ESTUDO DOS FATORES FÍSICO-QUÍMICOS QUE INTERFEREM NA INTEGRIDADE DA ESTRUTURA QUÍMICA DE COMPÓSITOS DE EPÓXI DGEBA

Ivan Spohr Martins Mendes[1*], Erika Peterson Gonçalves[1].
[1]Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, * ivansmmendes@hotmail.com

Resumo

A busca por novos materiais vem sendo um dos objetivos de diversas áreas da indústria, visto que crescente a necessidade para o desenvolvimento de novos projetos. Dessa forma, um dos materiais veementemente pesquisados são os materiais compósitos, devido suas propriedades e meios de aplicações e serviços. Este trabalho irá estudar a influência das reações de degradação que ocorrem sobre o compósito de epóxi DGEBA em exposição controlada à radiação ultravioleta, fator este que é comum em seu ambiente de serviço. Dentre as principais reações, encontram-se a quebra da cadeia polimérica, formação de radicais livres e danos na interface. Assim, a caracterização do material e análise da degradação e de sua consequência em suas propriedades físico-químicas será realizada utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Portanto, o presente projeto visa estudar a degradação sofrida pelo compósito em exposição à UV e seus efeitos e consequências às propriedades físico-químicas do material.
Palavras-chave: Degradação. Resina epóxi DGEBA. Radiação ultravioleta.

Área do Conhecimento: ENGENHARIAS

Introdução

A ciência dos materiais é uma área de estudo de grande importância para várias áreas industriais, visto que muitas necessitam de novos materiais para se desenvolver e por meio disso, surgiu uma demanda por materiais com propriedades diferenciadas. Nesse sentido, um dos materiais fortemente pesquisados são os materiais compósitos.

Os compósitos são misturas não solúveis de dois ou mais materiais com características distintas e interface reconhecível entre si. Um dos componentes é denominado matriz (fase contínua), podendo ser polimérica, metálica ou cerâmica. Como o elemento que aglutina os reforços, garantindo a estabilidade e morfologia microestrutural, também provê proteção contra corrosão e ao meio externo. Porém a sua principal função é receber os esforços mecânicos e distribuí-los de forma adequada garantindo assim a melhoria no desempenho mecânico em cisalhamento. O outro componente é denominado reforço, que pode ser contínuo ou particulado. Sua função é resistir às tensões impostas sobre o compósito e aprimorar as propriedades mecânicas da matriz. Para que essa combinação ocorra é necessário que exista compatibilidade química (molhabilidade) na interface entre ambos. Por serem materiais com propriedades superiores à de um material homogêneo e possuírem a capacidade de combinar propriedades, como: resistência a corrosão, rigidez, densidade, expansão térmica, propriedades eletromagnéticas, entre outras, possuem uma extensa utilização nas indústrias.

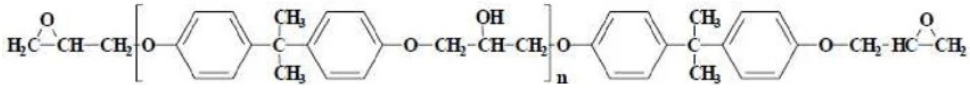
Os compósitos de matriz polimérica estão estabelecidos no mercado por serem materiais amplamente aplicados como consequência de suas propriedades únicas. Parte significativa do desenvolvimento e pesquisa da tecnologia dos compósitos poliméricos tem como objetivo produzir materiais que apresentem elevadas resistências mecânicas, rigidez e baixa massa específica.

Os polímeros utilizados na matriz de compósito são classificados em polímeros termoplásticos ou termorrígidos. A diferença básica entre esses dois tipos de polímeros é que, a matriz polimérica termoplástica pode ser refundida, enquanto que a matriz polimérica termorrígida, após o processo de cura, não pode ser submetida à outra fundição. Os termoplásticos são normalmente utilizados por terem maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância aos danos, sendo muito utilizados para compósitos estruturais. Quanto aos termorrígidos, são incumbidos pela maior procura de matrizes para compósitos estruturais, pois podem passar por um processo de modificação para aumento de sua tenacidade e possuem propriedades para resistir às altas temperaturas.

