

INFLUÊNCIA DA CINÉTICA DE CURA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA EPÓXI DGEBA-TETA PARA DIFERENTES PHR¹

*Sergio Neves Monteiro²
Felipe Perissé Duarte Lopes³
Gustavo Wagner de Menezes⁴*

Resumo

A resina epóxi estequiométrica convencional é relativamente frágil e pouco tenaz, mas pode ter suas propriedades alteradas em função da quantidade de endurecedor e da cinética de cura. Assim o presente trabalho investigou a influência da cinética associada ao tempo de cura nas propriedades mecânicas de resinas epoxídicas do tipo DGEBA, para diversas quantidades de endurecedor TETA. Corpos de prova com 100 partes de resina endurecida com diferentes partes (phr), de 13 a 30, correspondentes à razão estequiométrica e com excesso de endurecedor, foram curados a 25 °C por tempos que variaram de um dia a um mês. Estes corpos de prova foram ensaiados em flexão para caracterizar o comportamento mecânico. Suas superfícies de fratura foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram modificações nas propriedades mecânicas da epóxi, tanto com a quantidade de endurecedor quanto com o tempo de cura. Para esta investigação com excesso de endurecedor relativa ao valor estequiométrico, obteve-se uma complexidade nas propriedades e alterações no modo de fratura.

Palavra-chave: Epóxi; DGEBA/TETA; Quantidade de endurecedor (phr); Propriedades mecânicas.

INFLUENCE OF THE KINETIC OF CURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF DGEBA-TETA EPOXY WITH DIFFERENT PHR

Abstract

The conventional stoichiometric epoxy is relatively brittle but may have its mechanical properties altered as function of the amount of hardener and the kinetic of cure. Therefore, in the present work the influence of the kinetic, associated with the curing time, on the mechanical properties of DGEBA epoxy resins was investigated for several amounts of TETA hardener. Specimens fabricated with 100 parts of resin mixed with different parts, from phr 13 to 30, corresponding to the stoichiometric ratio an to excess of hardener, were cured at 25 °C during times that vary from one day to one month. These specimens were bend tested to characterize the mechanical behavior. Each specimen fracture surface was analyzed by scanning electron microscopy. The results showed that the epoxy mechanical properties changed both with the amount of hardener and the curing time. For this investigation with excess of hardener with respect to the stoichiometric phr 13, complex values in the properties and modifications in the fracture mode were obtained.

Key words: Epoxy; DGEBA/TETA; Amount of hardener (phr); Mechanical properties.

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

² *PhD, Professor Titular, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil. sergio.neves@ig.com.br*

³ *Graduando, LAMAV – CCT/UENF.*

⁴ *D.Sc., Professor, CEFET – Campos, Campos dos Goytacazes -RJ.*

1 INTRODUÇÃO

Dentre os polímeros termofixos, as resinas epóxis se destacam por sua excelente combinação de propriedades mecânicas, resistência a corrosão e boas propriedades elétricas.⁽¹⁻³⁾ Além disso, as resinas epóxi são dimensionalmente estáveis e servem como ótimos adesivos. Em comparação com outros polímeros termofixos, as resinas epóxi são relativamente baratas o que vem permitindo uma crescente e variada gama de utilizações. Suas aplicações vão desde componentes para sistemas elétricos e revestimentos protetores de peças até matriz de compósitos de alto desempenho em estruturas aeroespaciais.^(2,4)

A estrutura molecular do monômero epóxi, antes da sua polimerização completa, possui um anel típico com o oxigênio.



