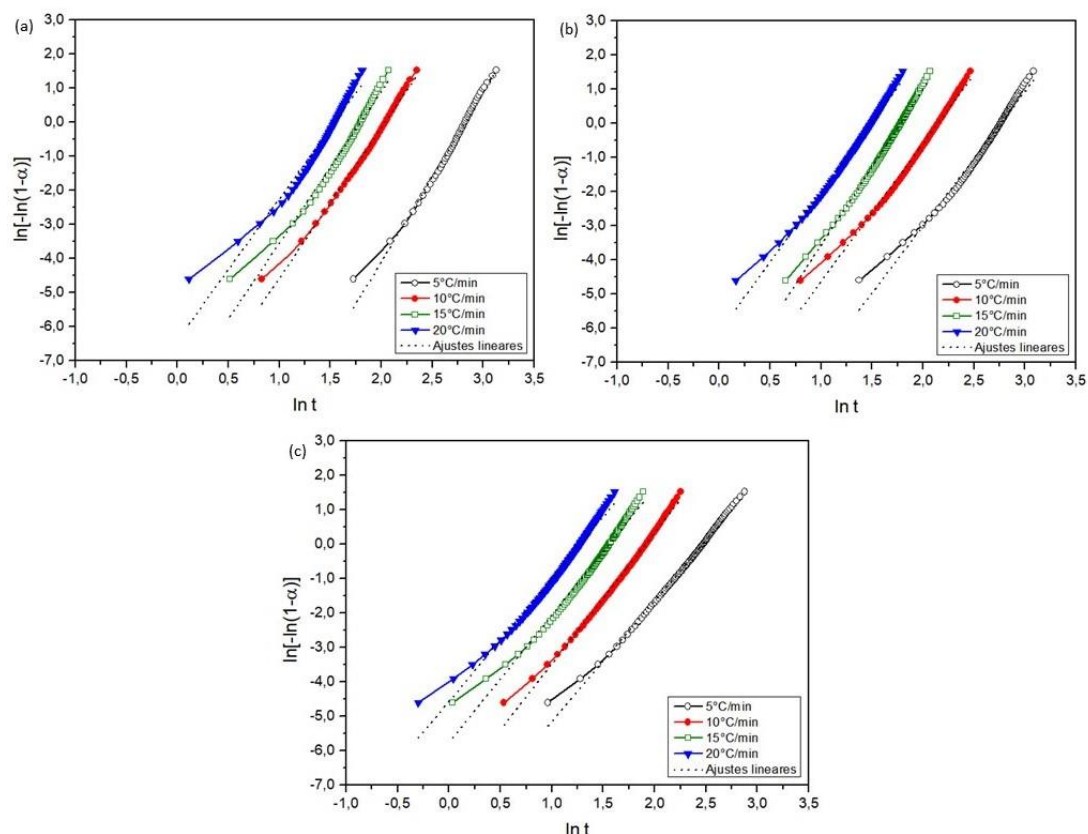


Figura 2: Gráficos de Avrami para sistemas epóxi (a) EP + 3,0% I, (b) EP + 4,5% I e (c) EP + 4,5% I + 10% DR, em diferentes taxas de aquecimento.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos de cura de acordo com os modelos de Avrami e de Jeziorny.

Sistema	ϕ (°C/min)	n	k (10^{-4})	k'	$t_{1/2}$ (min)	$d\alpha/dt$ (min ⁻¹)	R ²
EP + 3,0% I	5	4,56	0,01	0,06	1,71	0,58	0,9944
	10	4,41	1,27	0,41	1,13	0,88	0,9954
	15	4,45	3,36	0,59	1,04	0,96	0,9875
	20	4,15	16,83	0,73	0,99	1,01	0,9794
EP + 4,5% I	5	3,94	0,19	0,11	1,60	0,63	0,9903
	10	4,04	1,73	0,42	1,13	0,88	0,9932
	15	4,57	2,94	0,58	1,04	0,96	0,9964
	20	4,09	22,51	0,74	0,98	1,02	0,9936
EP + 4,5% I + 10% DR	5	3,50	1,77	0,18	1,47	0,68	0,9971
	10	3,81	6,87	0,48	1,10	0,91	0,9963
	15	3,70	31,66	0,68	1,00	1,00	0,9906
	20	3,58	104,60	0,80	0,96	1,04	0,9899