Os materiais mais utilizados como matrizes poliméricas termorrígidas são as resinas epóxi, poliéster, fenólicas e poliamidas. Neste trabalho, estudaremos a resina epóxi, dentre elas, a DGEBA,

que vem sendo muito utilizada em diversos setores da indústria, devido a sua facilidade de manuseio, boa adensabilidade e conformabilidade a superfícies complexas. Na figura 1 está apresentada a molécula da resina epóxi DGEBA.

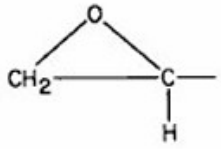
Figura 1 - Estrutura química da resina epóxi DGEBA



Fonte: CERON, L. P (2010)

A reação de cura da resina epóxi ocorre na presença de um agente de cura (endurecedor) que reage com o grupo glicidila, Figura 2, sendo este o grupo químico funcional característico da resina epóxi.

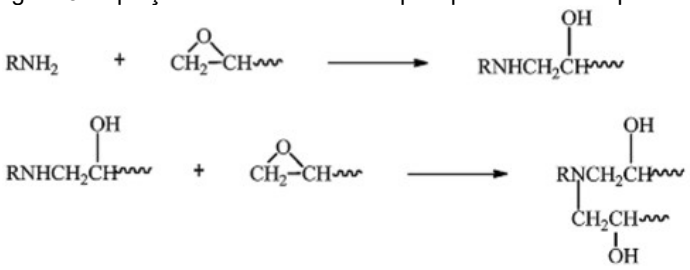
Figura 2 - Grupo funcional característico da resina epóxi



Fonte: CHUNG, DEBORAH, (1994)

Existem diversos tipos de agentes de cura que podem ser utilizados no endurecimento da resina, como aminas, amidas, álcoois etc. Na Figura 3 está apresentada a equação química que descreve a reação de cura de uma resina epóxi a partir de uma amina primária.

Figura 3. Equação de cura da resina epóxi por uma amina primária



Fonte: JIN; LI; PARK, (2015)

Os materiais compósitos podem ser aplicados nos mais diversificados ambientes podendo estar expostos à ação da umidade (H_2O), radiação ultravioleta (UV), variações térmicas bruscas, oxidação. Cada um desses fatores pode interferir diretamente na integridade da interface, ocasionando reações de degradação da cadeia polimérica que geram radicais livres, formando uma reação em cadeia durante o serviço do compósito. Como consequência, o compósito pode sofrer alteração em sua estrutura como trincas, delaminações e formação de radicais livres, o que leva à diminuição da resistência mecânica, rigidez, durabilidade, mudança na aparência do material, entre outros. Essa degradação compromete a performance do material e reduz a vida útil em serviço, gerando uma expressiva perda financeira.

A degradação da matriz epóxi é explicada pelo princípio fundamental da degradação, pois para que ocorra a quebra das ligações químicas de uma molécula é necessário que seja absorvida uma quantidade de energia que exceda a energia de ligação para que ocorra a sua degradação.

Nos polímeros, essa exposição à radiação UV gera um efeito fotodegradativo que leva a quebra de ligações e formação de radicais livres (espécies reativas com muita afinidade com o oxigênio), formando trincas e rachaduras que criam espaços para a entrada de oxigênio, acelerando o processo de deterioração. Os radicais livres gerados reagem com o oxigênio atmosférico, que entra nas microfalhas geradas pela fotodregadação, levando ao processo foto-oxidativo. Esta exposição leva a mudanças físicas e químicas no polímero, como a alteração na estrutura química da molécula, perda em massa, perda nas propriedades mecânicas e amarelamento do material. Uma forma sistemática

de analisar o impacto da degradação na composição química e estrutural é a aplicação de ensaios espectroscópicos no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), permitindo entender os mecanismos de degradação, sua influência no desempenho e vida útil do material, identificar as alterações das ligações químicas, grupos funcionais e a interação dos novos radicais livres com as moléculas de O_2, por exemplo.

A partir disso, o presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento da matriz livre (resina epóxi) frente exposição radiação ultravioleta de forma controlada em ambiente de estudo. Os efeitos causados na estrutura da resina epóxi serão determinados por meio de ensaios FTIR. Espera-se que ao final do estudo seja possível prever um comportamento físico-químico relacionado à condição de serviço dos compósitos epoxídicos vislumbrando assim, determinar as condições limítrofes de operação destes materiais.

