

PROPRIEDADES MECÂNICAS E ABRASIVAS DA RESINA DGEBA MODIFICADA COM AMINAS ALIFÁTICAS¹

Camila Rodrigues Amara²
Rubén Jesus Sánchez Rodríguez³
Lucivan Pereira Barros Junior⁴
Magno Luíz Tavares Bessa⁵

Resumo

As propriedades mecânicas e abrasivas da resina epoxídica DGEBA (Diglicidil Éter Bisfenol A) curadas com aminas alifáticas TETA (Trietilenotetramina) e Jeffamina D230 foram avaliadas. Ensaio de flexão em três pontos foram usados para determinar o módulo de elasticidade (E_y) e a tensão de escoamento (σ_y). O sistema DGEBA/D230 mostrou as melhores propriedades mecânicas, exibindo maior flexibilidade (E_y), e maior tenacidade à fratura. No entanto, apresentou baixo valor de tensão de escoamento (σ_y) e resistência à abrasão. Além disso, esta rede exibe maior tenacidade e maior deformação plástica durante a fratura.

Palavras-chave: Aminas alifáticas; Funcionalidade; Resina epoxídica DGEBA; Tenacidade.

MECHANICAL AND ABRASIVE PROPERTIES OF RESIN DGEBA MODIFIED WITH ALIPHATIC AMINES

Abstract

The mechanical and abrasive properties of epoxy resin DGEBA (Diglycidyl ether bisphenol A) cured with different aliphatic amines TETA (triethylenetetramine) and D230 Jeffamine were evaluated. Three point test bending was used to determine the modulus of elasticity (E_y) and yield stress (σ_y). The DGEBA/D230 system showed the best mechanical properties, exhibiting greater flexibility (E_y) and higher fracture toughness and abrasion resistance. However, it showed a low yield stress value. Moreover, this network exhibits higher toughness and greater plastic deformation during fracture than the other networks

Key words: Aliphatic amines; Functionality; Epoxy resin DGEBA; Toughness.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

³ D.Sc. em Ciências Químicas, Professor Titular, LAMAV/CCT/UENF

⁴ Aluno de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, LAMAV/CCT/UENF

⁵ Aluno de Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 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⁾ Para obter alto desempenho é necessário tanto o controle do processo de síntese quanto o do processamento, especialmente quando se deseja obter boas propriedades mecânicas. Desta maneira é possível o entendimento da relação estrutura-propriedades destes materiais. Numerosos trabalhos têm sido publicados nas últimas décadas em relação a este tópico, especialmente para o caso de redes epoxídicas do tipo epóxi-amina.⁽²⁾

As aminas são bastante utilizadas, 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.^(3,4)

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⁾

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.⁽⁷⁾

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 aminas alifáticas, e as propriedades mecânicas e abrasivas destas redes 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

As formulações utilizadas estão baseadas no oligômero do éter diglicidílico do bisfenol-A, (DGEBA) com dois co-monômeros do tipo aminas alifáticas. Os co-monômeros utilizados foram trietilenotetramina (TETA), O,O' bis(2-aminopropil polipropilenoglicol) (Jeffamina D230), e mistura destas aminas 70% TETA/30%D230.

Os sistemas epoxídicos foram formulados 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 TETA e Jefamina D230, foram determinados por titulação utilizando a técnica potenciométrica.⁽⁸⁾

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.⁽⁹⁾ Os valores do módulo de flexão, Tensão limite de escoamento e tensão máxima de ruptura (ϵ) foram calculados pelas seguintes Equações:

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

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

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

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.

Informação relacionada à tenacidade dos materiais no estado vítreo foi obtida considerando a teoria de elasticidade linear e/ou o mecanismo de fratura elástica linear para os materiais proposto por Irwin in 1950. Para isto foram realizados ensaios de flexão em três pontos de acordo com o protocolo da norma ASTM 5045⁽¹⁰⁾ usando corpos de prova com uma trinca. Isto permitiu determinar o valor de K_{IC} (fator de intensidade crítica para a propagação da fratura) para os materiais. O ensaio foi realizado com velocidade de 1,7 mm min⁻¹. O valor foi determinado através da equação 4:

$$K_{IC} = (P_{\text{máx}}/ BW^{1/2}) * f(a/w) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: P é a carga máxima da falha, B é a espessura da amostra, W é o comprimento total, “a” é o comprimento da trinca e f (a/w) é a expressão usada de acordo com a geometria da amostra apresentada na norma ASTM D5045.⁽¹⁰⁾ Os valores reportados são os valores de três corpos de prova para cada formulação.

