



MATERIAIS TENACIFICADOS À BASE DE RESINA EPOXÍDICA MODIFICADA COM BORRACHA LÍQUIDA FUNCIONALIZADA

Deborah Netto de Barros

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

Prof. Adriana dos Anjos Silva, D. Sc

Prof. Bluma Guenther Soares, D. Sc

Janeiro de 2020

**MATERIAIS TENACIFICADOS À BASE DE RESINA
EPOXÍDICA MODIFICADA COM BORRACHA LÍQUIDA
FUNCIONALIZADA**

Deborah Netto de Barros

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em engenharia química.

Aprovado por:

Nathália Ferro de Oliveira, M.Sc.
Avaliação Clínica e Intrumental – L'Oréal

Alex da Silva Sirqueira, D.Sc.
Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – UEZO

Elaine Cristina Lopes Pereira, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas – UFRJ

Orientado por:

Adriana dos Anjos Silva, D.Sc. (Orientadora)
Escola de Química – UFRJ

Bluma Guenther Soares, D.Sc. (Coorientadora)
Instituto de Macromoléculas – UFRJ

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2020

Barros, Deborah Netto.

Materiais tenacificados à base de resina epoxídica modificada com borracha líquida funcionalizada/ Deborah Netto de Barros. Rio de Janeiro: UFRJ/ EQ, 2020.

xii, 54 p.;il.

Projeto de Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadores: Adriana dos Anjos Silva e Bluma Guenther Soares.

1. Resina epoxídica. 2. Polibutadieno. 3. Tenacificação. 4. Projeto de Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Adriana dos Anjos Silva e Bluma Guenther Soares. I. Materiais tenacificados à base de resina epoxídica modificada com borracha líquida tenacificada.

Dedico este trabalho a Deus, que está comigo em todos os momentos me guiando e abençoando, e aos meus pais, Élide e Euclides, que sempre me encorajaram à lutar pelos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por te me abençoado e protegido durante esta etapa.

Agradeço aos meus pais, Élide e Euclides, por sempre me estimularem profissionalmente, por me apoiarem em todos os momentos, por me encorajarem a lutar pelos meus sonhos, por todo o suporte emocional e principalmente pelas orações.

Agradeço à minha família por todo o apoio e orações.

Agradeço às professoras Bluma Guenther e Adriana dos Anjos pela oportunidade que me deram, nos meus 16 anos de idade, de ser inserida na área da pesquisa científica, por todo o conhecimento técnico que me foi ensinado e pela paciência.

Agradeço aos meus amigos da Universidade Federal do Rio de Janeiro por todo o apoio e companheirismo nesta jornada.

Agradeço à Nathália Oliveira e aos meus colegas de trabalho por todo o apoio, incentivo e paciência nesta etapa final da graduação.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de bacharel em engenharia química.

MATERIAIS TENACIFICADOS À BASE DE RESINA EPOXÍDICA MODIFICADA COM BORRACHA LÍQUIDA FUNCIONALIZADA

Deborah Netto de Barros

Janeiro, 2020

Orientadores: Prof. Adriana dos Anjos Silva, D.Sc.

Prof. Bluma Guenther Soares, D.Sc.

A incorporação de borracha líquida à resina epoxídica (RE) é uma das alternativas para aumentar a resistência ao impacto da matriz termorrígida epoxídica. Neste trabalho, foram obtidos sistemas epoxídicos modificados constituídos pelo copolímero em bloco de RE e borracha líquida de polibutadieno hidroxilado (PBLH), como fase elastomérica. A síntese do copolímero ocorreu em duas etapas, sendo que inicialmente o PBLH foi funcionalizado com grupamentos terminais isocianatos (NCO) para formar a ligação uretana. Na segunda etapa, a fase elastomérica funcionalizada foi adicionada à matriz epoxídica. A RE pura e os sistemas modificados foram curados com o endurecedor a quente, anidrido metil-tetrahidroftálico. A avaliação da modificação dos sistemas epoxídicos por reometria mostrou que houve redução do tempo de gelificação indicando que o grupamento uretana do copolímero contribuiu para acelerar a cura da RE. Os sistemas modificados com polibutadieno funcionalizado (PBNCO) apresentaram boa transparência após a cura, indicando que a funcionalização do PBLH aumentou a reatividade entre a borracha líquida e a RE. A análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrou a presença de domínios de borracha (PBNCO) de diferentes tamanhos e bem dispersos na matriz epoxídica, a morfologia observada foi do tipo salame que é característica de sistemas com melhor resistência ao impacto como o poliestireno de alto impacto (HIPS). A

modificação e boa dispersão da fase elastomérica promoveram o aumento da resistência a tração, quando comparado à RE. Desta forma, a tenacificação da matriz epoxídica pela incorporação de PBNCO foi eficiente como observado pelos resultados de resistência ao impacto e de tenacidade à fratura sob tração superiores em comparação às propriedades da RE.

Palavras-chave: resina epoxídica, polibutadieno, tenacificação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura química do grupo epóxi (também chamado de glicidila. 17	
Figura 02: Esquema da reação química de formação da resina DGEBA.1-epicloroidrina; 2- bisfenol-A;3- macromolécula de resina epoxídica (DGEBA).....	18
Figura 03: Estrutura química do anidrido metil-tetrahidroftálico	20
Figura 04: Reação de cura entre anidrido e resina epoxídica na presença de amina terciária.....	21
Figura 05: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Barcia et al, 2011).....	24
Figura 06: Imagens de MEV das superfícies de fratura dos sistemas modificados com 10% em massa de polibutadieno (a), CPBER (b), NCOPBER (c).....	25
Figura 07: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos sistemas modificados com copolímero em bloco de polibutadieno	26
Figura 08: Esquema da síntese do copolímero em bloco de resina epoxídica e polibutadieno funcionalizado	28
Figura 09: Reometro de placas paralelas	31
Figura 10: Ultra-micrótomo	31
Figura 11: Equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA).....	32
Figura 12: Esquema ilustrativo impacto Izod	33
Figura 13: Dimensões e geometria do CP do tipo CT	34
Figura 14: Análise reológica do processo de cura do sistema RE-Anidrido ...	35
Figura 15: Dependência da viscosidade com o tempo dos sistemas à base de resina epoxídica. Análise reológica realizada sob condições isotérmicas a 110°C	36
Figura 16: Corpos de prova das amostras contendo: RE pura (a), 05 phr de PBNCO (b), 10 phr de PBNCO (c), 20 phr de PBNCO (d) e 10 phr de PBLH (e),(barra de escala 2000 nm)	38
Figura 17: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras modificadas com 05 phr de PBNCO (a), 10 phr de PBNCO (b), 20 phr de PBNCO (c)	39

Figura 18: Curvas de módulo de armazenamento dos sistemas curados A: RE, B: 05 phr de PBNCO, C: 10 phr de PBNCO, D: 20 phr de PBNCO e E: 10 phr de PBNCO	40
Figura 19: Curvas de Tan Delta dos sistemas curados A: RE, B: 05 phr de PBNCO, C: 10 phr de PBNCO, D: 20 phr de PBNCO e E: 10 phr de PBNCO	40
Figura 20: Dependência da força versus energia dos sistemas curados	44
Figura 21: Valores de K_{IC} dos sistemas curados contendo A: RE, B: 05 phr de PBNCO e D: 20 phr de PBNCO	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Características dos principais agentes de cura da resina epoxídica.....	19
Tabela 02: Composição das formulações de resina epoxídica.....	30
Tabela 03: Tempo de gelificação dos sistemas curados com anidrido.....	37
Tabela 04: Resultados obtidos por DMA dos sistemas curados A: RE, B: 05 phr de PBNCO, C: 10 phr de PBNCO, D: 20 phr de PBNCO e E: 10 phr de PBNCO.....	41
Tabela 05: Resultados de resistência à tração dos sistemas curados A: RE, B: 05 phr de PBNCO, C: 10 phr de PBNCO, D: 20 phr de PBNCO e E: 10 phr de PBNCO.....	42
Tabela 06: Resultados obtidos pelo ensaio de resistência ao impacto.....	45