Metodologia

A metodologia proposta para o presente projeto será realizada com base na literatura e análises experimentais dos impactos químicos e estruturais da degradação ocasionada no material compósito de epóxi.

A resina epóxi DGEBA utilizada para realização dos corpos de prova foi a Resina epóxi 2001 e como agente de cura foi utilizado o Endurecedor 3154, ambos os produtos da marca Redelease. A exposição à radiação UV foi realizada utilizando uma lâmpada UV germicida (20 W). A caracterização das resinas foi feita por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da PerkinElmer modelo Spectrum Two, acoplado de um ATR.

Um grupo de amostras sob condições e dimensões padronizadas foi preparado. Para isso, foi utilizado um molde 7 cm^3, onde a resina e o endurecedor, previamente misturados, foram depositados e após o término da cura da resina termorrígida, 7 dias após preparo, a resina foi cortada em 7 corpos de prova utilizando um disco de diamante. Com isso, foi formado um grupo composto por 7 corpos de prova confeccionados pela moldagem de resina epóxi pura. O grupo de estudo, foi dividido em lotes de ensaio (Tabela 1), cada lote representa um corpo de prova, que foram acondicionados no ambiente de estudo para a exposição controlada do agente degradante e periodicamente, a cada 120 horas, foram submetidos à caracterização por FTIR.

Tabela 1 - Codificação e descrição dos lotes.

Lotes	Descrição dos lotes
T0	Corpo de prova antes da exposição controlada (lote de controle)
T1	Corpo de prova após 120 h de exposição
T2	Corpo de prova após 240 h de exposição
T3	Corpo de prova após 360 h de exposição
T4	Corpo de prova após 480 h de exposição
T5	Corpo de prova após 600 h de exposição
T6	Corpo de prova após 720 h de exposição

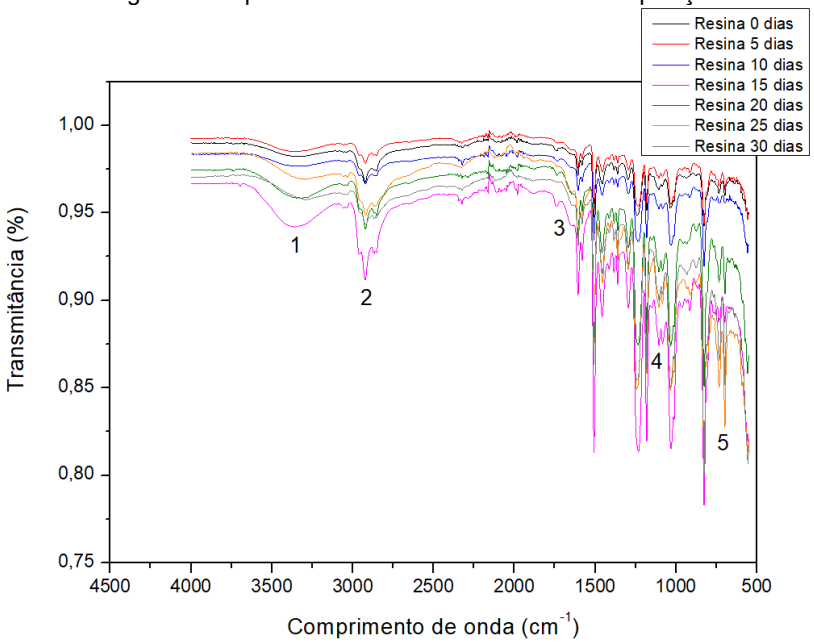
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Conforme indicado na Tabela 1, para cada corpo de prova, após sua devida exposição, foi realizado a caracterização por FTIR com objetivo de avaliar os efeitos causados na estrutura da resina epóxi. O modelo de FTIR é um Spectrum Two da PerkinElmer e foi utilizado 16 scans, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans de background.

Resultados

Os resultados das análises por FTIR realizados nos diferentes tempos de exposição estão apresentados na Figura 4, nela observa-se as bancas características da resina epóxi curada e as alterações devido à exposição controlada em câmara de UV. Na tabela 2 estão descritas as bandas, o grupo funcional e o correspondente número de onda para cada uma delas.

