



COMPATIBILIZAÇÃO DE RESINA EPÓXI COM ELASTÔMERO LÍQUIDO DE POLIISOPRENO CARBOXILADO

Caio R. F. do Nascimento^{1,2*} e Bluma G. Soares²

1 - Instituto Nacional de Tecnologia. Av. Venezuela, 82, sala 106, Rio de Janeiro, CEP: 20081-312 RJ.
caio.nascimento@int.gov.br

2 – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

RESUMO

Resinas epóxi são definidas como pré-polímeros contendo baixa massa molar e mais de um anel com três membros, classificado como anel epóxi, epoxídico ou oxirano. As resinas epóxi são uma importante classe de polímeros termorrígidos devido às diversas formas de processamento que torna possível a sua aplicação em distintos setores industriais, a saber: tintas, adesivos, revestimentos na indústria aeroespacial, matrizes de compósitos. As resinas epóxi possuem boas propriedades térmicas, adesivas, de barreira, em particular contra processos corrosivos, e mecânicas, embora sejam frágeis, com baixa resistência à propagação de trincas e fraturas em virtude da sua elevada densidade de ligações cruzadas. Para se melhorar a tenacidade destes materiais, pode-se adicionar modificadores de impacto em sua composição, tais como elastômeros reativos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a compatibilidade entre resina epóxi à base éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) e borracha líquida de poliisopreno carboxilado e sua possível aplicação como adesivo. O presente trabalho descreve a modificação de 100 phr da resina epóxi, com o uso de 10 phr do elastômero líquido poliisopreno funcionalizado com anidrido maleico e ácido carboxílico em diferentes viscosidades. O processo de cura foi avaliado e as propriedades mecânicas, térmicas, adesivas e morfológicas também foram estudadas. As misturas apresentaram um aumento de até 348 % de deformação no ensaio de flexão, quando comparadas com a resina epóxi pura.

Palavras-chave: Resina epóxi, poliisopreno líquido, DGEBA.

INTRODUÇÃO

As resinas epoxídicas são uma classe de polímeros termorrígidos, possuem diversas formas de processamento e áreas de aplicação em distintos setores industriais, tais como produção de tintas e adesivos, revestimentos na indústria aeroespacial e matrizes de compósitos. Possuem boas propriedades térmicas, mecânicas, adesivas e de barreira, em particular contra processos corrosivos. Entretanto, são frágeis, com baixa tenacidade e baixa resistência à propagação de trincas e fraturas em virtude da sua elevada densidade de ligações cruzadas⁽¹⁾.

Em consequência desta baixa tenacidade, muitas tentativas têm sido feitas para melhorar suas propriedades usando uma variedade de agentes tenacificantes ou de reforço, que melhorem a sua energia de fratura, resistência ao impacto e capacidade de deformação do polímero^(2,3).

O desenvolvimento de novos compósitos poliméricos de adesivos, com base em termorrígidos ou elastômeros visa as mais diversas aplicações e melhorias das propriedades adesivas ou

mecânicas, ao se comparar com os produtos já comercializados atualmente⁽³⁾. Como principais vantagens dos adesivos epoxídicos tem-se a compatibilidade com a maioria das superfícies, facilidade na aplicação, baixa temperatura de aplicação, resistência química e mecânica. Alguns estudos indicaram o aumento das propriedades mecânicas dos adesivos por efeito da modificação química das resinas epóxi com elastômeros⁽⁴⁻⁶⁾.

O objetivo deste trabalho foi investigar a eficiência da adição de borrachas de poliisopreno funcionalizadas como modificadoras de impacto da resina epóxi à base de éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA) através da morfologia, propriedades reológicas, mecânicas e térmicas destas novas misturas desenvolvidas e sua possível aplicação como adesivo estrutural.

MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes: Poliisopreno líquido modificado com anidrido maleico e ácido carboxílico fornecido pela Kuraray (Tabela 1). Resina epóxi à base de éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) previamente seco à 70 °C por 4 horas, agente de cura anidrido metil-tetrahidroftálico e catalisador benzildimetilamina foram adquiridos da Epoxy Fiber.

Tabela 1: Composições do poliisopreno líquido modificado. Fonte: Adaptado da Kuraray®, 2020.

Sigla	Grupo carboxílico	Viscosidade (Pa.s a 38 °C)	Número de grupos/polímero
AM1	Anidrido maleico	7	3
AM2	Anidrido maleico	24	6
AC1	Ácido carboxílico	13	3
AC2	Ácido carboxílico	48	6

Métodos: As amostras foram preparadas, na temperatura ambiente (Tabela 2) por meio de misturas mecânicas realizadas no Speed Mixer, da FlackTec Inc., a 3500 rpm por 10 minutos. Inicialmente a borracha foi vertida na resina epóxi e promoveu-se a mistura por 5 minutos. Posteriormente, foi adicionado à mistura o anidrido metil-tetrahidro ftálico (MHTPA) e o catalisador (CL1007), seguido por mais uma etapa de mistura por 5 minutos.

