

ESTUDO DO IMPACTO DOS AGENTES DE ENTRECruzAMENTO NA RESINA DGEBA PARA A FORMULAÇÃO DE COMPÓSITOS PARTICULADOS¹

Camila Rodrigues Amara²
Lucivan Pereira Barros Júnior³
Rubén J. Sánchez Rodríguez⁴
Filiberto González García⁵
Teresa Ellígio Castilló⁶

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da resina epoxídica DGEBA, analisando o impacto da estrutura de aminas alifáticas, em suas propriedades mecânicas e térmicas, com vista na sua utilização em compósitos particulados. O sistema epóxi foi formulado a partir da mistura da resina DGEBA, com as aminas, TEPA, Jefamina D230 e misturas destas aminas na razão estequiométrica, equivalente á equivalente. O peso equivalente de epóxi e das aminas foi determinado por titulação potenciométrica. Para a caracterização destas formulações foram utilizadas as análises DMA e ensaio de flexão. Os resultados obtidos por titulação potenciométrica da resina epóxi e de ambas as aminas, apresentaram valores de peso equivalente igual á 187,3 g.eq⁻¹, 32,4 g.eq⁻¹ e 59,8 g.eq⁻¹. Através da tangente de delta foi possível definir a temperatura de transição vítrea usada para analisar a estrutura da resina após a reação de cura. Os módulos de armazenamento dos sistemas epoxídicos apresentam a inflexão deslocada em função da composição. Comparando o sistema DGEBA/TEPA com as misturas o módulo de flexão teve um aumento.

Palavras-chave: Aminas alifáticas; Compósitos; Diglicidil éter de Bisfenol A.

STUDY OF IMPACT OF THE STRUCTURE OF THE AGENT OF ENTRECruzAMENTO DGEBA RESIN USED IN PARTICULATE FORMULATION COMPOSITES

Abstract

This work presents the study of epoxy resin, DGEBA, analyzing the impact of the structure of aliphatic amines, in their mechanical and thermal properties, for its use in composites particles. The system epoxy was formulated starting from the mixture of the resin DGEBA, with the amines, TEPA, Jeffamine D230 and mixtures of these amines in the ratio stoichiometric, equivalent to equivalent. The equivalent weight of epoxy and of the amines was determined by potentiometric titration. For the characterization of these formulations the analyses were used DMA and testing of flexion. The results obtained by potentiometric titration of the epoxy resin and of both amines, showed values of equivalent weight equal to 187,3 g.eq⁻¹, 32,4 g.eq⁻¹ e 59,8 g.eq⁻¹. Through the tangent of delta could define the glass transition temperature used to analyze the structure of the resin after the reaction of curing. The modules for storage of epoxy systems have moved to change depending on the composition. Comparing the system DGEBA/TEPA with mixtures of the flexural modulus increased.

Key words: Amines aliphatic; Composites; Diglycidyl ether of the Bisphenol A.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Mestranda em Engenharia e Ciências dos Materiais, PPGECM/CCT/UENF amaral@uenf.br

³ Aluno de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Lamav/CCT/UENF.

⁴ D.Sc., Professor Titular, Lamav/CCT/UENF sanchez@uenf.br.

⁵ D.Sc., Professor adjunto, Departamento de física-química. Unifei.

⁶ D.Sc., Pesquisadora, Lamav/CCT/UENF.

1 INTRODUÇÃO

As resinas epoxídicas são materiais termorrígidos muito utilizados como adesivo, revestimento, matriz para compósitos, dentre outros. Isto é resultado de suas excelentes propriedades adesivas, mecânicas, térmicas e elétricas.⁽¹⁾ Quando estes materiais são destinados para aplicações especiais que solicitam alta resistência, é comum a revisão dos parâmetros da formulação para atingir propriedades otimizadas. Os principais parâmetros incluem a seleção do agente de cura, a utilização da proporção de resina/agente de cura e um programa adequado de cura.⁽²⁾

