

CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS EPÓXI PARA COMPÓSITOS CURADAS ATRAVÉS DE IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS

Daniel Kersting^{1,2*}, Hélio Wiebeck², Fábio José Esper³

1) Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo–CTMSP. São Paulo, Brasil. Correo electrónico: daniel.kersting@usp.br

2) Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica/USP–EPUSP. São Paulo, Brasil.

3) Faculdades Integradas de São Paulo–FISP. São Paulo

Recibido: Diciembre 2014; Aceptado: Abril 2015

RESUMEN

O presente trabalho trata da caracterização de resinas epóxi curadas por irradiação de micro-ondas, aplicadas na produção de compósitos, através das técnicas de TGA, DSC e FTIR. Conjuntamente a estas técnicas foram avaliadas de forma indireta a capacidade de absorção de micro-ondas das resinas epóxi selecionadas.

O forno de micro-ondas escolhido para o trabalho foi um modelo comercial especialmente adaptado para a realização do trabalho. Os resultados obtidos são promissores, pois confirmam o observado na literatura com relação ao tempo e nível de potência necessários para a cura, bem como com relação as propriedades térmicas.

Os tempos para cura da resina epóxi são menores que os obtidos para cura em estufa, com menor gasto de energia, e a temperatura de degradação e temperatura de transição vítreo são maiores que as normalmente obtidas para cura em estufa.

Palavras-chave: Resina epóxi, Cura por micro-ondas, análise térmica, FTIR.

ABSTRACT

The present work deals with the characterization of epoxy resins cured by microwave irradiation, applied in the production of composites, through the techniques of TGA, DSC and FTIR. Together these techniques were indirectly evaluated the capacity of microwave absorption of selected epoxy resins.

The oven microwave chosen for the job was a commercial model specially adapted for carrying out the work. The results are promising, because they confirm the findings in the literature with respect to time and power level needed for the cure and thermal properties with respect.

The time for curing the epoxy resin are lower than those obtained for curing in oven, with lower energy expenditure, and the degradation temperature and glass transition temperature are higher than those normally obtained for curing in oven.

Keywords: Epoxy resin, Healing Microwave, Thermal Analysis, FTIR.

INTRODUÇÃO

Atualmente, o emprego de resinas epóxi se consolida cada vez mais em diferentes tipos de aplicações. Desde a produção de peças de engenharia, bem como na produção de materiais compósitos, as propriedades das resinas epóxi, processos de fabricação, entre outros fatores, vez sendo extensivamente estudados. Neste sentido, nos últimos anos tem sido buscadas tecnologias que podem promover aprimoramento nos processos já existentes. Um destas tecnologias é a de irradiação de micro-ondas. Os primeiros usos de micro-ondas em polímeros datam de 1968, com as primeiras tentativas de cura de resinas epóxi. São relatadas na literatura algumas polimerizações, principalmente em cadeia, envolvendo diferentes tipos de monômeros [1].

Esta forma relativamente nova de transferência de energia oferece diversas vantagens distintas do aquecimento realizado em estufas e fornos convencionais, com aquecimento altamente seletivo;

rápido (quase instantâneo); e controlável. A energia transmitida via micro-ondas possui um comprimento de onda grande se comparado a outras radiações, e oferece um maior poder de penetração que outras radiações, como ultravioleta ou feixe de elétrons. Apesar desta vantagem, a frequência de micro-ondas (2,45 GHz) não oferece energia o suficiente para proporcionar a quebra de ligações químicas, ocorrendo somente aquecimento dissipativo acelerado, e a distribuição de energia rapidamente através do volume do material [2].

Os diferentes mecanismos de transferência de energia em sistemas de aquecimento de micro-ondas também resultam em vários novos desafios para processamento de materiais. Na Figura 1 é apresentado o comportamento para alguns tipos de materiais.