LISTA DE SIGLAS

ATBN	Borracha acrilonitrila-butadieno funcionalizada com grupos amino
B.P.A.	Bisfenol A
CP	Corpo de prova
CTBN	Borracha acrilonitrila-butadieno funcionalizada com grupos carboxila
CT	Compact Tension
DBTL	Dibutil-laurato de estanho
DGEBA	Éter diglicidílico do bisfenol A
DMA	Analisador dinâmico-mecânica
ETBN	acrilonitrila-butadieno funcionalizada com grupos epóxi
G'	Módulo elástico
G''	Módulo de Perda
HIPS	Poliestireno de alto impacto
K_{IC}	Tenacidade à fratura
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MM	Massa molar
NCO	Isocianato
PBLH	Polibutadieno
PBNCO	Polibutadieno funcionalizado
RE	Resina epoxídica
TDI	Diisocianato de tolueno
TEM	Microscopia eletrônica de varredura
TETA	Trietileno amina
Tg	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVO.....	15
2.1 Objetivos específicos.....	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 Resina epoxídica (ER) e endurecedor.....	17
3.2 Tenacificação da resina epoxídica.....	21
3.2.1 Modificação da matriz epoxídica com elastômero	22
3.2.2 Copolímeros em blocos à base de resina epoxídica .	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Materiais.....	27
4.1.1 Reagentes.....	27
4.1.2 Equipamentos.....	27
4.2 Métodos.....	28
4.2.1 Síntese do copolímero em bloco de resina epóxi e polibutadieno funcionalizado.....	28
4.2.1.1 Funcionalização do PBLH com 10% grupamentos NCO livre (PBNCO)	28
4.2.1.2 Síntese dos sistemas epoxídicos modificados com borracha	29
4.2.2 Síntese do sistema epoxídico modificado com PBLH não funcionalizado.....	29
4.2.3 Cura dos sistemas obtidos.....	29
4.2.4 Caracterização dos sistemas obtidos.....	30
4.2.4.1 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na cura por reometria de placas paralelas.....	30
4.2.4.2 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na morfologia por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	31
4.2.4.3 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades mecânicas por Análise Dinâmico-mecânica.....	32
4.2.4.4 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades de tração.....	33

4.2.4.5 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades de impacto.....	33
4.2.4.6 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na tenacidade à fratura sob tração.....	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na cura, por caracterização reológica.....	35
5.2 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na morfologia por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	38
5.3 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades mecânicas por Análise Dinâmico-mecânica.....	40
5.4 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades de tração.....	42
5.5 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades de impacto.....	43
5.6 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na tenacidade à fratura sob tração.....	45
6 CONCLUSÃO.....	47
REFERÊNCIAS.....	48

1 INTRODUÇÃO

As resinas epoxídicas pertencem à uma classe versátil de polímeros termorrígidos empregadas em diversas indústrias, como a aeroespacial, civil, química, elétrica e marinha, por exibir boas propriedades adesivas, compatibilidade com diferentes materiais e elevada resistência química e mecânica. Outra vantagem industrial dos sistemas à base de resinas epoxídicas é a sua capacidade de cura em diferentes condições, como elevadas ou baixas temperaturas, e com variados agentes de cura permitindo a sua aplicação e cura em muitos ambientes (PETRIE, 2006).

A resina epoxídica (RE) é um pré-polímero que quando curado origina um polímero termorrígido. A reticulação do sistema epoxídico aumenta a resistência química, térmica e à tração, a temperatura de transição vítrea e a rigidez desse material, no entanto, diminui a sua resistência ao impacto (PETRIE, 2006). Com o intuito de aumentar a resistência ao impacto da RE, muitos formuladores industriais empregam aditivos elastoméricos como agente tenacificante. As borrachas líquidas com grupos terminais carboxílicos são comumente utilizadas por possuírem a vantagem de serem miscíveis com o pré-polímero de RE, devido à sua polaridade, dispensando o uso de solventes (TING, 1988). No entanto, durante o processo de cura e dependendo da cinética, ocorre a separação de fase entre a borracha líquida e RE em escala macroscópica.

O uso de copolímeros em blocos contendo inicialmente um bloco miscível na RE e outro grupo imiscível é uma alternativa para evitar a separação de fase em escala macroscópica durante a cura do material, pois dependendo da escolha dos constituintes dos blocos de copolímeros, a escala de separação de fase é definida antes do processo de cura (DEAN et al, 2001).

Ademais, a formação de nanoestruturas nos sistemas curados de RE aumenta as interações entre a matriz polimérica e os agentes modificadores resultando na melhoria das propriedades mecânicas do material (ZHENG, 2010). Em estudo anterior, o copolímero em bloco de polibutadieno funcionalizado com isocianato e pré-polímero de epóxi, foi sintetizado e utilizado para desenvolver um material termorrígido nano-estruturado de borracha modificada curado à baixa temperatura com o endurecedor trietileno-

tetramina. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão e de espalhamento de raios X à baixo ângulo confirmaram a obtenção do sistema nanoestrurado. Cabe destacar que, os resultados do ensaio de impacto comprovaram o aumento da resistência ao impacto dos sistemas modificados quando comparados à RE pura (SOARES et al, 2011).

Os melhores resultados obtidos com o sistema epóxi modificado com fase elastomérica à base de polibutadieno, motivaram o presente trabalho. Contudo, os sistemas epoxídicos modificados foram curados à elevada temperatura, com o endurecedor a quente, anidrido metil-tetrahidroftálico. A utilização deste agente de cura a base de anidrido oferece como vantagens baixa viscosidade, estabilidade a raios UV, excelente desempenho em alta temperatura e boas propriedades de isolamento elétrico (JIN, 2015). Dentre as características do anidrido como endurecedor, cabe destacar a baixa viscosidade de mistura o que confere maior molhabilidade e impregnação da formulação epoxídica em aplicações industriais. Adicionalmente, o anidrido possibilita maior vida útil de prateleira da formulação epoxídica, permitindo longos tempos de processamento. Diante das motivações citadas, neste trabalho foi estudado a influência da modificação do sistema epoxídico com borracha líquida, como agente de tenacificação da resina termorrígida.

2 OBJETIVO

O objetivo principal é produzir formulações à base de RE tenacificada pela adição de uma fase elastomérica, visando a obtenção de materiais com elevadas propriedades mecânicas.

2.1 Objetivos específicos

- Estudar a influência da modificação da RE no processo de reticulação;
- Avaliar o efeito da composição fase elastomérica nas propriedades mecânicas dos sistemas epoxídicos modificados;
- Analisar a fase elastomérica de polibutadieno modificado como agente tenacificante.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Resina epoxídica (ER) e endurecedor

As resinas epoxídicas são caracterizadas por possuírem um grupo oxirano ou anel epoxídico (também chamado de grupo glicidila) em sua estrutura. A localização do grupo epoxídico, interna ou terminalmente, bem como o número de grupos em sua estrutura varia de acordo com o tipo de resina epoxídica (RE). Os anéis epoxídicos são grupos funcionais que reagem com agentes de cura adequados ou agem como catalisadores para formar polímeros de elevada massa molar (MM). A Figura 01 apresenta a estrutura química do anel epoxídico.

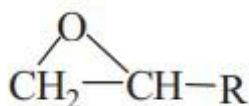


Figura 01: Estrutura química do grupo epóxi (também chamado glicidila).

Fonte: JEAN, 2015.

O tipo de resina epoxídica muito empregado comercialmente é a resina éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA). Essa resina é formada pela reação em duas etapas do bisfenol A (B.P.A.) com a epícloridina, na presença de catalisador básico, NaOH, como pode ser observado na figura 02. A reação ocorre com excesso de epícloridina para que a resina tenha grupos epoxídicos terminais. A massa molar e a viscosidade da resina epoxídica dependem das condições reacionais e das concentrações de epícloridina e de bisfenol A. Resinas de baixa massa molar são comercialmente empregadas pela sua baixa viscosidade o que favorece a sua aplicação na formulação de adesivos por exemplo (PASCAULT J., WILLIAMS R.,2010; PETRIE,2006).