Os agentes de cura mais comumente utilizados são aminas, em parte, devido ao excelente desempenho e facilidade no tratamento antes da cura. Dependendo da estrutura química destes agentes, é possível variar as propriedades mecânicas, de extrema flexibilidade à alta resistência e dureza.⁽³⁾ Aminas alifáticas lineares do tipo Tetraetilenopentamina (TEPA) são altamente reativas e uma vez curadas possuem redes tridimensionais com forte adesividade e excelentes propriedades termomecânicas, já as aminas alifáticas do tipo Jefamina (D230) são flexíveis e reativas.⁽⁴⁾

As formulações de compósitos, com matriz epoxídica, são largamente empregadas na engenharia devido às suas propriedades mecânica, física e química, justificando sua versatilidade de uso e manuseio, bem como sua boa aderência a diversos materiais, como por exemplo, fibras (bagaço de cana, sisal etc.) e partículas cerâmicas.⁽⁵⁾

Em particular os compósitos com matriz epoxídica resistentes à abrasão tem despertado o interesse para operações de polimento. Em recentes publicações^(6,7) em nosso laboratório (Lamav/UENF) investigaram-se as propriedades térmicas e mecânicas de compósitos diamantados com matriz de epóxi utilizando como agente de cura a trietilenotetramina (TETA).

O objetivo principal do presente trabalho é o estudo da resina epoxídica, Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA), analisando o impacto da estrutura de aminas alifáticas em suas propriedades mecânicas e térmicas, com vista na sua utilização em compósitos particulados para serem utilizados como materiais abrasivos para polimento de pedras ornamentais, como mármore e granito.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema epóxi foi formulado a partir da mistura da resina DGEBA, Figura 1(a), juntamente com as aminas, Tetraetilenopentamina (TEPA) (Figura 1b), Jefamina D230 (Figura 1c), e misturas destas, 30% TEPA e 70% TEPA. Estas misturas foram formuladas na razão estequiométrica, equivalente a equivalente realizando-se a adição da resina DGEBA nas aminas. A resina DGEBA foi previamente desidratada a vácuo a 80°C. Este sistema foi curado por 24 horas à temperatura ambiente, em seguida a 60°C por quatro horas e posteriormente a 130°C por duas horas.

O peso equivalente de resina foi determinado pelo método volumétrico usando ácido bromídrico gerado *in situ*, segundo a norma ASTM 1652.⁽⁸⁾ Os resultados são a média de seis determinações. Para o cálculo do peso equivalente de epóxi foram utilizadas as equações (1) e (2):

$$E = 4,3 V.N/W \quad (1)$$

$$W_{EEW} = 43.100/E \quad (2)$$

Onde, V é o volume de ácido perclórico utilizado (ml); N é a concentração de ácido perclórico (0,1610 M); W é o peso de resina utilizada (g); E é o percentual de grupos epoxídicos na resina (%) ; e W é o equivalente epoxídico da resina.

Os pesos equivalentes das aminas, TEPA e Jefamina D230, foram determinados por titulação utilizando a técnica potenciométrica. Os resultados do método de titulação são a média de três determinações. Para o cálculo do peso equivalente de hidrogênio amina foi utilizada a equação (3):

$$E = C/R_p \quad (3)$$

Onde: E é o peso equivalente de hidrogênio amina; C é a concentração em gramas de amina/equivalente da solução padrão de ácido clorídrico usado durante a titulação; e R_p é a razão da concentração em gramas de amina/equivalente da solução padrão de ácido clorídrico utilizado na inflexão da curva.

Para a caracterização destas formulações foram utilizadas as análises DMA, realizado através de corpos de prova retangulares, com dimensões de 60 x 12,5 x 2,5 mm³ em um sistema DMA 2980 multi-frequência TA Instruments, com uma garra de flexão em três pontos á frequência de 1Hz, taxa de aquecimento de 2°C/min, na faixa de temperatura de 20°C a 190°C, utilizando um sistema CGA acoplado de resfriamento.