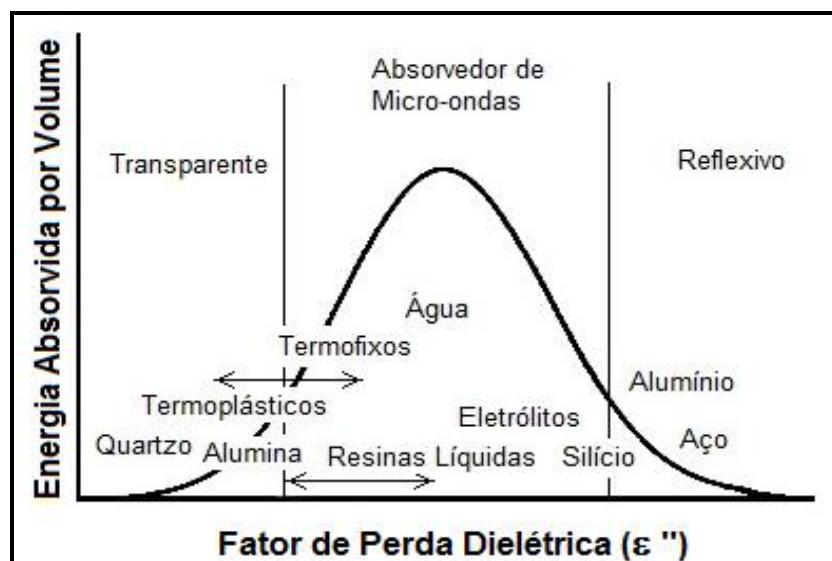


Figura 1. Fator de perda dielétrica versus energia absorvida por volume para alguns tipos de materiais [3].

Apenas materiais absorvedores de micro-ondas possuem capacidade de converter energia de micro-ondas através de aquecimento via rotação de dipolo ou condução iônica. Além disso, na medida que os diferentes tipos de materiais são processados, ocorrem alterações físicas e estruturais que afetam as propriedades físicas relacionadas à capacidade de absorção de micro-ondas (permeabilidade, constante e fator de perda dielétricas). Especialmente para o caso de resinas termofixas, como a resina epóxi, na medida que a reação de cura ocorre, a capacidade de absorção de micro-ondas, e conversão em calor, decai consideravelmente. Materiais transparentes a micro-ondas (como teflon, p. e.), e materiais reflexivos (como metais, p.e.), não geram calor ao interagir com a radiação de micro-ondas [3].

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais. Para o presente trabalho foram escolhidos três tipos sistema de resina epóxi: MY750 (DGEBA), GY281 (DGEBF) e LY1564 (DGEBA modificado). Todos sistemas também fazem uso de endurecedor a base de anidrido HY2918, e acelerador a base de amina DY062. São de

pot-life longo, normalmente utilizado para fabricação de compósitos, e cura realizada em fornos ou estufas. Todos fornecidos *Araltec Ltda.*, um distribuidor *Huntsman*. Na Tabela 1 seguem as proporções utilizadas, de acordo com catálogo do fornecedor [4].

Tabela 1 – Quantidades de resina, endurecedor e acelerador.

Sistema	Resina	HY2918	DY062
MY750	100	85	0,5
GY281	100	96	0,5
LY1564	100	100	0,5

OBS: partes em peso de cada um dos componentes

Métodos. As amostras de 22 g de resina já catalisada foram colocadas em moldes de PP e irradiadas individualmente. As adaptações e testes de cura por micro-ondas foram realizadas utilizando-se um forno doméstico marca *Continental*, modelo MOCT022SD2A1BR, de 1.300 W de potência total. O equipamento possui 10 níveis de potência, e foi preparado de forma a facilitar o processamento de material, proporcionando um melhor controle da energia transmitida às amostras. A medição de temperatura das amostras foi realizada por um Pt100, marca *IOPE*, adaptado ao centro da cavidade do forno de micro-ondas [5].

Os espectros de Infravermelho por Transformada de *Fourier* (FTIR) foram obtidos num espetrômetro marca *Nicolet* modelo iS5 FTIR, equipado com acessório iD3 ATR. Para a aquisição e edição dos espectros obtidos será utilizado o programa *OMINC*, fornecido pela *Thermo Scientific Nicolet*.

