

EFEITO DA ADIÇÃO DE ADITIVOS DESAERANTES NAS CARACTERÍSTICAS DE RESINAS EPÓXI

Alexsandro Oliveira*, Pablo A. de Andrade, Sandro C. Amico

DEMAT/PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS),
Caixa Postal 15010, Porto Alegre/RS, 91501-970

*e-mail: aoliveira.mail@gmail.com

Um fator limitante para as propriedades dos compósitos é a presença de vazios, que podem ser causados pelo aprisionamento de ar entre os feixes do reforço fibroso ou por bolhas de ar e voláteis provenientes da resina. A incidência de tais defeitos pode ser reduzida se o sistema de resina for submetido a um processo de degaseificação, por exemplo, à vácuo, o que diminui consideravelmente a quantidade de bolhas de ar aprisionadas. A procura por técnicas alternativas para diminuir a incidência destes vazios levou ao estudo de aditivos. Neste trabalho, foram produzidas seis formulações diferentes utilizando resina epóxi monoglicidil éter de Bisfenol A, endurecedor de poliamina alifática e diferentes aditivos desaerantes a base de éteres e ésteres modificados. Microscopia ótica e ensaios mecânicos (tração, flexão, impacto e dureza) foram utilizados para caracterizar as formulações, e se pode observar um incremento na densidade e na resistência à tração, indicativos de redução de vazios para algumas composições analisadas.

Palavras-chave: Epóxi, degasagem, aditivos desaerantes, vazios

Effect of the addition of air release additives on the characteristics of on epoxy resin

A limiting factor regarding the properties of composites is the presence of voids, usually caused by the entrapment of the air between the bundles of fibrous reinforcement or by air/volatiles from the resin. Such defects can be reduced if the resin system is subjected to a degassing process for instance, using vacuum, which considerably reduces the content of trapped air bubbles. The search for alternative techniques to reduce the incidence of voids has lead to the study of air release. In this work, six formulations were produced using monoglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin, aliphatic polyamine hardener and different air release additives produced from modified ethers and esters. Optical microscopy and mechanical tests (tensile, flexural, impact and hardness) were used to characterize the formulations, and an increase in density and tensile strength, indicative of reduced void content, was found for some of studied systems.

Keywords: Epoxy, degassing, air release additives, voids

Introdução

As resinas epóxi têm um importante papel na classe dos materiais poliméricos termorrígidos [1], sendo utilizada em aplicações que requerem estabilidade térmica, boa resistência à tração e à compressão, alto módulo e boa resistência química [2]. Porém normalmente são frágeis e apresentam baixa resistência à propagação de trincas [3], devido à formação de polímeros altamente reticulados durante a cura.

A resina epóxi à base monoglicidil éter de Bisfenol A é uma resina líquida e de baixo peso molecular, bastante utilizada por apresentar boa fluidez, baixa retração durante a cura e fácil processamento [3]. Uma das maiores dificuldades para se alcançar a máxima economia de peso na fabricação de componentes estruturais utilizando-se materiais compósitos avançados é relacionada à tendência que os materiais termorrígidos têm à formação de vazios e trincas no interior dos

componentes [4]. A formação de vazios em compósitos avançados deve-se, em geral, a bolhas de ar aprisionadas no sistema da resina quando da sua formulação, umidade absorvida pelo pré-impregnado durante a sua armazenagem e a parâmetros de processo inadequados, como tempo, pressão e temperatura [5, 6].

A presença de vazios prejudica a resistência, a rigidez e a vida em fadiga do material, muitas vezes resultando em falha catastrófica. Sabe-se que a resistência dos compósitos a alguns tipos de esforços diminui com o aumento do volume de vazios [6, 7] e isso se deve ao fato de que tais vazios são concentradores de tensões e quanto maior o comprimento do defeito e menor o raio de curvatura da ponta, no caso de geometrias elípticas, maior será a magnificação de tensões. Outro fato significativo é que os vazios favorecem a absorção de água pela matriz polimérica, implicando em um aumento potencial dos vazios pré-existentes [8, 9], e muitas vezes diminuindo a vida útil do componente.

