



CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, FÍSICA, MECÂNICA, E REOLÓGICA DE RESINA EPÓXI PARA APLICAÇÃO EM TOWPREG

Becker, C. ^{1*}; 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. E-mail: camile.becker@ufrgs.br*; 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, 95770-000, Feliz, Brasil. E-mail: daiane.romanzini@feliz.ifrs.edu.br.

**autor para correspondência*

RESUMO

Este estudo visa obter e caracterizar uma formulação de resina epóxi utilizando acelerador do tipo ureia e amina alifática como endurecedor. Foram realizadas análises térmicas, mecânicas e reológicas, tanto na resina não-curada quanto nas amostras curadas e pós-curadas. A formulação não-curada foi caracterizada por análises de viscosidade, tempo de gel e por calorimetria diferencial de varredura, enquanto as amostras curadas e pós-curadas foram caracterizadas por análises térmicas, densidade, ensaio não-destrutivo e de tração. Para as amostras curadas e pós-curadas, pela análise dinâmico-mecânica, a temperatura de transição vítrea foi obtida com os dados de módulo de armazenamento (~128 °C) e de tan delta (~143 °C). O módulo de elasticidade foi de 3,7 GPa (pelo Sonelastic) e 3,20 GPa (por ensaio de tração), e a densidade de 1,20 g.cm⁻³. Os resultados das análises comparados aos da literatura para formulações comerciais mostraram-se adequados para uso na produção de *towpreg*.

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

INTRODUÇÃO

A resina epóxi é amplamente utilizada há mais de 50 anos devido às suas propriedades atrativas, como alta adesão a diversos substratos, elevada resistência química e mecânica. Essa resina é a escolha preferencial em diversos setores industriais, incluindo revestimentos, adesivos, laminados e compósitos, entre outros (1-4). *Towpregs* são feixes contínuos de fibras pré-impregnados com resina, em geral epóxi, parcialmente curada no estágio *B-stage*, sendo armazenados a frio.

Os *towpregs* são usados em algumas técnicas de fabricação de compósitos que utilizam fibras contínuas, como o enrolamento filamental do tipo seco (1,5). Nesse processo, os *towpregs* são depositados em torno de um mandril rotatório, atingindo vantagens como alta velocidade, qualidade e rendimento.

Este trabalho visa desenvolver uma formulação à base de resina epóxi com acelerador do tipo ureia para conferir as características necessárias ao uso da resina para o preparo de *towpreg* de fibra de carbono. Para isso, foi caracterizada uma formulação de resina epóxi quanto às propriedades mecânicas e térmicas com objetivo de atingir as características de resinas comerciais específicas para esse uso.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais empregados foram a resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) doada pela Olin Company, uma amina alifática e um acelerador do tipo ureia, adquiridos da empresa Sigma Aldrich. A formulação foi preparada misturando a resina com o endurecedor por agitação mecânica (Ultra-Turrax® – IKA 718). Em seguida, foi realizada a pré-cura em estufa. Após, foi feita a adição do acelerador sob agitação manual. Posteriormente, a mistura permaneceu em estufa a vácuo por 20 min. A cura do material foi realizada.

As propriedades reológicas, como tempo de gel e viscosidade, foram obtidas por reômetro compacto, Anton Paar MCR 101, na temperatura de processamento (120 °C) a uma taxa de cisalhamento constante de 1 s^{-1} (ASTM 2983), utilizando a geometria cone-placa de 50 mm.

Análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em atmosfera inerte de nitrogênio, a um fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

foi conduzida em um calorímetro TA Instruments Q20, em atmosfera de nitrogênio (50 mL.min⁻¹), com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹, entre 25 e 250 °C. No primeiro ciclo de aquecimento, foram identificadas a temperatura em que o material inicia a cura (T_{onset}), a temperatura de pico máximo de fluxo de calor (T_{pico}), e a variação de entalpia na cura (ΔH). No segundo ciclo, verificou-se a temperatura de transição vítrea (T_g). Análise dinâmico-mecânica (DMA) foi conduzida no equipamento TA Instruments TA2980, a uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, entre 25 °C a 200 °C, utilizando o modo *dual cantilever*.

