

Efeito da Variação da Razão Resina/Endurecedor sobre a Resistência ao Impacto de uma Resina Epóxi

José R.M. d'Almeida e Sérgio N. Monteiro

Resumo: Neste trabalho é feita uma análise da variação da energia absorvida sob impacto pelo sistema epóxi DGEBA/TETA em função da variação da razão resina/endurecedor. Para as condições experimentais usadas, de cura à temperatura ambiente e sem tratamento de pós-cura, houve um contínuo aumento da energia absorvida com o aumento da razão resina/endurecedor. As formulações com excesso de epóxi apresentaram um comportamento frágil, caracterizado por poucas marcas de deformação na superfície de fratura e baixos valores de energia absorvida no ensaio de impacto. As formulações com excesso de endurecedor apresentaram maior tenacidade. Para essas formulações foram identificadas na superfície de fratura marcas características de processos cooperativos de deformação plástica. A diferença de comportamento encontrada foi associada à variação da estrutura macromolecular formada. Nessas formulações, nem todos os sítios reativos da molécula do endurecedor são consumidos, levando à presença de segmentos moleculares com mobilidade, aos quais se atribuiu a maior tenacidade observada.

Palavras-chave: Resinas epoxi, estrutura macromolecular, razão resina/endurecedor

Introdução

As resinas epóxi constituem o grupo de polímeros termofixos mais usado como adesivos e matrizes em compósitos de alto desempenho, bem como formam uma das mais importantes classes de adesivos estruturais¹. Em geral essas resinas são empregadas sob as mais diversas solicitações mecânicas, que podem incluir situações nas quais o material é submetido a altas taxas de deformação, como as encontradas nas aplicações aeronáuticas e aeroespaciais. A versatilidade de emprego dessas resinas está ligada à grande reatividade do grupo epóxi. Conforme mostrado na Fig. 1, o anel epóxi é uma

estrutura altamente deformada, na qual os ângulos das ligações C-O valem aproximadamente 60° e são consideravelmente menores que o ângulo tetraédrico do carbono, 109,5°, ou o ângulo das ligações do oxigênio, 110°, nos éteres de cadeia aberta¹⁻³. Além disto, os átomos de carbono do anel epóxi são positivamente carregados devido a maior afinidade eletrônica do átomo de oxigênio³. Essas características tornam o anel epóxi instável, favorecendo a sua abertura por diferentes tipos de compostos químicos. Desse modo, diversos sistemas epóxi podem ser produzidos, obtendo-se propriedades mecânicas, físicas e químicas distintas em função do tipo e da porcentagem do endurecedor empregado^{4,5}.

José R.M. d'Almeida, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Universidade Católica do Rio de Janeiro, rua Marquês de São Vicente, 225, Gávea, CEP 22453-900, Rio de Janeiro - RJ, Sérgio N. Monteiro, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, av. Alberto Lamego, 2000 - Horto, CEP 28015-820, Campos - RJ.

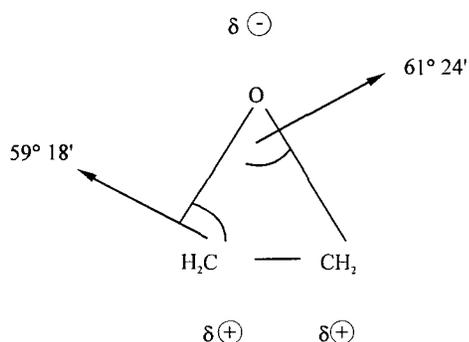


Figura 1. O anel epóxi³.

O comportamento mecânico e a resistência ao ataque químico dos diversos sistemas epóxi são dependentes, ainda, de parâmetros do processo de fabricação, tais como o tempo e a temperatura de cura⁶. Todas essas variáveis afetam de modo global a estrutura macromolecular formada. Entretanto, a definição em nível molecular das variações ocorridas, devido a mudanças nas condições de processamento de cada sistema epóxi/endurecedor, ainda não está bem caracterizada, principalmente no que se refere a correlação entre a estrutura macromolecular desenvolvida e as propriedades mecânicas resultantes^{7,8}.