Para análise termogravimétrica o equipamento usado foi o TGA/SDTA modelo 851, marca *Mettler-Toledo*. As resinas foram analisadas com velocidade de aquecimento de 10°C/min até 1.000°C para avaliar-se a estabilidade térmica das resinas envolvidas e as principais perdas de massa.

O equipamento usado para DSC foi um differential scanning calorimeter modelo DSC 822, marca *Mettler-Toledo*. Para o estudo do processo de cura das resinas foram feitas varreduras em diferentes condições de tempo e temperatura, para avaliação das T_g 's obtidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios foram iniciados realizando-se uma varredura para determinação de condições de operação seguras (nível de potência *versus* tempo de irradiação) que fornecessem amostras próprias para avaliação posterior em TGA, DSC e FTIR. Para tanto, a temperatura de operação das amostras seguiu a indicação do fabricante, e foi limitada entre 65 e 85°C. Abaixo desta faixa a reação torna-se muito lenta, e acima problemas de contração e formação de poros de vazios aparecem [4].

A escolha por moldes de PP veio ao encontro destas necessidades, e também foi realizada em virtude das dificuldades encontradas com outros tipos de materiais com propriedades anti-adherentes, e com o uso de desmoldantes. Com o uso de moldes de PP, a temperatura ficou limitada a 85–90°C, coincidindo com os limites superiores definidos para operação com as resinas.

Obtenção de amostras curadas via micro-ondas. Foram adicionados de 22 g do sistema epóxi a base de DGEBA (MY750), preparado conforme descrito anteriormente, em um molde de PP com cerca de 30 mm de diâmetro, e 15 mm de altura. A amostra, por questões de segurança, foi irradiada apenas por um minuto, no nível de potência 100.

A amostra superaqueceu, atingindo mais 90°C em menos de 30 s de irradiação. Um novo teste foi realizado no nível de potência 90, e o mesmo efeito foi percebido. Em menos de um minuto a amostra atingiu mais de 90°C. Outros níveis de potência foram testados a partir de então, sendo que apenas abaixo do nível de potência 50 foi possível monitorar temperatura adequadamente, sem provocar superaquecimento do molde de PP, bem como da amostra.

Tabela 2 – Níveis de Potência Irradiada versus tempo

Nível de Potência Irradiada	Tempo para atingir 85 C
100	Menos de 0,5 minuto
90	Menos de 0,75 minuto
80	Menos de 1 minuto
70	Menos de 1 minuto
60	Menos de 1,5 minuto
50	Menos de 1,5 minuto
40	1,5 minuto
30	2 minutos
20	4 minutos
10	não atingiu

A única exceção ficou por conta da amostra irradiada no nível de potência 10 que após 30 minutos de ensaio permaneceu em temperaturas inferiores a 65°C, sem iniciar efetivamente processo de cura. Na Figura 2 seguem os demais resultados obtidos.

Outro fator importante a ser notado é a variação da capacidade do sistema epóxi testado, em absorver energia de micro-ondas. Nos testes feitos mantendo-se o nível de potência foi notado que a capacidade de absorver reduziu-se no decorrer do processo de cura.

A reação de cura proporcionou um aumento de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas reduzindo os dipolos existentes e a capacidade de migração das moléculas dentro da amostra. Em decorrência deste comportamento é que temos a redução gradual de temperatura das amostras já submetidas à cura, mesmo com a manutenção da irradiação de micro-ondas sobre a amostra [6–9].

Por fim, o aquecimento obtido através de irradiação foi avaliado quanto à capacidade de proporcionar cura de amostras sem uso de aceleradores no sistema epóxi. Diversos tipos de sistemas

epóxi podem ser curados termicamente sem a presença de um acelerador em sua formulação, e o mesmo sistema epóxi a base de DGEBA avaliado anteriormente foi testado, sem a adição do acelerador previsto na formulação. As amostras foram irradiadas nos níveis de potência 10, 20, 30 e 40, absorvendo energia da mesma forma que as demais amostras que tiveram a adição de acelerador em sua formulação.