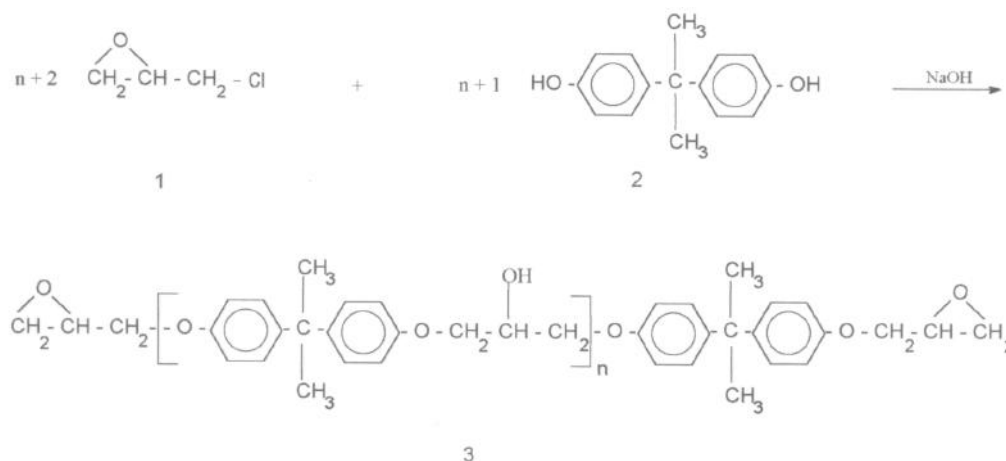


Figura 02: Esquema da reação química de formação da resina DGEBA. 1- epícloroidrina; 2- bisfenol-A; 3- macromolécula de resina epoxídica (DGEBA).

Fonte: BARCIA, 2001.

Após curada, as resinas epoxídicas tornam-se materiais termorrígidos com uma elevada quantidade de ligações cruzadas. O sistema curado apresenta elevadas propriedades mecânicas e adesivas, bem como, resistência química, térmica e elétrica (JIN, LI, PARK, 2015).

A escolha do agente de cura (endurecedor) depende das condições operacionais/ reacionais, como temperatura, viscosidade, tempo de cura, e também da aplicação final do polímero termorrígido. O tipo de ligação química formada e o grau de reticulação do sistema curado dependem do agente de cura empregado.

Os endurecedores reagem com grupos epoxídicos ou hidroxilas disponíveis do pré-polímero da resina epóxi. A reatividade da matriz termorrígida é determinada pelo equivalente grama de epóxi, o qual é definido a partir da dosagem do pré-polímero. O equivalente grama da resina epoxídica e o equivalente grama do endurecedor estabelecem uma relação, tendo como base a quantidade estequiométrica do agente de cura necessário para reagir com os grupos epóxi (PETRIE, 2006).

No entanto, dependendo das propriedades finais do material desejado, a concentração de endurecedor pode ser maior ou menor que a quantidade estequiométrica. Por isso, recomenda-se, após a definição do tipo de endurecedor e de resina, a avaliação das propriedades finais obtidas variando-

se a concentração de endurecedor para determinar-se a concentração de endurecedor que irá garantir o melhor resultado em termos de desempenho mecânico do produto final (PETRIE, 2006).

A resina epoxídica é altamente reativa, devido principalmente à presença do anel epoxídico em sua estrutura, o que permite a sua cura com diversos endurecedores que contenham hidrogênio ativo. Os agentes de cura a base de aminas ou de anidridos são comumente empregados. A Tabela 1 sumariza as principais características de algumas classes de agente de cura.

Agente de Cura	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Aminas alifáticas	Baixa viscosidade/ Cura à temperatura ambiente/ À elevada temperatura a cura é rápida/ Baixo custo/ Resistência química moderada	Elevada pressão de vapor/ Rigidez/ Baixas propriedades de impacto	Adesivos e selantes/ Moldagem e Encapsulamento/ Tintas
Aminas aromáticas	Resistência química e térmica moderada	Sólida a temperatura ambiente/ Rigidez/ Longo tempo de cura a elevada temperatura	Compósitos/ Encapsulamento elétrico/ Adesivos
Anidridos	Boa resistência química e térmica	Longo tempo de cura a elevada temperatura/ Rigidez/	Compósitos/ Encapsulamento elétrico/ Adesivos
Poliamidas	Cura à temperatura ambiente/ baixa toxicidade/ moderada resistência ao impacto	Elevado custo/ longo tempo de cura à temperatura ambiente/ elevada viscosidade/ baixa resistência química e ao calor	Revestimentos e encapsulamentos

Tabela 01: Características dos principais agentes de cura da resina epoxídica.

Fonte: PETRIE, 2006.

Os anidridos pertencem à segunda família de maior importância de agentes de cura (PETRIE, 2006). A Figura 03 ilustra a estrutura química do endurecedor utilizado neste trabalho, o anidrido metil-tetrahidroftálico (87-99 %), contendo catalisador 2-etil-4- metil-imidazol (1 a 7%).

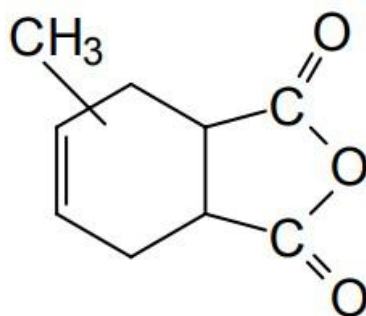


Figura 03: Estrutura química do anidrido metil-tetrahidroftálico

Fonte: [Ficha técnica Metil-tetrahidroftálico \(MTHPA\).Lonza Spa \(acessado em 9/1/2020\)](#)

A família de endurecedores anidridos é largamente empregada para a cura de aplicações comerciais de epóxi, pois oferecem um número atraente de propriedades incluindo baixo encolhimento, alta temperatura de transição vítrea, baixa absorção de água e fornece excelente desempenho elétrico e propriedades de isolamento (YANG et al, 2014; MOTAHARI et al, 2013; ROSTAMI, RAVARI, MASHAK, 2011; MAY, 1988). O ciclo de cura do anidrido é relativamente longo e sob elevadas temperaturas, possibilitando longo tempo de utilização/ manuseio durante o processo, o que significa que os sistemas epóxi de cura com anidridos podem ser monocomponentes, pois são estáveis a temperatura ambiente (FAZENDA, 2009). A reação entre o anidrido e a resina epóxi geralmente é lenta, sendo acelerada na presença de água, álcool ou base (PETRIE, 2006; JIN, LI, PARK, 2015). A figura abaixo ilustra a reação de cura entre o anidrido e a RE na presença de uma amina terciária. Inicialmente ocorre a formação do semi-éster através da reação do anidrido com a hidroxila da RE e na reação seguinte, o grupo epóxi reage com o grupo carboxila do ácido, formando um diéster (FAN, 2013).

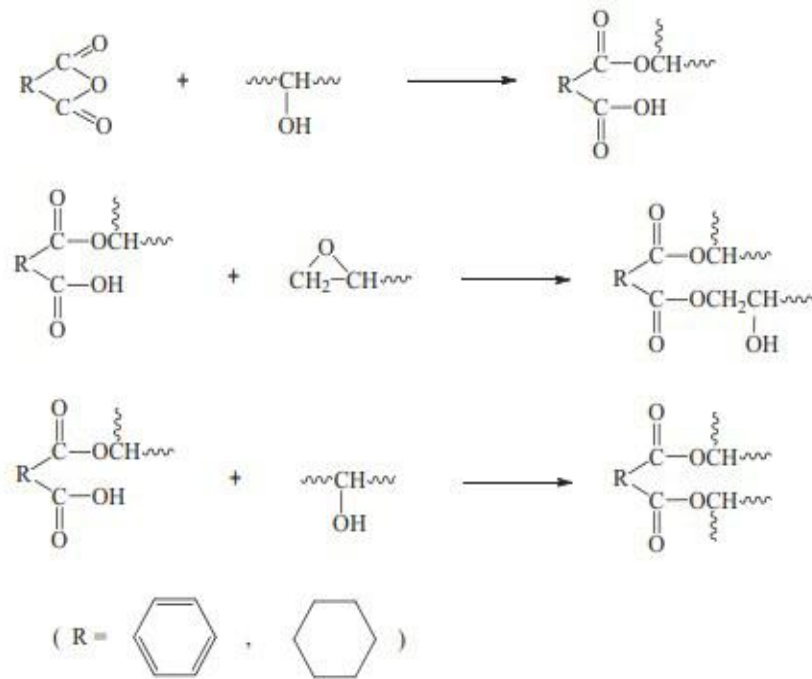


Figura 04: Reação de cura entre anidrido e resina epoxídica na presença de amina terciária.