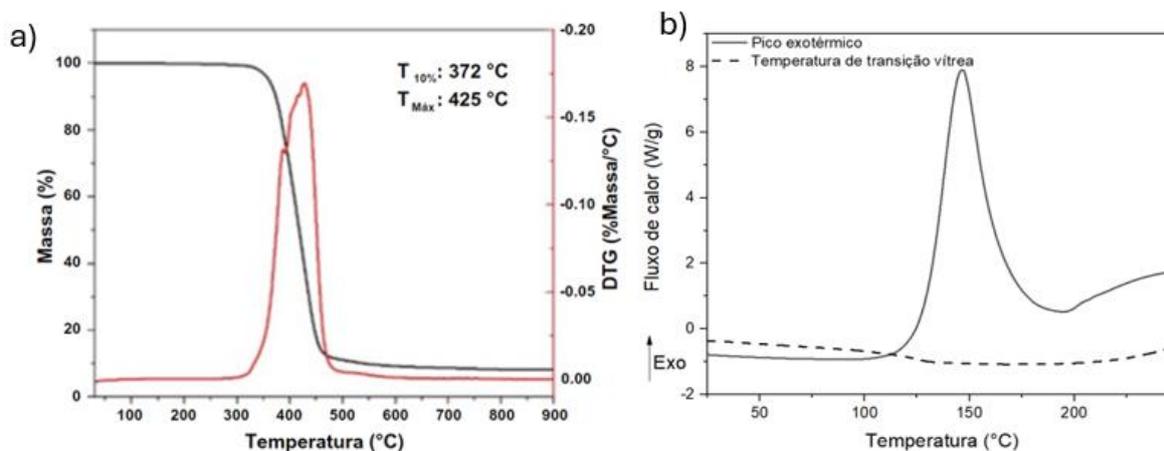
Análise de densidade das amostras curadas foi realizada seguindo a ASTM D792. O equipamento Sonelastic® (ATCP Engenharia Física) foi utilizado para determinar os módulos de elasticidade e de cisalhamento e o Poisson de amostras de dimensões de 35 × 12,6 × 4 mm, com 10 medições, de acordo com a norma ASTM E1876. O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D638, no equipamento Instron com célula de carga de 100 kN e velocidade de 5 mm.min⁻¹. As medidas de deformação foram obtidas por *clip gauge*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos por TGA e DSC estão apresentados na Figura 1. Pode-se observar um evento principal de perda de massa (Figura 1a), típico de sistemas de resina epóxi curada, com máxima velocidade de degradação acontecendo na temperatura de 425 °C ($T_{\text{máx}}$). A temperatura na qual ocorre 10% de perda de massa ($T_{10\%}$) foi de 372 °C, indicando uma estabilidade térmica elevada quando comparada aos resultados de Sales *et al.* (6), que obtiveram uma temperatura máxima entre 345 e 350 °C. Além disso, Klein *et al.* (7) relataram um valor de $T_{10\%}$ de ~350 °C em um sistema epóxi/dicianodiamida/ureia.

A Figura 1b e a Tabela 1 apresentam os resultados obtidos por análise de DSC, com valores de T_{pico} de ~148 °C e T_{onset} de ~119 °C, e variação de entalpia de 227 J/g. Os estudos de Hayaty *et al.* (4) apresentaram resultados similares, com valores da ΔH entre 256 - 306 J/g, T_{pico} entre 139 - 154 °C e T_{onset} entre 119 - 123 °C. Acima de 180 °C, para a curva do primeiro ciclo, observa-se um novo evento exotérmico. Dlugaj *et al.* (8) observaram que há liberação de calor após 200 °C devido à fusão do endurecedor, sendo que a polimerização ocorre novamente. No segundo ciclo, observa-se a T_g , com um valor de ~123 °C.

Figura 1. Resultados da análise de TGA (a) e de DSC (b) da amostra estudada.



A Tabela 1 também apresenta resultados encontrados na literatura (9) para sistemas contendo epóxi/endurecedor e acelerador do tipo ureia. Vê-se que os valores obtidos estão próximos aos reportados na literatura.

