



CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E REOLÓGICA DE RESINA EPÓXI PARA COMPÓSITOS

Klein, T.^{1,*}; Pereira, A. C. M.¹; Bianchi, O.¹; Romanzini, D.²; Amico, S. C.¹

¹ PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brasil. taina.klein@ufrgs.br*; caroline.muller@ufrgs.br; otavio.bianchi@ufrgs.br; amico@ufrgs.br.

² PPGTEM, Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), R. Princesa Isabel, 60, Feliz, Brasil. daiane.romanzini@feliz.ifrs.edu.br.

**autor para correspondência*

RESUMO

Este estudo teve como objetivo caracterizar uma formulação de resina epóxi para posterior utilização para obter um compósito por enrolamento filamentar. A resina epóxi utilizada foi do tipo diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) e o endurecedor do tipo amina aromática. Foram realizadas análises reológicas na temperatura de processamento (60 °C) e análises isotérmicas e não-isotérmicas em calorímetro exploratório diferencial (DSC) pra obter a entalpia de cura e de cura residual, a temperatura de transição vítrea (T_g), e a T_g infinita. As formulações curadas e pós-curadas foram caracterizadas também por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica e em ensaio de tração. A formulação avaliada apresentou valores similares aos encontrados na literatura para propriedades mecânicas, com boa estabilidade térmica e baixa viscosidade na temperatura de processamento, parâmetro importante para facilitar a molhabilidade da fibra pela matriz no enrolamento filamentar.

Palavras-chave: resina epóxi, caracterização térmica, caracterização mecânica.

INTRODUÇÃO

As resinas epóxi são polímeros termorrígidos geralmente obtidos pela reação de epicloridrina com bisfenol, caracterizados por dois ou mais grupos epóxi por molécula, pelos quais ocorre a reação de reticulação (cura). As propriedades finais do

polímero dependem do endurecedor, das condições de cura e do grau de conversão alcançado (1). O endurecedor (ex. aminas, amidas, anidridos, imidazóis) determina o mecanismo da reação de cura e, conseqüentemente, influencia a cinética de cura, as condições de processamento (viscosidade em função do tempo), a gelificação e as propriedades do material curado (2,3).

Devido à boa estabilidade térmica, alta resistência química e propriedades mecânicas e elétricas apropriadas, as resinas epóxi se destacam em diversas aplicações, incluindo revestimentos, adesivos, materiais de isolamento e em compósitos (4). De fato, vários processos utilizam epóxi para a fabricação de materiais compósitos, como o enrolamento filamental. Apesar de avanços na tecnologia de *towpreg*, o processo de enrolamento filamental úmido ainda é bastante utilizado na produção de grandes estruturas. Neste processo, as fibras (reforços) são impregnadas passando em um banho de resina antes de serem depositadas em um mandril rotatório seguindo um padrão programado (5).

Muitas resinas termorrígidas são curadas utilizando ciclos de cura pre-definidos para otimizar o equilíbrio entre tempo de processamento e propriedades finais do produto. Portanto, é essencial compreender e monitorar alguns parâmetros, tais como a viscosidade, a temperatura de gelificação, a temperatura inicial e de pico de cura, o grau de cura, além da temperatura de transição vítrea final obtida (6). Análises reológicas e de calorimetria diferencial exploratória (DSC), por exemplo, são utilizadas para estudar o comportamento viscoelástico e térmico do material.

Este estudo tem como objetivo estudar o processo de cura de uma formulação de resina epóxi e caracterizar térmica e mecanicamente a resina curada visando sua utilização em compósito produzido por enrolamento filamental.

MATERIAIS E MÉTODOS

A resina epóxi utilizada foi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e o endurecedor do tipo amina aromática, na proporção de 100:23 (resina:endurecedor), e a agitação dos componentes ocorreu por 2 min a 60 °C. As condições de cura e pós-cura utilizadas foram de 4 h a 80 °C e 4 h a 160 °C, respectivamente.

Foi realizada análise termogravimétrica (TGA) em equipamento TA Instruments Q50 nas amostras pós-curadas (~10 mg), com rampa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹) entre 25 - 850 °C. Análises reológicas

(Reometro Anton Paar MCR 101) foram realizadas na temperatura de processamento (60 °C), a uma taxa de cisalhamento constante de 1 s⁻¹ (ASTM D2983), utilizando a geometria cone-placa (de 50 mm).

