



## **INFLUÊNCIA DO TEOR DE ACELERADOR NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE EPÓXI COM ENDURECEDOR AMÍNICO**

Klein, T.<sup>1\*</sup>; Pereira, A. C. M.<sup>1</sup>; Becker, C.<sup>1</sup>; Bianchi, O.<sup>1</sup>; Romanzini, D.<sup>2</sup>; Amico, S. C.<sup>1</sup>

1 – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Av. Bento Gonçalves, 9500 – Bairro Agronomia, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: taina.klein@ufrgs.br\*; caroline.muller@ufrgs.br; otavio.bianchi@ufrgs.br; amico@ufrgs.br.

2 – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Engenharia de Materiais (PPGTEM). Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), R. Princesa Isabel, 60, 95770-000, Feliz, Brasil. E-mail: daiane.romanzini@feliz.ifrs.edu.br.

\*autor para correspondência

### **RESUMO**

Este estudo teve como objetivo avaliar a influência da incorporação de diferentes teores de acelerador do tipo ureia em uma formulação de resina epóxi para posterior utilização em materiais compósitos. Resina epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol A, endurecedor do tipo amina alifática e acelerador do tipo ureia foram utilizados nas proporções de U1, U2 e U3 (aumentando a proporção) em massa. A mistura dos componentes foi realizada considerando algumas etapas de pré-cura, cura e pós cura. As formulações foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura, análise dinâmico mecânica e Sonelastic®. A formulação contendo U2 de acelerador foi selecionada como a mais equilibrada em termos de propriedades térmicas e mecânicas, exibindo um bom compromisso entre módulo de elasticidade, módulo de armazenamento e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Testes adicionais realizados nessa formulação confirmaram sua viabilidade para uso em compósitos estruturais, apresentando resistência à tração e estabilidade térmica comparáveis às resinas epóxi comerciais. Os resultados indicam que a adição de U2 de acelerador é ideal para otimizar o desempenho do material, garantindo uma cura eficiente em temperaturas mais baixas e mantendo excelentes propriedades mecânicas.

**Palavras-chave:** resina epóxi, acelerador ureia, dicianodiamina, caracterização mecânica, caracterização térmica.

## INTRODUÇÃO

*Towpregs* de elevado desempenho térmico e mecânico, baseados em matriz epóxi e fibra de carbono, têm se mostrado vantajosos devido a processabilidade automatizada, razão resistência/peso e resistência térmica favoráveis, o que os tornou a combinação de material predominante para compósitos estruturais (1). No *towpreg*, as fibras são pré-impregnadas com resina, e geralmente a epóxi é utilizada. A resina se mantém em um estado parcialmente curada, e a qualidade final do produto fabricado é altamente dependente da qualidade do *towpreg* (1).

As resinas epóxi são amplamente utilizadas em aplicações industriais devido às suas propriedades atrativas, como excelente resistência química e a solventes, alta resistência e módulo elástico, boas propriedades elétricas, baixa contração e boa processabilidade. Para aplicações estruturais, as resinas epóxi representam importantes matrizes orgânicas, devido à boa compatibilidade com fibra de vidro ou carbono. O sistema epóxi-amina pode ser curado em temperaturas inferiores a 140 °C, com o uso de aceleradores adequados, e assim têm sido amplamente utilizados em produtos em escala industrial (2).

Desta forma, é importante estabelecer as condições ideais de cura para estes sistemas (3), e, de acordo com a literatura, a quantidade ideal de amina para as formulações está na faixa entre 6-7 phr, considerando as propriedades térmicas, como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (4). Niazi e Behetsi (5) estudaram o efeito de dois aceleradores ureia em formulação de resina epóxi com amina para o uso em pré impregnados. Observou-se redução no valor da  $T_g$  com o aumento do teor de ureia, assim como aumento considerável na viscosidade, redução do tempo de gel e aumento nas propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo.