Para complementar o estudo termo-mecânico e, avaliar o desempenho mecânico das redes de epóxi, ensaios do tipo flexão de três pontos, foram executados em uma máquina universal marca Instron, modelo 5582, nas condições de velocidade de 1,7 mm/min, com suporte de comprimento igual a 50 mm e as amostras com dimensões iguais a 3,3x 12 mm de secção transversal e 65 mm de comprimento de acordo com a norma ASTM D 790-03.⁽⁹⁾

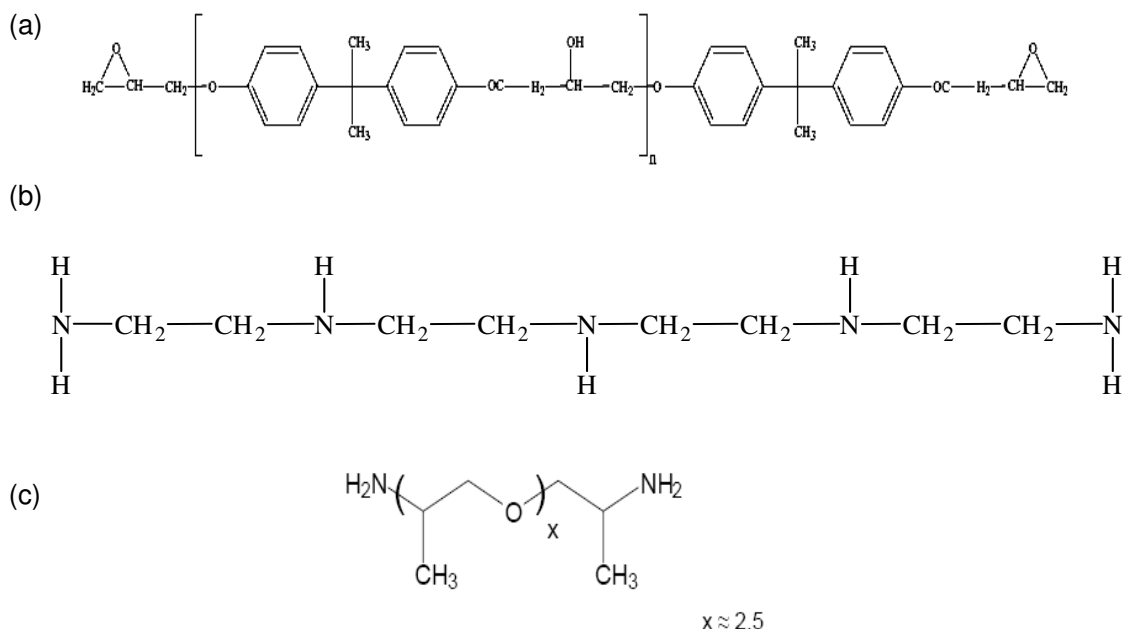


Figura 1-Cadeia estrutural (a) DGEBA (b) TEPA (c) Jefamina D230.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Determinação do Peso Equivalente Amina pelo Método Potenciométrico

A Tabela 1 é referente aos volumes de ácido clorídrico (HCl) consumido por gramas equivalente, de Nitrogênio (N) por gramas equivalente e do peso equivalente hidrogênio amina das aminas TEPA e Jefamina D230, calculados a partir da equação 3.

Tabela 1-Titulação potenciométrica em meio aquoso das aminas TEPA e Jefamina D230

	TEPA		Jefamina D230
	1ª Inflexão	2ª Inflexão	
Gramas por equivalente HCl	0,1325/0,00168	0,1325/0,0021	0,115/0,00096
Gramas por equivalente N	78,87/2	63,09/2	119,7/2
Gramas por equivalente H amina (g eq ⁻¹)	32,4		59,8

Estes cálculos (Tabela 1) foram realizados a partir das inflexões na curva, (Figuras 2 a e b) da titulação potenciométrica das aminas TEPA e Jefamina D230 em meio aquoso pelas adições sucessivas de ácido clorídrico. Para o gráfico da Jefamina D230 (Figura 2 a), foi observado apenas uma inflexão na curva e na Figura 2b), amina TEPA duas inflexões, estas correspondentes as suas diferenças estruturais (aminas primárias e secundárias) (Figura 1c e Figura 1 b),⁽¹⁰⁾ sendo a primeira inflexão da curva relativa ao grupo de amina primária e a segunda inflexão com o grupo de amina secundária.