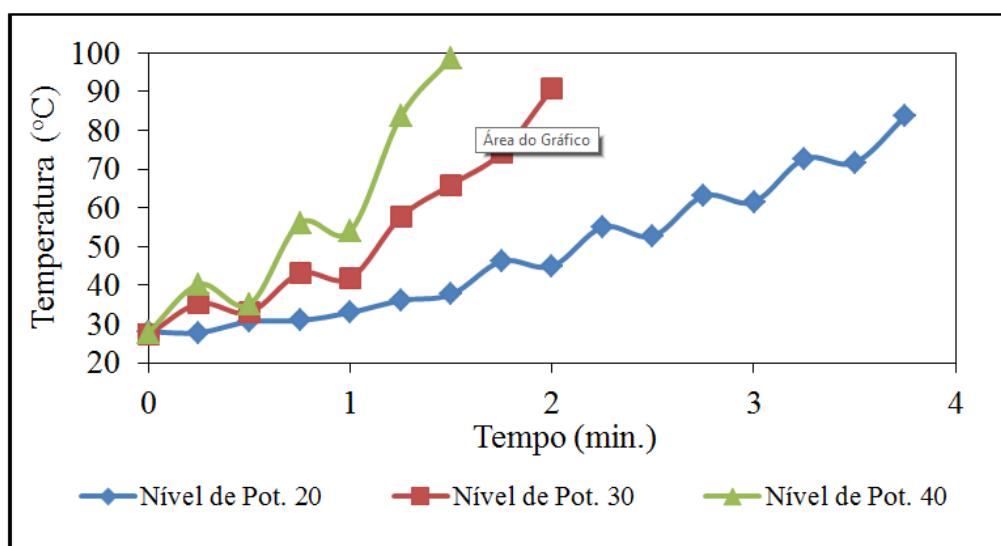


Figura 2. Irradiação por micro-ondas de amostras de resina epóxi em moldes de PP, nos níveis de potência 20, 30, e 40.

Apesar de demonstrarem o mesmo forte aquecimento notado anteriormente, a ausência do acelerador a base de amina na formulação resultou em uma ausência de cura da amostra, permanecendo a mesma em estado líquido, com pequena perda de massa em virtude da evaporação do endurecedor a base de anidrido.

Propriedades térmicas. O sistema epóxi processado por micro-ondas, conforme apresentado no item anterior, foi estudado através em um TGA/SDTA de forma a determinar a temperatura de degradação. Esta informação é uma importante referência para uma futura operação segura do equipamento de DSC, e um indicador do nível de ligação cruzadas obtidas, fator este calculado através da T_g obtida. Para alguns tipos de resinas epóxi, altos valores de temperatura de degradação sugerem um alto grau de ligações cruzadas, e indiretamente, altos valores de T_g [10]. Os resultados obtidos seguem na Figura 3.

A maioria das amostras analisadas apresentou resultados similares, com poucas diferenças na temperatura de degradação e na quantidade de resíduo final. As amostras iniciam a perder peso próximo a temperatura de 200, mas somente em 350°C a perda principal ocorre. A perda parcial de peso entre 200 e 350°C é de 5,74%. A perda principal de peso (85%) ocorre entre 330–480°C, com 6 a 8% de resíduo final.