O ensaio de desgaste, simulando a operação de polimento de rochas ornamentais foi realizado utilizando corpos de prova cilíndricos para cada formulação com dimensões médias 15 mm de altura X 12,7 mm de diâmetro. Estes ensaios foram conduzidos em um simulador físico denominado abrasímetro Aropol E – arotec, o qual permite determinar o desgaste das matrizes epoxídicas. As matrizes, objeto de estudo foram acopladas ao mandril em um suporte fixador verticalmente ao disco de mármore de dimensão, altura 19,02 mm, diâmetro interno e externo 36,2 e 113,65 mm respectivamente com um peso sobre a amostra de 447,2 g. Foi utilizada uma rotação de 50 RPM do disco de mármore durante 8 minutos. Uma vez posicionada sobre o disco de mármore, a amostra se mantém fixa em uma linha perimetral. Todas as amostras foram pesadas antes e após cada ensaio em balança digital Scaltec de precisão 0,0001g, para medir a variação de massa e a resistência á abrasão (Equação 5 e 6)

$$\Delta M = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

$$RA = \frac{1}{\Delta M} \quad (\text{Equação 6})$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 e Tabela 1 apresentam as curvas tensão vs. deformação dos ensaios de flexão em três pontos, os valores do módulo de elástico (E_y), tensão limite de escoamento (σ_y) e a tensão máxima de ruptura (ϵ_y) respectivamente das três redes escolhidas neste estudo.

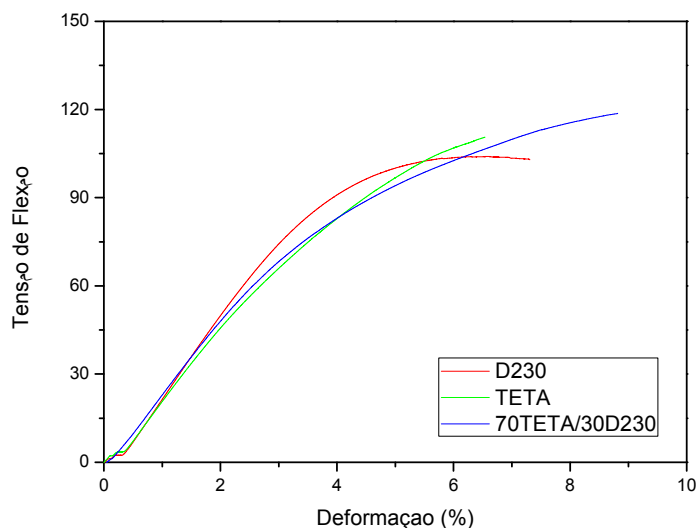


Figura 1- Curvas Tensão de flexão e deformação dos sistemas epoxídicos.

Tabela 1. Propriedades mecânicas das redes epoxídicas

Redes	E_y (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (MPa)
DGEBA/D230	2,62± 0,14	92,46± 0,18	102,64± 0,14
DGEBA/TETA	2,15± 0,12	98,57± 0,14	109,77± 0,13
DGEBA/70%TETA/30%D230	2,32± 0,18	100,05± 0,11	118,41± 0,16

O sistema DGEBA/D230 apresenta um ligeiro aumento no valor do módulo elástico quando comparado com a rede TETA. Entretanto, apresenta um decréscimo no valor da tensão limite de escoamento. Estes comportamentos podem ser associados à formação de uma rede com menor densidade de entrecruzamento. Isto pode ser devido a dois fatores estruturais que apresentam este co-monômero quando comparado aos outros. Neste, existe maior espaçamento entre os grupos funcionais e, menor funcionalidade.

O sistema DGEBA/70%TETA/30%D230 apresenta um incremento no módulo de flexão e um aumento na tensão máxima de ruptura quando se utiliza 30% de Jefamina D230 como modificador. Um comportamento similar foi observado por Nograro, Ponte e Monragon⁽¹¹⁾ ao estudar as propriedades mecânicas de redes de epóxi obtidas a partir da Jefamina D230 e a amina aromáticas 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.

A Tabela 2 apresenta os resultados do comportamento mecânico relacionado ao parâmetro de fratura dos materiais.