Este estudo tem como objetivo principal avaliar a influência de diferentes teores de acelerador do tipo ureia em uma formulação de resina epóxi para posterior utilização em materiais compósitos. Além disso, em uma segunda

etapa, a amostra selecionada foi caracterizada por análises térmica, mecânica e física.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Resina epóxi (E) do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), viscosidade de 9.000 – 10.500 mPa.s a 25 °C, doada pela Olin Company, endurecedor (H) do tipo amina alifática e acelerador do tipo ureia foram utilizados nas proporções de U1, U2 e U3, com o aumento da proporção de endurecedor em massa. Desta forma, as amostras foram denominadas EHU1, EHU2, EHU3, respectivamente. A mistura dos componentes foi realizada considerando algumas etapas de pré cura, cura (1 h, 120 °C) e pós cura (1 h, 150 °C).

Análises de calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram conduzidas em um calorímetro TA Instruments Q20, em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min<sup>-1</sup>). Uma primeira análise foi realizada em uma faixa de temperatura entre 25 °C a 250 °C e rampa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, na qual foram obtidos valores de entalpia ( $\Delta H$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

As formulações pós-curadas foram caracterizadas via análise dinâmico mecânica (DMA). O equipamento Sonelastic® (ATCP Engenharia Física) foi utilizado para determinar o módulo de elasticidade com base na excitação de impulso mecânico. Amostras (dimensões: 35 × 12,6 × 4 mm) foram analisadas, e a média de 10 medições foi relatada, de acordo com a norma ASTM E1876 (módulos de elasticidade, cisalhamento e Poisson) e espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Após a seleção de uma das formulações (EHU2), foram realizadas análises reológicas na temperatura de cura (120 °C), para determinar o tempo de gel e a viscosidade. Para a amostra EHU2 curada e pós curada, foi realizada análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento TA Instruments Q50, com rampa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup>, em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min<sup>-1</sup>), entre 25 °C a 850 °C. O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638 na máquina INSTRON com célula de carga de 100 kN e velocidade de 5 mm.min<sup>-1</sup>. As medidas de deformação foram obtidas por *clip gage*. A análise de densidade foi realizada seguindo a ASTM D792 para densidade relativa para plástico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os gráficos obtidos pela análise de DSC, cujas curvas são referentes às duas corridas realizadas, em que na primeira pode-se verificar a temperatura do pico exotérmico, e na segunda, o valor da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Ainda, observa-se a liberação de calor após 200 °C, em que ocorre a fusão do endurecedor e consequente reação de polimerização, cujo perfil de curva é típico desse tipo de reação (2). Também é possível verificar a diminuição do valor da temperatura de pico exotérmico e da liberação de calor da formulação EHU3, provavelmente ocasionada pela cura durante a rota de preparação da formulação.

A Tabela 1 mostra os resultados obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 1. Observa-se uma tendência de redução da temperatura que inicia a reação (menos energia para reagir) e um aumento na  $T_g$  com a diminuição da proporção de ureia no sistema. Em maiores teores de acelerador, há uma diminuição na temperatura do pico exotérmico, e um aumento na energia liberada (entalpia  $\Delta H$ ).

Figura 1. Gráfico de DSC evidenciando as duas corridas: a primeira apresentando a temperatura do pico exotérmico e a segunda a  $T_g$ .

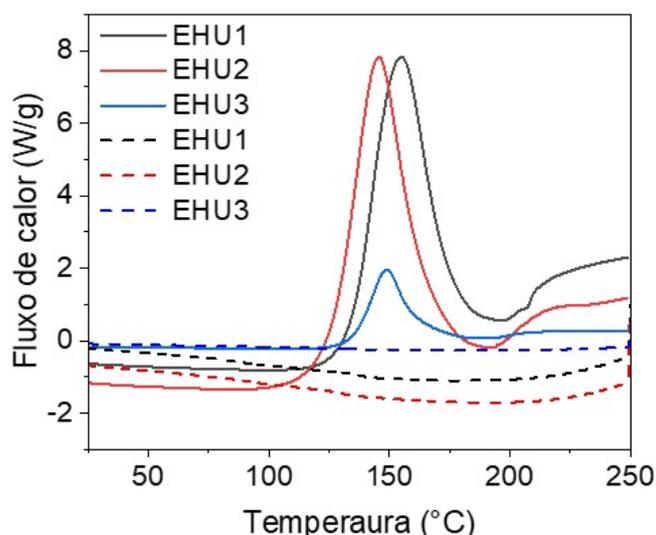


Tabela 1. Resultados da análise de DSC

Análise de DSC	Proporção		
	EHU1	EHU2	EHU3
$T_{onset}$ (°C)	133	110	135
$T_{pico}$ (°C)	155	142	148
$T_g$ (°C)	137	132	122
$\Delta H$ (J/g)	220	237	238