Através da abertura deste anel epóxi por compostos, que podem ser de diferentes espécies químicas, obtêm-se polímeros epoxídicos com propriedades distintas.⁽⁴⁻⁶⁾ Em princípio, a quantidade destes compostos endurecedores, responsáveis pela polimerização da resina epoxídica, deve ser a correspondente para abrir todos os anéis. Esta quantidade caracteriza uma relação estequiométrica oficialmente indicada pelo fabricante da resina epóxi. Entretanto a quantidade estequiométrica não significa necessariamente aquela que corresponde as melhores propriedades da epóxi já que outras reações podem acontecer em sistemas epoxídicos não-estequiométricos.^(1,7)

Uma das epóxis mais utilizadas na prática é formada pela resina bifuncional do éter diglicídico do bisfenol-A (DGEBA) endurecida com trietileno tetramina (TETA).⁽⁸⁾ A relação estequiométrica desta resina epóxi DGEBA/TETA corresponde a 13 partes de endurecedor para 100 partes de resina. Esta relação é indicada pela sigla em inglês phr (*parts per hundred of resin*) do endurecedor. Verificou-se^(9,10) que no caso da epóxi DGEBA/TETA ocorrem alterações sensíveis nas propriedades mecânicas em função do valor de phr. Em particular, foi identificada⁽¹⁰⁾ uma transição dúctil (phr > 13) – frágil (phr < 13) separando formulações com excesso de endurecedor daqueles com excesso de resina. Assim, maiores ductilidade e tenacidade estariam associadas a sistemas não-estequiométricos com excesso de endurecedor, ou seja, ricos em amina. A grande capacidade de deformação destes sistemas foi atribuído à presença de pontos não reagidos na molécula de amina, o que introduz, após a cura, um novo segmento molecular móvel no retículo macromolecular da epóxi.^(9,10)

Além da quantidade de endurecedor, outro fator que pode afetar as propriedades mecânicas destas epóxis é o tempo de cura. Em trabalho anterior⁽⁷⁾ constatou-se que mudanças significativas acontecem nas propriedades mecânicas em tração do mesmo tipo da epóxi DGEBA/TETA ensaiada após a cura por 15 dias e após envelhecimento por 180 dias na temperatura ambiente. O trabalho⁽⁷⁾ foi realizado com variação de phr de 7 a 21, e os resultados obtidos mostraram que epóxis com phr < 13 apresentam menores resistência e capacidade de deformação com o envelhecimento. Sob o ponto de vista estrutural estas epóxis, com carência de endurecedor em relação ao valor estequiométrico, tornam-se ainda mais frágeis

com o envelhecimento. Por outro lado, o desempenho das epóxis com phr > 13 é superior em resistência com o envelhecimento. O correspondente aumento na tenacidade destas epóxis com excesso de endurecedor foi atribuído ao fenômeno de plastificação (*plasticization*) devido à absorção de água.^(7,11,12)

Uma vez que este trabalho anterior⁽⁷⁾ sobre envelhecimento da epóxi DGEBA/TETA, devido às suas restrições, não permitiu um levantamento cinético mínimo. Tendo em vista também sua limitação em phr 21 para o excesso de endurecedor⁽⁷⁾, o presente trabalho investigou a cinética de cura do mesmo sistema epóxi, através de ensaios de tração, para quatro tempos de envelhecimento e quantidades de endurecedor TETA de phr 13 a 30.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A epóxi investigada neste trabalho foi do mesmo tipo DGEBA/TETA estudado anteriormente.^(7,9,10) O monômero e o endurecedor foram adquiridos comercialmente como sendo de procedência da Dow Chemical. Quatro diferentes phrs: 13, 15, 20 e 30 foram investigados para tempos de cura de um dia, uma semana, 14 dias e um mês.

Estas formulações de epóxi, estequiométrica e não-estequiométricas com excesso de endurecedor, foram produzidas através de misturas em quantidades adequadas de resina e endurecedor. Os componentes, DGEBA e TETA, previamente pesados em balança analítica com precisão de $\pm 0,01g$, foram homogeneizados por 5 minutos e vazados em um molde retangular aberto de silicone com dimensões de 152 x 125 mm. Cada placa, correspondente a determinado valor de phr foi curada durante 24 horas à temperatura ambiente. Após a cura, a placa era retirada do molde e envelhecida também na temperatura ambiente por tempo de 0 dias, 6 dias, 13 dias e 29 dias. Ou seja, desde o início da fabricação as diferentes formulações (phr) da epóxi DGEBA/TETA demoraram um dia, uma semana, 14 dias e um mês até serem ensaiados.

