

ANÁLISE TÉRMICA DA RESINA EPÓXI DGEBA/TETA PARA FORMULAÇÕES DIFERENTES DA RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA

Gustavo Wagner Menezes⁽¹⁾
Sérgio Neves Monteiro⁽²⁾
José Roberto Moraes d'Almeida⁽³⁾
Henrique de Souza Nogueira Neto⁽⁴⁾

Resumo

Uma análise térmica de uma resina epóxi comercial foi realizada com quantidades de endurecedor tanto acima quanto abaixo da relação estequiométrica. O principal objetivo foi verificar variações nas propriedades finais encontradas de acordo com a análise térmica de gráficos obtidos do DSC para cada formulação preparada. O sistema epóxi utilizado é do tipo DGEBA/TETA, que é formado a partir da mistura da resina bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A com o endurecedor trietileno tetramina. Para este sistema a relação estequiométrica é PHR 13, que quer dizer 13 partes em peso de endurecedor para 100 partes de resina. Foi utilizado uma razão rica em epóxi-phr 7, uma razão rica em endurecedor – PHR 21 e a razão estequiométrica – PHR 13 para a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados obtidos são discutidos em termos da estabilidade dos sistemas e indicaram que existe uma forte relação com a estrutura macromolecular formada e as propriedades finais encontradas.

Palavras-chave: resina epóxi, DSC, cinética de cura

Thermal Analysis of Epoxy Resin DGEBA/TETA for a Different Formulation of Stoichiometric Ratio

Abstract

Using a mixture of difunctional diglycidyl ether of bisphenol-A resin with a triethylene tetramine hardener, a general epoxy system DGEBA/TETA was produced for the investigation carried out in the present paper. Several formulations were considered in this system with hardener/resin ratio (PHR) covering not only the stoichiometric (PHR 13), but also formulations with excess of resin (PHR down to 13) and excess of hardener (PHR up to 13). The objective of the work was to analyse the cure reaction using a DSC technique for each formulation. A comparison with the corresponding final properties obtained in a recent work was established.

Key-words: epoxy, DSC, cure kinetics.

INTRODUÇÃO

Nos principais campos da moderna tecnologia industrial, a aplicação das resinas epóxi vem sofrendo um grande aumento. Sua versatilidade é devida a grande reatividade do anel epóxi, pois um considerável número de compostos químicos, tais como aminas alifáticas e aromáticas, anidridos e poliamidas, pode ser empregados na abertura do anel, e conseqüente reticulação da resina. Desse modo, diversos sistemas epóxi podem ser produzidos, obtendo-se diferentes propriedades mecânicas, físicas e químicas em função do tipo do composto, ou

seja, do endurecedor empregado para abrir o anel.

Para um sistema epóxi escolhido, as propriedades finais também podem ser modificadas variando parâmetros de processo, tais como o tempo e a temperatura de cura bem como a quantidade de endurecedor. Todas essas variáveis afetam de modo global a estrutura macromolecular formada. Além da influência desses parâmetros, variações na rede macromolecular podem ocorrer quando o sistema epóxi é submetido a um tratamento de pós-cura ou envelhecimento com o tempo. De fato, modificações importantes nas propriedades mecânicas foram observadas em diversos sistemas epóxi graças à variação da temperatura de pós-cura (D'ALMEIDA e MONTEIRO, 1998). O objetivo desse trabalho foi analisar a reação de cura utilizando DSC e discutir os resultados em termos de estabilidade dos sistemas para as formulações preparadas.