Neste trabalho é realizada uma avaliação do efeito da variação da razão resina/endurecedor sobre o comportamento ao impacto, de um sistema epóxi de cura a frio, normalmente usado em processos de laminação manual e por pistola. Do ponto de vista prático, a variação da razão resina/endurecedor confere ao sistema epóxi maior versatilidade de emprego, pois permite variar a viscosidade da mistura sem a incorporação de diluentes ou aumento da temperatura de processamento. Este fato pode implicar uma redução de custo no processo de fabricação. Entretanto, o emprego de uma razão resina/endure-

cedor diferente da estequiométrica deve ser cuidadosamente avaliado devido às possíveis variações introduzidas na estrutura molecular⁷.

Experimental

O sistema epóxi analisado é formado pela mistura da resina bifuncional diglicidil-éter-do-bisfenol-A, (DGEBA) com o endurecedor trietileno-tetramina, (TETA). Este endurecedor é uma amina alifática hexafuncional e as frações de endurecedor usadas foram variadas entre 7 e 21%, em peso, phr, conforme mostrado na Tabela 1. A denominação phr significa partes em peso de endurecedor por 100 partes de resina e é usualmente empregada para especificar a razão endurecedor/resina usada. Para esse sistema, a razão estequiométrica é phr 13, sendo este valor o recomendado pelo fabricante para uso em aplicações correntes⁹. Assim sendo, a faixa de phr estudada cobre, além da formulação estequiométrica, formulações com excesso de epóxi e com excesso de endurecedor.

As diferentes formulações de resina e endurecedor foram fabricadas misturando-se, em um recipiente, as quantidades adequadas de resina e endurecedor, pré-pesadas em uma balança com precisão de $\pm 0,0002$ g. Essa mistura foi homogeneizada por 5 min antes de ser vazada na forma de placas, à temperatura ambiente, em moldes de borracha de silicone. Os corpos de prova para o ensaio de impacto com a configuração Charpy foram usinados a partir das placas de resina obtidas com geometria e dimensões mostradas na Fig. 2.

Os ensaios de impacto foram realizados em uma máquina Wolfgang Olst com capacidade máxima de 4 J. No mínimo dez corpos de prova foram ensaiados

Tabela 1. Resultados experimentais da energia absorvida no ensaio de impacto.

Porcentagem do endurecedor	E(J)*
7	0,11 \pm 0,02
9	0,16 \pm 0,04
11	0,14 \pm 0,04
13	0,22 \pm 0,05
15	0,32 \pm 0,09
17	0,36 \pm 0,03
19	0,38 \pm 0,04
21	0,61 \pm 0,02

* corpo de prova com espessura de 12,70 mm.

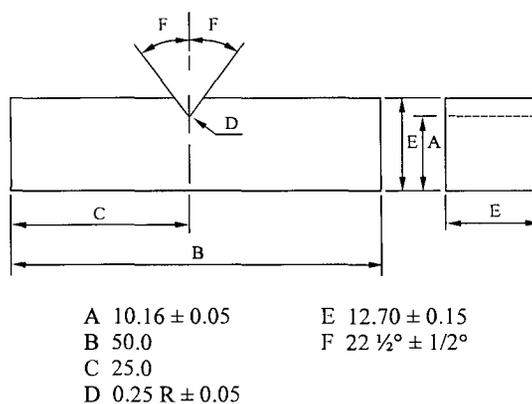


Figura 2. Geometria e dimensões, em milímetros, dos corpos de prova testados no ensaio de impacto Charpy.

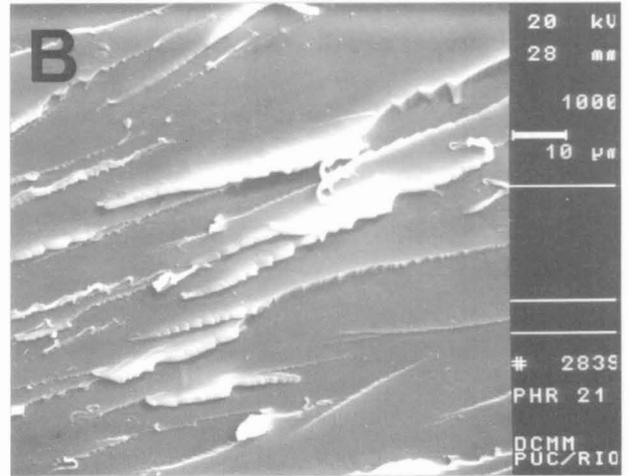
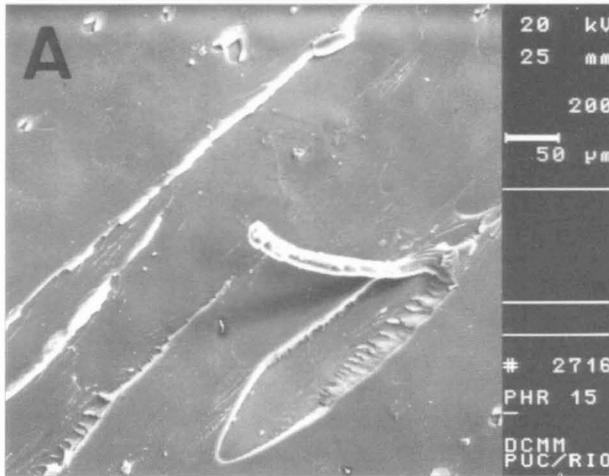