Atualmente, uma das rotas utilizadas para diminuir as bolhas de ar aprisionadas no sistema de resina consiste em submetê-la à degaseificação à vácuo, sob temperatura ($\approx 60^{\circ}\text{C}$) e tempo (≈ 1 h) controlados [10]. Este processo, apesar de eficiente, exige equipamentos apropriados (estufa à vácuo) que muitas vezes não estão disponíveis, o que dificulta o controle da presença de bolhas de ar aprisionadas no sistema de resina. Uma outra alternativa utilizada é a inclusão de um aditivo desaerante que deslocará as bolhas de ar para a superfície da resina, trabalhando em conjunto com o sistema epóxi em uma relação de compatibilidade e solubilidade, alterando a tensão superficial do mesmo.

Neste contexto, o presente artigo tem como objetivo estudar o efeito da adição de diferentes aditivos desaerantes nas características de uma resina epóxi, especialmente suas propriedades mecânicas.

Experimental

Para a produção dos sistemas epóxi, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Resina epóxi Araldite LY 1316 BR, baseada em monoglicidil éter de Bisfenol A, do fabricante Huntsman;
- Endurecedor HY 1208 a base de poliamina alifática, do fabricante Huntsman;
- Aditivos desaerantes a base de éter (Des_A), éster + éter (Des_B) e éster (Des_C).

A razão estequiométrica utilizada foi a indicada pelo fornecedor (100/13). A razão estequiométrica utilizada nas composições que continham o aditivo desaerante também obedeceu aos critérios especificados pelo fabricante.

A resina, no início de cada rota, sofreu um processo de agitação mecânica vigorosa de 500 rpm por 5 min em um agitador 713D da marca. Esta agitação prévia foi realizada a fim de que se criassem condições extremas no que diz respeito ao aprisionamento de bolhas de ar. Na Figura 1 pode-se observar a resina antes e após a agitação mecânica, onde se nota um grande teor de bolhas na resina.



Figura 1 – Resina epóxi (a) antes e (b) depois da agitação mecânica forçada.

As formulações foram nomeadas conforme o processo utilizado para retirar as bolhas de ar. Assim tem-se:

- *Neat* – Após a agitação inicial, não recebe nenhum tratamento para a extração do ar aprisionado;
- *Neat Deg* – Após a agitação inicial, é submetida à degaseificação à vácuo por 1 h a 60°C;
- *Des_A* – Após a agitação inicial, é adicionado o aditivo *Des_A* (0,5 % w/w);
- *Des_B* – Após a agitação inicial, é adicionado o aditivo *Des_B* (0,5 % w/w);
- *Des_C* – Após a agitação inicial, é adicionado o aditivo *Des_C* (0,5 % w/w);
- *Des_AC* – Após a agitação inicial, é adicionado o aditivo *Des_A* e *Des_C* (0,5 % + 0,3 % w/w);

Após a agitação inicial, o aditivo desaerante foi adicionado e então as amostras foram submetidas novamente à agitação mecânica durante 5 min, porém a uma velocidade de 200 rpm apenas, com o intuito de homogeneizar o aditivo no volume de resina. Após um repouso de 1 h, à temperatura ambiente, adicionou-se o endurecedor na razão estequiométrica já calculada e realizou-se uma nova homogeneização da amostra (a 200 rpm por 5 min) que então foi vazada cuidadosamente em moldes de silicone. As duas formulações que não continham o aditivo desaerante passaram pelo mesmo processo de produção, com exceção da etapa de adição do desaerante. Na amostra que passou pelo processo de degaseificação, essa etapa foi realizada após o processo de agitação mecânica para criação das bolhas de ar e antes da adição do endurecedor.

A Figura 2 mostra um fluxograma com a descrição das rotas utilizadas para preparação de todas as formulações.