As resinas epóxi, na ausência de aceleradores, geralmente iniciam a reação com o endurecedor, a cerca de 170–180 °C e exibem dois picos exotérmicos a 200 e 211 °C. A pré-cura do sistema DGEBA/endurecedor em uma temperatura elevada estimula uma dissolução lenta do endurecedor em DGEBA (6). Com a incorporação de aceleradores em resina epóxi e endurecedor, o sistema apresenta uma cura mais rápida a temperaturas mais baixas (4) corroborando com os resultados apresentados neste estudo. estudaram as diferentes proporções de acelerador, um acelerador comercial do tipo ureia, em resina epóxi com amina. Os resultados de DSC mostraram um perfil de curva estreita e diminuição da temperatura de transição vítrea com o aumento do teor de acelerador incorporado (6).

Os resultados mostraram que o módulo de armazenamento ( $E'$ ) na região vítrea foi maior para a formulação com U3 de acelerador (EHU3), atingindo 2640 MPa, o que sugere um aumento na rigidez da rede polimérica devido à maior densidade de ligações cruzadas. Em contraste, a formulação com U2 de acelerador (EHU2) apresentou um módulo de armazenamento de 2150 MPa, que, apesar de ser ligeiramente inferior, ainda representa uma boa rigidez e é suficiente para aplicações estruturais.

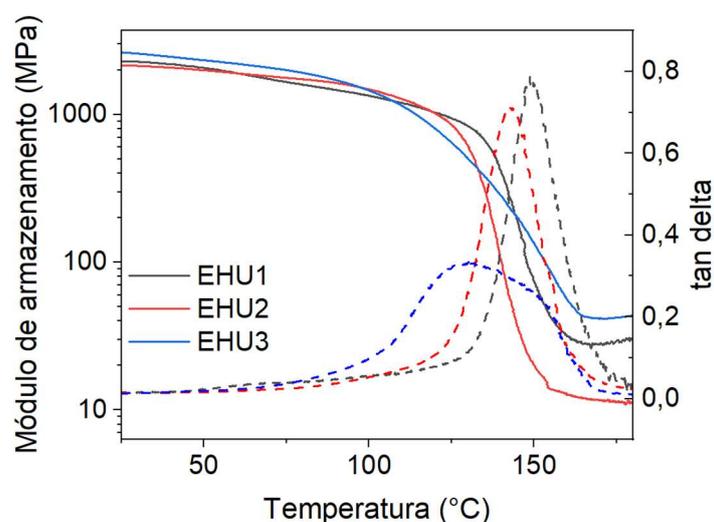
O fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) apresentou um pico mais largo e de menor altura para a amostra EHU3, indicando uma maior dispersão de tamanhos de cadeias moleculares, o que é característico de sistemas com alta densidade de reticulação. Esse comportamento é corroborado pelo deslocamento do pico de  $\tan \delta$  para a direita, o que indica maior rigidez e menor mobilidade das cadeias poliméricas. Em contraste, a formulação EHU2 mostrou um pico de  $\tan \delta$  mais definido, sugerindo um melhor equilíbrio entre rigidez e flexibilidade, o que é desejável para muitas aplicações em compósitos.

Além disso, a análise revelou que a transição vítrea ( $T_g$ ) das formulações diminuiu com o aumento da concentração de acelerador, com a  $T_g$  para EHU3 sendo a menor entre as três formulações. Esse comportamento está em linha

com o esperado, uma vez que a maior quantidade de acelerador pode reduzir a mobilidade das cadeias poliméricas, limitando a elevação da  $T_g$ .

Em resumo, a formulação com a proporção U2 de acelerador (EHU2) apresentou o melhor compromisso entre rigidez e flexibilidade, com um perfil de  $\tan \delta$  que indica uma boa distribuição de reticulação e um módulo de armazenamento que proporciona a rigidez necessária para aplicações estruturais, sem comprometer a processabilidade do material (7).

Figura 2. Gráfico da análise dinâmico mecânica das três formulações estudadas.