Finalizada a mistura, as amostras foram vertidas em molde de silicone e levadas ao aquecimento em estufa com circulação de ar na seguinte sequência de aquecimento: 3 h a 80 °C, 2 h a 110 °C e 1 h a 130 °C, para que as reações de cura e pós-cura ocorressem. Em seguida, foram levadas ao resfriamento na temperatura ambiente.

Tabela 2: Composição das amostras.

Amostra	Resina epóxi (phr)	MHTPA (phr)	CL 1007 (phr)	AM1 (phr)	AM2 (phr)	AC1 (phr)	AC2 (phr)
RE	100	80	1	0	0	0	0
REAM1	100	80	1	10	0	0	0
REAM2	100	80	1	0	10	0	0
REAC1	100	80	1	0	0	10	0
REAC2	100	80	1	0	0	0	10

As amostras ainda não reticuladas, foram submetidas à análise reológica, no reômetro Discovery HR-1, da TA Instruments. Utilizou-se a geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro, distância de 1,0 mm, modo oscilatório, frequência de 1 Hz, deformação de 1 %, isoterma a 120°C em atmosfera de nitrogênio e duração de 3600 s.

A morfologia dos corpos de prova fraturados do ensaio de flexão foi investigada no microscópio eletrônico de varredura VEGA III da TESCAN operando a 20 kV.

As propriedades mecânicas de flexão em três pontos foram avaliadas na máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 3000, fundamentando-se na Norma ASTM D790-15. As dimensões dos corpos de prova utilizadas foram 60x12x3 mm, velocidade do ensaio em 1 mm/min.

A estabilidade térmica foi avaliada através do analisador termogravimétrico NETZSCH, modelo STA 409 Pc Luxx. As condições de análise foram aquecimento de 30 a 600°C, taxa de aquecimento em 10 °C/min, porta-amostra de alumínio, atmosfera de nitrogênio sob fluxo de 60 mL/min.

O ensaio de resistência adesiva em chapas de aço sobrepostas foi realizado na máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 3000, com base na Norma ASTM D1002-19.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise reológica: A diminuição do tempo de gelificação para os compósitos (Tabela 3) sugere que o poliisopreno funcionalizado participou do processo de cura através de reações entre o anidrido (REAM1 e REAM2) ou o grupo carboxílico (REAC1) e o anel oxirano da matriz epóxi, comportamento similar foi observado em sistemas de RE com anidrido modificado e CTBN⁽⁷⁾. Enquanto que o compósito REAC2, contendo elastômero funcionalizado com mais grupos laterais de ácido carboxílico por polímero, apresentou maior tempo de gelificação.

Tabela 3: Resultados da reação de cura das misturas.

Amostra	Tempo de gelificação (s)
RE	942
REAM1	808
REAM2	889
REAC1	742
REAC2	953

É importante observar que as misturas com viscosidade complexa menor que a resina epóxi pura antes da cura tiveram o tempo de gelificação diminuído (Figura 1), indicando que maiores valores de viscosidade impõem maior dificuldade na homogeneização e, conseqüentemente, leva o início da formação das ligações cruzadas para tempos maiores, conforme observado no sistema REAC2⁽⁸⁾.

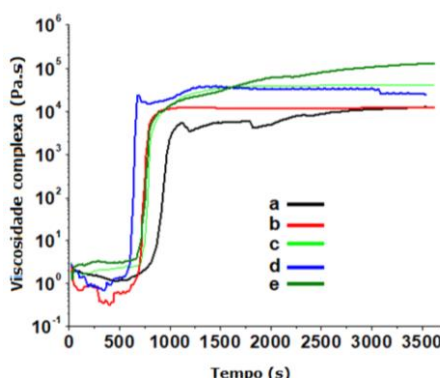


Figura 1: Viscosidade complexa versus tempo a 120 °C dos compósitos contendo resina epóxi e elastômero líquido de isopreno carboxilado. (a) RE; (b) REAM1; (c) REAM2; (d) REAC1; (e) REAC2.

Morfologia: As micrografias mostradas na Figura 2 indicam comportamentos diferentes de fratura entre a resina epóxi pura e as composições contendo elastômero funcionalizado, especialmente as amostras REAM2, REAC1 e REAC2. A amostra REAM1 apresentou

características de fratura frágil, assim como a resina epóxi pura, visualizadas pelas fissuras orientadas em diferentes direções, o que pode explicar o comportamento mecânico similar entre as duas^(9,10).