Figura 3. Aspecto morfológico das estrias (A) e zonas de rasgamento (B).

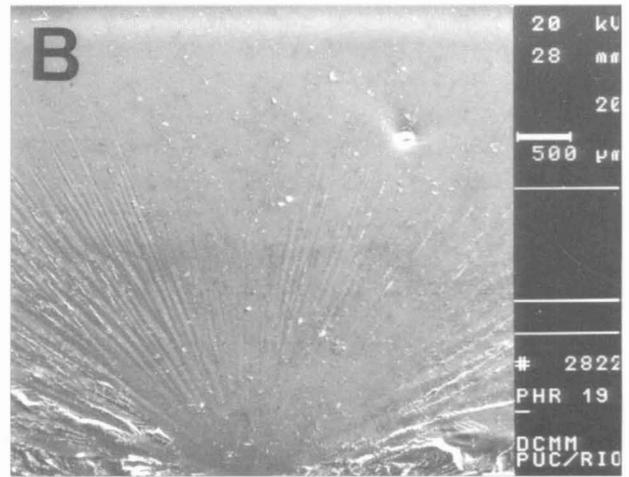
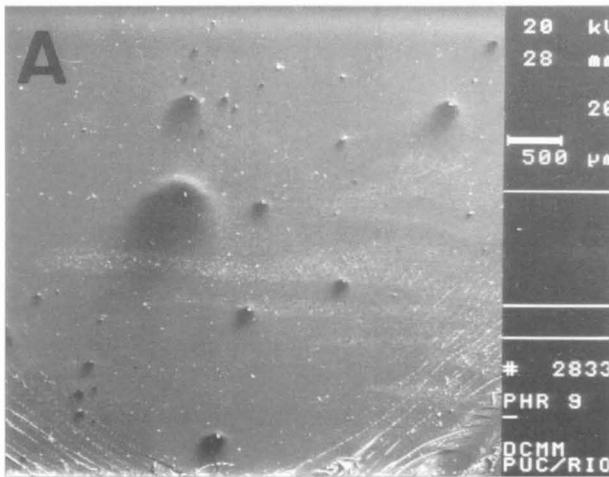


Figura 4. Variação da rugosidade da superfície de fratura em função do aumento do phr. A superfície de fratura das formulações com phr < 13 (A) apresenta um relevo mais plano que aquelas com phr > 13 (B).

para cada razão resina/endurecedor usada. As superfícies de fratura foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo secundário e com aceleração do feixe de elétrons entre 15 e 20 kV. Como os materiais analisados não são condutores, a superfície das amostras foi recoberta, previamente à análise, por uma fina camada de material condutor, carbono ou ouro-paládio, para evitar acúmulo de carga.

Resultados e Discussão

Os resultados experimentais obtidos no ensaio de impacto estão mostrados na Tabela 1. Observa-se que ocorre um contínuo aumento da energia absorvida na fratura com o aumento do percentual de endurecedor. Pode-se destacar que o valor obtido para a razão estequiométrica teórica (isto é, phr 13) é inferior aos

valores obtidos para os sistemas com excesso de endurecedor.

A análise fratográfica permitiu identificar três marcas topográficas distintas nas superfícies de fratura, a saber: estrias, facetas e zonas de rasgamento. As estrias e zonas de rasgamento são formadas por mecanismos cooperativos de deformação plástica¹⁰⁻¹². Essas marcas foram observadas apenas nas formulações com phr > 13, ou seja, para as razões resina/endurecedor com excesso de amina. O aspecto morfológico das estrias e zonas de rasgamento pode ser visto nas Figs. 3A e 3B, respectivamente.