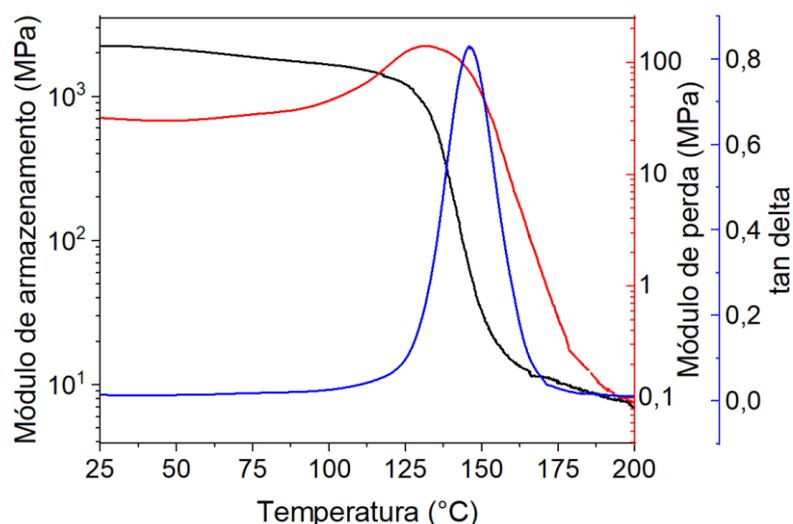
Tabela 1. Resultados da análise de DSC para a amostra estudada e resultados comparativos da literatura.

Propriedade	Valor	Comparativo ⁽⁹⁾
T _{onset} (°C)	119	123 - 134
T _{pico} (°C)	148	143 - 144
T _g (°C)	123	124 - 127
ΔH (J/g)	227	234 - 257

Startsev *et al.* (10) descrevem que a T_g deve ser avaliada por duas razões principais. Primeiro, essa temperatura determina a temperatura máxima de operação dos produtos de compósitos poliméricos, que está próxima ao limite de sua resistência térmica deformacional. E a T_g é um dos indicadores mais precisos de cura de polímeros epóxi e de suas transformações estruturais.

As propriedades viscoelásticas das amostras curadas, inclusive a T_g, foram avaliadas por DMA, e os resultados estão indicados na Figura 2. A T_g obtida a partir da curva do módulo de armazenamento (141 °C) é consideravelmente mais alta que a obtida anteriormente (123 °C). De acordo com Marinucci (11), uma diferença de até 25 °C é aceitável.

Figura 2. Resultados de DMA da amostra estudada.



A Tabela 2 apresenta os valores obtidos a partir das curvas provenientes do DMA. Os módulos de armazenamento e perda a 25 °C foram de 2230 MPa e 32 MPa, respectivamente. A 200 °C, esses valores reduzem para 9,9 MPa e 1,15 MPa, devido ao aumento da mobilidade das cadeias poliméricas (12).

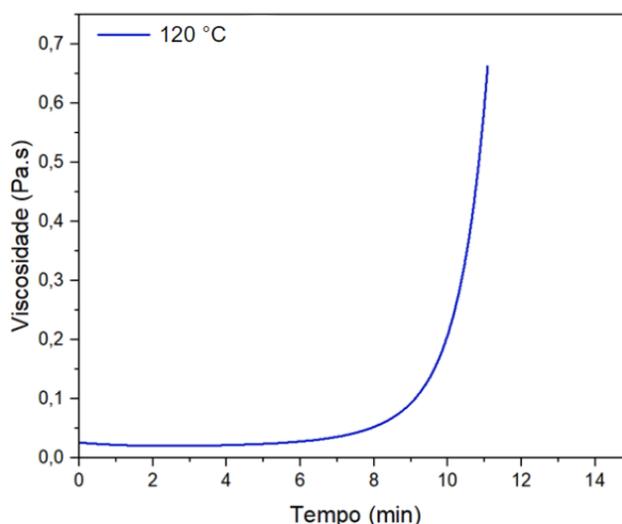
Tabela 2. Resultados da análise de DMA.