Fonte: JIN et al, 2015.

Na cura das REs com anidrido de ácidos, a catálise com aminas terciárias (como o metil imidazol do endurecedor usado) é necessária para permitir que a reticulação se desenvolva através da reação de um grupo anidrido para um grupo epóxi. Além disso, o efeito catalítico das aminas terciárias também possibilita condições brandas de cura (FAZENDA, 2009).

3.2 Tenacificação da resina epoxídica

A resina epoxídica após a cura apresenta baixa resistência ao impacto e à fratura. Um dos mecanismos de tenacificação da RE comumente empregado é a adição de diferentes modificadores, como borracha líquida, estrutura núcleo-casca e partículas de plástico de engenharia. Quando a borracha líquida (KELMAR et al, 2012; GRISHCHUK et al, 2013) e estruturas núcleo-casca (BAIN et al 2016; QUAN, IVANKOVIC, 2015) são utilizadas, o aumento da tenacidade da RE é acompanhado por reduções na temperatura de transição vítrea (T_g) e resistência a tração. De outra forma, quando plásticos de engenharia (JIANG, FAN, 2012; GRISHCHUK S. et al, 2012) são adicionados à

RE, a alta viscosidade de mistura pode ser muito desfavorável, especialmente em compósitos reforçados com fibra. Além disso, quando esses modificadores são adicionados à RE, os efeitos são fortemente dependentes da morfologia final devido a separação de fase que pode ocorrer se não houver interação entre as matrizes poliméricas, e controle das condições de processamento da formulação epoxídica modificada.

3.2.1 Modificação da matriz epoxídica com elastômero

A tenacificação da resina epóxi pode ser realizada por meio da sua modificação com borracha líquida reativa. As borrachas de acrilonitrila-butadieno funcionalizadas com grupos carboxila (CTBN) (ZHAO et al, 2015^a), amino (ATBN) (KELNAR e at, 2012) e com grupos epóxi (ETBN) (ZHAO et al, 2015^b; GRISHCHUCK, 2013) terminais são comumente empregadas como agentes tenacificantes, devido à sua polaridade, conferindo maior miscibilidade com o pré-polímero da resina.

GRISHCHUCK et al 2012, avaliaram as propriedades de sistemas compostos por resina epóxi di-, tri-, e tetrafuncional curadas com 4,4'-diaminodifenil metano. A fase elastomérica de butadieno funcionalizado com grupos epóxi (ETBN) foi adicionada com objetivo de aumentar a dureza. Foi observado que a modificação adicional com ETBN reduziu a resistência térmica, o módulo de flexão e a Tg do material, no entanto, aumentou a resistência à fratura do material.

Em outro estudo, ZHAO et al, 2015^a, empregaram como agente tenacificante a fase borrachosa de acrilonitrila butadieno com diferentes graus de epoxidação (ECTBN). Com relação à morfologia, foi observado que a dispersão de CTBN na matriz epoxídica ocorreu em escala microscópica e esta mistura (blenda) apresentou aspecto opaco. Já a dispersão de ECTBN na matriz epoxídica ocorreu em escala nanoscópica e a mistura apresentou boa transparência. O melhor balanço de propriedades mecânica foi observado nas blendas de ECTBN, pelo aumento significativo nos valores de resistência ao impacto, resistência à tração e de alongamento (elongação) na ruptura. Cabe ressaltar que o módulo de Young aumentou após a adição de ECTBN, sendo alcançado maiores valores comparado à dos sistemas modificados com

CTBN. Os bons resultados obtidos de propriedades mecânicas e ópticas nos sistemas modificados com ECTBN podem estar associado à formação de nanoestruturas e às fortes interações interfaciais.

A mistura entre resina epoxídica e borracha é inicialmente homogênea. Assim que a reação de cura inicia, começa a ocorrer a separação de fase entre a resina e a borracha, sendo a morfologia da fase segregada dependente da reação de cura do sistema. Isso ocorre devido ao aumento da massa molar do componente que está sendo polimerizado, que irá induzir a separação de fase por mudanças na entropia do sistema (FRANCIS, LAKSHMANA, 2014). A morfologia final do sistema é resultado da competição entre a separação de fase e o aumento da viscosidade da matriz. A morfologia da separação de fase tem efeito importante nas propriedades finais do sistema. O grau de tenacificação é dependente da densidade de ligações cruzadas da matriz, do tamanho de partícula do elastômero e da sua distribuição, da fração volumétrica da fase elastomérica e do grau de adesão entre a fase elastomérica e matriz epoxídica (PETRIE, 2006; FRANCIS, LAKSHMANA, 2014).

3.2.2 Copolímeros em blocos à base de resina epoxídica

O uso de copolímeros em blocos como agente tenacificante tem sido bastante estudado. Diferentemente das misturas entre resina e borrachas reativas em que a separação de fase ocorre durante a reação de cura, copolímeros em bloco contêm um bloco miscível na matriz epoxídica e outro bloco imiscível. Dessa forma, a separação de fase em microestruturas ordenadas e desordenadas ocorre antes do início da cura. Também pode ocorrer a formação de nanoestruturas nesses sistemas (DEAN et al, 2001; FRANCIS, LAKSHMANA, 2014).

O polibutadieno é muito empregado como agente tenacificante. No entanto, esse elastômero possui baixa compatibilidade com a resina epoxídica. Uma alternativa para aumentar a polaridade do polibutadieno e consequentemente aumentar a sua compatibilidade com a resina epóxi, é a sua funcionalização com grupos terminais.

Barcia et al, 2001, estudaram sistemas à base de resina epoxídica modificada com polibutadieno. Misturas de resina epoxídica e polibutadieno apresentaram aumento na resistência ao impacto após a cura do sistema com o endurecedor EPICURE 3140. Observou-se também uma morfologia de separação de fase com múltiplas fraturas com formato de rasgos. A propagação desses rasgos era dificultada por partículas de borracha situadas no caminho da propagação da fratura. Para aumentar a adesão entre a fase elastomérica e a matriz epoxídica, um copolímero em bloco constituído de polibutadieno funcionalizado com grupamentos terminais de isocianato e pré-polímero de resina epoxídica foi sintetizado. Como resultado, obteve-se um material com boa resistência ao impacto. A partir da análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, como ilustrado na figura 05, observou-se que a superfície fraturada era homogênea, demonstrando que não era possível discernir a separação de fase. Esse copolímero agiu como um agente flexibilizante, reduzindo o módulo de flexão e temperatura de transição vítrea do material. Diferentemente da natureza física da interação entre polibutadieno e resina epoxídica, a interação entre o copolímero de polibutadieno funcionalizado e a matriz epoxídica é de natureza química pois os grupos oxiranos presentes no copolímero também participam do processo de cura.

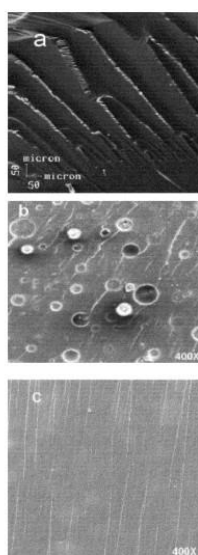


Figure 12 SEM micrographs of cured (a) neat ER and mixtures containing (b) 10 wt % of HTPB and (c) 10 wt % of rubber component in the form of the ETPB block copolymer.