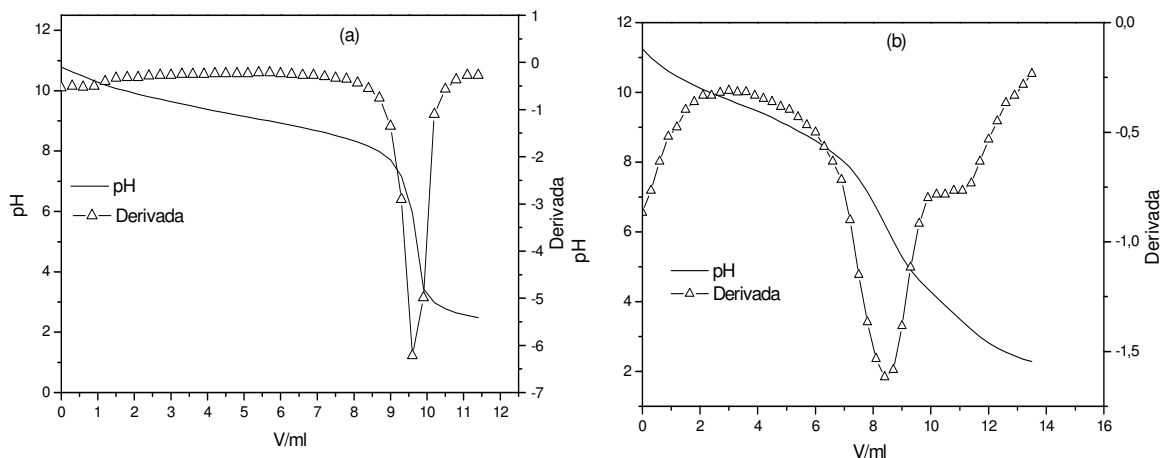


Figura 2-Titulação potenciométrica da (a) Jefamina D230 (b) TEPA. Valores de pH versus volume de ácido clorídrico.

3.2 Determinação do Peso Equivalente de Epóxi

Na Tabela 2 são apresentados os valores da massa de resina epoxídica, do volume de ácido perclórico, do percentual de epóxi e do equivalente epoxídico, calculados a partir da equação 1 e 2.

Tabela 2- Resultado da titulação da resina epóxi

Resina DER 331	Massa de Resina Epoxídica (g)	Volume de ácido perclórico (mL)	Percentual de epóxi (%)	Equivalente epoxídico (geq ⁻¹)
1	0,4300	14,2	22,8	188,6
2	0,4099	13,7	23,1	186,1
3	0,4051	13,5	23,0	187,0
4	0,4047	13,5	23,1	186,1
5	0,4081	13,6	23,1	186,1
6	0,4099	13,7	23,1	186,1
Média			22,9 ± 0,1	187,3 ± 1,0

3.3 Ensaio de DMA

Na Figura 3 observam-se os módulos de armazenamento, da tangente delta versus temperatura dos sistemas epoxídicos DGEBA/TEPA, DGEBA/Jefamina D230, e misturas destas, 70%TEPA/30%D230/DGEBA. A partir do máximo da curva do amortecimento mecânico (tan δ) em função da temperatura foi determinada a temperatura de transição vítrea (T_g) usada para analisar a estrutura da resina após a reação de cura.

A análise DMA apresenta para os sistemas, DGEBA/TEPA, DGEBA/D230, DGEBA/70TEPA/30D230, as respectivas temperaturas T_g , 138,8°C; 97,1°C; 116,6°C.

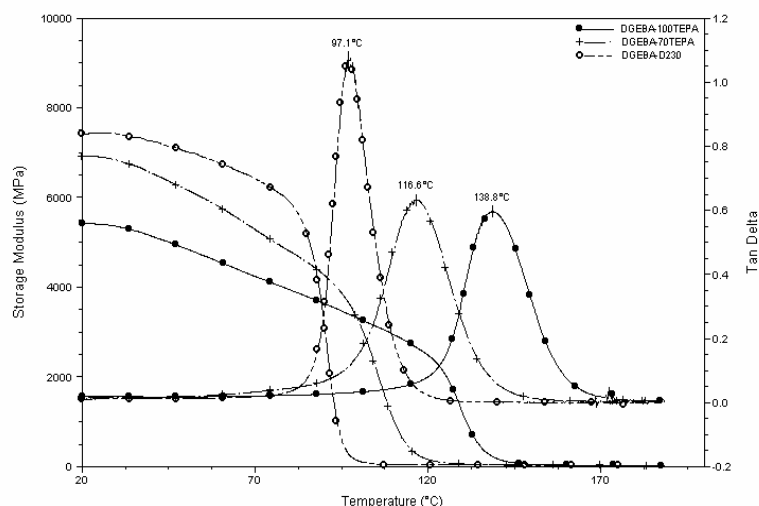


Figura 3-Curvas da tangente de delta versus temperatura e do módulo de armazenamento para sistemas epoxídicos.

