



PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MODIFICAÇÃO DA RESINA EPÓXI DGEBA COM DIFERENTES AMINAS ALIFÁTICAS¹

Lucivan Pereira Barros Junior²
Camila Rodrigues Amaral³
Rubén J. Sánchez Rodríguez⁴
Ana Lúcia Diegues Skury⁵

Resumo

Neste trabalho apresenta-se um estudo do impacto nas propriedades mecânicas da resina epoxídica DGEBA (Diglicidil Éter Bisfenol A) pelas diferentes funcionalidades de misturas de aminas alifáticas TEPA (Tetraetilenopentamina), TETA (Trietilenotetramina) e Jeffamina D230 utilizadas como agentes de cura. As resinas termofixas, que são de grande utilidade por suas propriedades mecânicas, resistências térmica e química foram preparadas a partir da mistura da resina DGEBA com as misturas de aminas. Para a caracterização das propriedades mecânicas destas formulações foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaio de flexão com método de três pontos. Através dos resultados foi possível analisar que as diferenças estruturais introduzidas pelas diferentes misturas de aminas originaram valores diferentes nas propriedades mecânicas de cada sistema epoxídico.

Palavras-chave: Aminas alifáticas; Funcionalidade; DGEBA.

MECHANICAL PROPERTIES OF DGEBA EPOXY RESIN MODIFIED WITH DIFFERENT ALIFATIC AMINES

Abstract

This paper presents a study of the impact on the mechanical properties of epoxy resin DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A) by the different functionalities of the mixture of aliphatic amines TEPA (tetraethylenepentamine), TETA (triethylenetetramine) and D230 Jeffamina used as curing agents. Thermosetting resins, which are very useful for their mechanical strength, thermal and chemical properties, were prepared from the mixture of the resin DGEBA with the amines. The characterization of the mechanical properties of the formulations were made by scanning electron microscopy (SEM) and the bending test method with three points. Through the results it was possible to analyze the structural differences introduced by different mixtures of amines.

Key words: Aliphatic amines; Functionality; DGEBA.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Aluno de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LAMAV/CCT/UENF
lucivanjunior@yahoo.com.br

³ Doutoranda em Engenharia e Ciências dos Materiais, PPGECM/CCT/UENF amaral@uenf.br

⁴ D.Sc., Professor Titular, LAMAV/CCT/UENF

⁵ D.Sc., Professora 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 de manipulação. Dependendo da estrutura química destes agentes, é possível variar a estrutura da resina termofixa formulada e assim as propriedades mecânicas, que podem ser desde extrema flexibilidade até alta resistência e dureza.⁽³⁾

As propriedades dos sistemas epoxídicos podem ser transformadas através de uma variedade de opções de monômeros incluindo aromáticos e monômeros alifáticos, assim como os agentes endurecedores. A distribuição do peso molecular, bem como a funcionalidade química dos monômeros pode ser variada para fornecer maior controle sobre as propriedades. Este processo químico faz com que o sistema epoxídico seja utilizado em uma variedade de aplicações, incluindo ferramentas e materiais compósitos.⁽⁴⁾

O estudo da modificação da estrutura epóxi, assim como um estudo da relação estrutura/propriedade da matriz nos compósitos são necessárias para adequar as propriedades mecânicas a cada aplicação, como consequência do nível de entrecruzamento. Modificar a estrutura epóxi é um método eficaz para melhorar a resistência, inclusive, por exemplo, a modificação química a partir de uma estrutura epoxídica rígida com uma estrutura flexível.

A arquitetura molecular pode ser modificada por mudanças na densidade de entrecruzamento e/ou a flexibilidade da cadeia entre os pontos de entrecruzamento.⁽⁵⁾ A densidade de entrecruzamento pode ser modificada a partir da natureza da resina utilizada e do agente de entrecruzamento. Outro fator que podem modificar esta densidade é a relação estequiometria resina-amina e as condições de cura.⁽⁶⁾