Figura 05: imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Barcia et al, 2001).

Fonte: BARCIA et al, 2011.

Barcia et al, 2003, observaram que o procedimento para preparar copolímero em bloco de polibutadieno exerce grande influência na morfologia e no comportamento mecânico do sistema. Nesse estudo foi avaliado as propriedades morfológicas e mecânicas de copolímeros de polibutadieno e pré-polímero de resina epóxi preparados com polibutadieno funcionalizado com grupos isocianato (NCOPBER) e com grupos carboxila terminais (CPBER). O sistema com copolímero de polibutadieno modificado com grupos isocianatos resultou em um material curado transparente. Pela análise de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) não foi possível identificar a separação de fase, Figura 06. O sistema modificado com copolímero de polibutadieno funcionalizado com grupo carboxila apresentou aspecto opaco após curado com partícula de borracha dispersas na matriz. O tamanho dessas partículas manteve-se entre 0,5 – 3 μm , considerado muito menor que o tamanho de partícula obtido no sistema de resina epóxi modificado com polibutadieno não funcionalizado. Ambos os sistemas apresentaram melhora na resistência ao impacto da resina epoxídica reticulada. O sistema com maior flexibilidade foi o modificado com copolímero de polibutadieno funcionalizado com isocianato, enquanto que o sistema modificado com copolímero de polibutadieno modificado com grupos carboxila apresentou melhores propriedades elásticas.

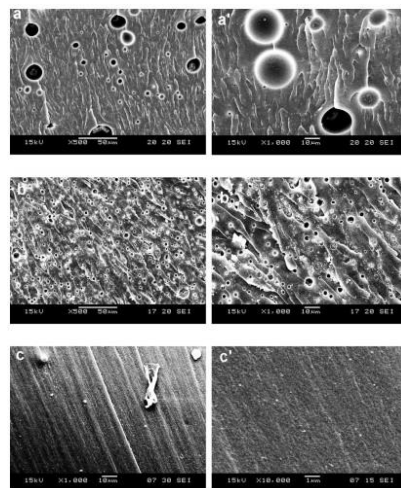


Fig. 5. SEM micrographs of the fracture surface of toughened epoxy resin networks extracted with chloroform, containing 10 wt% of (a) HTPB and the block copolymers (b) CPBER and (c) NCOPBER. (The micrographs in the right correspond to the same (a) HTPB and the block copolymers (b) CPBER and (c) NCOPBER taken at higher magnifications).

Figura 06: Imagens de MEV das superfícies de fratura dos sistemas modificados com 10% em massa de polibutadieno (a), CPBER (b) e NCOPBER (c).

Fonte: Barcia et al, 2003.

Soares et al, 2011, caracterizaram sistemas nano-estruturados a base de resina epóxi e polibutadieno funcionalizado com grupos isocianato terminais e curados com trietileno-tetramina (TETA) à temperatura ambiente. Nesse estudo, o pré-polímero de resina epoxídica reagiu com diferentes quantidades de polibutadieno funcionalizado com grupos terminais de isocianato para formar copolímero em bloco do tipo A-B-A, onde o bloco central consistia em polibutadieno funcionalizado e as extremidades consistiam em DGEBA. A obtenção do material nano-estruturado foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e por espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS). A Figura 07 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

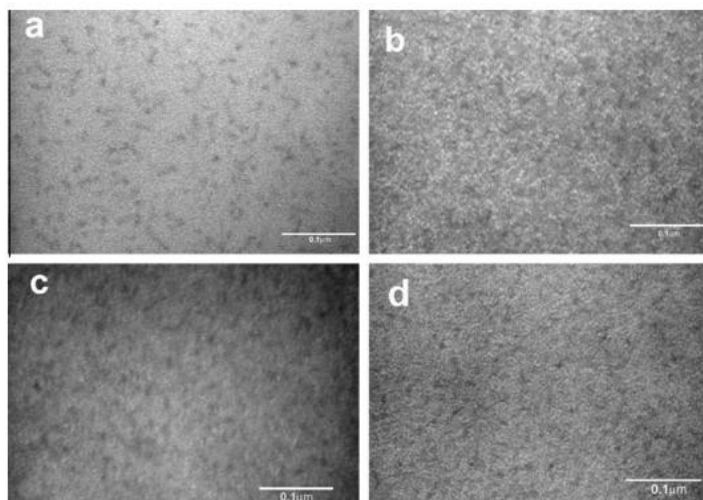


Fig. 6. TEM micrographs of modified epoxy network with (a) 5 phr, (b) 10 phr, (c) 15 phr and (d) 20 phr of PBNCO (Each scale bar equals 100 nm).

Figura 07: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão dos sistemas modificados com copolímero em bloco de polibutadieno.

Fonte: SOARES et al, 2011.

Também foi observado nesse estudo, uma combinação de elevada resistência ao impacto e de alto módulo Young sem afetar na temperatura de transição vítrea do material (T_g). Esse resultado pode ser explicado pela morfologia em escala nanoscópica obtida e pela boa adesão entre o copolímero e a matriz epoxídica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Além dos materiais de uso diário do laboratório, foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

4.1.1 Reagentes

- Resina epoxídica: éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) – origem: Shell Chemical, Inc; nome comercial: EPON 828; seca a vácuo à 70°C por 4 horas;
- Polibutadieno Líquido hidroxilado (PBLH) – origem: Petroflex Ind. e Com, ; nome comercial: LIQUIFLEX –H; seco a vácuo à 80°C por 2 horas;
- Diisocianato de tolueno (TDI) – origem: Bayer S. A.; usado como recebido;
- Dibutil-laurato de estanho (DBTL);
- Endurecedor: Anidrido metil-tetrahidroftálico com catalisador 2-etil-4- metilimidazol – ARADUR HY2123

4.1.2 Equipamentos

Abaixo estão listados os equipamentos usados para a caracterização das amostras.

- Analisador Dinâmico-Mecânico (DMA) – modelo Q 800 – TA Instruments
- Máquina de Ensaio Universal Série – Instron 5569
- Reômetro de placas paralelas – modelo AR2000 – TA Instruments
- Impacto Instrumentado – moledo Resil - Ceast
- Microscópio eletrônico de transmissão – Zeiss 900 - Zeiss
- Ultramicrotomo – Power Tome – X – RMC Products

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese do copolímero em bloco de resina epóxi e polibutadieno funcionalizado

Os copolímeros em bloco foram sintetizados seguindo a metodologia empregada por Barcia, 2002. Esse processo foi realizado em duas etapas, como ilustrado na figura 08. Na primeira etapa, o polibutadieno (PBLH) foi funcionalizado com di-isocianato de tolueno (TDI), em seguida, o polibutadieno funcionalizado (PBLNCO) foi adicionado à resina epoxídica. A seguir as duas etapas serão detalhadas.