Tabela 2. Propriedades de tenacidade à fratura das redes epoxídicas

Redes	K_{IC} (MPa m ^{1/2})
DGEBA/D230	2,40± 0,6
DGEBA/TETA	1,79± 0,4
DGEBA/70%TETA/30%D230	1,94± 0,01

O fator de intensidade crítica (K_{IC}) é um parâmetro intrínseco que não dependem da profundidade da trinca e do tamanho da amostra. Entretanto, dependem da velocidade da força para realizar a fratura. Considerando o mecanismo de fratura elástico linear, a tensão é limitada pela tensão limite de escoamento.

Os valores do parâmetro relacionado à fratura dos materiais mostraram que o sistema DGEBA/D230 apresenta um aumento no valor de K_{IC} . Este resultado está associado ao menor valor da tensão limite de escoamento apresentado para esta rede quando comparado às outras. Isto em termos de fratura está associado à capacidade do material para absorver e/ou dissipar energia quando é submetido a uma sollicitação de tensão. A nível molecular isto significa, que esta rede apresenta maior flexibilidade entre os pontos de entrecruzamento. Para o sistema epoxídico que utilizou 30% de D230 como modificador obteve-se valor de K_{IC} superior quando comparado com a rede DGEBA/TETA.

Este valor de K_{IC} indica que o co-mônômero D230 origina uma rede tenacificada. Este comportamento das aminas nomeadas Jeffaminas está em perfeito acordo com o divulgado na literatura de que este tipo de estruturas promove a tenacificação de redes epoxídicas.⁽¹¹⁾

A Figura 2 mostra o resultado do ensaio de desgaste. O sistema DGEBA/70%TETA/30%D230 em comparação ao DGEBA/TETA obteve maior resistência ao desgaste. Podemos relacionar este aumento com o maior módulo de elasticidade e aumento de K_{IC} em relação à resina curada somente com TETA.

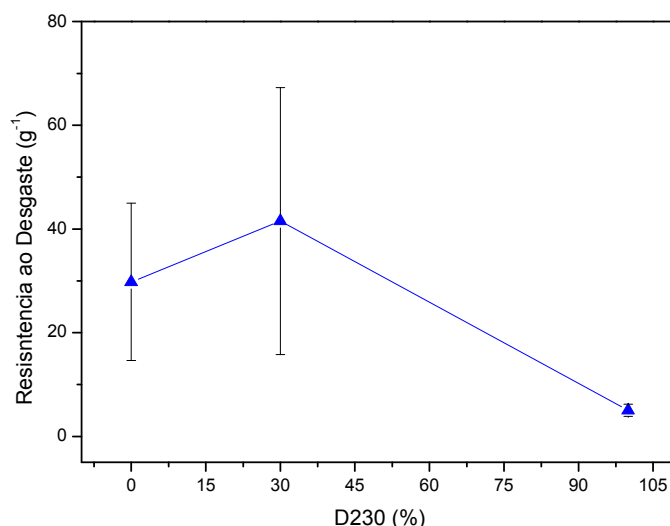


Figura 2- Resistência ao desgaste para os sistemas epoxídicos.

Apesar da resina DGEBA/D230 ter obtido o maior valor do módulo de elasticidade e K_{IC} em relação aos outros sistemas, sua resistência ao desgaste é a mais baixa. Isso pode ser explicado pela possível presença de interações

secundárias intermoleculares de ponte de hidrogênio que são desfeitas mais facilmente pela aplicação da carga compressiva e dinâmica de abrasão. Desse modo, o efeito dessas ligações secundárias não é suficiente para resistir à abrasão.

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, K_{IC} e um aumento da resistência ao desgaste.

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 diglicidílico 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., GÒMEZ, 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 AMDOUNI, N.; SAUTEREAU, H; Gerard, J.F. & Pascault, J.P. Epoxy networks based on dicyandiamide: Effect of the cure cycle on viscoelastic and mechanical properties. *Polymer*, vol.31, p.1245, 1990
- 6 GUPTA, V.B., DIZAL, L.T., LEE, C.Y.C. The temperatura-dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system. *Polymer Engineering Science*, 25: 812.
- 7 GARCIA, F.G.; MATUSALÉM, F; LEYVA, M.E; P, QUEIROZ, A.A. A; OLIVEIRA, M.G. Material compósito epóxi-amina para restauração dentária. *Matéria*, vol.14, p.1154, 2009.
- 8 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.
- 9 American Society for Testing and Materials. 2003. Flexural Properties of Unreinforced and Plastics and Electrical Insulating Materials: ASTM D 790-03
- 10 American Society for Testing and Materials - ASTM. - "ASTM D5045: Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials", (2007).
- 11 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.