Figura 4 - Espectros de FTIR das amostras em exposição



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 2. Principais Bandas equivalentes numeradas

Bandas	Comprimento de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Grupo funcional
1	3346	Alongamento de grupos hidroxila	O-H
2	3000 - 2900	Alongamento de CH aromático	C-H
3	1736	Alongamento de C=O	C=O
4	1250 - 1000	Alongamento simétrico e assimétrico	C-O-C
5	697	Deformação angular fora do plano	N-H

Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Na figura 4 está representado o comparativo entre as amostras, com algumas bandas de destaque. De acordo com a literatura, a banda de 3346 cm^{-1} está relacionada com a presença de grupos funcionais hidroxila, provenientes da presença de água, e representa o alongamento desse grupo. As bandas presentes no intervalo de 3000 – 2900 cm^{-1} estão relacionadas aos alongamentos de C-H no anel aromático presente na estrutura epóxi. As bandas entre 1300 – 1100 cm^{-1} representam o álcool secundário (estiramento O-H), proveniente da abertura do anel oxirano, os estiramentos C-O do grupo funcional epóxido e os estiramentos simétricos e assimétricos do éter fenílico também presentes no anel. A banda de absorção de 697 cm^{-1} é a deformação angular fora do plano das ligações N-H, que representam as aminas primárias ou secundárias, provenientes da reação de cura da resina epóxi. A ausência da banda de 915 cm^{-1}, que representa a flexão do grupo

C-O-C do anel oxirano, pode indicar a reação completa de abertura do anel, que representa o grau da reação de cura.

Discussão

O aumento no grupo O-H em 3346 cm^{-1} pode ser observado durante o período de exposição à radiação UV da amostra. Esse fenômeno pode ser explicado pela oxidação dos álcoois aromáticos, devido a difusão de vapor de água pelas micro trincas que atacam diretamente a cadeia polimérica, que sugerem também um possível envelhecimento higrotérmico.

Grande parte dos materiais epóxi consistem em grupos aromáticos que têm forte absorção de UV, tornando a estrutura epóxi vulnerável quando exposta à irradiação UV. Logo, segundo a literatura, as ligações C–C e C–O do anel oxirano no material epóxi são propensas à quebra sob irradiação UV, sofrendo reações de foto-oxidação, que resultam em mecanismos complexos de degradação à radiação UV. Esse mesmo processo foto-oxidativo está associado à formação de cetonas (C=O), que representam o alargamento de banda de 1736 cm^{-1}, podendo indicar degradação nas ligações da resina.

A partir da resina envelhecida por 15 dias, é possível observar uma redução das bandas de C-O-C em 1250 – 1100, que pode estar relacionado com o rearranjo foto-Fries, um mecanismo de degradação foto-oxidativa bem documentado na literatura.

Conclusão

O presente trabalho analisou o impacto da degradação da radiação UV na estrutura química de compósitos poliméricos de resina epóxi DGEBA. A caracterização por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) realizada permitiu observar o impacto da degradação causada pelo envelhecimento das amostras em sua estrutura molecular.

Os resultados da análise feita por FTIR indicam que as principais ligações da estrutura epóxi sofrem com o processo foto-oxidativo causado pela absorção da radiação UV, levando a quebra de suas ligações do grupo epóxido e formação de álcoois e cetonas, indicativos da degradação do material. Outro ponto a ser observado foi o aumento da banda da hidroxila, o qual indica a possível oxidação do anel oxirano e a difusão de água através de micros falhas na superfície do material.

Este trabalho apresentou que é a exposição do material compósito de matriz polimérica epóxi a irradiação da radiação UV é um fator necessário a ser levado em conta para a utilização desse material, devido ao envelhecimento sofrido