Análises de DSC foram conduzidas em calorímetro TA Instruments Q20, em atmosfera de nitrogênio (50 mL·min⁻¹). Uma primeira análise foi realizada na faixa de temperatura entre -80 °C e 250 °C com rampa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, para determinar a T_g da resina antes da cura (oligômero) (entre -80°C e 10 °C), e a entalpia de cura (ΔH). Um segundo ciclo foi realizado nas mesmas condições, e a T_g foi obtida. A amostra permaneceu em estufa por 150 °C e 7 dias, e um terceiro ciclo foi conduzido nas mesmas condições anteriores para obter a T_g infinita.

Análise de DSC também foi realizada em modo isotérmico (90 °C) por 1 h. Após, a amostra foi resfriada a 10 °C·min⁻¹, e um segundo ciclo de aquecimento foi realizado também a 10 °C·min⁻¹ entre 25 - 250 °C, para determinar a entalpia residual de cura (ΔH), e um terceiro ciclo para determinar a T_g. O grau de conversão foi determinado pela razão entre a entalpia total obtida no segundo ciclo e a entalpia obtida de modo isotérmico (primeiro ciclo) (7).

A formulação epóxi curada foi analisada por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), usando a técnica ATR em equipamento Perkin Elmer Spectrum 1000 na faixa de 450 – 4000 cm⁻¹. A conversão dos grupos epóxi em um tempo (*t*) foi determinada a partir das mudanças na absorbância (*A*) da banda vibracional a 915 cm⁻¹, medida em relação à base do pico (*A_{base}*), usando a Eq. 1 (8):

$$\alpha(t) = \left(\frac{A_{base} - A(t)}{A_{base}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638 em equipamento Instron com célula de carga de 100 kN a uma velocidade de 5 mm·min⁻¹. As medidas de deformação foram obtidas por *clip gauge*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

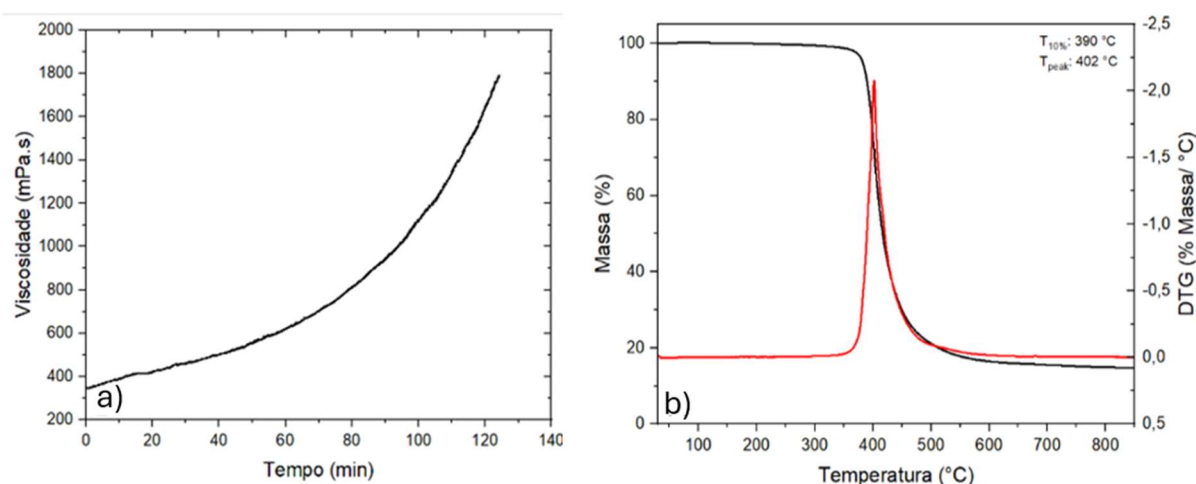
A Figura 1A apresenta os valores da viscosidade da resina a 60 °C, em função do tempo, para o sistema epóxi estudado. Nos primeiros 10 a 20 minutos, o sistema já está reativo, na etapa inicial de cura, e o aumento de viscosidade está associado ao crescimento da cadeia. Devido à maior massa molar, a resina exhibe maiores

mudanças na viscosidade nas primeiras etapas (7). A partir de ≈ 90 min, não é mais possível alcançar uma boa impregnação da fibra pela elevada viscosidade (10).

A Figura 1B apresenta os resultados de TGA, e um único evento de perda de massa foi verificado. Como não há perda de massa até 100 °C, não se identifica umidade e voláteis na amostra (9). A temperatura na qual ocorreu a máxima velocidade de degradação foi de 409 °C, e as temperaturas nas quais ocorreram 5% ($T_{5\%}$) e 10% ($T_{10\%}$) de perda de massa foram de 382 °C e 390 °C, respectivamente. Estas temperaturas estão associadas ao início do processo de degradação, onde ocorre diminuição considerável das propriedades mecânicas do material (10).