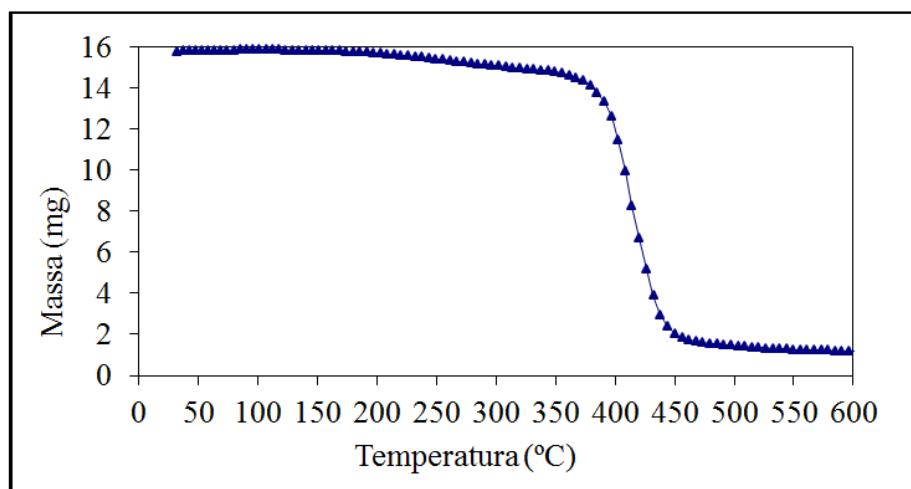


Figura 3. TGA de amostra do sistema epóxi testada através de irradiação com micro-ondas, no nível de potência 30.

Comparando-se com processo de cura térmica, realizado em estufas e fornos, para um sistema epóxi a base de DGEBA, a cura através da irradiação com micro-ondas oferece uma melhor resistência térmica. Em processos de cura térmica, a perda principal de peso ocorre em torno de 200°C aproximadamente, perdendo 85% ou mais, em uma única etapa [11]. Após a execução de ensaios de TGA, foram realizados testes de DSC visando à obtenção de informações sobre o grau de cura da resina, bem como temperatura de transição vítreo. Na Figura 4 são mostrados os resultados obtidos para amostras irradiadas com níveis de potência 10, 20, 30, e 40.

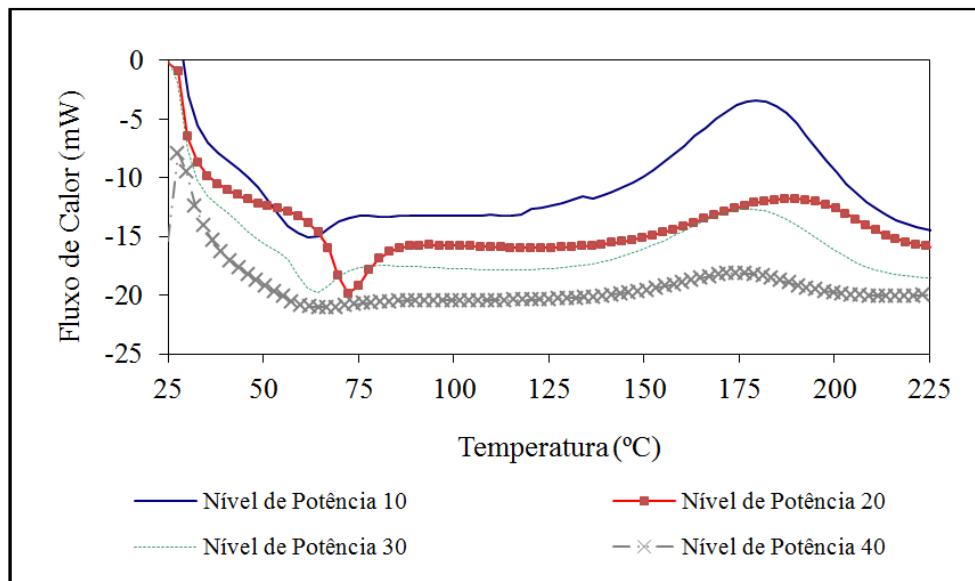


Figura 4. Gráfico de DSC apresentando temperaturas de transição vítreo, e temperaturas de cura para amostras curadas em níveis de potência 10, 20, 30, e 40.

Além do problema do molde de PP possuir limitação de temperatura para operar, os testes com nível de potência acima de 40 deixaram de ser executados porque o sistema epóxi estudado também começa a evaporar, com temperaturas atingindo a 180°C para as potências mais altas.