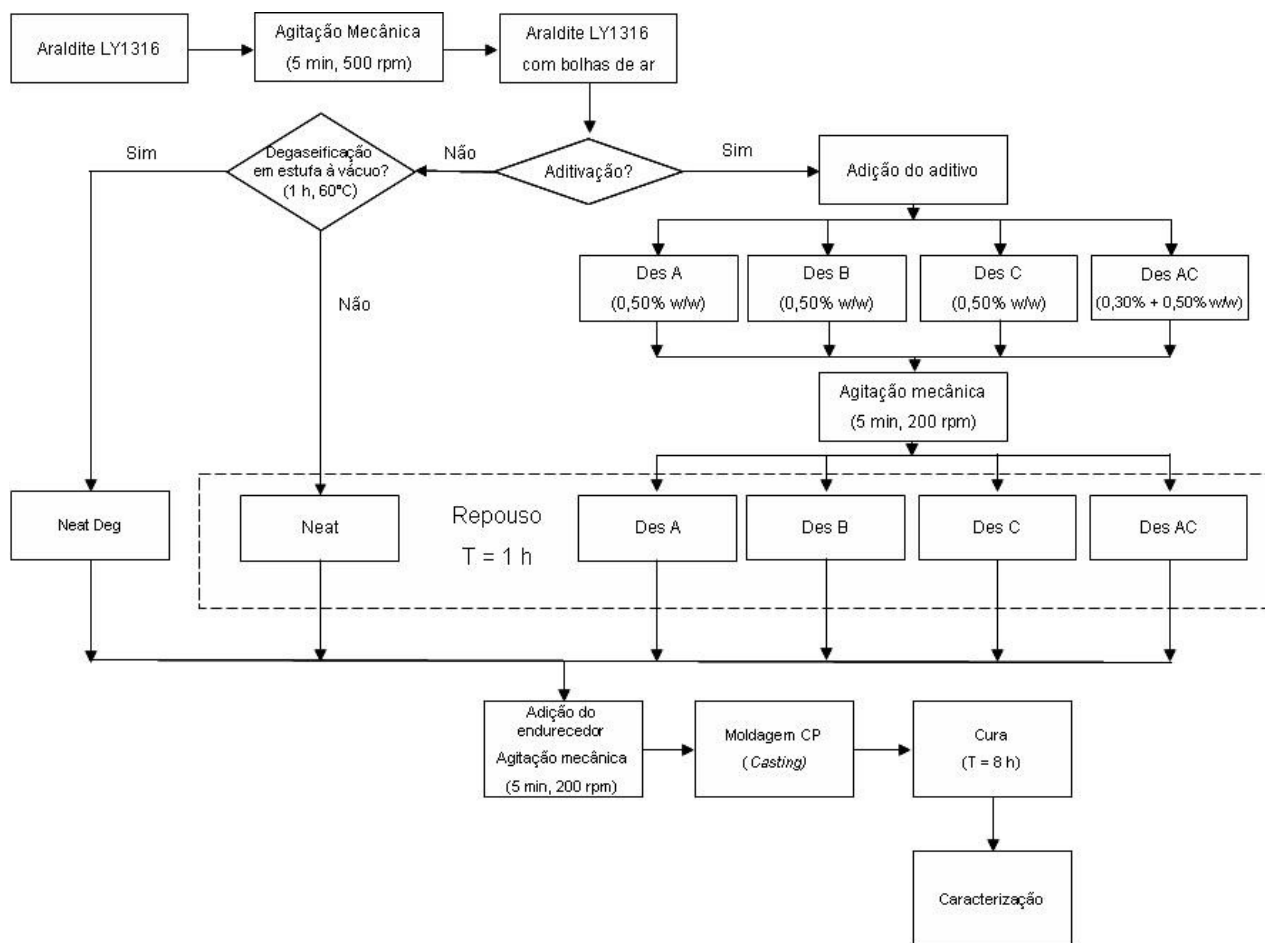


Figura 2 – Rota detalhada de preparação das diferentes amostras.

Caracterização dos sistemas

A densidade dos diferentes foi medida com o auxílio de um picnômetro (50 ml) conforme norma ASTM D792.