Propriedade	Valor	Comparativo
T _g (por E') (°C)	141	112 – 121 ⁽¹⁴⁾
Módulo de armazenamento - 25 °C (MPa)	2230	2253 ⁽¹³⁾
Módulo de armazenamento - 200 °C (MPa)	9,9	-
Módulo de perda - 25 °C (MPa)	32	-
Módulo de perda - 200 °C (MPa)	1,15	-
T _g (por tan delta) (°C)	146	143 – 210 ⁽¹⁴⁾

Ao comparar os valores de módulo de armazenamento de Mohan e Kanny (13), os resultados obtidos na análise estão dentro dos conformes. Da mesma forma para a T_g por tan delta (14), a qual verifica-se que as temperaturas estão dentro da faixa desejada, contudo, há uma exceção da T_g obtida por E', que excede o valor desejado.

A Figura 3 apresenta a variação da viscosidade da resina em função do tempo, à temperatura de 120 °C. Os resultados indicam uma viscosidade de 11,4 mPa·s a 25 °C, próximo ao reportado na literatura, que na média varia entre 12 - 16 mPa·s (15). O tempo de gel a 120 °C ocorre entre 8 - 10 min, um período relativamente curto para processamento. Para comparação, o tempo de gel pelo Datasheet da TCR 1111 é de 30 – 35 min a 120 °C.

Figura 3. Viscosidade em função do tempo, à temperatura de 120 °C.



Analisando o resultado para T_{onset} de ~ 119 °C obtido via DSC, era esperado um curto tempo de gel. Nesta temperatura, o seu uso em processos industriais ficaria limitado, se comparado a outras resinas comerciais. Para aumentar o tempo de gel, pode-se diminuir a temperatura de processamento. Um estudo mais detalhado seria necessário para determinar a influência da temperatura na viscosidade e no tempo de gel, de modo a encontrar parâmetros adequados para impregnação da resina na fibra.

A análise não-destrutiva indicou um módulo de elasticidade de $3,69 \pm 0,05$ GPa, apresentando alta rigidez.

Foram realizados ensaios de tração em corpos de prova curados e pós-curados, resultando em uma resistência à tração de $51,16 \pm 7,70$ MPa e um módulo de elasticidade de $3,27 \pm 0,2$ GPa, conforme apresentado na Tabela 3. Ambos os resultados permaneceram dentro da faixa esperada comparados aos valores reportados na literatura para uma formulação de resina epóxi/dicy/acelerador (16).

Por último, o valor de densidade foi de $1,20 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo coerente com o valor indicado no *datasheet* de uma resina comercial (UF3325 TCR) utilizada para aplicação em pré-impregnados, que especifica uma densidade de $1,21 \text{ g.cm}^{-3}$.

Tabela 3. Resultados do teste de tração nas amostras curadas.

Propriedade	Valor	Comparativo
Resistência à tração (MPa)	$51,16 \pm 7,70$	$44,37 \pm 10,31$ ⁽¹⁶⁾
Módulo de elasticidade (GPa)	$3,27 \pm 0,20$	$3,01 \pm 0,28$ ⁽¹⁶⁾

CONCLUSÃO

As características físicas e mecânicas da formulação de resina epóxi utilizando acelerador do tipo ureia e amina alifática como endurecedor foram equivalentes às analisadas na literatura. A resina formulada precisa ser processada a uma temperatura inferior a 120 °C, pois começa sua cura a 119 °C (como observado por DSC). Estes resultados são preliminares, havendo a necessidade de realizar ajustes na formulação e novos estudos para avaliar o tempo de gel em temperaturas inferiores a 120 °C. Além disso, podem ser incorporados aditivos nas formulações para conferir outras características essenciais à manufatura de *towpreg* para produção de compósitos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERGS (projeto Inova Clusters Tecnológicos nº 22/2551-0000839-9) e CAPES pelo suporte financeiro. Além disso, ao apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) e à Olin Corporate pela doação de materiais.

REFERÊNCIAS

- (1) JOIS, K. C.; MOLLING, T.; SCHUSTER, J.; GRIGAT, N.; GRIES, T. Towpreg manufacturing and characterization for filament winding application. *Polymer Composites*, 2024. doi.org/10.1002/pc.28311.
- (2) IKONOMOPOULOS, G.; MARCHETTI, M. Filament Winding Technology: A Numerical Simulation and Experimental Validation of the winding and Curing Phases. 1998. doi.org.ez45.periodicos.capes.gov.br/10.1515/SECM.1998.7.3.15.
- (3) YU, H.; LIU, J.; WEN, X.; JIANG, Z.; WANG, Y.; WANG, L.; ZHENG, J.; FU, A.; TANG, T. Charing polymer wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin. *Polymer*, v. 52, n. 21, p. 4891, 2011. doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.013.
- (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, 2013. doi.org/10.1007/s13726-013-0158-y.