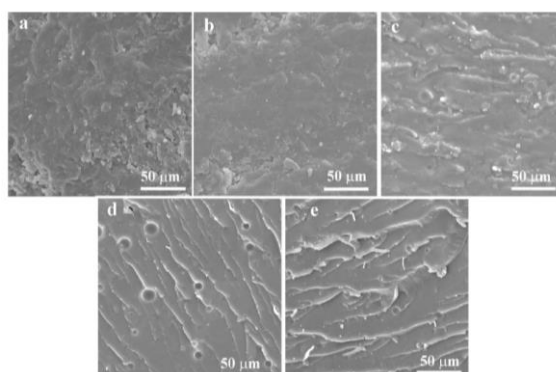


Figura 2: Micrografias das composições com aumento de 280x, a sequência: (a) RE, (b) REAM1, (c) REAM2, (d) REAC1 e (e) REAC2.

Resistência à flexão: A compatibilização da resina epóxi com os elastômeros carboxilados promoveu um aumento de até 492 % na resistência à flexão (Tabela 3). Os melhores resultados de resistência à flexão foram para as composições REAC2, REAM2 e REAC1 com 48, 55 e 77 MPa, respectivamente. Estes resultados indicam que a presença de borracha funcionalizada promova uma alta porcentagem de deformação dúctil antes da falha, contribuindo para a melhora da resistência à flexão.

Tabela 3: Resultados do ensaio de resistência à flexão.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (MPa)
RE	13 ± 1	1,1 ± 0,2	1512 ± 354
REAM1	14 ± 4	1,5 ± 0,4	1235 ± 303
REAM2	55 ± 7	2,7 ± 0,4	2358 ± 376
REAC1	77 ± 6	7,5 ± 0,7	2072 ± 33
REAC2	48 ± 17	2,7 ± 0,6	1686 ± 101

Estabilidade térmica: Os resultados obtidos (Figura 3) mostraram que os elastômeros contendo anidrido maleico de alta viscosidade e contendo ácido carboxílico nas duas viscosidades estudadas aumentaram a estabilidade térmica da resina epóxi e a resina epóxi pura e a composição REAM1 apresentaram dois estágios de degradação térmica, o primeiro entre 210 e 235 °C, relacionado à degradação de epóxi não reagida ou traços de impurezas e o segundo indicado pela quebra das ligações dos anéis aromáticos⁽¹¹⁾.

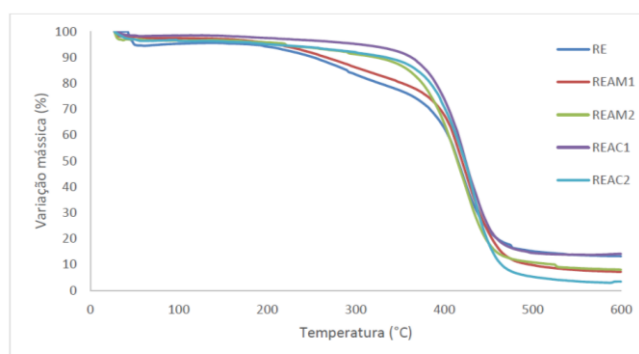


Figura 3: Sobreposição das curvas de termogravimetria.

Resistência adesiva: O adesivo REAC1 aumentou a resistência em 42 %, com tensão na ruptura de 11,5 MPa, enquanto que a resina epóxi pura teve tensão na ruptura de 8,1 MPa. Em termos de deformação na ruptura, o adesivo REAC1 deformou 34 % a mais que a resina epóxi pura. A maior resistência adesiva obtida na mistura REAC1 (Figura 4) mostrou que a presença de poliisopreno líquido funcionalizado com ácido carboxílico promoveu uma boa compatibilização com a matriz epóxi, de forma que suas propriedades foram melhoradas.

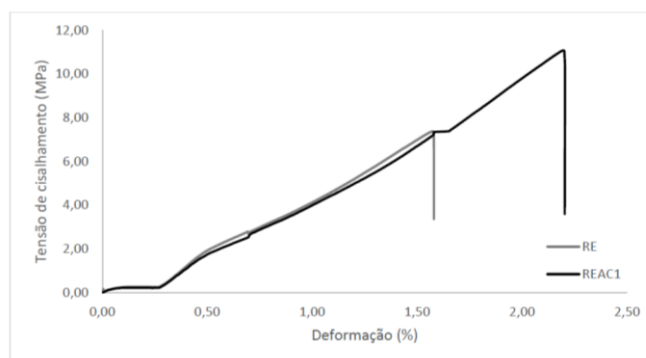


Figura 4: Gráfico de Tensão de cisalhamento (MPa) x deformação (%) obtido das medianas.