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos através de *casting* em moldes de silicone. Depois da cura os corpos de prova foram desmoldados e suas extremidades foram lixadas a seco em uma poltriz. Os ensaios mecânicos de tração e flexão foram realizados com base nas normas ASTM D3039 e ASTM D790, respectivamente. Para a realização dos mesmos, foi utilizado uma máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC DL 2000). Para tração, foi utilizada uma velocidade de 5 mm/min e uma célula de carga de 2000 kgf. Para o ensaio de flexão, foi utilizada a mesma célula de carga de 2000 kgf, porém a uma velocidade foi de 1,3 mm/min. Foi utilizado microscópio ótico Nikon Eclipse ME 600 com câmera digital Samsung SDC-415 para

avaliar a fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de tração. Um software para tratamento de imagens foi utilizado para realizar a análise do tamanho médio dos vazios.

Também foi realizado ensaio de impacto IZOD, em amostras sem entalhe, em um equipamento de impacto CEAST, modelo *Impactor II*, com martelo de 2,75 J, conforme norma ASTM D256. O ensaio de dureza Barcol foi realizado conforme norma ASTM D2583.

Resultados e Discussão

Na Figura 3 pode-se observar que todas as formulações submetidas ao processo de extração de bolhas de ar apresentaram maiores valores médios e, como consequência, menor teor de vazios quando comparado com a formulação *Neat* sem tratamento. Percebe-se que o melhores resultado entre as formulações que receberam aditivagem foi alcançado pela formulação *Des_B*, ligeiramente acima da amostra *Neat Deg*.

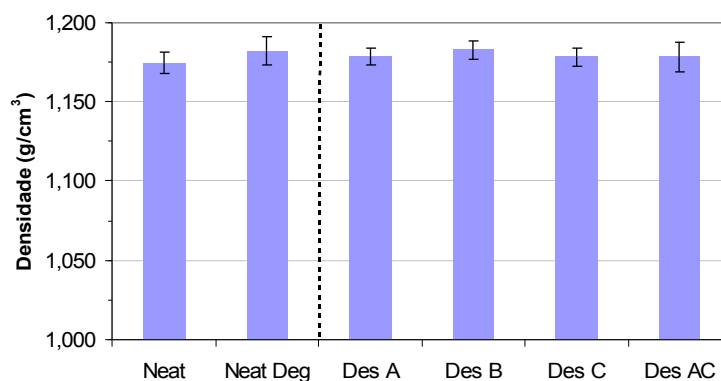


Figura 3 – Valores médios de densidade para as diferentes amostras

Os ensaios de tração das diversas composições permitiram avaliar a resistência máxima, o alongamento na ruptura e o módulo de Young. A Figura 4 apresenta as médias de resistência à tração para as diferentes amostras e pode-se observar um acréscimo na resistência a tração da formulação degaseificada à vácuo e das formulações aditivadas. A formulação *Des_A* não apresentou melhora, mantendo-se na mesma faixa da formulação *Neat*. Neste ensaio fica novamente evidenciado que a formulação *Des_B* obteve um bom desempenho confirmado os resultados de densidade obtidos. O mesmo comportamento pode ser observado no alongamento à ruptura, já o módulo de Young não mostrou diferenças significativas, entre as amostras.

Com relação aos resultados de ensaios de flexão (Figura 5), observa-se que a formulação *Des_B* apresentou os maiores valores de resistência à flexão e deformação na ruptura, sendo que novamente o módulo de flexão não apresentou diferenças significativas.