Como no caso dos cavacos gerados na usinagem de metais, quanto maiores forem as estrias formadas, maior é a capacidade de deformação plástica do material. Assim, a presença de estrias na superfície de fratura de um polímero é uma indicação da capacidade de deformação do material.

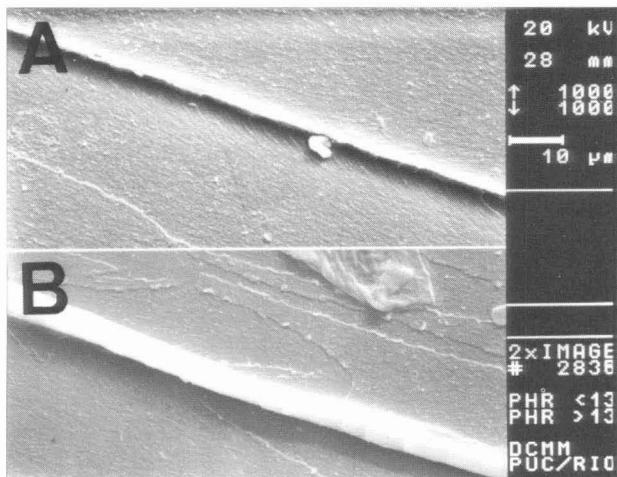


Figura 5. Diferença de morfologia da aresta entre os planos de fratura. Nas formulações com $\text{phr} < 13$ (A) há pouca ou nenhuma indicação de deformação plástica. Esta é extensiva para as formulações com $\text{phr} > 13$ (B).

As facetas, que são figuras geométricas cônicas, parabólicas, elípticas ou hiperbólicas¹³, foram observadas para todos os valores de phr , porém essas marcas foram mais pronunciadas nas formulações com $\text{phr} > 13$. De modo geral, as superfícies de fratura dos corpos de prova com phr entre 7 e 11 são caracteristicamente mais lisas, com finas marcas parabólicas observadas apenas sob grandes aumentos. Um aspecto geral das diferenças de morfologia observadas na topografia de fratura das formulações com $\text{phr} < 13$ e $\text{phr} > 13$ é mostrado na Fig. 4.

A presença de facetas na superfície de fratura indica que o processo de fratura atuante nesse sistema epóxi é descontínuo e ocorre pela união de uma trinca principal com múltiplas trincas secundárias, que são nucleadas à frente e fora do plano principal de propagação¹³. Esse processo de fratura é característico da fratura de termofixos e as marcas topográficas específicas que são desenvolvidas ocorrem devido a interseção da trinca principal com as microtrincas secundárias¹³⁻¹⁶. A diferença entre a tenacidade das formulações com excesso de endurecedor amina, $\text{phr} > 13$, e daquelas com excesso de epóxi, $\text{phr} < 13$, pode ser bem caracterizada pela análise da aresta resultante da união entre os planos de propagação das diferentes trincas. Conforme mostrado na Fig. 5, o encontro dos planos de fratura nas formulações com $\text{phr} < 13$ ocorre de modo abrupto, com pouca ou nenhuma característica de deformação. Já para as formulações com $\text{phr} > 13$, há extensiva deformação nas arestas, o que pode levar à formação de estrias¹⁰.

Discussão

Os aspectos morfológicos encontrados na superfície de fratura, juntamente com os resultados obtidos no ensaio de impacto, indicam que a tenacidade desse sistema epóxi aumenta para valores maiores de phr . Esse fato implica que embora o aumento da porcentagem de endurecedor até seu valor recomendado, $\text{phr} 13$, leve à otimização da reticulação do sistema^{7,17}, a tenacidade continua aumentando mesmo com o aumento das quantidades de endurecedor acima do valor estequiométrico.