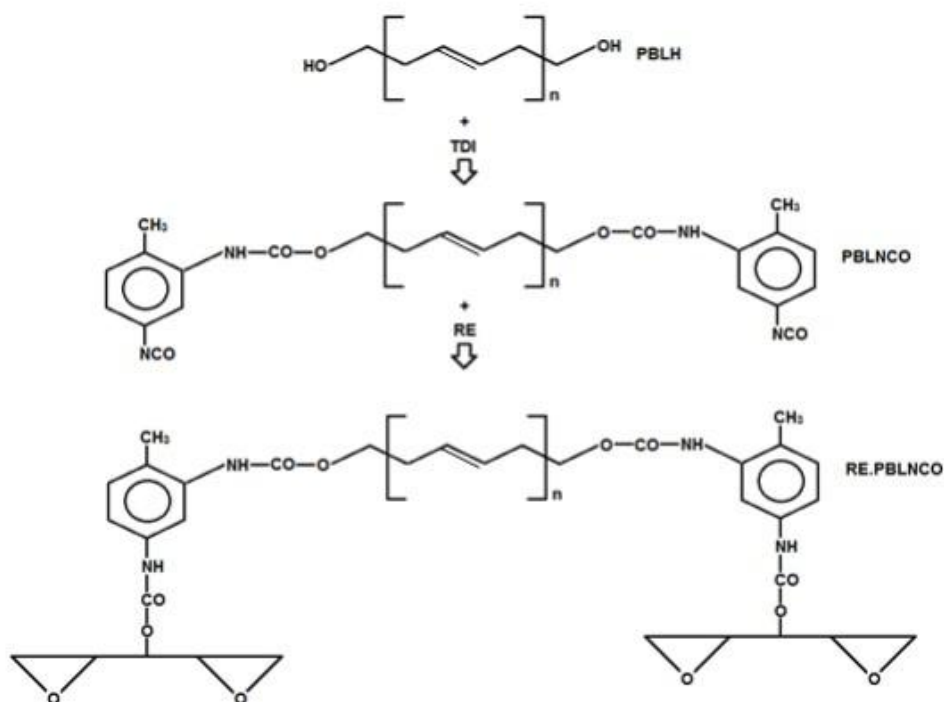


Figura 08: Esquema da síntese do copolímero em bloco de resina epoxídica e polibutadieno funcionalizado.

Fonte: ALVES et al, 2018.

4.2.1.1 Funcionalização do PBLH com 10% grupamentos NCO livre (PBNCO)

A reação entre o PBLH e o TDI foi realizada com o objetivo de produzir polibutadieno funcionalizado com grupos isocianato terminais (PBNCO). Essa reação ocorreu por 1h a 60°C, sob atmosfera de nitrogênio e com agitação mecânica. O TDI foi adicionado em excesso para garantir que os grupamentos hidroxila terminais do PBLH fossem substituídos por grupamentos isocianato (NCO). Assim, no meio reacional haveria grupos isocianato terminais livres para reagir com a resina epoxídica.

4.2.1.2 Síntese dos sistemas epoxídicos modificados com borracha

Para a síntese dos sistemas epoxídicos modificados com borracha, foram adicionados 5, 10 e 20 phr da fase PBNCO.

A reação de síntese ocorreu por 1h a 60°C, com agitação mecânica e atmosfera de nitrogênio. Foi adicionado ao sistema o catalisador DBTL.

Após o término da reação, os sistemas foram mantidos a 70°C sob vácuo e com agitação magnética até total remoção de bolhas.

4.2.2 Síntese do sistema epoxídico modificado com PBLH não funcionalizado

Além da síntese dos sistemas epoxídicos modificados com PBNCO, também foi preparado um sistema a base de resina epoxídica contendo 10 phr de PBLH. A mistura entre ER e PBLH ocorreu com o auxílio de agitação mecânica e banho de óleo à 60°C. O sistema também foi mantido sob vácuo até a total remoção de bolhas.

4.2.3 Cura dos sistemas obtidos

A tabela a seguir apresenta a composição de cada amostra obtida. Os sistemas obtidos foram curados com o endurecedor Anidrido metil-tetrahidroftálico na proporção em massa de 1:1 (endurecedor/ resina epoxídica), de acordo com o protocolo de cura para esse endurecedor. As misturas (endurecedor + amostras) foram mantidas sob vácuo, agitação mecânica e

aquecimento a 50°C até total remoção de bolhas. Em seguida, as misturas foram vertidas em moldes de silicone com os corpos de prova seguindo as especificações necessárias dos ensaios de caracterização. O processo de cura ocorreu sob aquecimento: 3 horas à 80°C, 2 horas à 110°C e 1 hora à 130°C.

Amostra	PBNCO (phr)	PBLH (phr)	RE (phr)
A	-	-	
B	05	-	
C	10	-	100
D	20	-	
E	-	10	

Tabela 02: Composição das formulações de resina epoxídica

4.2.4 Caracterização dos sistemas obtidos

4.2.4.1 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na cura por reometria de placas paralelas

Os ensaios reológicos foram realizados, em triplicata, no Reometro AR2000 – TA instruments com geometria de placas paralelas de 25mm de diâmetro. As medidas de fluxo de cisalhamento oscilatório ocorreram sob condições isotérmicas, à 110°C. A distância entre placas empregado foi de 500µm e frequência angular de 1Hz.

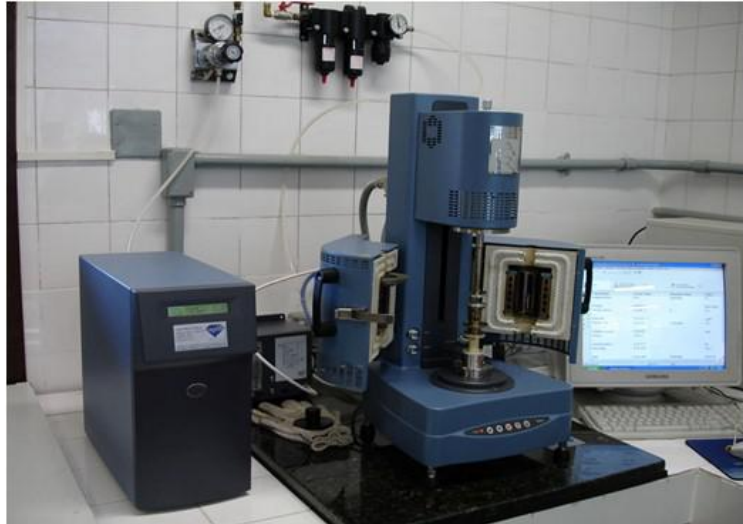


Figura 09: Reometro de placas paralelas

4.2.4.2 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na morfologia por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram tiradas usando o Microscópio Eletrônico de Transmissão Zeiss 900. As amostras foram cortadas para a obtenção de fatias de aproximadamente 80nm. As fatias foram tratadas com exposição em atmosfera de solução de 2% de tetróxido de ósmio.



Figura 10: Ultra-micrótomo

4.2.4.3 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades mecânicas por Análise Dinâmico-mecânica

Para a avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas dos sistemas curados foi empregado o analisador dinâmico-mecânico (DMA), modelo Q-800 – TA Instruments. Os corpos de prova possuíam dimensão de 35x12x3,22 mm. Utilizou-se a garra flexão de 3 pontos com espaçamento de 20 mm. A frequência de operação foi de 10 Hz sob deformação de 0,5%. A taxa de aquecimento foi de 3°C/min, até 200° C. O ensaio foi realizado em triplicata.

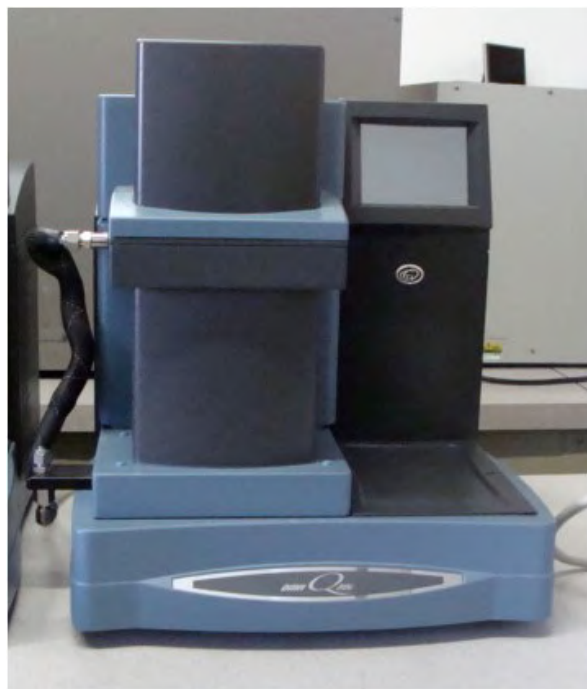


Figura 11: Equipamento de análise dinâmico mecânica (DMA)

4.2.3.4 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades de tração

As propriedades de tração foram medidas utilizando a máquina universal de ensaios Instron 5569, à temperatura ambiente, de acordo com as normas ASTM D638. A velocidade do ensaio foi de 10 mm/min e a carga utilizada foi de 10 kN, tipo V. O ensaio foi realizado utilizando 10 corpos de prova por amostra.