Individualmente, após o tempo de envelhecimento apropriado, as placas foram cortadas em seis corpos de prova retangulares com dimensões nominais de 122 x 25 x 10 mm. Antes dos ensaios, cada corpo de prova foi medido com paquímetro em três posições tanto na largura quanto na espessura. Ensaios de flexão com apoios em duas arestas distantes 90 mm entre si e carga aplicada por meio de máquina Instron modelo 5582, em uma aresta no centro do corpo de prova, foram conduzidos à temperatura ambiente com velocidade de $3,3 \times 10^{-5}$ m/s segundo a norma ASTM D 790-03. Tendo em vista a relação de abertura para profundidade (*span-to depth ratio*) de aproximadamente 9, a tensão (MPa) foi calculada diretamente da carga Q (N) pela relação:

$$\sigma = \frac{135}{bd^2} \times Q \quad (2)$$

onde b é a largura e d a espessura do corpo de prova, ambas em milímetros. A Figura 1 ilustra o aspecto de um dos ensaios de flexão em três pontos.

Amostras de superfície fraturada dos corpos de prova foram metalizadas com ouro para análise por microscópio eletrônico de varredura utilizando imagens

geradas por elétrons secundários acelerados a 20 kV em microscópio Jeol, modelo JSM – 6460 LV do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.

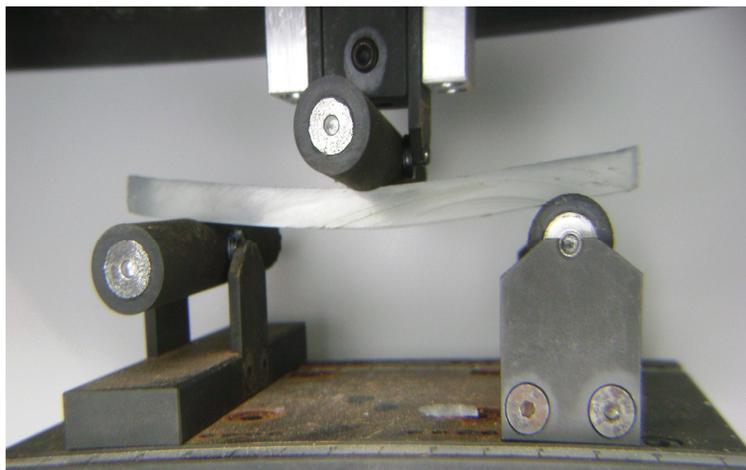


Figura 1. Ensaio de flexão de um corpo de prova de epóxi DGEBA/TETA

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente é relevante ter em mente que as propriedades das epóxis podem variar em função de diversos fatores como o peso molecular do endurecedor,⁽¹³⁾ o phr⁽¹⁴⁾ e as condições de cura.^(7,15)

Para uma mesma epóxi com idênticas condições de processamento e cura, em princípio, as melhores propriedades seriam alcançadas quando se utilizassem proporções estequiométricas.⁽¹¹⁾ Nesta situação o sistema epoxídico evoluiria para a estrutura de rede molecular mais polimerizada porque abriria todos os seus anéis como esquematicamente mostrado na Eq. (1). Entretanto, os resultados apresentados a seguir, bem como outros em investigações limitadas,^(7,9,10) revelam que nas formulações não-estequiométricas para epóxis DGEBA com excesso de endurecedor TETA, melhores propriedades mecânicas podem ser obtidas para diferentes tempos de envelhecimento.