Pode-se observar que as curvas (Figura 3), os módulos de armazenamento dos sistemas epoxídicos apresentam a inflexão deslocada em função da composição. As curvas de tan δ se deslocam para valores mais altos de temperatura à medida que a quantidade de amina TEPA se incrementa. Assim registra-se uma temperatura T_g menor para o sistema DGEBA/D230 comparado aos demais. O que parece estar relacionado com maior flexibilidade da cadeia do agente de cura já que a separação entre os grupos de amina é maior.⁽¹⁾ Já no sistema DGEBA/TEPA, a amina apresenta uma maior funcionalidade, observa-se uma T_g deslocada a temperaturas maiores à medida que a porcentagem de TEPA é maior. Assim

observa-se que o sistema DGEBA/70TEPA/30Jefamina, que possui maior porcentagem de TEPA, apresenta a T_g mais próxima ao valor do sistema DGEBA/TEPA.

3.4 Ensaio de Flexão

Os resultados relacionados ao teste de flexão para os sistemas DGEBA/TEPA, DGEBA/D230, DGEBA/70TEPA/30D230 e DGEBA/30TEPA/70D230 são relatados na Tabela 3 e as curvas Tensão-Deformação dos sistemas epoxídicos são apresentadas na Figura 4. Para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA comparado aos sistemas das misturas de amins DGEBA/70TEPA/30D230 e DGEBA/30TEPA/70D230 o módulo de flexão aumenta (Tabela 3). Este comportamento encontrado pode ser correlacionado com os deslocamentos observado na temperatura de transição vítrea registrada no ensaio de DMA (Figura 3) para estes sistemas.

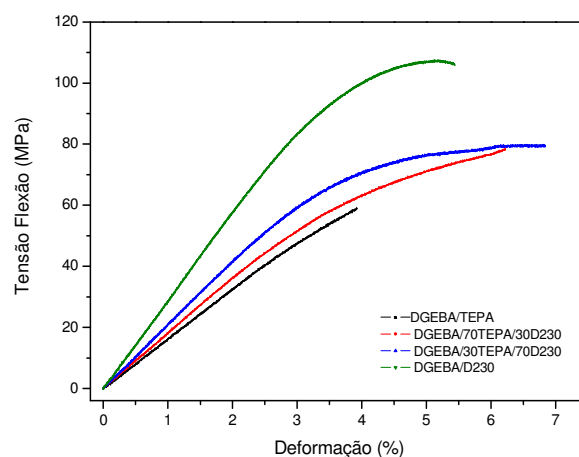


Figura 4-Curvas Tensão-Deformação obtida por ensaio de flexão para diferentes sistemas epoxídicos.

Os sistemas DGEBA/Amina apresentam um incremento no módulo de flexão à medida que a quantidade de Jefamina D230 aumenta. A explicação pode estar na modificação dos segmentos de cadeia que conforma a rede tridimensional da estrutura da resina curada. A densidade de entrecruzamentos diminui e conseqüentemente aumenta a mobilidade dos segmentos entre os nós da rede originando a um maior módulo elástico.

Um comportamento similar foi observado por Nograro, Ponte e Mondragon⁽¹¹⁾ ao estudar as propriedades mecânicas de redes de epóxi obtidas a partir da Jefamina D230 e a amina aromática meta fenil diamina (mPDA). Observaram que à medida que se tem maior quantidade de amina D230, o módulo de flexão aumenta.