A Tabela 2 compila os dados da DMA extraídos das curvas de módulo de armazenamento e tan delta. O módulo de armazenamento na região vítrea da amostra EHU2 é de 2150 MPa. Em um sistema epóxi-amina, quanto maior a proporção de ureia, maior a densidade de ligações cruzadas então menor o deslocamento espacial da molécula, desta forma o aumento da rigidez aumenta o valor do módulo (4). O calor da reação medido pelos experimentos isotérmicos foi aumentando a medida que aumentou a temperatura, isso se dá pelo fato de que uma temperatura de cura mais alta pode facilitar a dissolução da Dicy, auxiliando assim a reação entre o endurecedor e a resina epóxi e aumentando o calor de cura, em uma reação de cura dominada por várias rotas reacionais paralelas/consecutivas diferentes, a mudança na temperatura de cura resulta em uma mudança nas taxas relativas entre os mecanismos de cura, criando, conseqüentemente, a diferença no exotérmico de cura [28]. Este é o caso em sistemas de resina epóxi curados com amina, que consistem em reações dependentes da temperatura. (5). Akbari et al (2) reportou um valor de  $T_g$  de 116

°C, utilizando 2,5 phr de ureia. A necessidade de conhecer a  $T_g$  é explicada por duas razões principais: essa temperatura determina a temperatura máxima de operação dos produtos de materiais compósitos, que está próxima ao índice de sua resistência térmica deformacional, e é um dos indicadores mais corretos de cura de polímeros epóxi e de suas transformações estruturais. Os valores de  $T_g$  são diferentes se verificada a mobilidade das cadeias moleculares (DMA) ou efeitos térmicos (DSC) (10).

Tabela 2. Propriedades DMA

Propriedade	Proporção		
	EHU1	EHU2	EHU3
$T_g$ (E') (°C)	142	122	116
Módulo de armazenamento – 25 °C (MPa)	2250	2150	2640
Módulo de perda – 25 °C (MPa)	34	30	35
Tan delta (°C)	148	143	144

Pela análise de Sonelastic® (Tabela 3), observou-se aumento no módulo de elasticidade com o aumento do teor de acelerador incorporado. Os valores de módulo de cisalhamento permaneceram similares e houve um aumento do Poisson com o aumento da proporção de acelerador.

Tabela 3. Propriedades Sonelastic®

Propriedades	Proporção		
	EHU1	EHU2	EHU3
Módulo de elasticidade (MPa)	3,51 ± 0,09	3,63 ± 0,10	3,69 ± 0,13
Módulo de cisalhamento (MPa)	1,38 ± 0,03	1,39 ± 0,04	1,31 ± 0,06
Poisson	0,28 ± 0,03	0,30 ± 0,02	0,45 ± 0,05

A formulação EHU2, selecionada a partir da avaliação dos resultados anteriores, foi caracterizada e apresenta valores de resistência à tração de 50,0 ± 5,34 MPa e módulo de elasticidade de 2,87 ± 0,28 GPa, viscosidade (25 °C) de 12,2 Pa·s, tempo de gelificação (120 °C) de 30 a 35 min, e densidade de 1,21 g·cm<sup>3</sup>. A temperatura na qual ocorreu perda de massa de 10% ( $T_{10\%}$ ) foi de 388 °C, e a temperatura máxima de degradação ( $T_{pico}$ ) foi de 424 °C. Esses resultados são comparados a resinas epóxis comerciais usadas para enrolamento filamentar, conforme reportado na literatura (9).

## **CONCLUSÃO**

O presente estudo avaliou a influência de diferentes teores de acelerador à base de ureia nas propriedades térmicas e mecânicas de uma resina epóxi curada com endurecedor amínico, visando sua aplicação em materiais compósitos. Os resultados demonstraram que a adição de acelerador modifica significativamente o comportamento térmico e mecânico do sistema epóxi, com a concentração de U2 de acelerador se destacando por proporcionar o melhor equilíbrio entre propriedades mecânicas e térmicas.

A formulação EHU2 apresentou um módulo de armazenamento adequado, uma transição vítrea ( $T_g$ ) otimizada e uma rigidez compatível com aplicações estruturais, mantendo, ao mesmo tempo, uma boa processabilidade. Esses resultados indicam que a formulação EHU2 é a mais indicada para compósitos que necessitam de um balanço entre resistência mecânica e estabilidade térmica.