A partir das curvas de tração, obteve-se a tensão máxima, pela Eq. (2), para diferentes formulações e tempos de cura. Os valores obtidos para estas propriedades estão listados na Tabela 1. Os valores listados nesta tabela permitiram a construção dos gráficos correspondentes apresentados na Figura 2 para a variação da tensão máxima com o phr para diferentes tempos de cura até o ensaio. O fato mais notável a ser observado nesta figura juntamente com os dados da Tabela 1 é a dispersão relativamente grande nos valores de tensão máxima para cada ensaio correspondente a um phr e um tempo de cura até o ensaio, também chamado tempo de envelhecimento. Esta dispersão dada pelo intervalo das barras de erro associadas ao desvio padrão não permite, a priori, estabelecer uma tendência definida para a variação da resistência da epóxi DGEBA/TETA com o phr. Praticamente todos os pontos da Figura 2 poderiam definir, por suas barras de erro, um único valor constante para a tensão máxima, por volta de 64 MPa, tanto com o phr quanto com o tempo de envelhecimento. Mesmo o surpreendente valor médio de $102,0 \pm 20,9$ MPa, obtido para phr 13 com 14 dias, possui tal dispersão que sua barra de erro possibilita traçar através dela uma reta horizontal com o valor de $63,8 \pm 13,0$ MPa, que seria a média e desvio padrão de todos os pontos da Tabela 1, pelos seus intervalos de confiança.

Tabela 1. Propriedades mecânicas das resinas epóxi DGEBA /TETA investigadas para diferentes phr e tempos de cura até o ensaio.

phr	Tempo (dias)	Tensão (MPa)
13	1	57,1 ± 4,8
15	1	68,5 ± 31,5
20	1	54,7 ± 26,9
30	1	47,0 ± 20,7
13	7	63,5 ± 19,0
15	7	78,7 ± 25,9
20	7	68,2 ± 46,7
30	7	59,6 ± 23,1
13	14	102,0 ± 30,9
15	14	74,0 ± 24,8
20	14	62,2 ± 19,1
30	14	56,9 ± 32,4
13	30	56,8 ± 9,7
15	30	61,8 ± 6,5
20	30	51,3 ± 12,9
30	30	58,0 ± 24,1

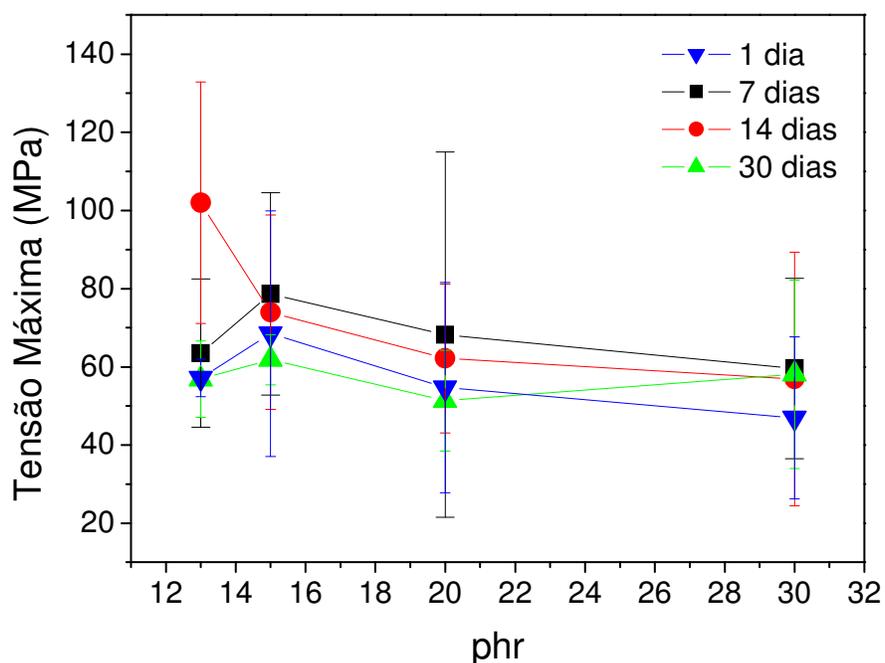


Figura 2. Variação da tensão máxima da resina epóxi DGEBA/TETA com o phr para diversos tempos de cura até o ensaio.

