

Influência da Estrutura Química do Co-Monômero nas Propriedades Mecânicas e Adesivas de Redes Epoxídicas

Filiberto González Garcia
Laboratório de Biomateriais, UNIFEI

Maria E. Leyva, Alvaro A. A. de Queiroz
Instituto de Ciências Exatas, UNIFEI

Resumo: As propriedades mecânicas e adesivas de formulações à base do prepolímero do éter diglicídico do bisfenol A curadas com várias aminas alifáticas foram avaliadas no estado vítreo. Ensaios de impacto do tipo Izod e compressão uniaxial foram usados para determinar a energia de impacto, o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento. Ensaios de adesão usando substrato de aço para uniões de simples sobreposição, descascamento em T, e de impacto foram realizados. O melhor comportamento mecânico e adesivo dos polímeros foi obtido quando existe alta flexibilidade entre as cadeias e/ou alto módulo elástico. O sistema DGEBA/AEP mostrou as melhores propriedades adesivas, alta flexibilidade e maior energia de impacto nos ensaios mecânicos. No entanto, apresentou baixo módulo elástico e tensão de escoamento. Além disso, exibiu incremento nos ensaios de adesão de descascamento em T e nas uniões de impacto, por outro lado, apresenta uma redução na resistência das uniões de simples sobreposição.

Palavras-chave: Adesivo epoxídico, uniões adesivas, redes epóxi-amina, propriedades mecânicas, propriedades adesivas.

Influence of Chemical Structure of Co-Monomer on Mechanical and Adhesive Properties of Epoxy Networks

Abstract: The mechanical and adhesive properties of epoxy formulations based on diglycidyl ether of bisphenol A cured with various aliphatic amines were evaluated in the glass state. Impact and uniaxial compression tests were used to determine the impact energy, elastic modulus and yield stress, respectively. The adhesion tests were carried out in steel-steel joints using single lap shear, T-peel and impact adhesive joints geometry. The better mechanical and adhesive behavior of the networks is obtained for highly flexible chains and/or a high elastic modulus. The 1-(2-aminoethyl)piperazine epoxy network presents the best adhesive properties, high flexibility, and the largest impact energy. However, it possesses low elastic modulus and yield stress. Also, it exhibits increased peel strength and impact energy with a reduction in the lap shear strength.

Keywords: Epoxy adhesive, adhesive joint, epoxy/amine networks, mechanical properties, adhesive properties.

Introdução

Os polímeros epoxídicos são muito utilizados em diferentes aplicações industriais tais como adesivos e materiais compósitos. Para obter alto desempenho é necessário tanto o controle do processo de sínteses 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.

A arquitetura molecular pode ser modificada por mudanças na densidade de entrecruzamento e/ou a flexibilidade da cadeia por mudanças entre os pontos de entrecruzamento. A densidade de entrecruzamento pode ser modificada mudando a relação entre a estequiometria dos

monômeros ou por mudanças no processo de cura^[1-3]. Neste caso, a fração solúvel e/ou a topologia da rede é alterada pela presença de cadeias pendentes. Outra possibilidade para modificar a densidade de entrecruzamento consiste em realizar mudanças na massa molecular do monômero epoxídico^[4,5]. Desta maneira é modificada a distribuição da massa molar entre as cadeias de entrecruzamento. O melhor método para o controle da densidade de entrecruzamento consiste em utilizar uma mistura de co-monômeros usando monoaminas e diaminas primárias^[6].

Outra característica importante da arquitetura de rede é o relacionado à flexibilidade como resultado de mudanças entre os pontos de entrecruzamento. Isto pode ser alcançado utilizando diferentes monômeros epoxídicos do tipo alifáticos^[7]. Entretanto, também podem ser realizadas mudanças pela utilização de diferentes co-monômeros^[8].

Neste trabalho, realizamos mudanças na arquitetura molecular de redes epoxídicas pela utilização de diferentes co-monômeros do tipo poliaminas alifáticas com o objetivo de estudar a relação estrutura-propriedades dessas redes. Visando uma alta funcionalidade no co-monômero foi selecionada a poliamina alifática trietilenotetramina (TETA). Também foram selecionados co-monômeros com estrutura cíclica tais como 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP) e 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (isoforono diamina, denotada por IPD). Neste caso, a combinação de uma estrutura linear e cíclica na 1-(2-aminoetil)piperazina promove maior flexibilidade das cadeias entre os pontos de entrecruzamento quando comparada à estrutura cíclica da isoforono diamina.