CONCLUSÕES

A adição de borrachas de poliisopreno modificadas na matriz epoxídica foi eficiente tendo em vista os resultados melhorados de propriedade mecânica, resistência adesiva, menores tempos de gelificação e boa dispersão. Com isto, pode-se concluir que as misturas foram compatíveis entre si e com boas propriedades adesivas.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro – FAPERJ.

REFERÊNCIAS

1. PASCAULT, J. P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy polymers: new materials and innovations**. Wiley, 2010. 387 p.
2. SALEH, A. B. B.; ISHAK, Z. A. M.; HASHIM, A. S.; KAMIL, W. A.; ISHIAKU, U. S. Synthesis and Characterization of Liquid Natural Rubber as Impact Modifier for Epoxy Resin. **Physics Procedia**. Misurata, v. 55, p. 129-137, 2014.
3. PRUDENTE, I. F. M. **Comparação de adesivos epoxídicos tenacificados**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
4. KHOEE, S.; HASSANI, N. Adhesion strength improvement of epoxy resin reinforced with nanoelastomeric copolymer. **Materials Science and Engineering**: A. Tehran, v. 527, n. 24-25, p. 6562-6567, 2010.
5. SUNG, P-C.; CHIU, T-H.; CHANG, S. H. Microwave curing of carbon nanotube/epoxy adhesives. **Composites Science and Technology**. Hsinchu, v. 104, p. 97-103, 2014.
6. SUBRAMANIAN, A. S.; TEY, J. N.; ZHANG, L.; NG, B. H.; ROY, S.; WEI, J.; HU, X. Synergistic bond strengthening in epoxy adhesives using polydopamine/MWCNT hybrids. **Polymer**. Nanyang, v. 82, p. 285-294, 2016.

7. CALABRESE, L.; VALENZA, A. Effect of CTBN rubber inclusions on the curing kinetic of DGEBA-DGEBF epoxy resin. **European Polymer Journal**. Messina, v. 39, n. 7, p. 1355-1363, 2003.
8. SOARES, B. G.; BEZERRA, B. M.; BARROS, D. N.; SILVA, A. A. Epoxy modified with urea-based ORMOSIL and isocyanate-functionalized polybutadiene: Viscoelastic and adhesion properties. **Composites Part B**. Rio de Janeiro, v. 168, p. 334-341, 2019.
9. BARCIA, F. L.; ABRAHÃO, M. A.; SOARES, B. G. Modification of Epoxy Resin by Isocyanate-Terminated Polybutadiene. **Journal of Applied Polymer Science**. Rio de Janeiro, v. 83, p. 838-849, 2001.
10. KOCAMAN, S.; AHMETLI, G. A study of coating properties of biobased modified epoxy resin with different hardeners. **Progress in Organic Coatings**. Konya, v. 97, p. 53-64, 2016.
11. RUSSEL, B. K.; TAKEDA, S.; WARD, C.; HAMERTON, I. Examining the influence of carboxylic anhydride structures on the reaction kinetics and processing characteristics of an epoxy resin for wind turbine applications. **Reactive and Functional Polymers**. Bristol, v. 144, 104353, 2019.

COMPATIBILIZATION OF EPOXY RESIN WITH LIQUID CARBOXYLATED POLYISOPRENE RUBBERS

ABSTRACT

Epoxy resins (ER) are prepolymers with low molecular weight and more than one ring, classified as an epoxy ring. ER is an important class of thermoset polymers due to the various forms of processing. Their application is possible in different industrial sectors: paints, adhesives, coatings in the aerospace industry, composite matrices. ER have good thermal, adhesive, barrier properties, particularly against corrosive processes, and mechanical properties. Despite the good properties, ER are fragile, with low resistance to the propagation of cracks due to the high density of crosslinking. To improve the toughness, impact modifiers can be added, such as reactive elastomers. The goal of this work was to investigate the compatibility between epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and liquid polyisoprene functionalized and its possible application as an adhesive. The present work shows the modification of 100 phr of the epoxy resin using 10 phr of the liquid polyisoprene functionalized with maleic anhydride and carboxylic acid with different viscosities. The effect of rubber in the crosslinking process of the epoxy/anhydride system, the mechanical, adhesive and morphological properties were evaluated. The blends showed an increase of up to 348% of deformation in the flexural test, when compared to the pure epoxy resin.

Keywords: Epoxy resin. Liquid polyisoprene. DGEBA.