Assim, a incorporação com a proporção U2 de acelerador à base de ureia em resinas epóxi pode ser considerada uma estratégia eficaz para melhorar o desempenho de compósitos estruturais, oferecendo uma solução viável para aplicações industriais que exigem materiais com alta performance mecânica e térmica.

## **AGRADECIMENTOS**

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

## **REFERÊNCIAS**

- (1) 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: 10.1002/pc.25642.

- (2) 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: 10.1002/pc.28311.
- (3) DLUGAJ, A. M.; ARRABIYEH, P. A.; ECKRICH, M.; MAY, D. Dual-Curable Epoxy-Amine Thermosets: Influence of Stoichiometry and Ratio between Hardeners on Thermal and Thermomechanical Properties, *Applied Polymer Material*, v. 6, n. 5, p. 2902–2912, 2024. doi: 10.1021/acsapm.3c03132.
- (4) HAYATY, M.; HONARKAR, H.; BEHESHTY, M. H. Curing behavior of dicyandiamide/epoxy resin system using different accelerators, *Iranian Polymer Journal*, v. 22, n. 8, p. 591–598, 2013, doi: 10.1007/s13726-013-0158-y.
- (5) HAYATY, M.; BEHESHTY, M. H.; ESFANDEH, M. Isothermal differential scanning calorimetry study of a glass/epoxy prepreg,” *Polymer Advanced Technology*, v. 22, n. 6, p. 1001–1006, 2011. doi: 10.1002/pat.1607.
- (6) 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 (English Edition)*, vol. 28, n° 4, p. 337–346, 2019. doi: 10.1007/s13726-019-00704-8.
- (7) GAUKLER, J. C.; MÜLLER, U.; KRÜGER, J. K.; POSSART, W. Functional nano fillers in epoxy-dicyandiamide adhesives for prolonged shelf life and efficient cure, v. n. 10, 2011.
- (8) DELANNOY, R.; QUÉLENNEC, B.; TOGNETTI, V.; DELBREILH, L.; DELPOUVE, N.; RICHAUD, E. Glass and sub-glass relaxation changes induced by thermal ageing of epoxy-amine polymer networks – A DMA study, *Polymer Degradation and Stability*, v. 216, 2023, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110487.
- (9) AKBARI, R.; BEHESHTY, M. H.; SHERVIN, M. Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-based epoxy resins by CTBN liquid rubber, *Iranian Polymer Journal*, v. 22, n. 5, p. 313–324, 2013. doi: 10.1007/s13726-013-0130-x.
- (10) STARTSEV, O. V.; VAPIROV, Y. M.; LEBEDEV, M. P.; KYCHKIN, A. K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis, *Mechanics of Composite Materials*, v. 56, n. 2, p. 227–240, 2020. doi: 10.1007/s11029-020-09875-5.
- (11) KLEIN, T., FONSECA, C., ROMANZINI, D., BIANCHI, O., AMICO, S. C. Thermal, rheological and mechanical properties of epoxy resin formulations, 17° Congresso Brasileiro de Polimeros, realizada de 29 de outubro a 02 de novembro.

## **INFLUENCE OF ACCELERATOR CONTENT ON THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY WITH AMINE HARDENER**

### **ABSTRACT**

This study aimed to evaluate the influence of incorporating different levels of urea-type accelerator into an epoxy resin formulation for subsequent use in composite materials. Bisphenol A diglycidyl ether epoxy resin, aliphatic amine-type hardener, and urea-type accelerator were used in proportions of U1, U2, and U3, with a increase, by mass. The mixture of components was carried out considering several stages of pre-curing, curing, and post-curing. The formulations were characterized by differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis, and Sonelastic<sup>®</sup>. The formulation containing 2% accelerator was selected as the balanced in terms of thermal and mechanical properties, showing a good compromise between modulus of elasticity, storage modulus, and glass transition temperature ( $T_g$ ). Additional tests conducted on this formulation confirmed its viability for use in structural composites, demonstrating tensile strength and thermal stability comparable to commercial epoxy resins. The results indicate that the addition of 2% accelerator is ideal for optimizing material performance, ensuring efficient curing at lower temperatures while maintaining excellent mechanical properties.

**Keywords:** epoxy resin, thermal characterization, mechanical characterization.