Naturalmente que os pontos com as barras de erro mostradas na Figura 2 possuem muito pouca precisão para permitirem uma correlação cinética que é o objetivo deste trabalho. Entretanto, uma avaliação separada para cada valor de phr pode indicar, ainda que qualitativamente, o comportamento cinético da epóxi

DGEBA/TETA. Assim, as curvas da Figura 3 apresentam a variação da tensão máxima com o tempo de cura até a realização dos ensaios, para os quatro valores de phr investigados.

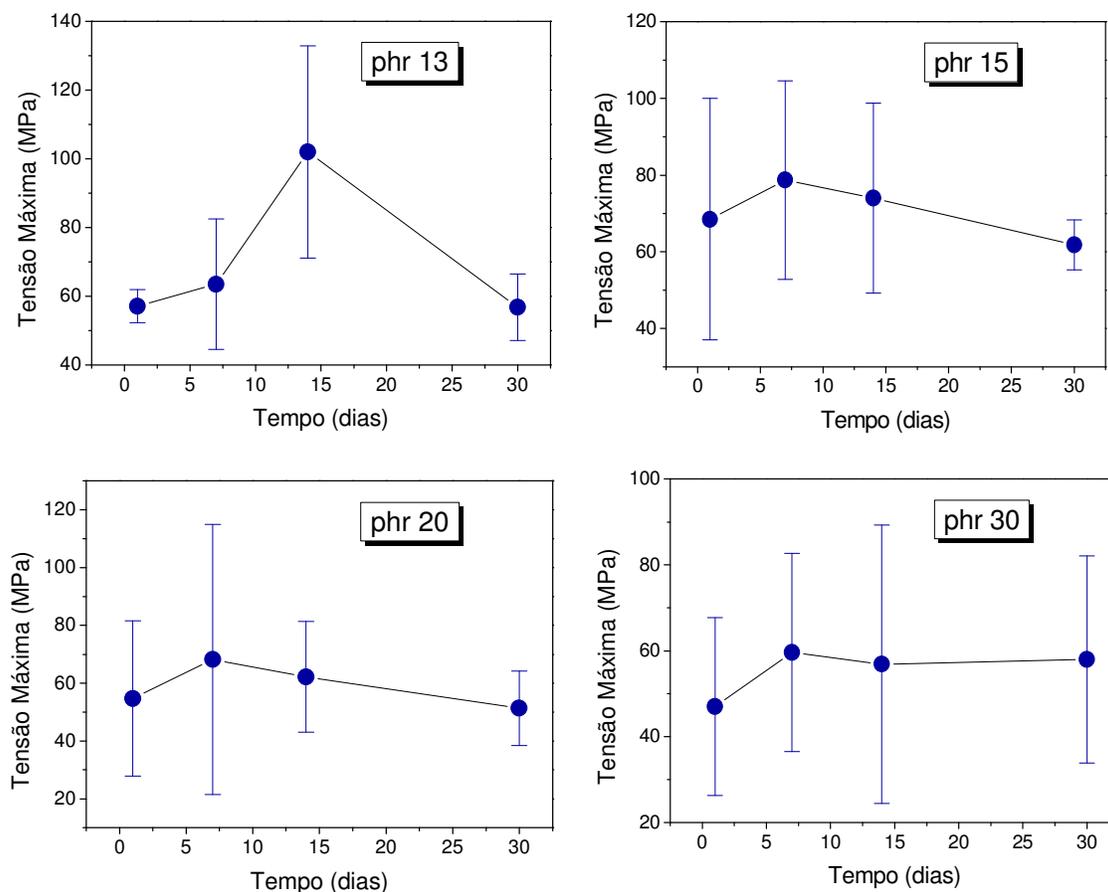


Figura 3. Curvas da cinética da epóxi DGEBA/TETA para os valores de phr investigados em função do tempo até 30 dias

Como era esperado, em cada uma das curvas da Figura 3, é possível passar uma reta horizontal pelos intervalos das barras de erro. Em princípio, isto permitiria afirmar que até 30 dias a resistência da resina epóxi DGEBA/TETA poderia ser considerada inalterada com o tempo. A única exceção é a curva para phr 13 na qual o elevado valor para 14 dias impede que a linha horizontal seja traçada.