Os resultados de DSC para as amostras do sistema epóxi irradiadas nos níveis de potência de 10 a 40 indicaram que a cura não estava completa. Foram observadas altas temperaturas durante o processo de cura (acima de 100°C), mas as mesmas foram insuficientes para prover uma cura completa. A fim de proporcionar um melhor grau de cura, as amostras foram submetidas um processo de pós-cura, num forno, por 60 minutos a 200°C. Os resultados obtidos após o processo de pós-cura são apresentadas na Figura 5 [10].

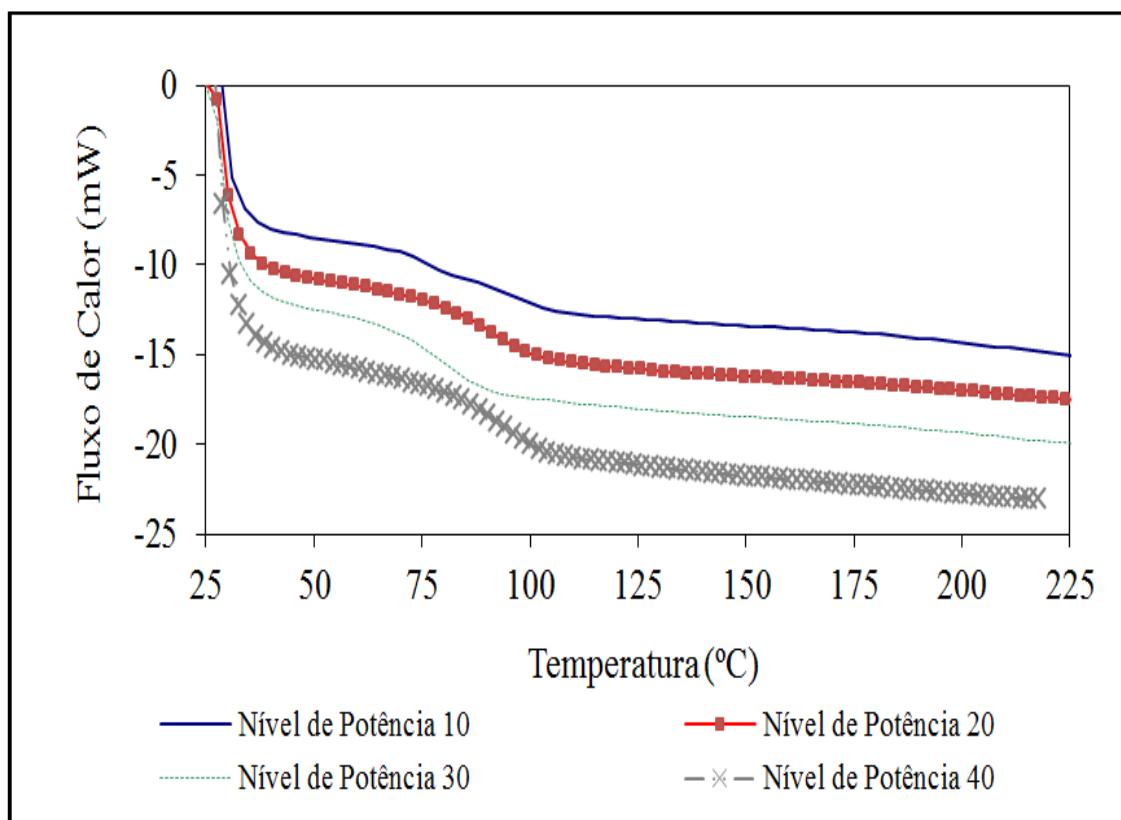


Figura 5. Análise de DSC de amostras irradiadas nos níveis de potência de 10 a 40, após processo de pós-cura.

Após o processo de pós-cura, nenhum calor foi liberado em testes de DSC para as amostras, indicando que o processo de cura ocorreu completamente. Na Figura 4 pode ser visto que a após o processo de pós-cura, duas T_g ocorrem nas amostras, uma primeira T_g entre 60–80°C, e uma segunda entre 170–190°C. Comparando os resultados com os obtidos a partir da T_g do processo de cura tradicional, para resinas epóxi do tipo DGEBA, é possível ganhar pelo menos 50°C na T_g através do processamento com irradiação de micro-ondas [12].