¹ Engenheiro Mecânico, M.Sc. Engenharia de Materiais, Doutorando, LAMAV CCT-UENF. (gwagner@uenf.br)

² Engenheiro Metalúrgico, PhD., Professor do Laboratório de Materiais Avançados, LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, CCT, Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, 28015-620, Campos, RJ – Brasil. (sergio.neves@ig.com.br)

³ Engenheiro metalúrgico, MSc, DSc, Professor do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. (dalmeida@rdc.puc-rio.br)

⁴ Graduando em Engenharia de Materiais, LAMAV CCT-UENF

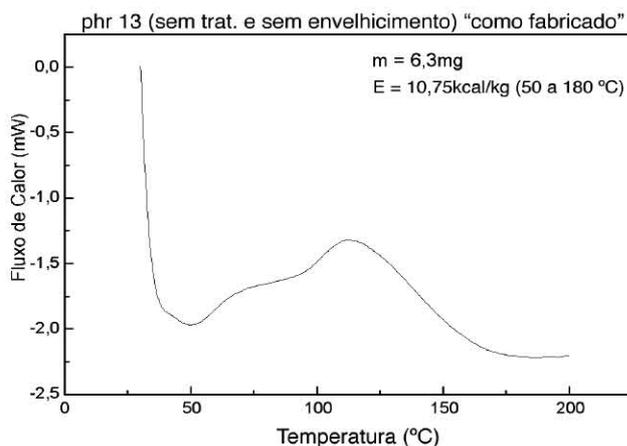


Figura 1. Gráfico de DSC para PHR 13 sem tratamento "como fabricado".

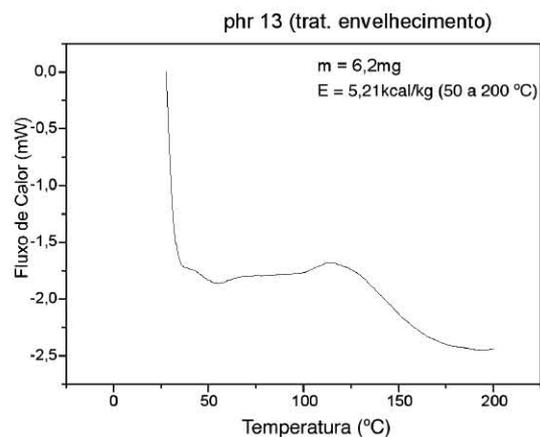


Figura 2. Gráfico de DSC para PHR 13 com tratamento de envelhecimento.

METODOLOGIA

O sistema epóxi estudado foi formado pela mistura da resina bifuncional diglicidil éter do bisfenol-A, DGEBA, com a amina alifática trietileno tetramina, Teta. Três razões endurecedor/resina foram analisadas, com a proporção de endurecedor, PHR, variando de sete, 13 e 21 partes, em peso, para 100 partes de resina. A denominação PHR significa partes em peso por 100 partes de resina e é usualmente empregada para especificar a razão endurecedor/resina. Para este sistema a razão estequiométrica é PHR 13, sendo este valor o recomendado pelo fabricante para uso em aplicações correntes (D'ALMEIDA e MONTEIRO, 1998) (MENEZES *et al.*, 1999). Assim sendo, as formulações preparadas cobrem, além da formulação estequiométrica, formulações com excesso de epóxi e com excesso de endurecedor.

As formulações foram fabricadas misturando-se, em um recipiente, as quantidades adequadas de resina e endurecedor, pré-pesadas em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g. Essa mistura foi homogeneizada por cinco minutos antes de ser vazada, à temperatura ambiente, em moldes de borracha de silicone nos quais havia uma cavidade com a forma dos corpos de prova de tração. As amostras foram retiradas cuidadosamente dos corpos de prova fraturados por tração uniaxial e pesadas em balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g. Corpos de prova, abrangendo as três diferentes razões endurecedor/resina, foram ensaiados na condição de como fabricados, ou seja, sem qualquer aporte de temperatura já que esse sistema pode ser curado a frio (FORMULATING WITH DOW EPOXY RESIN, 1989) e ensaiados também após serem submetidos a três tratamentos de pós-cura. Esses tratamentos foram realizados em estufa, onde os corpos de prova foram deixados por três horas à 70 °C, 110 °C ou 140 °C. Além desses tratamentos de pós-cura foi realizado também, ensaio onde os corpos de prova eram analisados após permanecerem seis meses na temperatura ambiente, para esse ensaio denominamos "envelhecimento" com o tempo.