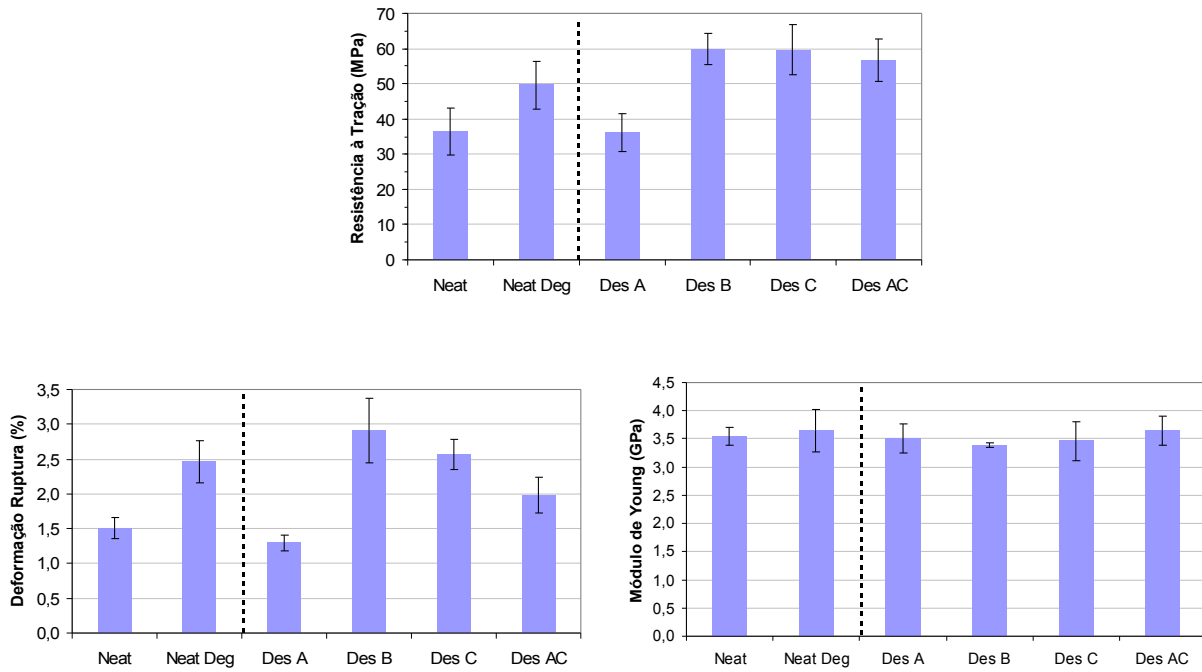


Figura 4 – Resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade.

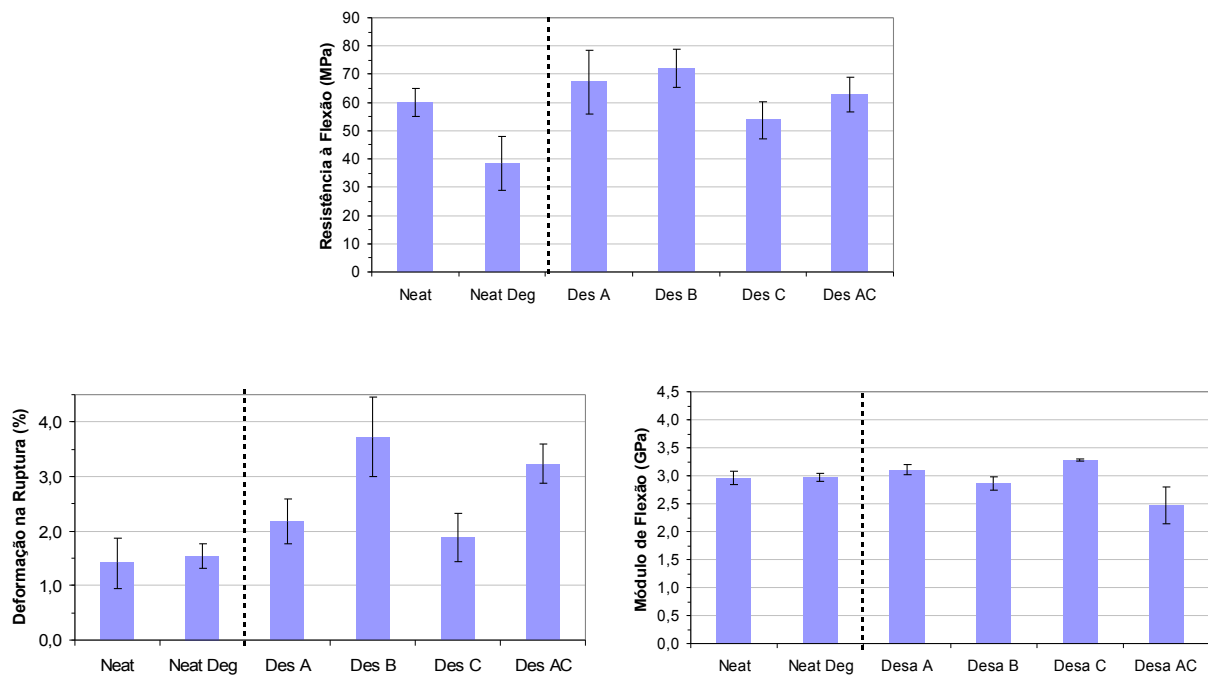


Figura 5 – Resistência à flexão, deformação na ruptura e módulo obtidos em ensaios de flexão das formulações epóxi.