Referências

AL-MUTAIRI, N. H.; MOUSA, Z. O.. Some methodes for measurements of polymer degradation: A review. *Journal of University of Babylon for Engineering Sciences*, v. 29, n. 2, p. 99-114, 2021.
BERALDO, C. H. M.. *Desenvolvimento de tintas intumescentes a base de resinas benzoxazina e epóxi: avaliação da proteção contra fogo após exposição à radiação UV*. 2019.
CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
CAMPBELL JR, F. C. *Manufacturing technology for aerospace structural materials*. Elsevier, 2011.
CAÑAVATE, J. et al. Study of the curing process of an epoxy resin by FTIR spectroscopy. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 39, n. 5, p. 937-943, 2000.
CARNEIRO, L. A. V.; TEIXEIRA, A. M. A. J. Propriedades e características dos materiais compósitos poliméricos aplicados na engenharia de construção. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 25, p. 1-13, 2008.
CERON, L. P. et al. Caracterização por espectroscopia no infravermelho de uma resina epóxi DGEBA com um novo agente de cura de poliaminoamida e amina alifática. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Campos do Jordão-SP, 2010.
CHUNG, D. D. L. “Carbon Fiber Composites”, *Introduction to Carbon Fibers*, 1994.
CUNHA, J. A. P.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada. *Polímeros*, v. 16, p. 193-201, 2006.

DE SOUZA RÊGO, J. J. F.; SANTOS, D. L. F.; MARINHO, G. S.. Breve histórico da evolução do uso de materiais compósitos na indústria aeronáutica.
FAZENDA, J. M. R. *Tintas - Ciência e Tecnologia*. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2009.
GHASEMI-KAHRIZSANGI, Ahmad et al. Improving the UV degradation resistance of epoxy coatings using modified carbon black nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, v. 85, p. 199-207, 2015.
GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, M.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. In: THEOPHILE, T. (Ed.). *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. Madrid. v. 2, p. 261–284, 2012.
HASHIN, Z. et al. Analysis of composite materials. *J. Appl. Mech*, v. 50, n. 2, p. 481-505, 1983.
ISHIDA, H. Handbook of Benzoxazine Resins. In: ISHIDA, H.; AGAG, T. (Eds.). *Handbook of Benzoxazine Resins*. Ohio. p. 3–81, 2011.
JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 29, p. 1–11, 2015.
JOHNSON, L. M. et al. Controlled degradation of disulfide-based epoxy thermosets for extreme environments. *Polymer*, v. 64, p. 84-92, 2015.
KAW, A. K. *Mechanics of Composite Materials*. 1. ed. Florida: CRC Press, 1997.
MAY, C. (Ed.). *Resinas epóxi: química e tecnologia*. Routledge, 2018.
MOREIRA, A. M.. *Materiais compósitos*. Área de construção, 2009.
NETO, F. L.; PARDINI, L. C. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. São Paulo: Editora Blucher, 2021.
NG, J. X. Y. et al. A study on the surface responses and degradation mechanisms of epoxy-amine coating subjected to UV accelerated weathering and hygrothermal ageing using ToF-SIMS and FTIR analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v. 228, p. 110930, 2024.
NIKAFSHAR, S. et al. The effects of UV light on the chemical and mechanical properties of a transparent epoxy-diamine system in the presence of an organic UV absorber. *Materials*, v. 10, n. 2, p. 180, 2017.
OHAMA, Y.. Recent progress in concrete-polymer composites. *Advanced Cement Based Materials*, v. 5, n. 2, p. 31-40, 1997.
OLIVEIRA JUNIOR, F. A. F. de. *Efeito do envelhecimento acelerado em compósitos de fibra de vidro/epóxi usados para revestimento de dutos*. 2019.
PANZERA, T. H. et al. Propriedades mecânicas de materiais compósitos à base de cimento Portland e resina epóxi. *Cerâmica*, v. 56, p. 77-82, 2010.
PAULA, A. D. de. *Análise de degradação do compósito de resina epóxi e fibra de vidro via envelhecimento natural*. 2023.
PINHO-DA-CRUZ, J. et al. Homogeneização de propriedades de materiais compósitos em termoelasticidade linear. *Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica*, v. 13, n. 2, p. 3, 2009.
RAJAGOPALAN, N. et al. Degradation mechanisms of amine-cured epoxy novolac and bisphenol F resins under conditions of high pressures and high temperatures. *Progress in Organic Coatings*, v. 156, p. 106268, 2021.
RIVATON, A.. Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 49, n. 1, p. 163-179, 1995.
WYPYCH, G. (Ed.). Stability of UV Stabilizers. In: *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. 2. ed. Ontario: ChemTec Publishing, 2015. p. 141–165.