Não há perda de massa até, pelo menos, 350 °C, ou seja, a resina epóxi apresenta uma adequada estabilidade térmica comparada a sistemas de epóxi utilizados para o processo de enrolamento filamentar. Em Klein *et al.* (10), a máxima velocidade de degradação associada a resinas epoxídicas, com e sem cargas, ocorreu entre 375 °C e 424 °C (11), enquanto Jois *et al.* (11) reportaram temperatura máxima de degradação de 382 °C para epóxi utilizada em enrolamento filamentar.

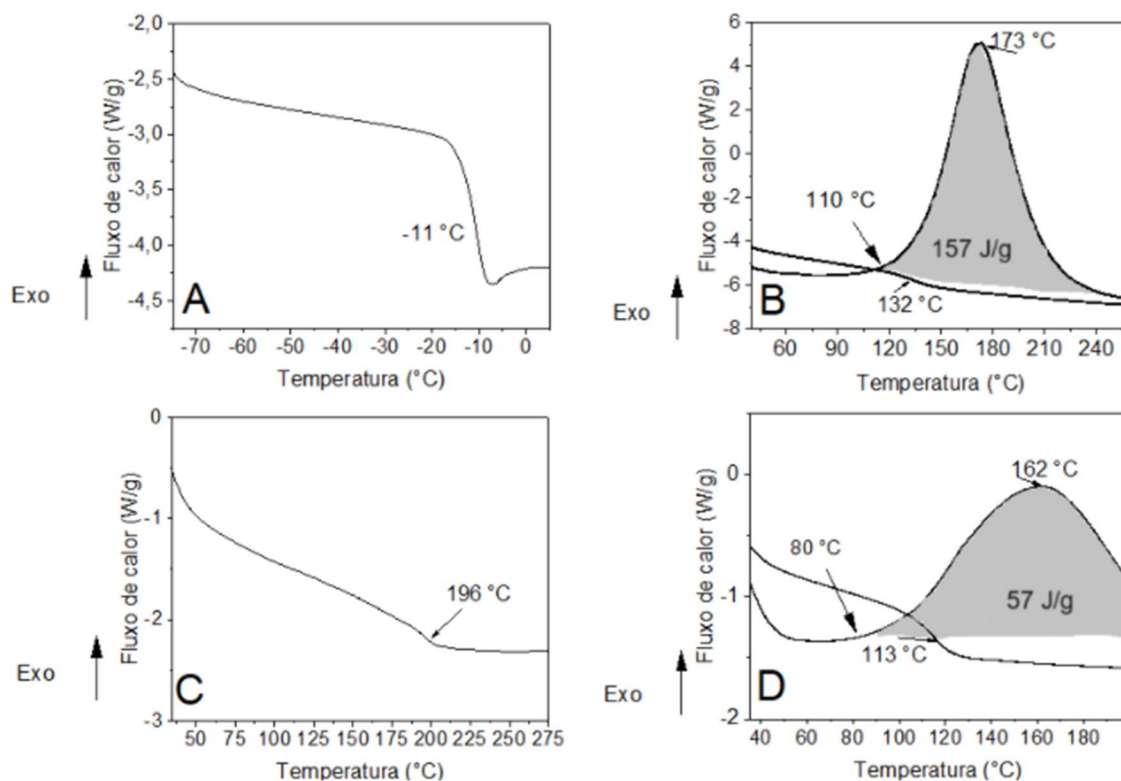
Figura 1. A) Análise reológica da mistura (resina + endurecedor) a 60 °C; B) Resultados de TGA e DTG da resina curada.



A Figura 2 apresenta os resultados dos ensaios de DSC. Como a transição vítrea está intimamente associada à barreira de energia para a rotação e translação molecular, é dependente do volume dos grupos presentes, polaridade, reticulações, co-monômeros, entre outros, sendo uma propriedade intrínseca e importante dos

polímeros, com grande apelo prático. Na Figura 2A, a T_g do oligômero ($-11\text{ }^{\circ}\text{C}$) apresentou resultado esperado para um sistema de resina epóxi (12).