Experimental

Materiais

As formulações utilizadas estão baseadas no oligômero, produto da reação de epiclorigidrina e bisfenol-A, (DGEBA) produto técnico DER 331, produzido e comercializado pela Dow Química do Brasil S.A., com três co-monômeros do tipo poliaminas alifáticas. Os co-monômeros utilizados foram trietilenotetramina (TETA) produto técnico DEH 24, produzido e comercializado pela da Dow Química do Brasil S.A., 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP) e isoforono diamina produtos P.A. 99% de pureza, comercializados pela Sigma-Aldrich do Brasil S.A. A Tabela 1 apresenta a estrutura básica e algumas propriedades dos monômeros utilizados. A resina foi desidratada cuidadosamente por tratamento a vácuo a 80 °C até o desaparecimento das bolhas. Os co-monômeros foram utilizados como recebidos.

Métodos

Preparação dos polímeros epoxídicos

Os polímeros foram preparados utilizando proporções estequiométricas (equivalentes de grupos epoxídicos/equivalentes de hidrogênios amina, $e/a = 1$). Isto foi baseado na determinação dos grupos funcionais por métodos de titulação química^[10,11]. Todas as formulações preparadas foram agitadas à temperatura ambiente por 1 minuto para assegurar a dissolução do co-monômero, e depois foram vazadas em moldes na forma de cilindros ou placas retangulares. O programa de cura usado foi em duas etapas. A primeira etapa, 24 horas à temperatura ambiente, e a segunda, em condições isotérmicas que permitem alcançar a conversão máxima, o que foi otimizado por estudos calorimétricos anteriores (DSC)^[12]. Os materiais após o programa de cura foram resfriados lentamente até chegar à temperatura ambiente.

Ensaio mecânicos

Ensaio de impacto do tipo Izod foram realizados usando corpos de prova com entalhe, utilizando (Tinius

Olsen, modelo 892) um equipamento de pendulo com uma velocidade de 3,46 m/s. Foram utilizados corpos retangulares (62 × 12,9 × 6 mm). Os ensaios foram realizados a 20 ± 2 °C e a energia de impacto foi expressa em $J.m^{-1}$. Seis corpos de prova para cada formulação foram realizados e o valor médio foi reportado.

O modulo elástico (E) e tensão limite de escoamento (σ_Y) das formulações curadas foram determinados a 20 ± 2 °C a partir de ensaios de compressão uniaxial. Para estes ensaios foi utilizada uma maquina universal de ensaios EMIC DL 2000. O modulo elástico foi determinado pela norma ASTM utilizando uma velocidade do cabeçote de 1 mm/min usando corpos de prova cilíndricos (comprimento = 20 mm, diâmetro = 10 mm). A tensão limite de escoamento foi determinada no início da deformação plástica.

Ensaio de adesão

O comportamento adesivo foi avaliado usando diferentes ensaios de resistência mecânica para três diferentes geometrias de uniões adesivas tais como, de simples sobreposição, descascamento em T e de impacto. Para este propósito foram utilizados três ensaios de adesão seguindo as normas ASTM D 1002-01, ASTM D 1876-01 e ASTM D 950-72, respectivamente. As dimensões e geometria das uniões foram reportadas em trabalho anterior^[13]. O substrato utilizado para as uniões adesivas foi a liga de aço A36.

Para melhorar o desempenho das uniões adesivas o substrato metálico foi tratado. O tratamento consistiu em:

- 1) Limpeza com solvente: o substrato metálico foi tratado com 1,1,1-tricloroetileno.
- 2) Tratamento mecânico: a superfície das peças metálicas a serem coladas foram tratadas com granalhas de aço do tipo GH40B utilizando uma pressão de 6,5 $kgf.cm^{-2}$ e uma velocidade de 600 km/h. O tamanho das granalhas de aço utilizado foi na faixa de 0,30 a 0,42 mm.
- 3) Secado e conservação das peças metálicas: após o tratamento mecânico as peças foram secas cuidadosamente com um fluxo de ar seco. Logo foram conservadas em câmara seca, até a preparação das uniões adesivas.