Tabela 3-Valores do módulo de flexão para sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	E (GPa)	Erro	Adj-R
DGEBA/TEPA	1,61	±0,01	0,999
DGEBA/70%TEPA/30%D230	1,83	±0,01	0,999
DGEBA/30%TEPA/70%D230	2,11	±0,01	0,999
DGEBA/D230	2,38	±0,01	0,999

4 CONCLUSÃO

1. Os resultados obtidos por titulação potenciométrica da resina epóxi e de ambas as aminas, TEPA e Jefamina D230 apresentaram valores de peso equivalente igual á $187,3 \text{ g.eq}^{-1}$, $32,4 \text{ g.eq}^{-1}$ e $59,8 \text{ g.eq}^{-1}$.
2. Através da tangente de delta em função da temperatura foi possível avaliar a temperatura de transição vítrea usada para analisar a estrutura da resina após a reação de cura. Para o sistema DGEBA/TEPA observa se valores mais altos em relação aos outros sistemas. O sistema DGEBA/70TEPA/30Jefamina, que possui maior porcentagem de TEPA, apresenta a T_g mais próxima ao valor do sistema DGEBA/TEPA. Os módulos de armazenamento dos sistemas epoxídicos apresentam a inflexão deslocada em função da composição.
3. Para o sistema epoxídico DGEBA/TEPA comparado aos sistemas das misturas de aminas DGEBA/70TEPA/30D230 e DGEBA/30TEPA/70D230 o módulo de flexão aumentou. Este comportamento encontrado pode ser correlacionado com os deslocamentos observado na temperatura de transição vítrea registrada no ensaio de DMA. Os sistemas DGEBA/Amina apresentam um incremento no módulo de flexão à medida que a quantidade de Jefamina D230 aumenta.

Agradecimentos

A CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro, por meio de bolsas de estudo e projetos financiados.

REFERENCIAS

- 1 GONZÁLEZ, F.G., SOARES, B.G., PITA, V.J.R.R, SÁNCHEZ, R., RIEUMONT, J. Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines. Applied Polymer Science, vol. 106, p. 2047-2055, 2007.
- 2 GARCIA, G.F., MIGUEZ, E., SOARES, B.G. Caracterização do sistema éter diglicídílico do bisfenol A/Poliaminas alifáticas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.15, n.4, p.261-267, 2005.
- 3 NOHALES, A., SOLAR, L., PORCAR, I., VALLO, C.I., GÓMEZ, C.M. Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents. European Polymer Journal, vol.42, p. 3093-3101, 2006.
- 4 MAY, C.A., TANAKA, Y. Epoxy Resins, Chemistry and Technology. Marcel Dekker, 1973.
- 5 MONTEIRO, S.N., MENEZES, G.W., BOBROVNITCHII, G.S., SKURY, A.L.D., RODRIGUEZ, R.J.S., D'ALMEIDA, J.R.M. Structure and mechanical properties of composites with diamond particles dispersed into modified epoxy matrix. Diamond e Related Materials, vol.16, p. 974-977, 2007.
- 6 MONTEIRO, S.N., MENEZES, G.W., RODRIGUEZ, R.J.S., SKURY, A.L.D., BOBROVNITCHII, G.S. Processing and mechanical behavior of diamond reinforced DGEBA/TETA epoxy matrix composites. In : PPS-2004, Americas Regional Meeting, p.108-109, Florianópolis, Brasil, 2004.
- 7 MONTEIRO, S.N., MENEZES, G.W., RODRIGUEZ, R.J.S., SKURY, A.L.D., BOBROVNITCHII, G.S. Effect of diamond particles in the fracture of an epoxy composite. In: SAM/CONAMET 2005, p.1-7, Mar de Plata, 2005.
- 8 American Society for Testing and Materials. 2003. Standard Test Methods for Epoxy Content of Epoxy Resins: ASTM D 1652-97.
- 9 American Society for Testing and Materials. 2003. Flexural Properties of Unreinforced and Plastics and Electrical Insulating Materials: ASTM D 790-03.

- 10 GARCIA, F.G., SILVA, P.M., SOARES, B.G., BRIONES, J.R. Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners. *Polymer Testing*, vol.26, p.95-101, 2007.
- 11 NOGRARO, F.F., PONTE, L., MONDRAGON, I. Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/MPDA mixed curing agents. *Polymer*, vol.37, p.1589-1600, 1996.