4.2.4.5 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades de impacto

As propriedades de impacto foram realizadas no equipamento de impacto instrumentado do tipo Izod, como ilustrado abaixo, usando (pêndulo) martelo com energia correspondente à 2J e ângulo de queda de 150°. Os corpos de prova não foram entalhados. No mínimo 7 corpos de prova por amostra foram utilizados nesse ensaio.

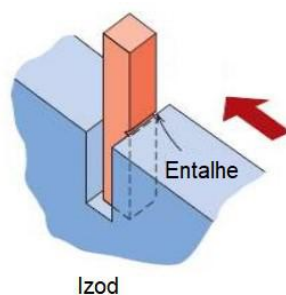


Figura 12: Esquema ilustrativo Impacto Izod.

Fonte: Afinko – Soluções em polímeros. Disponível em <https://afinkopolimeros.com.br/impacto-izod-ou-charpy-ja-ouviu-falar-sobre-eles/>. Acesso em 16/01/2020.

4.2.4.6 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na tenacidade à fratura sob tração

A determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}) dos compósitos foi realizada pelo ensaio de tração na Máquina de Ensaio Universal (INSTRON 5569) com uma célula de carga de 10 kN, a 10 mm/min. Os corpos de prova dos sistemas foram obtidos seguindo as recomendações da norma ASTM D5045, utilizando um corpo de prova (CP) do tipo Compact Tension (CT) com comprimento (W) de 28 mm e largura (B) de 14 mm, como ilustrado na figura 13. Nos corpos de prova foram iniciadas pré-trinca, com o auxílio de lâminas de 0,35 mm e 0,1 mm de espessura. O ensaio foi realizado em 12 corpos de prova por amostra.

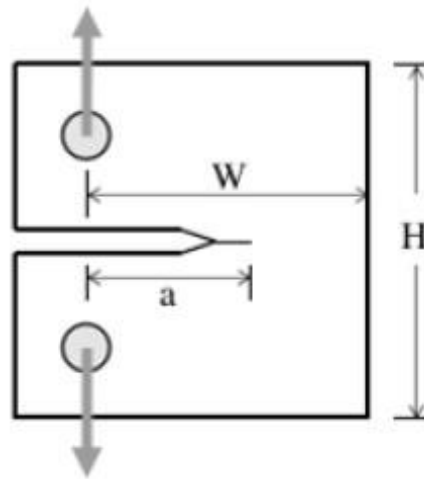


Figura 13: Dimensões e geometria do CP do tipo CT.

Fonte: SOUZA, 2011.

A tenacidade à fratura (K_{IC}) foi obtida a partir da equação 01, sendo P_Q a carga máxima, B e W , a espessura e o comprimento útil da amostra, respectivamente. Nessa equação, a variável $f(a/W)$ é o fator geométrico do CP do tipo CT, o qual relaciona os comprimentos da amostra (W) e da trinca (a), respectivamente, equação 02.

$$K_{IC} = \left(\frac{P_Q}{B\sqrt{W}} \right) f(a/W)$$

Equação 01: Tenacidade à fatura (K_{IC})

$$f(x) = \frac{(2+x)(0,886+4,64x-13,32x^2+14,72x^3-5,6x^4)}{(1-x)^{3/2}}$$

Equação 02: Cálculo da variável $f(a/w)$, em que $x=a/W$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na cura, por caracterização reológica

O tempo de gelificação é um parâmetro importante para caracterizar o processo de cura de sistemas à base de resina epóxi. A gelificação marca a transição de um estado líquido para um estado borrachoso, nesse ponto há formação de uma rede de massa molar infinita em que a viscosidade cresce exponencialmente. Após o ponto de gelificação, a mobilidade do sistema torna-se restrita devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas e com isso o processo de cura é lento.

A análise reológica foi realizada em condições isotérmicas para avaliar o efeito da adição da fase elastomérica no tempo de gelificação dos sistemas à base de resina epóxi.

A Figura 14 apresenta o comportamento reológico do processo de cura do sistema de epóxi e anidrido. A análise desse gráfico revela a dependência do módulo elástico (G') com o tempo, e também do módulo de perda (G'') e da viscosidade complexa ($|\eta^*|$), durante o processo de cura à 110°C.

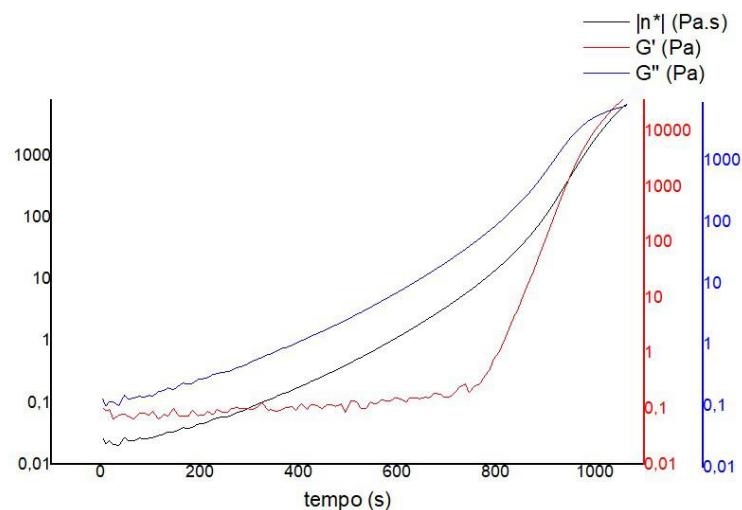


Figura 14: Análise reológica do processo de cura do sistema RE – Anidrido

Inicialmente, com o sistema no estado líquido, os módulos são baixos e aproximadamente constantes. Com a reticulação do sistema, tanto o módulo elástico quanto o módulo de perda aumentam até que cruzam, no ponto de gelificação. Nesse ponto, a viscosidade torna-se infinita.

A Figura 15 apresenta a dependência da viscosidade com o tempo de cura dos sistemas obtidos durante o processo de cura. Inicialmente, com os sistemas no estado líquido os valores de viscosidade são baixos e constantes. Próximo a região de gelificação, os valores de viscosidade aumentaram devido ao progresso da reticulação dos sistemas.

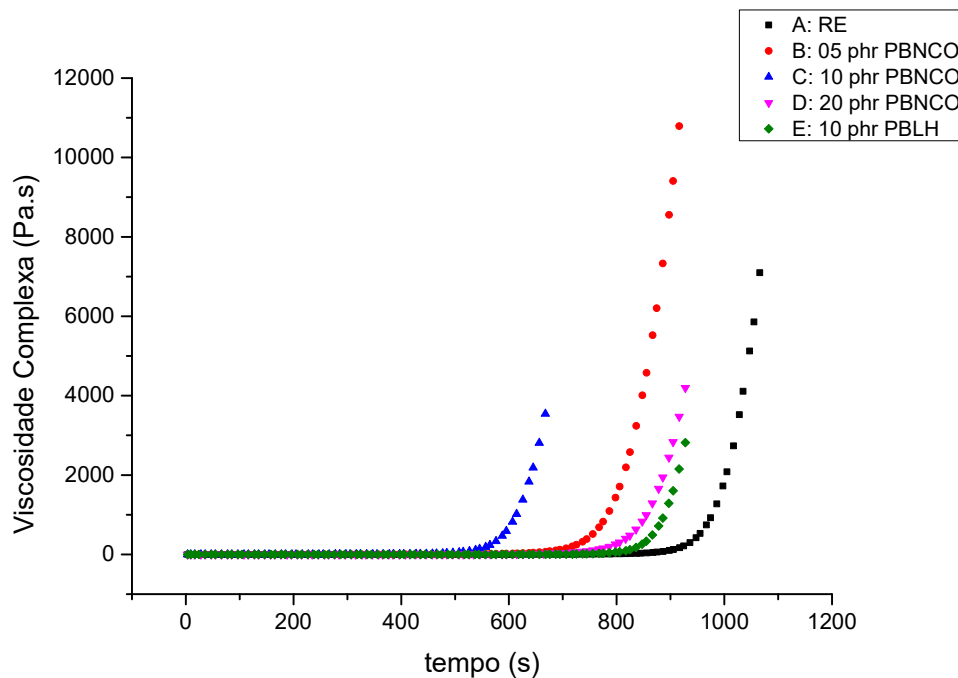


Figura 15: Dependência da viscosidade com o tempo dos sistemas à base de resina epoxídica. Análise reológica realizada sob condições isotérmicas a 110⁰C.