Considerando-se, por outro lado, somente o valor médio dos pontos nas curvas da Figura 3, uma tendência parece evidente. Para todos os gráficos ocorre um aumento inicial, a partir de um dia de cura, na tensão máxima da epóxi, que então atinge um pico no seu valor. A partir desse pico, a tensão decresce até atingir, em 30 dias, valores comparáveis a um dia. No caso do phr 13, o pico cinético ocorreu para 14 dias, enquanto que para os outros valores de phr, o pico aconteceu em sete dias. Vale aqui mencionar que em trabalho anterior com a mesma resina epóxi,⁽⁷⁾ os resultados da tensão máxima para phr's 15 e 21, comparáveis com os valores do presente trabalho, decresceram com o tempo de 15 dias para 180 dias. Entretanto, para phr 13,⁽⁷⁾ o valor de $50,0 \pm 9,3$ MPa em 15 dias, que é menos da metade do obtido no presente trabalho em 14 dias, continuou aumentando até

63,6 ± 9,1 MPa em 180 dias. Fica, assim, estabelecida uma clara discrepância cinética entre os dois trabalhos.

Uma vez mais, a grande dispersão nos valores da tensão máxima apresentados na Tabela 1 e nas curvas das Figuras 2 e 3, dificulta uma análise comparativa mais criteriosa. De qualquer maneira, a sugestão de que, cineticamente, o mecanismo de fortalecimento das resinas epóxi DGEBA/TETA - tanto a estequiométrica, phr 13, quanto as com excesso de endurecedor, phr's 15, 20 e 30 - passem por um pico por volta de sete dias ou 14 dias parece razoável. Para melhor avaliar esta possibilidade de um pico cinético para as epóxis investigadas, seria necessário aumentar o número de copos de prova. Pelo menos 20 corpos de prova para cada condição de phr e tempo de cura ou envelhecimento, permitiria uma análise estatística mais acurada utilizando, por exemplo, o método de Weibull.^(16,17) Além disto, seria interessante explorar outros tempos de cura até ensaios correspondentes a envelhecimentos nas vizinhanças de sete dias a 14 dias, para melhor definir o pico cinético, caso exista.

Como complemento aos resultados obtidos, investigou-se por MEV as fraturas dos corpos de prova de epóxi DGEBA/TETA, rompidos em flexão. Esta investigação, conduzida de maneira preliminar limitou-se à epóxi estequiométrica, phr 13, com o intuito de detectar diferenças na estrutura com o tempo. É importante aqui mencionar que o trabalho anterior⁽⁷⁾ sobre o envelhecimento do mesmo sistema epóxi, embora apresentasse e discutisse a fratura dos corpos de prova, não abordou sua modificação com o tempo.

A Figura 4 apresenta um exemplo típico da fratura da epóxi DGEBA/TETA com phr 13 após 1 dia de cura.