Esses resultados podem ser associados à variação da cinética da reação entre as moléculas do monômero epóxi e as moléculas do endurecedor amina, devido à alteração da proporção relativa entre essas moléculas para cada formulação analisada. De fato, a partir de uma análise detalhada por ressonância magnética nuclear e cromatografia de filmes finos dos produtos de reação de um sistema modelo formado por um monômero epóxi monofuncional e dietileno triamina, DETA, Groß e colaboradores^{3,18,19} mostraram que, em formulações com excesso de amina, as reações de polimerização podem ser interrompidas antes do consumo total das aminas secundárias. Por outro lado, para as formulações com excesso de epóxi o consumo das aminas presentes pode ser total^{18,19}. Esses resultados refletem a diferença de reatividade entre as aminas primárias e secundárias². Assim, ocorre inicialmente um rápido consumo das aminas primárias, associado a um crescimento linear das cadeias. Depois ocorre a ramificação das cadeias pela reação das aminas secundárias original e derivada do produto da reação amina primária-epóxi, nesta ordem¹⁸. A diferença de reatividade entre as aminas secundárias está associada principalmente a restrições configuracionais¹⁸. A seqüência das reações envolvidas apresenta-se esquematicamente na Fig. 6, para o modelo monoepóxi - DETA¹⁷.

A partir desta análise, pode-se esperar que, para as formulações com excesso de epóxi, a funcionalidade teórica das aminas alifáticas empregadas deve ser totalmente usada, formando uma rede tridimensional rígida. Ou seja, os seis hidrogênios ativos existentes na molécula do endurecedor TETA são consumidos. De acordo com Cuddihy e Moacanin^{5,20}, o único segmento com mobilidade em uma estrutura desse tipo seria a ligação diéter do bisfenol-A, como mostra a Fig. 7a. As formulações

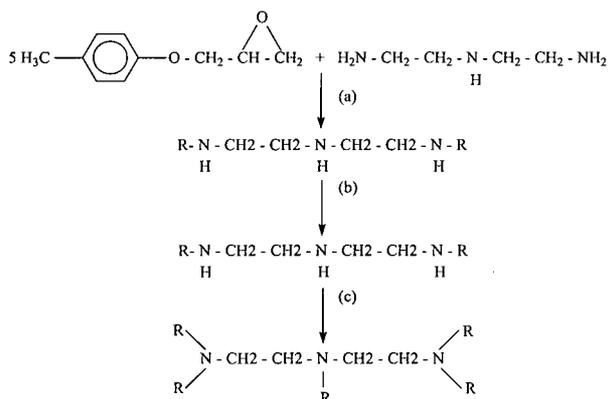


Figura 6. Seqüência de reações entre um monoepóxi e as aminas primária, (a), secundária original, (b), e secundária formada como produto da reação a (c)¹⁷.

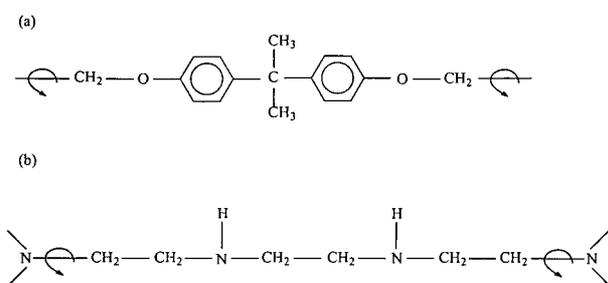


Figura 7. Representação esquemática dos segmentos moleculares com mobilidade (a), diéter-do-bisfenol-A e (b) estrutura com mobilidade devido a presença de amina não reagida, de acordo com o modelo de Cuddihy e Moacanin⁵.

DGEBA/TETA obtidas nessas condições devem, assim, apresentar baixa tenacidade, o que concorda tanto com os dados experimentais obtidos no ensaio de impacto quanto com as marcas topográficas observadas na superfície de fratura.

Por outro lado, a presença de amina secundária não-reagida na molécula do endurecedor, conforme identificado para as formulações com excesso de amina^{18,19}, implica a introdução de um novo segmento com mobilidade na estrutura macromolecular formada, conforme proposto por Cuddihy e Moacanin²⁰. De acordo com o modelo proposto por estes pesquisadores, a mobilidade da molécula do TETA, devido à existência de sítios não reagidos, pode ser representada conforme mostrado na Fig. 7B. Dessa forma, as formulações com excesso de amina devem apresentar maior tenacidade. As marcas topográficas observadas na superfície de fratura para as formulações com excesso de epóxi concordam com essas colocações, pois são características de processos cooperativos de deformação plástica. Isso indica que as formulações com $phr > 13$ apresentam maior tenaci-

dade que as formulações com excesso de epóxi, $phr < 13$. Os valores da energia absorvida no ensaio de impacto também estão de acordo com esta discussão. Conforme mostra a Tabela 1, os valores obtidos para as formulações com $phr > 13$ são consideravelmente superiores àqueles das formulações com $phr < 13$.