O objetivo principal do presente trabalho é o estudo da relação entre a estrutura da rede da resina Diglicidil éter de Bisfenol A (DGEBA), modificada com diferentes aminas alifáticas, e as propriedades mecânicas com vista na sua utilização na formulação de compósitos particulados para serem utilizados como materiais abrasivos para polimento de pedras ornamentais, como mármore e granito.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os sistemas epoxídicos (Figura 1) foram formulados a partir da mistura da resina DGEBA com as aminas, Tetraetilenopentamina (TEPA), Trietilenotetramina (TETA) e Jefamina D230 e as misturas 70%TEPA/30%D230, e 70% TETA/30%D230. Estas misturas foram formuladas na razão estequiométrica, equivalente epóxi-equivalente amina. A resina DGEBA foi previamente desidratada a vácuo a 80^oC e o sistema foi curado a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea. Os pesos equivalentes das aminas, TEPA, TETA e Jefamina D230, foram determinados por titulação utilizando a técnica potenciométrica.⁽⁷⁾

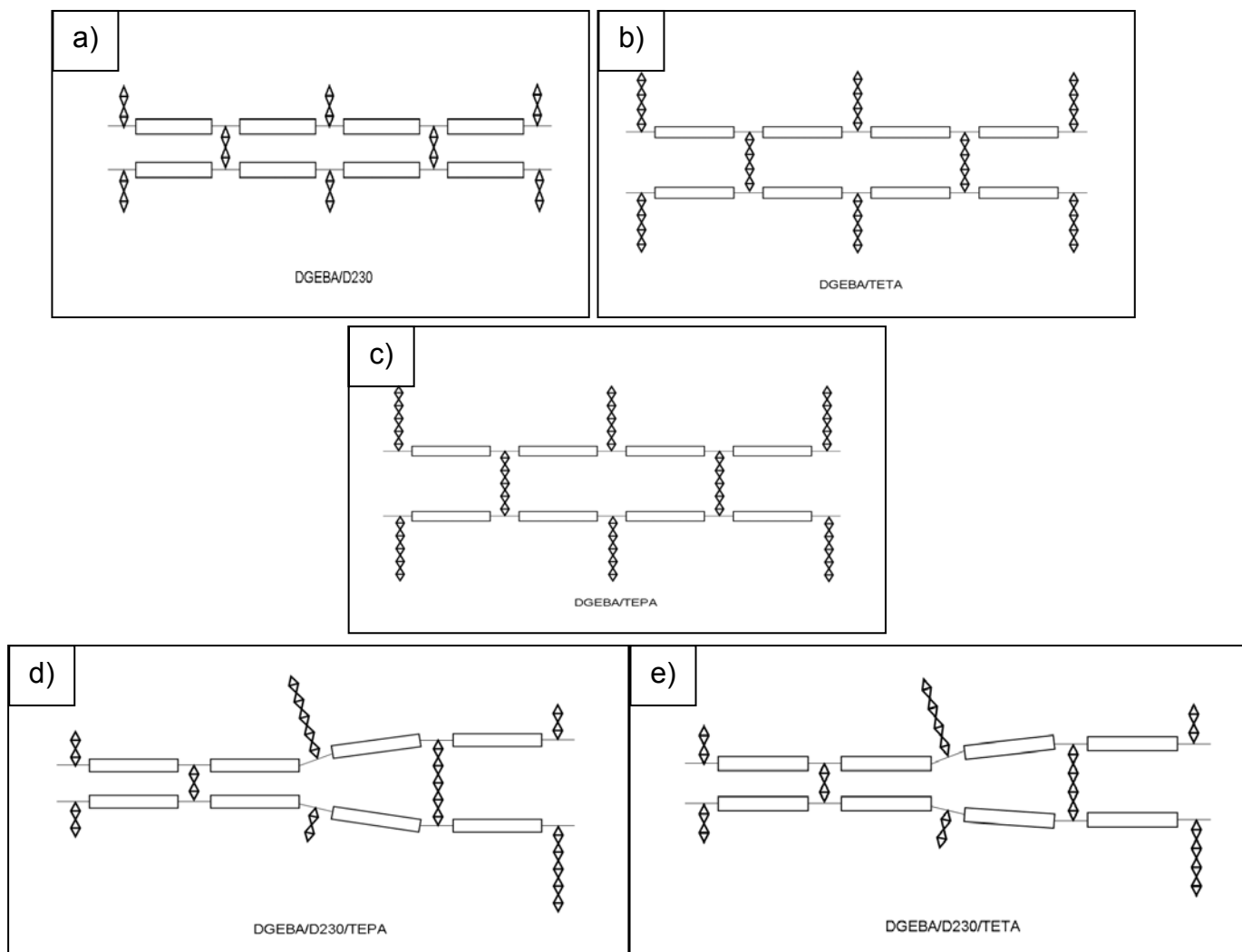


Figura 1- Estrutura da rede epóxi dos sistemas epoxídicos: (a) DGEBA/D230, (b) DGEBA/TETA, (c) DGEBA/TEPA e estrutura modificada: (d) DGEBA/TEPA/D230 e (e) DGEBA/TETA/D230 (Yang et al., 2007 modificado) **colocar na lista de referências**

DGEBA: , D230: , TETA: , TEPA: .

Para a caracterização das propriedades mecânicas destas formulações foram realizados ensaios de flexão no método de três pontos utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Instron, modelo 5582 (LAMAV) 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. Os valores do módulo de flexão, Tensão de flexão e deformação foram calculados pelas seguintes Equações:

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \quad \text{(Equação 1)}$$

$$\varepsilon = 6Dd/L^2 \quad \text{(Equação 2)}$$

$$E = L^3m/4bd^3 \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde: P é a carga, b e d são a largura e a espessura da amostra respectivamente, L é o comprimento entre apoios, D é a deformação máxima do centro do feixe e m é o declive da parcela inicial em linha reta da curva de carga de deformação.⁽⁸⁾

Realizou-se a análise fractográfica após o ensaio de flexão para cada formulação na região da fratura. As amostras foram metalizadas com ouro utilizando

uma corrente de 6 mA durante 5 minutos. A análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Shimadzu, modelo SSX- 550, com uma voltagem de 15 kV (LAMAV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As curvas Tensão-Deformação dos sistemas epoxídicos modificados e não modificados (Figura 2) mostram que à adição da amina D230 na formulação (DGEBA/70%TETA/30%D230 levou a um aumento no módulo de flexão em relação aos sistemas não modificados (TETA e D230).

Foi observado que o aumento do módulo no sistema DGEBA/70%TETA/30%D230 foi maior que para o sistema DGEBA/70%TEPA/30%D230.

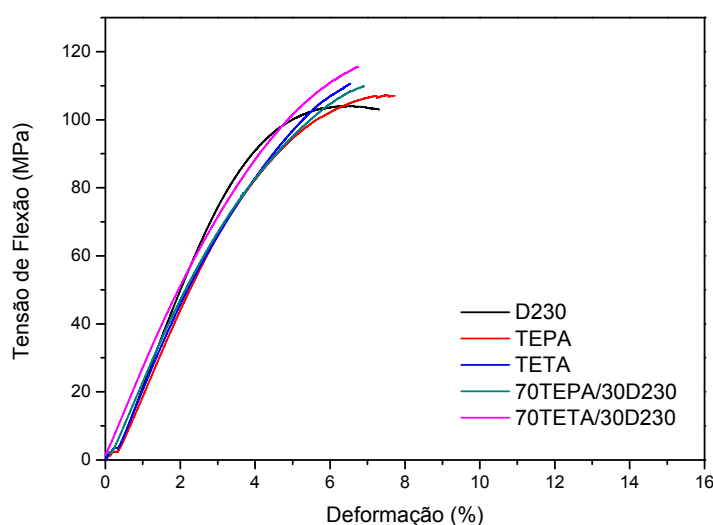


Figura 2- Curvas Tensão-Deformação para sistemas epoxídicos DGEBA/D230, DGEBA/TETA, DGEBA/TEPA, DGEBA/70%TETA/30%D230 e DGEBA/70%TEPA/30%D230.

Os resultados dos ensaios de flexão (Tabela 1) mostraram um maior módulo para o sistema DGEBA/D230 em relação aos outros sistemas epoxídicos DGEBA/TETA e DGEBA/TEPA. O sistema DGEBA/70%TETA/30%D230 apresenta um incremento no módulo de flexão quando se utiliza 30% de Jefamina D230 como modificador.