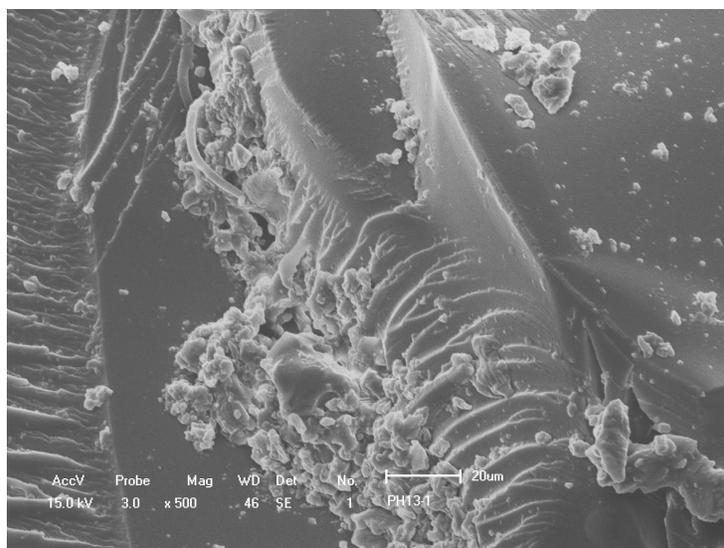


Figura 4. Fractografia por MEV de um corpo de prova de epóxi DGEBA/TETA com phr 13 ensaiado em flexão após 1 dia de cura.

Nesta figura nota-se que a fratura apresenta uma superfície rugosa com marcas associadas às zonas de transição e propagação de trincas. A predominância destas zonas em relação à zona lisa e espelhada na fratura, indica menor tenacidade do polímero termorrígido,⁽¹⁸⁾ no caso a epóxi.

A Figura 5 apresenta a superfície de fratura típica de um corpo de prova de epóxi DGEBA/TETA com phr 13 após 30 dias de cura, ou seja, de envelhecimento até o ensaio de flexão.

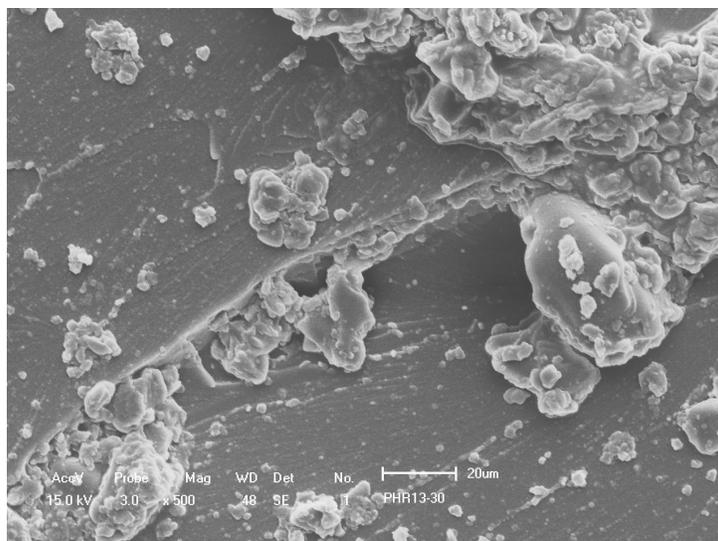


Figura 5. Fractografia por MEV de um corpo de prova de epóxi DGEBA/TETA com phr 13 ensaiado em flexão após 30 dias de cura.

A fratura nesta figura revela uma superfície relativamente mais lisa que a da Figura 4. Isto, preliminarmente, seria uma indicação de que a zona espelhada^(7,18) poderia ser mais extensa. Em conseqüência, a epóxi investigada teria desenvolvido maior tenacidade com o tempo de envelhecimento. Embora este fato não se reflita no valor da tensão máxima, que na Tabela 1, para phr 13, apresenta valores praticamente idênticos para 1 dia ($57,1 \pm 4,8$ MPa) e 30 dias ($56,8 \pm 9,7$ MPa), corresponde a um aumento substancial na ductilidade da epóxi estequiométrica com o tempo.⁽⁷⁾ Mesma tensão, com maior ductilidade, corresponde a maior tenacidade.

4 CONCLUSÕES

A avaliação da cinética de cura da epóxi DGEBA/TETA com diferentes quantidades de endurecedor, de phr 13 (estequiométrica), até phr 30 ficou limitada pela grande dispersão dos valores da resistência máxima em termos de suas respectivas barras de erro.

Considerando tão somente os valores médios (sem as barras de erro) para as tensões máximas, encontrou-se picos na resistência da epóxi pro volta de sete dias e 14 dias de cura, isto é, de envelhecimento.