Caracterização por FTIR. As amostras produzidas via irradiação de micro-ondas, em diferentes níveis de potência (10 a 40), resultaram em polímeros similares entre si. Os principais picos característicos são observados nas amostras avaliadas. Na Figura 6 é possível observar os espectros de FTIR produzidos para amostras irradiadas com 10 e 40 de nível de potência.

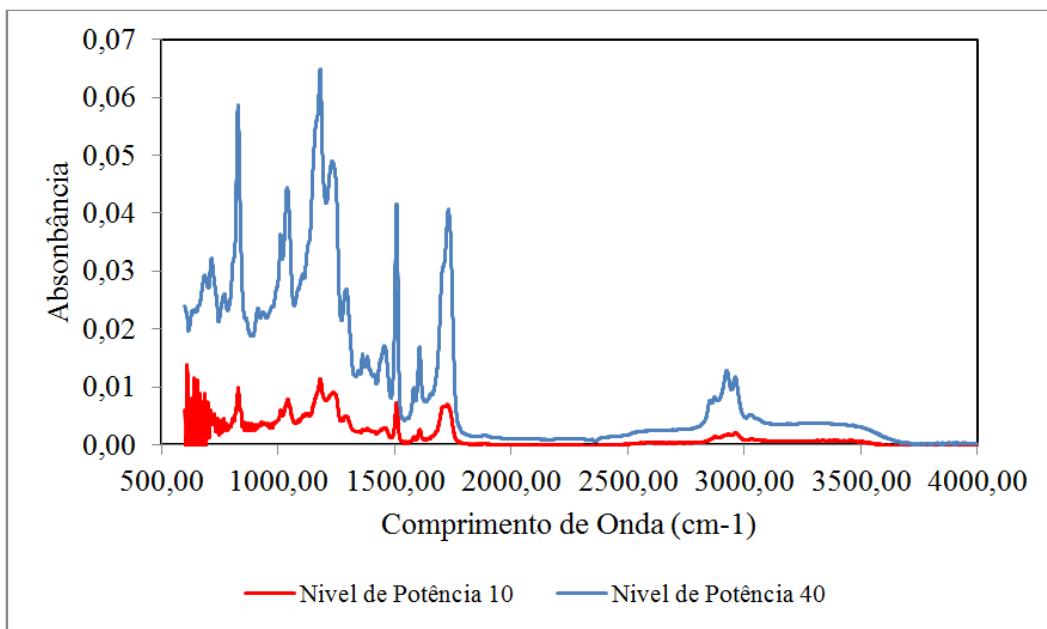


Figura 6. Espectros de FTIR de amostras de resina epóxi MY750 curada via irradiação de micro-ondas com níveis de potência de 10 e 40.

Algumas das bandas características de absorção presentes no espectro da Figura 6, e são as seguintes: entre 3.600 e 3.400 cm⁻¹ absorção referente à OH, de 950 a 860 cm⁻¹ absorções referentes ao grupo epóxido, e na faixa de 1.100 cm⁻¹ referente à presença de éter aromático. O processamento via micro-ondas não produziu alterações perceptíveis via FTIR, resultando em espectros semelhantes para a maior parte dos casos [13].

Avaliação de outros sistemas Epóxi: DGEBF e DGEBA modificado. A produção de amostras com os sistemas epóxi a base de DGEBF (GY281) e DGEBA modificado (LY1564) seguiu os mesmos procedimentos adotados inicialmente para o sistema epóxi MY750. As amostras, por questões de segurança, foram irradiadas apenas por um minuto, no nível de potência 100, de forma a confirmar o comportamento esperado. Assim como ocorreu para a amostra a base do sistema MY750, as amostras superaqueceram, atingindo mais 90°C em menos de 30 s de irradiação.

Em face do observado, foram adotados os mesmos procedimentos definidos inicialmente. Apenas abaixo do nível de potência 50 foi possível monitorar temperatura de maneira adequada, sem provocar superaquecimento do molde de PP, bem como da amostra. Na Tabela 3 seguem os resultados obtidos para os sistemas epóxi GY281 e LY1564.