Tabela 1-Valores do módulo de flexão para sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	E (GPa)
DGEBA/D230	2,4
DGEBA/TETA	2,1
DGEBA/TEPA	2,2
DGEBA/70%TETA/30%D230	2,6
DGEBA/70%TEPA/30%D230	2,3

Um comportamento similar foi observado por Nograro, Ponte e Monragon⁽⁹⁾ ao estudar as propriedades mecânicas de redes de epóxi obtidas a partir da Jefamina D230 e a amina aromática meta fenil diamina (mPDA). Vale comentar que as aminas aromáticas, diferentes das alifáticas, possuem uma estrutura mais rígida, menos

flexível que as alifáticas. Observaram que à medida que se tem maior quantidade de amina D230, o módulo de flexão aumenta.

Pelas curvas de tensão-deformação é possível obter os valores de limite de resistência de cada sistema (Tabela 2). Observa-se um aumento da resistência máxima com a adição de amina D230 nos sistemas.

Tabela 2-Valores do limite de resistência para sistemas epoxídicos

Sistemas epoxídicos	Limite de Resistência (MPa)
DGEBA/D230	100,10
DGEBA/TETA	110,61
DGEBA/TEPA	107,14
DGEBA/70%TETA/30%D230	115,53
DGEBA/70%TEPA/30%D230	109,91

A análise da região da fratura por microscopia eletrônica de varredura (Figura 4, a-e) dos sistemas epoxídicos é justificada pelas estruturas da rede das formulações (Figura 1). Observa-se que para as matrizes (Figura a-c) tem-se um aspecto denso regularmente formado por camadas planas.

Na Figura 4-a, o sistema DGEBA/D230, a superfície lateral dos degraus formados tem um aspecto deformado. Este aspecto é uma característica de um material com capacidade de deformação plástica.

Na Figura 4-c relativa à região de fratura, da resina DGEBA/TEPA, observa-se camadas planas e arredondadas na região final de propagação. Os planos geométricos são maiores. Isto indica o rompimento brusco do material (menor deformação). Esta característica pode ser correlacionada com a estrutura mais frágil da matriz DGEBA/TEPA que a matriz DGEBA/D230.

Referente à região de fratura da matriz DGEBA/TETA (Figura 4-b) é possível notar tais camadas planas arredondadas como na DGEBA/TEPA, porém pode-se observar também um aspecto de deformação plástica nas laterais dos degraus formados, caracterizando o sistema DGEBA/TETA como o sistema frágil que aceita um pouco mais de deformação que o sistema DGEBA/TEPA.