Nos ensaios de impacto, verificou-se que todas as formulações fraturaram de forma frágil. Porém, em função da diminuição esperada do teor de bolhas de ar aprisionadas percebe-se um aumento no valor médio da resistência, conforme apresentado na Figura 6.

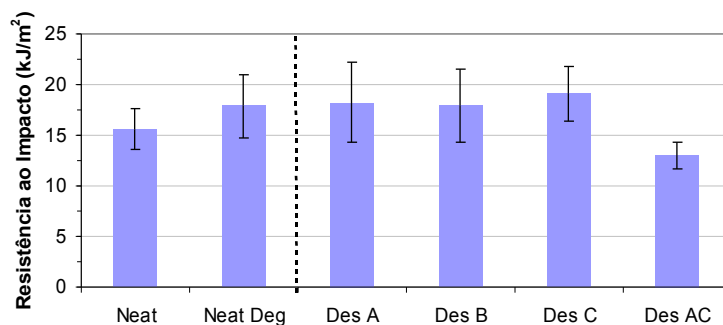


Figura 6 – Valores médios de resistência ao impacto das formulações epóxi.

A dureza Barcol é o indicador mais simples para verificar o grau de cura de resinas termorrígidas, sendo utilizado como parâmetro de controle de qualidade. Através deste ensaio é possível determinar o tempo mínimo necessário para realizar a desmoldagem do produto final. Conforme apresentado na Figura 7, todas as formulações apresentaram valores médios intermediários, o que indicou que os aditivos não alteraram a cura das resinas aditivadas.

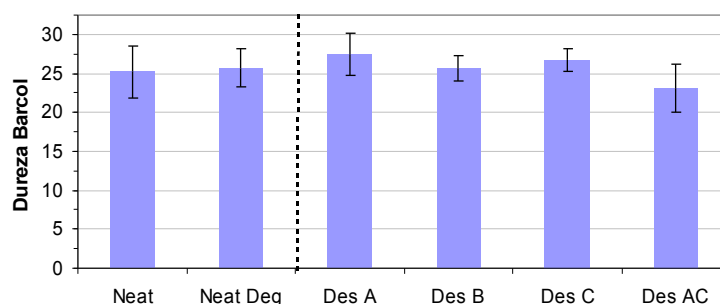


Figura 7 – Representação dos valores médios obtidos para dureza barcol.

Sabe-se que as resinas epóxi, depois de curadas, formam uma estrutura altamente reticulada e com isso espera-se uma fratura frágil quando a mesma é submetida a ensaios de tração, flexão e impacto. Na análise realizada nas fotomicrografias, observou-se que os vazios provenientes das resinas epóxi possuíam geometrias circulares ou elípticas, e que a fratura iniciou-se pela nucleação destes vazios, ou falhas pré-existentes [11]. Na Figura 8 pode-se observar a região onde iniciou a fratura (marcada com uma flecha) e as bolhas de ar aprisionadas da formulação *Neat*. O estudo dos mecanismos de fratura prevê que um corpo contendo uma falha terá sua tensão aumentada nas extremidades do eixo, sendo assim a redução do número de vazios bem como o tamanho dos mesmos é de grande interesse.