Observações das superfícies de fratura para a epóxi estequiométrica revelaram uma tendência de aumento na área superficial mais lisa com o tempo de envelhecimento. Esta tendência pode estar relacionada ao aumento da tenacidade da epóxi.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq, CAPES e FENORTE/TECNORTE o suporte a esta investigação na forma de recursos à pesquisa e bolsas.

REFERÊNCIAS

- 1 GARNISH, E.W. Chemistry and properties of epoxy resins. *Composites*, v. 3, n. 2, p. 104-111, 1972.
- 2 CALLISTER Jr., W.D. *Materials Science and Engineering – An Introduction*, 5ª Edição, Nova York : John Wiley & Sons, 2000, p. 345.
- 3 Mc CRUM, N.G.; BUCKLEY, C.P.; BUCKNALL, C.B. *Principles of polymer Engineering*, 2ª Edição, Oxford, UK; Oxford University Press, 1977.
- 4 BAUER, R.S.; CORLEY, S. *Reference Book for Composites Technology*, ed. LEE, S. M., Lancaster, UK; Tech
- 5 NOGRARO, F.F.; GUERRERO, P.; CORCUERA, M.A.; MONDRAGON, I.J. Effects of chemical structure of hardener on curing evolution and on the dynamic mechanical behavior of epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 56 p. 177-192, 1995.
- 6 GARCIA, F.G.; MIGUEZ, E.; SOARES, B.G. Caracterização do Sistema Éter Diglicídico do Bisfenol A/Poliaminas Alifáticas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 4, p. 261-267, 2005.
- 7 D'ALMEIDA, J.R.M.; MENEZES, G.W.; MONTEIRO, S.N. Ageing of DGEBA/TETA epoxy systems with off-stoichiometric compositions. *Mater. Research.* v. 6 (3) p. 415-420, 2003.
- 8 LEE, H.; NEVILLE, K. *Handbook of Epoxy Resins*. New York: McGraw - Hill, Inc., 1967, cap.4 e 7.
- 9 D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. The influence of the amount of hardener on the tensile mechanical behavior of an epoxy system. *Polym. Adv. Technol.*, v. 9, n. 3, p. 216-221, 1998.
- 10 D'ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. The influence of hardener/resin ratio on the impact behavior of an epoxy system. *J. Polym. Eng.*, v. 18, p. 235-248, 1998.
- 11 DOW LIQUID EPOXY RESINS, The Dow Chemical Company, Midland, MI, USA, 1976.
- 12 HAHN, H.T. *J. Eng. Mater. & Technol.* v. 109 p. 3-11, 1987.
- 13 SHIMBO, M.; NISHITANI, N.; TAKAHAMA, T. Mechanical properties of acid-cured epoxy resins with different network structures. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 29 p. 1709-1721, 1984.
- 14 MEYER, F.; SANZ, G.; ECEIZA, A.; MONDRAGON, I.; MIJOVIC, J. The effect of stoichiometry and thermal history during cure on structure and properties of epoxy networks. *Polymer*, v. 36 p. 1407-1414, 1995.
- 15 CHIAO, L.; LYON, R.E. A fundamental approach to resin cure kinetics. *J. Comp. Mat.*, v. 24, p. 739-752, 1990.
- 16 KAPUR, K.C.; LAMBERSON, L.R. *Reliability in Engineering Design*. Nova York: John Wiley & Sons, 1977.
- 17 CARVALHO, E.A. Avaliação da influência do fator de localização e rank mediano no valor do módulo de Weibull em materiais frágeis. In: 62º CONGRESSO ANUAL DO CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS – ABM, Jul. 2007, Vitória, ES, Brasil, p. 1-10.
- 18 BANDYOPADHYAY, S. Review of the microscopic and macroscopic aspects of fracture of unmodified and modified epoxy-resins. *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 125, n. 2, p. 157-184, 1990.