Resultados e Discussão

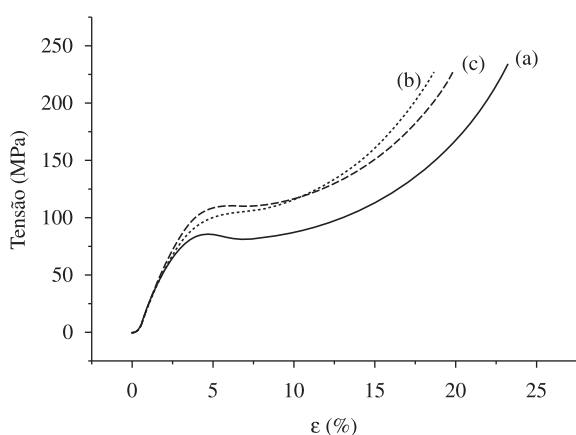
Propriedades mecânicas

As Figuras 1 e 2 apresentam as curvas de tensão vs deformação dos ensaios de compressão uniaxial e as curvas calorimétricas utilizadas para a determinação da T_g dos polímeros epoxídicos, respectivamente.

As propriedades fisico-químicas, térmicas, impacto do tipo Izod e compressão uniaxial estão sumarizadas na Tabela 2. O sistema DGEBA/IPD apresentou alto valor de temperatura de transição vítrea (T_g) e de tensão limite de escoamento quando comparado aos valores dos outros sistemas. Este comportamento está relacionado à maior T_g deste sistema quando comparado aos outros. Isto é o resultado

Tabela 1. Estrutura química e características dos monômeros.

Estrutura química	Monômero	Fabricante	M (g.mol ⁻¹)	F
	Trietilenotetramina (TETA)	Dow Química DEH 24	~166 (30,0 g.eq ⁻¹)	5,54 ^[9]
	N-(2-Aminoetil)piperazina (AEP)	ACROS (99%)	129 (43,0 g.eq ⁻¹)	3,0
	Isoforonodiamina (IPD)	ACROS (99 + %)	170 (42,5 g.eq ⁻¹)	4,0
	Éter diglicídico del bisfenol A (DGEBA)	Dow Química DER 331	~375 (187,5 g.eq ⁻¹)	2,0

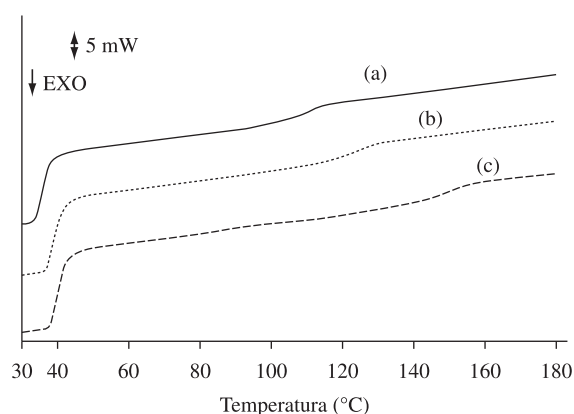
**Figura 1.** Curvas tensão (σ) vs deformação (ϵ) nos ensaios de compressão uniaxial das redes epoxídicas. (a) com 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP), (b) com trietilenotetramina (TETA) e (c) com isoformono diamina (IPD).

da maior rigidez desta rede devido à estrutura cíclica do co-mônômero. Por outro lado, o sistema DGEBA/AEP mostrou melhor resistência ao impacto e baixo valor de T_g . Este comportamento está relacionado à flexibilidade das cadeias entre os pontos de entrecruzamento desta rede. Desta maneira, foi observado, como esperado, que os valores de T_g estão relacionados tanto à densidade de entrecruzamento como à flexibilidade entre as cadeias. No entanto, a tensão de escoamento pode ser mais bem associada aos valores de T_g do que à densidade de entrecruzamento.

O módulo elástico no estado vítreo depende da densidade de energia coesiva e da intensidade das transições que aparecem a temperaturas menores que T_g ^[6], de maneira geral quando comparados os sistemas no muda de maneira significativa. A Figura 3 mostra a estrutura de rede dos sistemas estudados.