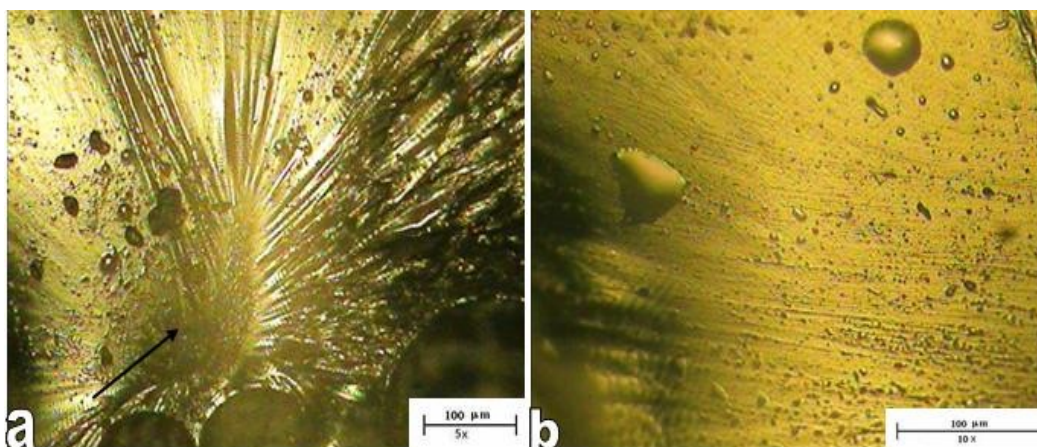


Figura 8 – Micrografia ótica do (a) local da fratura frágil e (b) das bolhas de ar aprisionadas na resina.

Em função do alto grau de reticulação, a fratura de todas as formulações produzidas apresentou comportamento similar onde podem ser verificadas as chamadas “*marcas de sargento*” (Figura 8.a) que indicam a região de início da fratura. Na Figura 9 observa-se o mesmo comportamento de fratura frágil (“*marcas de sargento*”), porém o tamanho das bolhas foi reduzido (Figura 9) para as formulações que sofreram processo de extração.

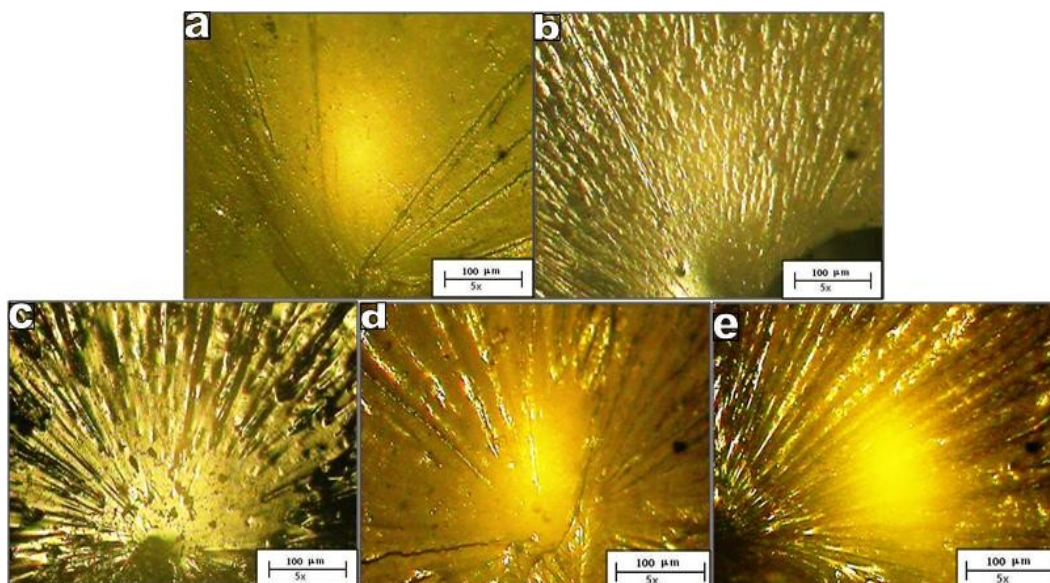


Figura 9 – Micrografia ótica da fratura das formulações (a) *Neat Deg*, (b) *Des_A*, (c) *Des_B*, (d) *Des_C*, (e) *Des_AC*.

Para confirmar esta observação avaliou-se a distribuição de tamanhos de vazios nas amostras *Neat* e *Des_B*. Na Figura 10, vê-se as distribuições e confirma-se que o volume médio dos vazios foi bastante reduzido.