Conclusões

Os resultados do ensaio de impacto e a análise da superfície de fratura dos corpos de prova mostram que para o sistema DGEBA/TETA, curado à temperatura ambiente, ocorre um contínuo aumento da tenacidade com o aumento da porcentagem de endurecedor. A grande diferença de comportamento apresentada pelas formulações com excesso de epóxi em relação àquelas com excesso de endurecedor amina pode ser atribuída à presença de amina secundária não-reagida nestas últimas. A existência de sítios ativos não-consumidos na molécula do endurecedor introduz um novo segmento com mobilidade na cadeia macromolecular formada. A existência de segmentos moleculares com mobilidade na molécula do endurecedor (que atua como elo de ligação entre os monômeros epóxi para formar a rede de ligações cruzadas), é responsável pelo aumento da tenacidade desse sistema epóxi.

Apesar dos resultados promissores no que diz respeito à melhora das propriedades mecânicas, deve-se ressaltar, entretanto, que o emprego de um sistema não estequiométrico, no qual existem sítios ativos latentes, deve ser cuidadosamente avaliado, tanto em relação aos possíveis efeitos tóxicos da liberação e/ou reação com o meio dos grupos livres quanto à continuidade das reações com o passar do tempo. Especificamente para o sistema aqui analisado, a continuidade das reações, com o conseqüente consumo dos sítios amina originalmente não-reagidos, pode levar a uma redução significativa da mobilidade da estrutura e, portanto, acarretar uma queda na tenacidade do sistema.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao MCT e à FENORTE pelo apoio financeiro. É também motivo de agradecimento a colaboração de C.G.B.T. Dias na realização de parte dos ensaios de impacto.

Referências Bibliográficas

1. Margolis, J.M. - "Advanced Thermoset Composites - Industrial and Commercial Applications", Van Nostrand Reinhold Company, Nova Iorque, (1985)
2. Lee, H.; Neville, K. - Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill, Nova Iorque, (1967)
3. Gro, A; Kollek,H.; Schormann,A.; Brockmann,H. - Int. J. Adhesion and Adhesives, 8, 147-158, (1988)
4. Yamini, S.; Young, R.J. - J.Mat.Sci., 15, 1814-1822, (1980)
5. Cuddihy, E.; Moacanin, J. - "Dynamic Mechanical Properties in the Glassy State" in "Advanced Chemical Series" - Vol.92 , Cap.9, ACS Publications, Washington, D.C., (1970)
6. Tang, J.; Springer, G.S. - J.Comp.Mat., 22, 2-14, (1988)
7. Morgan, R.J.; Mones, E.T. - J. Appl. Pol. Sci., 33, 999-1020, (1987)
8. Lovell, R.; Windle, A.H. - Polymer, 31, 563-601, (1990)
9. Dow Liquid Epoxy Resins, The Dow Chemical Company, 1976.
10. Atsuta, M.; Turner,D.T. - J. Mat. Sci. Letters, 1, 167-169, (1982)
11. Kinloch, A.J. - Metal Sci., 14, 305-318, (1980)
12. Low, I.M.; May, Y.M. - J.Mat.Sci., 24, 1634-1644, (1989)
13. Wollok, I.; Newman, S.B. - "Fracture Topography" in "Fracture Processes in Polymeric Solids - Phenomena and Theory", Cap.IIc , B.Rosen (ed.), Interscience- Willey,Nova Iorque, (1964)
14. Cantwell, W.J.; Roulin-moloney, A.C.; KAISER,T. - J. Mat. Sci., 23, 1615- 1631, (1988)
15. Graça, M.L.A.; D'Almeida, J.R.M.; Darwish, F.A.I. - Rev. Bras. Ciências Mecânicas., 9, 133-146, (1989)
16. Bandyopadhyay, S.; Morris, C.E.M. - Micron, 13, 269-270, (1982)
17. Chiao, L.; Lyon, R.E. - J.Comp.Mat., 24, 739-752, (1990)
18. Gro, A.; Brockmann, H.; Kollek, H. - Int. J. Adhesion and Adhesives, 7, 33-38, (1987)
19. Gro, A; Kollek, H.; Brockmann,H. - Int. J. Adhesion and Adhesives, 8, 225-233, (1988)
20. Cuddihy, E.; Moacanin, J. - J.Pol.Science: Part A-2, 8, 1627-1634, (1970)