Propriedades adesivas

As propriedades adesivas foram avaliadas utilizando como substrato a liga de aço A36 depois de tratada. Diferentes ensaios de resistência mecânica foram realizados pela utilização de diferentes ensaios de adesão com uniões de diferente geometria tais como uniões de simples

**Figura 2.** Curvas calorimétricas (DSC) dos polímeros epoxídicos realizadas após a cura. Varredura dinâmica a 10 °C/min. (a) com 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP), (b) com trietilenotetramina (TETA) e (c) com isoformono diamina (IPD).

sobreposição, descascamento em T e impacto. A Tabela 3 ilustra as propriedades adesivas para os diferentes polímeros epoxídicos usando os diferentes ensaios de uniões adesivas. A T_g mostrou grande influência na resistência mecânica das uniões adesivas. Este resultado é semelhante ao resultado do comportamento mecânico dos polímeros anteriormente discutido. O sistema DGEBA/AEP exibe as melhores propriedades adesivas. O valor de carga na ruptura das uniões de descascamento em T deste sistema foi 47% superior quando comparado aos outros sistemas. Este comportamento está em perfeito acordo com os dados da literatura onde têm sido observados que redes com baixa densidade de entrecruzamento apresentam um comportamento em uniões deste tipo semelhante a altas temperaturas^[14]. Entretanto, este comportamento para o sistema DGEBA/AEP foi observado a temperatura ambiente.

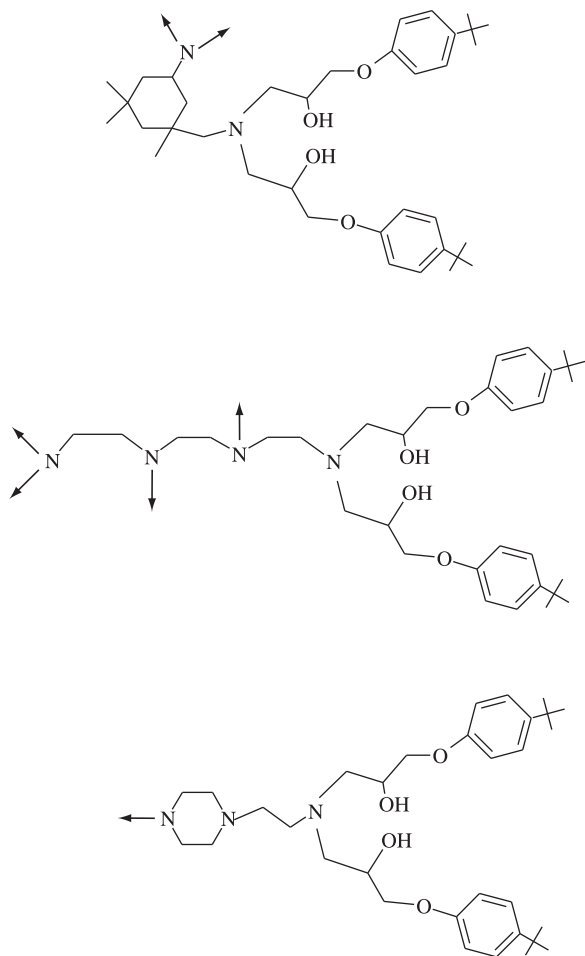
O desempenho das propriedades adesivas está relacionado de maneira semelhante às propriedades mecânicas discutidas. Isto está diretamente relacionado às diferentes estruturas de rede dos polímeros epoxídicos com diferentes co-mônômeros. A rede formada pelo sistema com AEP exibe alta flexibilidade e baixo valor de T_g como resultado de uma estrutura cíclica ligada a uma cadeia etilênica. Os sistemas

Tabela 2. Propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros epoxídicos.

Redes	T _g (°C)	Energia de impacto (J.m ⁻¹)	Módulo elástico (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)
DGEBA/TETA	124	36,2 ± 6,1	3,10 ± 0,1	49,2 ± 0,1
DGEBA/AEP	115	70,1 ± 4,4	2,87 ± 0,1	47,3 ± 0,1
DGEBA/IPD	155	33,8 ± 2,8	3,77 ± 0,1	60,2 ± 0,1

Tabela 3. Propriedades térmicas e adesivas de diferentes redes epoxídicas obtidas para os diferentes ensaios de adesão.