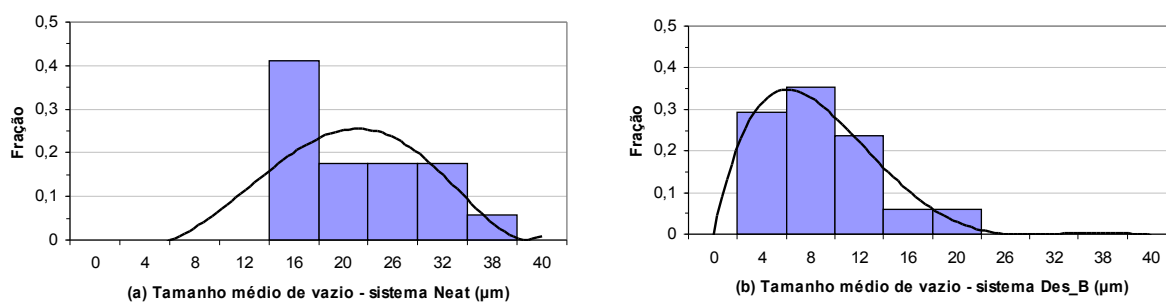


Figura 10 – Tamanho médio de vazios para o sistema *Neat* (a) e para o sistema *Des_B* (b).

Conclusões

Neste estudo foi realizada uma análise da influencia da adição de aditivos desaerantes nas características do sistema epóxi frente ao tradicional processo de degaseificação à vácuo. Como esperado, verificou-se que a densidade da formulação *Neat Deg* foi superior à formulação sem qualquer tratamento para a redução das bolhas de ar, similar ao que foi obtido pelos sistemas onde foram adicionados os aditivos desaerantes. O mesmo ocorreu para a resistência à tração e o alongamento na ruptura das formulações que passaram pelo processo de extração de bolhas de ar, seja por degaseificação, seja pela adição de aditivos desaerantes. Observou-se que em geral os melhores resultados foram alcançados pelas formulações *Des_B* e *Des_C*. Os ensaios de módulo de elasticidade e módulo de flexão não apresentaram diferenças significativa. No ensaio de impacto, observou-se melhora nos valores médios para os sistemas degasados, resultado esperado em função da redução do tamanho médio de vazios. Na dureza Barcol observou-se pequena melhora na formulação *Des_A*, sendo importante ratificar que a inclusão de aditivos não influenciou no grau de cura das formulações.

Conclui-se então que a utilização de aditivos desaerantes reduziu o tamanho médio dos vazios, o que proporcionou melhores características. A degaseificação à vácuo também se mostra efetiva, porém em algumas situações a indisponibilidade de equipamentos (estufa à vácuo) pode dificultar a utilização desta técnica. Desta forma fica evidente que a utilização dos aditivos desaerantes é uma forma viável de reduzir as bolhas de ar aprisionadas na resina epóxi.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES/PROCAD, CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro, e à UCS pelos ensaios mecânicos.

Referências Bibliográficas

- [1] M.S. Lakshmi; M. Srividhya; B.S.R. Reddy *J. Polym. Res.*, 2003, 10, 259.
- [2] T.M. Schmidt, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- [3] J.A. Ramos; N. Pagani; C.C. Riccardi; J. Borrajo; S.N Goyanes; I. Mondragon *Polymer*, 2005, 46, 3323.
- [4] M.L. Costa; S.F.M. Almeida; M.C. Rezende *Polímeros*, 2001, 11, 182.
- [5] G. Wiedemann; H. Rothe *Processing and Fabrication* Elsevier Applied Science, London, 1986.
- [6] M.L. Costa; M.C. Rezende; S.F.M. Almeida *Compos. Sci. Technol.*, 2001, 61, 2101.
- [7] G. Savage *Carbon-Carbon Composites*, Chapman & Hall, London, 1993.
- [8] H. –J. Jeong. *Compos. Mater.*, 1997, 31, 276.
- [9] S.F.M. Almeida; Z.S. Nogueira Neto *Comp. Struct.*, 1994, 28, 139.
- [10] C. E. Pizzutto, J. Bertholdi; S.C. Amico; S.H. Pezzin; L.A.F. Coelho in *Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais*, Porto de Galinhas, 2008.
- [11] T. Hobbienbrunken; B. Fiedler; M. Hojo; M. Tanaka *Compos. Part A-Appl. S*, 2007, 38, 814.