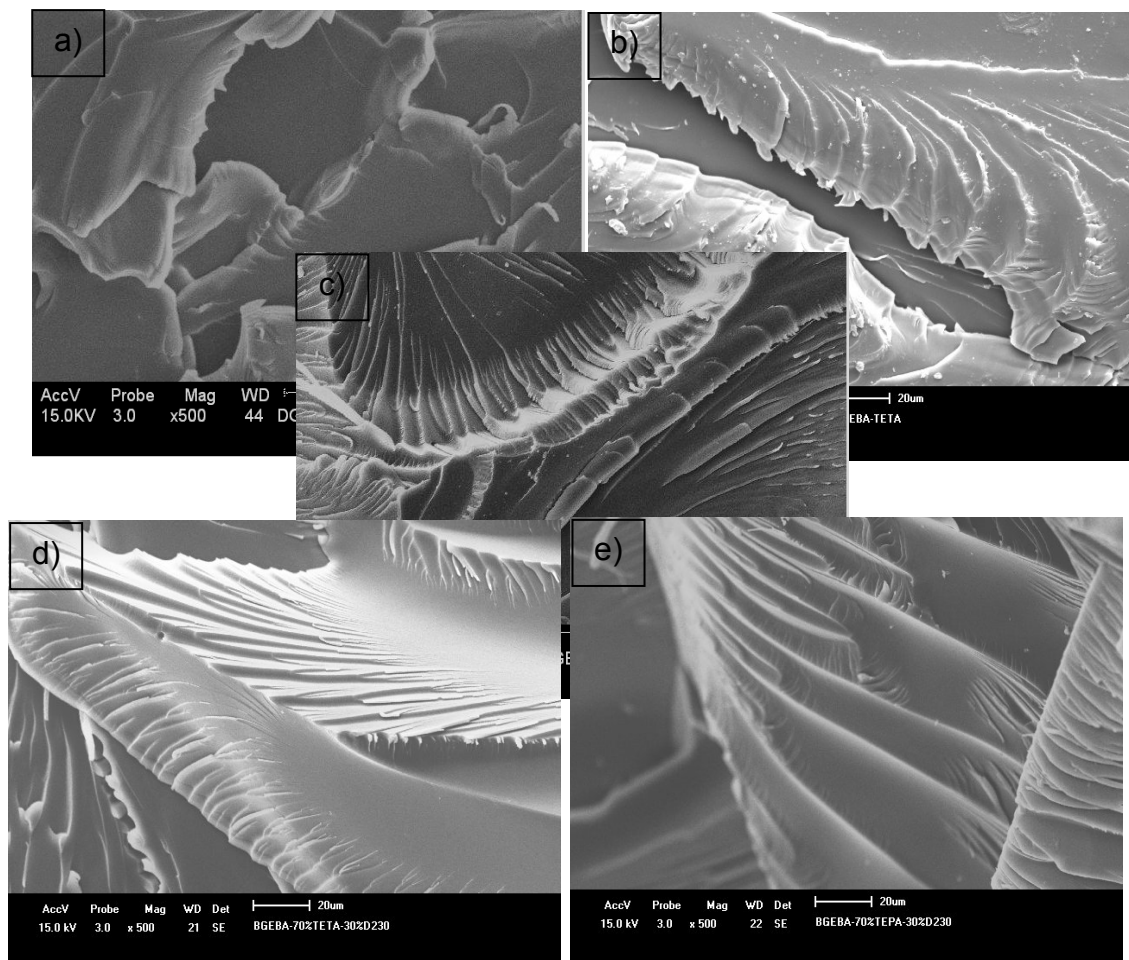


Figura 4- Microscopia eletrônica de varredura das regiões de fratura dos sistemas: a) DGEBA/D230, b) DGEBA/TETA, c) DGEBA/TEPA, d) DGEBA/70%TETA/30%D230 e e) DGEBA/70%TEPA/30%D230, com um aumento de 500x.

Pelas micrografias (Figura 4) pode se constatar que com a adição de D230 houve uma pequena perda de plasticidade nos sistemas modificados (4, e-f) em relação aos sistemas não modificados (DGEBA/TETA e DGEBA/TEPA).

4 CONCLUSÃO

Pode-se constatar que com a adição de 30% da amina alifática D230 na estrutura epoxídica DGEBA/TETA houve um aumento nos valores do módulo de flexão. A resistência à flexão aumenta para ambas as formulações DGEBA/TETA e DGEBA/TEPA modificada. Pelo MEV pode-se observar que com a adição da amina D230 nas estruturas epoxídicas houve uma pequena perda de plasticidade, tornando o material mais rígido, quando comparado com as estruturas não modificadas.

Agradecimentos

A Capes e a 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 diglicídico 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 McGRATH, L.M., PARNAS, R.S., KING, S.H., SCHROEDER, J.L., FISCHER, D.A., LENHART, J.L. Investigation of thermal, mechanical, and fracture properties of alumina-epoxy composite. Polymer, vol.49, p. 999-1014, 2008.
- 5 AMARAL, R.A. Estudo do Impacto da estrutura do agente de entrecruzamento na resina DGEBA na produção de compósitos particulados. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense-UENF, 2009, 95p.
- 6 GUPTA, V.B., DIZAL, L.T., LEE, C.Y.C. Polymer Engineering Science, 25: 812.
- 7 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.
- 8 American Society for Testing and Materials. 2003. Flexural Properties of Unreinforced and Plastics and Electrical Insulating Materials: ASTM D 790-03
- 9 NOGRARO, F.F.D., PONTE, R.L., MONRAGON, I (1996) Dynamic and mechanical properties of epoxy networks obtained with PPO based amines/mPDA mixed curing agents. Polymer, 37: 1589-1600.