Figura 2. Resultados de DSC: A) T_g do monômero, B) DSC não-isotérmico durante a cura, C) T_g infinita, D) DSC isotérmico a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Para o DSC não-isotérmico (Figuras 2B-C), a variação da entalpia (região sombreada do gráfico) obtida foi de 131 J/g , e a temperatura de início de cura (T_{onset}) foi alta ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$), levando em consideração a análise realizada a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$). A T_g ficou conforme o esperado ($\sim 132\text{ }^{\circ}\text{C}$), já a T_g infinita (Figura 2C) apresentou um aumento considerável ($\sim 196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

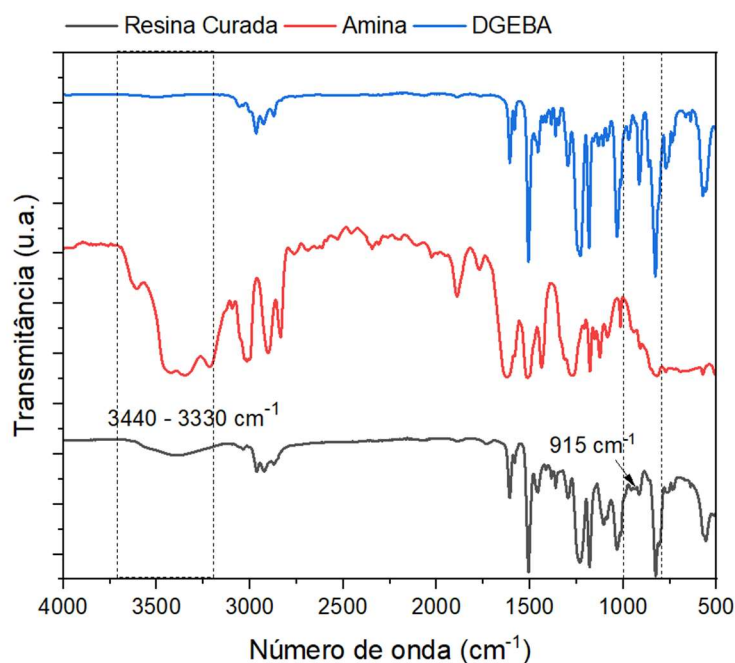
Comparando os resultados com aqueles obtidos via DSC isotérmico (Figura 2D) (T_g de $\sim 113\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ΔH de 57 J/g – região sombreada do gráfico), vê-se que a cura não foi efetiva na condição proposta ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h), pois houve liberação de energia residual na segunda corrida de DSC. Nessas condições de cura, obtém-se apenas 44% de conversão, indicando cura residual no sistema, para o tempo e temperatura empregados (7). Quando a taxa de aquecimento é muito lenta ou a resina epóxi é curada em temperaturas isotérmicas abaixo da temperatura de transição vítrea da rede totalmente curada, o sistema eventualmente vitrificará, fazendo com que as

cadeias poliméricas se movimentem com dificuldade ou até mesmo congelem. Esse mecanismo pode resultar em uma desaceleração da taxa de reação ou em uma parada completa da reação de cura. Assim, percebe-se a importância de monitorar a temperatura de transição vítrea em várias etapas do processo (7).

A Figura 3 mostra os resultados de FTIR para resina pura, endurecedor e formulação pós-curada. É possível verificar a presença de grupos oxirano (915 cm^{-1}). O grau de conversão (α) de grupos funcionais específicos é determinado pelo FTIR pela observação de mudanças nos espectros de absorção característicos desses grupos ou ligações, que desaparecem ou se formam durante a reação.

No caso do processo de cura da epóxi, os grupos funcionais que desaparecem exibem uma banda de vibração característica do anel oxirano na faixa de número de onda de $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ [8]. Neste estudo, obteve-se apenas 79% (Equação 1) de conversão de anéis oxiranos no sistema pós-curado. Quando aminas multifuncionais são aplicadas para a reticulação de resinas epóxi, grupos hidroxila são gerados, formando uma ampla banda de absorção na faixa de $3300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$. Para as amostras curadas e pós-curadas nas condições propostas pelo fornecedor, de acordo com os resultados da análise de FTIR, houve redução considerável da banda do anel oxirano (915 cm^{-1}), mesmo assim, a cura não foi totalmente efetiva (8).

Figura 3. Análise FTIR dos reagentes puros e da epóxi curada.



Na condição de cura empregada, a resistência à tração foi de $37,55 \pm 11,45$ MPa e o módulo de elasticidade foi de $3,18 \pm 0,13$ GPa, valores comuns para resinas epóxi de alta performance (10). Embora o módulo tenha sido alto, a resistência à tração não alcançou o esperado, provavelmente pela não-vitrificação total do sistema, o que corrobora o resultado de DSC, com a T_g inferior à T_g infinita (7).

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que a resina epóxi DGEBA estudada possui boas propriedades térmicas e reológicas para aplicação em enrolamento filamentar, com estabilidade térmica adequada e baixa viscosidade inicial, essencial para o processo de impregnação de fibras. Também verificou-se a necessidade de um estudo mais detalhado para ajustar os parâmetros de cura para maximizar a conversão dos grupos epóxi, garantindo que o material atinja sua resistência e estabilidade máximas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS (projeto Inova Clusters Tecnológicos nº 22/2551-0000839-9) e à CAPES pelo auxílio financeiro. Também, o apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS).