Considerando-se os dados obtidos anteriormente para o sistema epóxi MY750, os sistemas GY281 e LY1564 absorvem melhor a energia irradiada, proporcionando um aquecimento mais rápido das amostras. Este fato pode ser atribuído às quantidades de endurecedor a base de anidrido, bom absorvedor de energia, que são maiores para ambos os casos [14]. Os resultados obtidos indicam que outros sistemas epóxi podem ser utilizados, com a condição de que um de seus componentes seja um bom absorvedor de irradiação de micro-ondas.

Tabela 3 – Níveis de Potência Irradiada versus Tempo para atingir 85°C: GY 281 e LY1564

Nível de Potência	GY281	LY1564
50	Menos de 1,5 min.	Menos de 1 min.
40	<u>1,5 minuto</u>	<u>1 minuto</u>
30	<u>2 minutos</u>	<u>1,5 minuto</u>
20	5 minutos	3 minutos
10	<u>não atingiu</u>	<u>não atingiu</u>

CONCLUSÕES

As técnicas de TGA, DSC e FTIR são válidas para as resinas testadas. A medição de temperatura versus tempo permitiu aferir o comportamento das resinas mediante irradiação. A resistência térmica e T_g das resinas curadas por micro-ondas é superior a cura térmica tradicional, com tempo de cura consideravelmente menor.

Agradecimentos. Agradecemos ao CTMSP, à CAPES, à FAPESP, e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica-USP, pela infraestrutura e pelo apoio necessário a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Sadicoff BL, Amorim MCV, de Mattos MCS “Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com micro-ondas em reações de polimerização”, *Química Nova*, **23**(4), 557 (2000)
2. Tanrattanakul V, SaeTiawet K “Comparison of Microwave and Thermal Cure of Epoxy–Anhydride Resins: Mechanical Properties and Dynamic Characteristics”, *J. Appl. Pol. Sci.*, **97**, 1442 (2005)
3. Clark DE, Folz DC, West JK “Processing materials with microwave energy”, *Mat. Sci. & Eng.*, **A287**, 153 (2000)
4. Catálogo Digital de Produtos Hutsman. Hutsman, 2010
5. Pecoraro E, Davolos MR, Jafelicci Jr M “Adaptações em forno de micro-ondas doméstico para utilização em laboratório”, *Química Nova*, **20**(1), 89 (1997)
6. Levita G, Livvi A, Rolla PA, Culicchi C “Dielectric Monitoring of Epoxy Cure”, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **34**, 2731 (1996)
7. Casalini R, Corezzi S, Livi A, Levita G, Rolla PA “Dielectric Parameters to Monitor the Crosslink of Epoxy Resins”, *Crosslink of Epoxy Resins*, **65**(1), 17 (1997)
8. Zobg L, Hawley MC, Sun R, Kempelet LC “Dielectric Relaxation of Curing DGEBA/mPDA System at 2.45GHz”, *J. Therm. Comp. Mat.*, **22**, 249 (2009)
9. Zobg L, Kempel LC, Hawley MC “Dielectric studies of three epoxy resin systems during microwave cure”, *Polymer*, **46**, 2638 (2005)
10. Pham HQ, Marks MJ “Epoxy Resins”, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, **9**, 678 (2005)
11. Kersting DF “Avaliação de resinas epóxi para fabricação de materiais compósitos pelo processo de pultrusão”. Dissertação de Mestrado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2004
12. Harper CA “Handbook of Plastics. Elastomers and Composites”. 2^a Edición. McGraw–Hill Inc. New York, 1992
13. Sun T, Chang XL, Lai JW “Experimental studies on epoxy–amine system using microwave and conventional curing approaches”, *Key Eng. Mat*, **501**, 174 (2012)
14. RF Cafe. Dielectric Constants Chart em <http://www.rfcafe.com/references/electrical/dielectric-constants-strengths.htm>. Consultado em 09 de maio de 2014.