Redes	T _g (°C)	Resistência mecânica das uniões de simples sobreposição (MPa)	Carga na ruptura para as uniões de descascamento em T (N)	Energia de impacto para as uniões de impacto (J.m ⁻²)
DGEBA/TETA	124	16,6 ± 0,8	146 ± 16	11,7 ± 2,0
DGEBA/AEP	115	19,9 ± 0,8	218 ± 15	18,1 ± 3,2
DGEBA/IPD	155	17,5 ± 0,5	148 ± 11	12,8 ± 2,7

**Figura 3.** Estrutura química das redes. a) com isoforono diamina (IPD), b) com trietilenotetramina (TETA) e c) com 1-(2-aminoetil)piperazina (AEP).

formados por TETA e IPD apresentam alta densidade de entrecruzamento devido à maior funcionalidade quando comparada ao sistema com AEP. No entanto, o sistema com TETA exibe maior flexibilidade quando comparada à estrutura rígida do sistema com IPD devido a uma sequência de estruturas etilênicas com maior mobilidade quando comparada a uma estrutura cíclica o que é refletido pelo maior valor de T_g desta última rede.

Este comportamento entre as propriedades mecânicas e adesivas esta relacionado com o tipo de estrutura de rede comparada. Neste caso, estas redes são chamadas de “redes fechadas”, as que são o resultado do mesmo mecanismo de polimerização por etapas. Além disso, são formadas por misturas estequiométricas de monômeros que conseguem reagir até conversão máxima.

Conclusões

As propriedades mecânicas e adesivas dos polímeros epoxídicos mostraram-se dependentes da estrutura molecular da rede. O sistema DGEBA/IPD exibe altos valores de T_g e de tensão de escoamento. Entretanto, o sistema DGEBA/AEP mostrou a melhor resistência ao impacto nos ensaios mecânicos e menor valor de T_g. Além disso, apresentou as melhores propriedades adesivas nas uniões de descascamento em T.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro das entidades brasileiras CNPq e FAPEMIG ref. TEC 00242/07.

Referências Bibliográficas

- Gupta, V. B; Dizal, L. T. & Lee, C. Y. C. - Polym. Eng. Sci., **25**, p.812 (1985).
- Jordan, C.; Galy, J. & Pascault, J. P. - J. Appl. Polym. Sci., **46**, p.859 (1992).
- Amdouni, N.; Sautereau, H; Gerard, J. F. & Pascault, J. P. - Polymer, **31**, p.1245 (1990).
- Misra, S. C.; Manson, J. A. & Sperling, L. H. ACS Adv. Chem. Ser., **114**, p.137 (1979).
- Vaskil, U & Martin, G. C. – J. Appl. Polym. Sci., **46**, p.2089 (1992).
- Pascault, J. P.; Sautereau, H.; Verdu, J. & Williams, R. J. J. “Thermosetting polymers”. Marcel Dekker, New York (2002).

7. Urbancewski, E.; Galy, J.; Gerard, J. F.; Pascault, J. P. & Sautereau, H. - Polym. Eng. Sci., **31**, p.1572 (1991).
8. Grillet, A. C.; Galy, J.; Gerard, F. & Pascault, J. P. - Polymer, **32**, p.1885 (1991).
9. González Garcia, F.; Miguez, E & Soares, B. G. - Polímeros, **15**, p.261 (2005).
10. González Garcia, F.; SILVA, P. M.; Soares B. G. & Rieumont. - J. Polymer Testing, **26**, p.95 (2007).
11. ASTM, “Especificação D1652: método para determinação do conteúdo de epóxi em resinas epoxídicas”, West Conshohocken, ASTM, 1997.
12. González Garcia, F.; Soares, B. G.; PITA, V. J. R. R.; Sánchez, R. & Rieumont, J. – J. Appl. Polym. Sci., **106**, p.2047 (2007).
13. González Garcia, F.; Sampaio, E. M.; Neves, A. F. Oliveira, M. G. Polímeros, **18**, p.30 (2008).
14. Dudiuk, H. & Kenig, S. - Progress in Polymer Science, **19**, p.439 (1994).

Enviado: 02/09/09

Reenviado: 25/12/09

Aceito: 04/02/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000021