A análise de calorimetria diferencial de varredura, conhecida como DSC (differential scanning calorimetry), foi realizada para

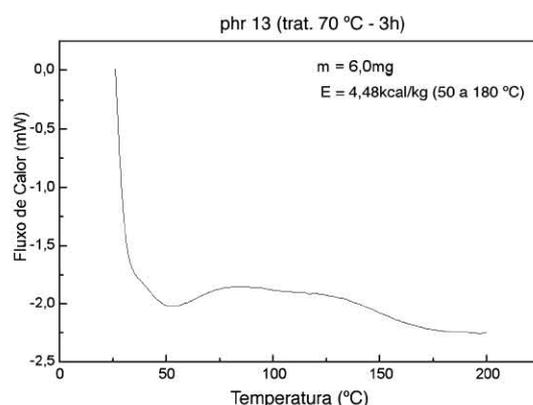


Figura 3. Gráfico de DSC para PHR 13 com tratamento de pós-cura a 70 °C por 3h.

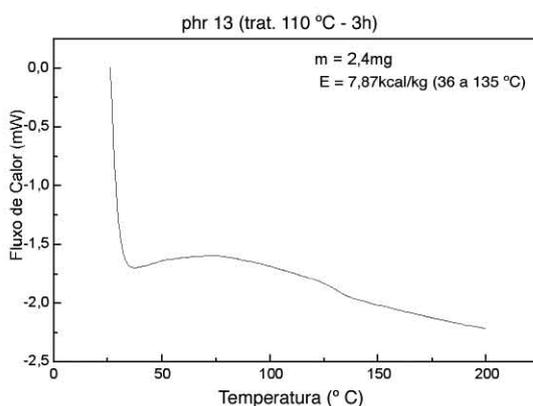


Figura 4. Gráfico de DSC para PHR 13 com tratamento de pós-cura a 110 °C por 3h.

acompanhar a percentagem de reticulação e verificar o efeito dos tratamentos sobre o processo de cura. Os valores obtidos desse ensaio servem também para uma discussão sobre as propriedades mecânicas obtidas à condição de tratamento.

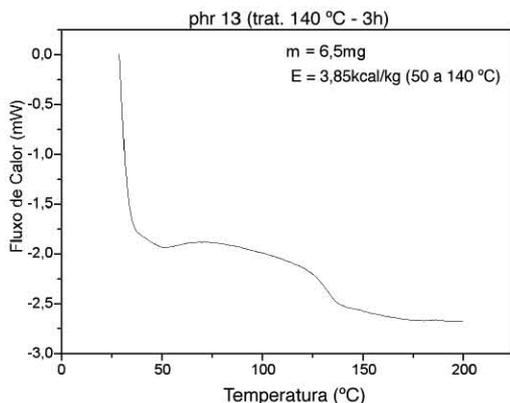


Figura 5. Gráfico de DSC para PHR 13 com tratamento de pós-cura a 140 °C por 3h.

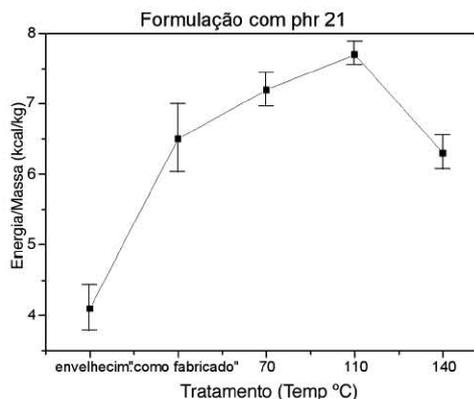


Figura 8. Gráfico da Energia/Massa vs temperatura de tratamento para PHR 21.

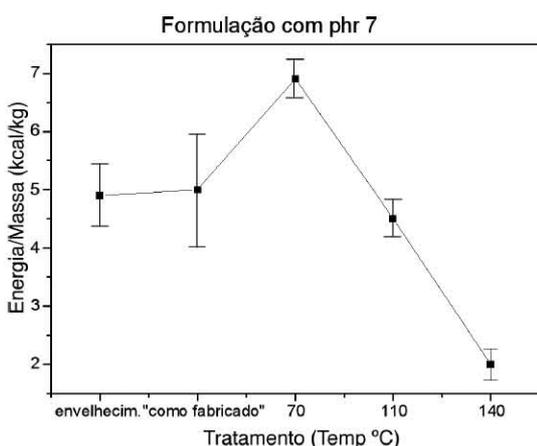


Figura 6. Gráfico da Energia/Massa x temperatura de tratamento para PHR 7.