CONCLUSÕES

O modelo de Avrami modificado por Jeziorny mostrou-se aplicável para o estudo da cura não-isotérmica de sistemas de resina epóxi cicloalifática/aromática (Litestone 2210E) com agente de cura tetrahidrometil-1,3-isobenzofurandiona (NADIC) iniciada por cloreto de benziltriethylamônio (BTEAC). O aumento da concentração do iniciador (3,0 para 4,5%) e a substituição parcial da resina epóxi por 10% do diluente reativo 1,4-butanodiol diglicidil éter (BDDE) não alterou de forma significativa a cinética de cura desses sistemas.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de estudos da Bárbara S. S. Guimarães, processo nº 88887.357892/2019-00.

REFERÊNCIAS

1. GOODMAN, S. H. Handbook of Thermoset Plastics. Noyes Publications. Westwood, New Jersey, 1999.
2. FLORES, H. A.; AYUDE, M. A.; RICCARDI, C. C.; FASCE, L. A. Influence of a reactive diluent on curing kinetics, Internal Curing Process, and Mechanical Performance of Filament Wound Glass Fiber-Reinforced Epoxy Composite Pipes. *Polymer Engineering & Science*, v. 59, n. 2, p. 344-354, 2018.
3. MONTE, S.J. Diluents and viscosity modifiers for epoxy resins, in *Plastics Additives*. Polymer Science and Technology Series. Editora Springer, Dordrecht, 1998.
4. BIANCHI O.; OLIVEIRA, R. V. B.; FIORIO, R.; MARTINS, J. N.; ZATTERA, A. J.; CANTO, L. B. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. *Polymer Testing*. v. 27, n.6, p. 722-729, 2008.
5. AVRAMI M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, v. 8, p. 212-224, 1940.
6. POLLARD, M.; KARDOS, J.L. Analysis of epoxy resin curing kinetics using the Avrami theory of phase change, *Polymer Engineering and Science* v. 27, n. 11, p. 829-836, 1987.
7. CHEN, D. Z; HE, P. S; PAN, L. J. Cure kinetic of epoxy-based nanocomposites analyzed by Avrami theory of phase change. *Polymer Testing*, v. 22, n. 6, p. 689-697, 2003.
8. JEZIORNY. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC, *Polymer*, v. 19, p. 1142-1144, 1978.

INFLUENCE OF REACTIVE DILUENT ON THE CURE KINETICS OF A CYCLOALIPHATIC/AROMATIC EPOXY RESIN WITH ANHYDRIDE

ABSTRACT

The hot curing process of epoxy resins demands high temperatures and relatively long times, often being economically unfavorable for the industry. A solution to this is the partial replacement of epoxy resin by a reactive diluent (RD), a low molecular weight compound containing epoxy groups, which decreases the viscosity of the epoxy system, thus allowing the increase of the initiator content with consequent reduction of curing time. On the other hand, the addition of the reactive diluent usually lowers the glass transition temperature (T_g). In this regard, the non-isothermal cure kinetics of a cycloaliphatic/aromatic epoxy resin (Litestone 2210E) with tetrahydromethyl-1,3-isobenzofurandione (NADIC) initiated by benzyltriethylammonium chloride (BTEAC) was determined based on the Avrami model modified by Jeziorny from differential scanning calorimetry (DSC) data. The effects of an increase in the content (3.0 to 4.5 wt%) of the initiator BTEAC and the partial replacement (10 wt%) of the epoxy resin with reactive diluent 1,4-butanediol diglycidyl ether (BDDE) are addressed. The Avrami model fit the experimental data well and the kinetic data obtained showed the increase in the initiator content and the addition of the reactive diluent did not significantly alter the non-isothermal cure kinetics of the Litestone 2210E epoxy system.

Keywords: Epoxy, reactive diluente, cure kinetics, Avrami.