- (5) KAYNAK, C. Y. K. Mechanical performance of composite flat specimens and pressure vessels produced by carbon/epoxy towpreg dry winding. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 42, n. 11-12, p. 558, 2023. doi.org/10.1177/07316844221134029.
- (6) SALES, C.; MARLET, J. M. F.; CARDOSO, A. M.; REZENDE, M. C. Study of thermal behavior of carbon/epoxy laminates exposed to multiple thermal cycles. *Polímeros*, v. 26, 2016. doi.org/10.1590/0104-1428.1769.
- (7) KLEIN, T.; PEREIRA, A. C. M.; BECKER, C.; ROMANZINI, D.; AMICO, S. C.; BIANCHI, O. Effect of nano-silica and carbon nanotubes on the rheology and flammability behavior of epoxy. *Nano-structures & Nano-Objects*, v. 39, p. 101260, 2024. doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101260.
- (8) 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.org/10.1021/acsapm.3c03132.
- (9) JAMSHIDI, H.; AKBARI, R.; BEHESHTY, M. H. Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-based epoxy resins using flexible diamine. *Iranian Polymer Journal*, v. 24, p. 399, 2015. doi.org/10.1007/s13726-015-0332-5.
- (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, 2020. doi.org/10.1007/s11029-020-09875-5.
- (11) MARINUCCI, Gerson. *Materiais compósitos poliméricos*. São Paulo: Artliber Editora, 2011.
- (12) CASSU, S. N.; FELISBERTO, I. M. Dynamic mechanical behavior and relaxations in polymers and polymeric blends. *Química Nova*, v. 28, n. 2, 2005. doi.org/10.1590/S0100-40422005000200017.
- (13) MOHAN, T. P.; KANNY, K. Dynamic mechanical analysis of glass fiber reinforced epoxy filled nanoclay hybrid composites. *Materials Today: Proceedings*, 2023. doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.282.
- (14) LIU, Jiaming et al. Ultra-high cross-linked active ester-cured epoxy resins: Side group cross-linking for performance enhancement. *Polymer*, 2024. doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127063.

(15) LIMA, José Eduardo Salgueiro; ASSUMPÇÃO, Thiago Alexandre Alves de. Estudos de flexibilização de resinas epóxi para utilização em compósitos. *Revista Caleidoscópio*, v. 11, n. 1, 2019.

(16) MAHNAM, N.; BEHESHTY, M. H.; BARMAR, M.; SHERVIN, M. Modification of dicyandiamide-cured epoxy resin with different molecular weights of polyethylene glycol and its effect on epoxy/glass prepreg characteristics. *High Performance Polymers*, v. 25, n. 6, p. 705, 2013. doi.org/10.1177/0954008313483151.

THERMAL, PHYSICAL, MECHANICAL, AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF EPOXY RESIN FOR TOWPREG

ABSTRACT

This study aims to characterize an epoxy resin formulation using a urea-type accelerator and an aliphatic amine as a hardener. Thermal, mechanical, and rheological analyses were performed on the uncured resin and the cured and post-cured samples. The uncured formulation was characterized by differential scanning calorimetry (DSC), viscosity, and gel time, while the cured and post-cured samples were characterized by thermal analysis, density measurements, tensile testing, and non-destructive testing (Sonelastic®). For the cured and post-cured samples, dynamic mechanical analysis (DMA) reported glass transition temperatures based on the storage modulus (~128 °C) and tan delta (~143 °C). The elastic modulus values were 3.7 GPa (Sonelastic®) and 3.20 GPa (tensile test), with a density of 1.20 g.cm⁻³. The analysis results, compared with literature data on commercial resins, were found to be suitable for use in towpreg production.

Keywords: mechanical characterization, thermal characterization, epoxy.