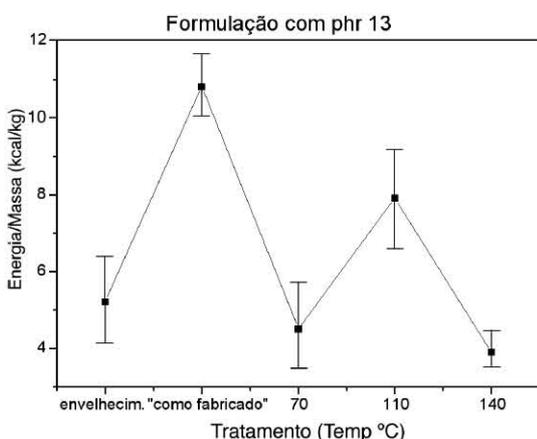


Figura 7. Gráfico da Energia/Massa vs temperatura de tratamento para PHR 13

Elas, para análise DSC foram as seguintes: faixa de temperatura de 25 °C a 200 °C; atmosfera de nitrogênio; taxa de aquecimento de 10 °C/min. Foi utilizado equipamento do fabricante Shimadzu modelo DSC-50. O procedimento completo de

fabricação dos moldes e confecção dos corpos de prova bem como os ensaios de tração e análise por microscopia eletrônica de varredura, MEV, estão descritos em outro trabalho (MENEZES, 1999).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

A análise DSC foi realizada com o objetivo principal de acompanhar o andamento do processo de cura e verificar a percentagem de reticulação. As formulações analisadas nesse ensaio foram PHR 7, PHR 13 e PHR 21, tanto na condição sem tratamento quanto nas condições tratadas.

Os ensaios foram realizados com pelo menos duas amostras para cada condição de tratamento. Portanto esse procedimento resulta em uma análise onde se pode observar tendências de resultados e não valores estatisticamente precisos.

A partir das curvas experimentais obtidas, foi possível medir a energia absorvida. É importante notar que, quanto maior for esta energia por unidade de massa, maior é o calor residual. Este calor residual é uma indicação clara de que a reação de cura ainda não está completa. Portanto, teoricamente, não se tem calor residual se a cura for considerada completada.

Analisando o gráfico da Figura 1 para a formulação com PHR 13 (sem tratamento), pode-se observar a existência de picos relativos a continuidade do processo de cura. Essa é uma indicação que a reação de cura no sistema epóxi ainda não terminou. Observa-se nos gráficos das Figuras 2 a 5 que o calor residual, para cada condição de tratamento, é menor em relação ao "como fabricado". Assim sendo, pode-se afirmar que os tratamentos produzem efeito sobre a estrutura, favorecendo o processo de cura. Outros gráficos relativos às formulações com PHR 7 e 21 estão mostrados em outro trabalho (MENEZES, 1999).

Uma análise da energia por unidade de massa para cada condição de tratamento foi feita e resultados obtidos estão mostrados nos gráficos das Figuras 6 a 8 para as formulações com PHR 7, 13 e 21, respectivamente.

O gráfico para a formulação com PHR 7, mostrado na Figura 6, apresenta praticamente o mesmo valor de energia para a condição de “como fabricado” e para a condição de tratamento de envelhecimento com o tempo. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato desta formulação possuir mais quantidade de epóxi. O excesso de epóxi nessa formulação faz com que todos os pontos funcionais da amina sejam consumidos. Assim os grupos epóxi que ainda ficaram livres não vão interferir na estrutura quando é feito um tratamento de envelhecimento com o tempo, pois não existirá nenhum ponto funcional da amina para poder reagir e portanto a estrutura não irá evoluir. Esta é uma característica de uma estrutura mais estável.