REFERÊNCIAS

- (1) ZHANG, X. F.; WU, Y. Q. Q. G.; WEI, J. H.; TONG, J. F.; YI, X. S. Curing kinetics and mechanical properties of bio-based composite using rosin-sourced anhydrides as curing agent for hot-melt prepreg. *SCIENCE CHINA TECHNOLOGICAL SCIENCES*, v. 60, n. 9, p. 1318–1331, 2017. doi.org/10.1007/s11431-016-9029-y.
- (2) CANITEZ, H.; YUKSEL YILMAZ, A. N.; ÇELİK BEDELOĞLU, A., The effect of silicon dioxide and zinc borate on the flame retardancy, thermal and mechanical properties of jute/epoxy hybrid composite. *JOURNAL OF NATURAL FIBERS*, v. 20, p. 1–20, 2023. doi.org/10.1080/15440478.2022.2131683.

- (3) TOSO, G. T. Estudo de bioresinas epóxi com endurecedor do tipo anidrido (monografia de diplomação em engenharia de materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS/ RS, Porto Alegre, 2014.
- (4) CASSU S. M.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações de polímeros e blendas poliméricas. QUÍMICA NOVA, v. 28, p. 255-263, 2005.
- (5) NIAZI, M.; BEHESHTY, M. H. A new latent accelerator and study of its effect on physical, mechanical and shelf-life of carbon fiber epoxy prepreg. IRANIAN POLYMER JOURNAL, v. 28, n. 4, p. 337–346, 2019. doi.org/10.1007/s13726-019-00704-8.
- (6) SINHA, S. K.; KUMAR BURAGOHAIN, M. K.; SUBHASH, P.; E BOSE, C. Effect of fiber tension on physical and mechanical properties of filament wound carbon/epoxy composite specimen. INDIAN ACADEMY OF SCIENCES, v. 49, n. 116, p. 1 – 9, 2024. doi.org/10.1007/s12046-024-02464-5S.
- (7) BUDELMANN, D.; SCHMIDT, C.; MEINERS, D. Prepreg tack: A review of mechanisms, measurement, and manufacturing implication, POLYMER COMPOSITES, v. 41, p. 3440-3458, 2020. doi.org/10.1002/pc.25642.
- (8) TZIAMTZI C. K.; CHRISSAFIS, K. Optimization of a commercial epoxy curing cycle via DSC data kinetics modelling and TTT plot construction. POLYMER, v. 230, 2021. doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124091.
- (9) SAWICZ-KRYNIGER, K.; NIEZGODA, P.; STALMACH, P.; STARZAK, K.; WYSOCKA, A.; SWIERGOSZ, T.; POPIELARZ, R. Performance of FPT, FTIR and DSC methods in cure monitoring of epoxy resins. EUROPEAN POLYMER JOURNAL, v. 162, 2022. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110933.
- (10) KLEIN, T.; FONSECA, C.; ROMANZINI, D.; BIANCHI, O.; AMICO, S. C. Thermal, rheological and mechanical properties of epoxy resin formulations, 17° Congresso Brasileiro de Polímeros, realizada de 29 de outubro a 02 de novembro de 2023, Joinville, SC, Brasil.
- (11) JOIS, K. C.; MÖLLING, T.; SCHUSTER, J.; GRIGAT, N.; GRIES, T., Towpreg manufacturing and characterization for filament winding application. POLYMER COMPOSITES, p. 1-13, 2024, doi.org/10.1002/pc.28311.
- (12) RABELLO, M. Estrutura e Propriedades de Polímeros. 2, ed., Campina Grande, SP, 2023. 426 p.

THERMAL, MECHANICAL, AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF EPOXY RESIN FOR COMPOSITES

ABSTRACT

This study aimed at characterizing an epoxy resin formulation for use in a composite produced by filament winding. The epoxy resin used was based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with an aromatic amine hardener. Rheological analyses (at the processing temperature of 60 °C) and isothermal and non-isothermal analyses were performed using differential scanning calorimetry (DSC). The DSC results included enthalpy, glass transition temperature (T_g), residual cure enthalpy, and infinite T_g . The cured and post-cured formulations were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and in tensile testing. The formulation showed similar values to those found in the literature regarding mechanical properties, with good thermal stability and low viscosity, an important parameter for filament winding to facilitate wetting of the fibers by the resin at the processing temperature.

Keywords: epoxy resin, thermal characterization, mechanical characterization.