Para as condições de tratamento de pós-cura, verifica-se um decréscimo do valor de energia. Nota-se que o valor da energia é elevado para a condição de 70 °C, sendo até mais alto do que o valor da condição “como fabricado”. Porém, como dito anteriormente, os ensaios foram realizados apenas com uma amostra para cada condição e, portanto não se pode considerar esse valor como absolutamente preciso para essa análise. O decréscimo no valor da energia com o aumento da temperatura de tratamento de pós-cura pode ser relacionado com os grupos epóxi reativos que ficaram livres na estrutura. Com a temperatura, pode haver favorecimento para ligações epóxi-epóxi fazendo com que a estrutura fique mais reticulada (GONZALEZ *et al.*, 1997). Para a análise a 140 °C foram realizados dois experimentos e a barra de erro resultante ficou pequena. Portanto a alta temperatura do tratamento realmente diminui o valor da energia/massa e conseqüentemente aumenta a reticulação da estrutura formada. A formulação com PHR 13, mostrada no gráfico da Figura 7, apresenta o maior

valor da energia para a condição de “como fabricado”, ou seja, sem tratamento. Pode-se notar que os tratamentos de pós-cura e o tratamento de envelhecimento com o tempo, ou seja, qualquer tipo de tratamento para essa formulação, causa uma diminuição do valor da energia. Esse comportamento é característico de um material mais instável, pois o calor residual para a condição sem tratamento, como visto na Figura 7, é muito elevado. Como já foi visto anteriormente, esse alto valor do calor residual é uma característica de reação incompleta e, portanto resulta em uma estrutura pouco reticulada. Também foi feito um estudo do valor de energia para cada condição de tratamento para a formulação com PHR 21. De acordo com o gráfico da Figura 8, pode-se considerar que o tratamento de envelhecimento com o tempo diminuiu o valor da energia em relação à condição sem tratamento. Portanto, esse tratamento diminui também o calor residual e, conseqüentemente, reticulando ainda mais o sistema. Pode-se verificar também que os tratamentos de pós-cura apresentaram valores de energia próximos ao do sem tratamento. Essa pode ser uma característica típica de um material mais estável para os tratamentos de temperatura. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato de que esta formulação possui excesso de amina na sua estrutura.

CONCLUSÃO

Entre todos os sistemas analisados pela técnica de calorimetria diferencial de varredura, a formulação PHR 13 se mostrou o mais instável, apesar deste sistema ter as proporções, teoricamente, estequiométricas, recomendadas na prática.

As formulações PHR 7 e 21, que contém, respectivamente, excesso de resina e endurecedor possuem uma maior estabilidade aos tratamentos realizados.

Os materiais com alto valor da formulação PHR apresentaram um comportamento mais estável, onde suas propriedades só variaram para as mais altas temperaturas de tratamento de pós-cura. Pode-se afirmar que estas estruturas, além de apresentarem uma maior ductilidade, são relativamente estáveis à mudança de temperatura e ao tempo de cura.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio recebido da FINEP, FAPERJ e CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. The influence of the hardener/resin ratio on the impact behavior of an epoxy system. *Journal of Polymer Engineering*, v.18, p.235 - 248, 1998.

- [2] MENEZES, G.W.; MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. Efeito de tratamentos de pós-cura sobre o comportamento mecânico à tração do sistema Epoxi DGEBA/TETA. In: **CONGRESSO ANUAL DA ABM**, 54., 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 1991. 1 CD-ROM.
- [3] THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Formulating with dow epoxy resin**. Midland, MI: 1989.
- [4] MENEZES, G.W. **Influência do tempo e da temperatura de cura sobre o comportamento mecânico à tração de um sistema epóxi com diferentes razões resina/endurecedor**. 1999. 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos, 1999.
- [5] GONZALEZ, F., ORTIZ, P., GALEGO, N. Oligomerization of phenylglycidylether. **Polymer International**, v. 42, n.2, p.163-168, Feb. 1997.