O tempo de gelificação foi determinado no ponto em que as curvas G' e G'' se cruzam. A Tabela 03 apresenta o tempo de gelificação de cada sistema curado com o endurecedor anidrido.

Amostra	PBNCO (phr)	PBLH (phr)	tempo gel (s)
A	-	-	967
B	5	-	767
C	10	-	575
D	20	-	798
E	-	10	937

Tabela 03: Tempo de gelificação dos sistemas curados com anidrido

Os resultados reológicos mostraram um aumento da viscosidade complexa dos sistemas avaliados após 570s do início do ensaio, este comportamento é devido ao aumento da densidade das ligações de reticulação da resina epoxídica.

A comparação do tempo de gel do sistema modificado com 10 phr de PBLH (amostra E) com os demais sistemas, revela que os resultados obtidos da RE e da amostra E são bem próximos. Esse resultado indica a imiscibilidade entre a resina epóxi e polibutadieno (fase elastomérica).

Os sistemas tenacificados com 5 e 10 phr do PBNCO apresentaram maior aceleração da reação de cura. Os grupos uretanas da fase elastomérica (PBNCO) também podem participar do processo de cura, acelerando a formação da rede de reticulação (BARCIA et al., 2002; BARCIA et al. 2003). Adicionalmente, o agente tenacificante PBNCO contém quatro grupos oxiranos por cadeia, e a RE possui apenas dois. Assim, a maior quantidade de grupos oxiranos por cadeia do PBNCO também favorece a formação da rede de reticulação em menor intervalo de tempo (BARCIA et al., 2002).

Ao correlacionar a composição do agente tenacificante, observa-se que com aumento da composição do PBNCO promove a diminuição do tempo de gel, o que está de acordo com a literatura (SOARES et al., 2011).

Para a maior composição do agente tenacificante (20 phr de PBNCO – amostra D), houve aumento no tempo de gel. Esse resultado pode estar relacionado com a maior viscosidade do sistema modificado com 20 phr da borracha funcionalizada (PBNCO), dificultando o desenvolvimento da cura, retardando a formação das ligações cruzadas.

5.2 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na morfologia por Microscopia Eletrônica de Transmissão

A incorporação de uma fase elastomérica à RE normalmente conduz a separação de fase durante a formação das ligações cruzadas. Desta forma, uma avaliação qualitativa foi realizada a partir das imagens dos corpos de prova de todos os sistemas obtidos. Como pode ser observado na Figura 16, o sistema contendo 10 phr de PBLH (amostra E) apresenta aspecto opaco e esbranquiçado indicando separação de fase em escala macroscópica durante o processo de cura. No entanto, os sistemas modificados com PBNCO apresentaram boa transparência quando comparados ao corpo de prova da RE. Esse resultado sugere que a funcionalização do PBLH com grupamentos NCO aumentou a reatividade e a interação entre a borracha líquida e a RE.

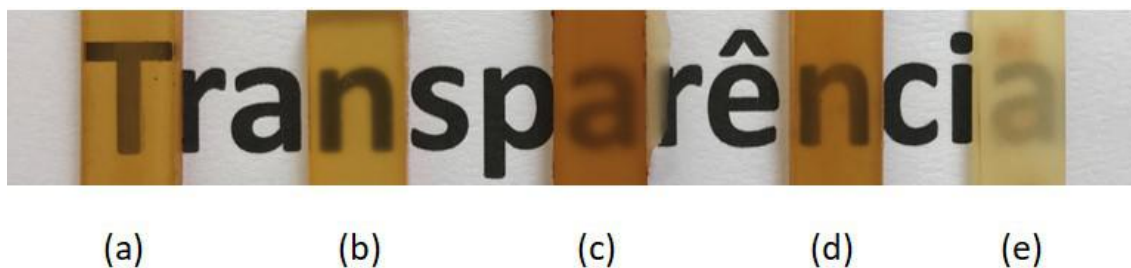


Figura 16: Corpos de prova das amostras obtidas contendo: RE pura(a), 05 phr de PBNCO (b), 10 phr de PBNCO (c), 20 phr de PBNCO (d) e 10 phr de PBLH (e).

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com o objetivo de avaliar a morfologia dos sistemas modificados. Baseada na análise visual da transparência dos corpos de prova dos sistemas modificados, não foi obtido imagem do sistema contendo 10 phr de PBLH. A Figura 17 apresenta as imagens de MET para os sistemas modificados com 05, 10 e 20 phr de PBNCO à 7.000 de magnificação. A região escura representa a fase de polibutadieno que foi seletivamente tingida com tetróxido de ósmio (OsO_4).

Para as amostras modificadas com 05 e 10 phr de PBNCO (amostras B e C) observa-se a formação de domínios de borracha bem dispersos na matriz epoxídica com formato esférico e de diferentes tamanhos. Tais domínios são ilustrados na micrografia como partículas que não são totalmente densas,

sendo observadas partículas de borracha de tamanhos menores próximas uma das outras, as quais podem ter sido originadas por domínios muito pequenos.

Para maior concentração de PBNCO (20phr), o número desses domínios aumentou. Nesse sistema (amostra D), não é possível observar nitidamente os domínios, mas podem ser identificadas regiões escuras. A presença dessas regiões escuras pode ser atribuída ao elevado número de domínios de borracha que coalesceram, originando maiores domínios. É importante enfatizar que esses domínios de borracha são constituídos de borracha (fase escura) com resina epóxi ocluída nos domínios, apresentando uma morfologia do tipo salame. Essa morfologia é característica de sistemas com melhor resistência ao impacto como o poliestireno de alto impacto (HIPS).

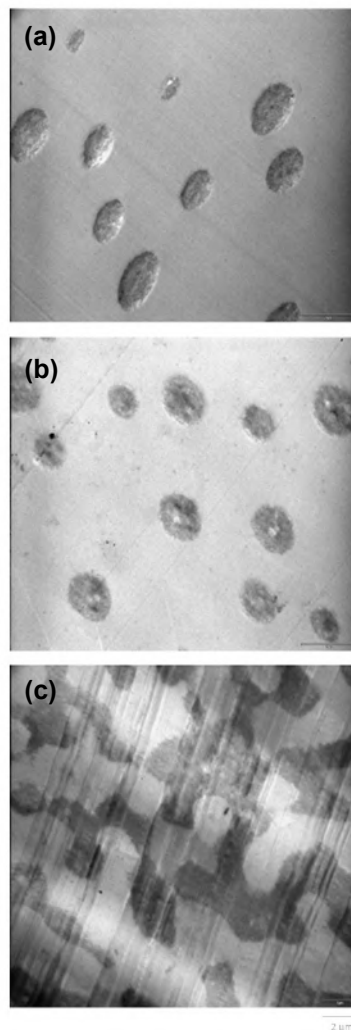


Figura 17: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras modificadas com 05 phr de PBNCO (a), 10 phr de PBNCO (b) e 20 phr de PBNCO (C), (barra de escala 2000nm).

5.3 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades mecânicas por Análise Dinâmico-mecânica

A influência da modificação elastomérica nas propriedades mecânicas da RE foi avaliada em termos de módulo elástico e tan delta. A Figura 18 apresenta as propriedades Dinâmico – Mecânicas dos sistemas tenacificados. A temperatura de transição vítrea dos sistemas curados foi determinada através do máximo da curva de amortecimento mecânico (tan delta), Figura 19. A Tabela 04 apresenta os valores das propriedades obtidos por DMA.

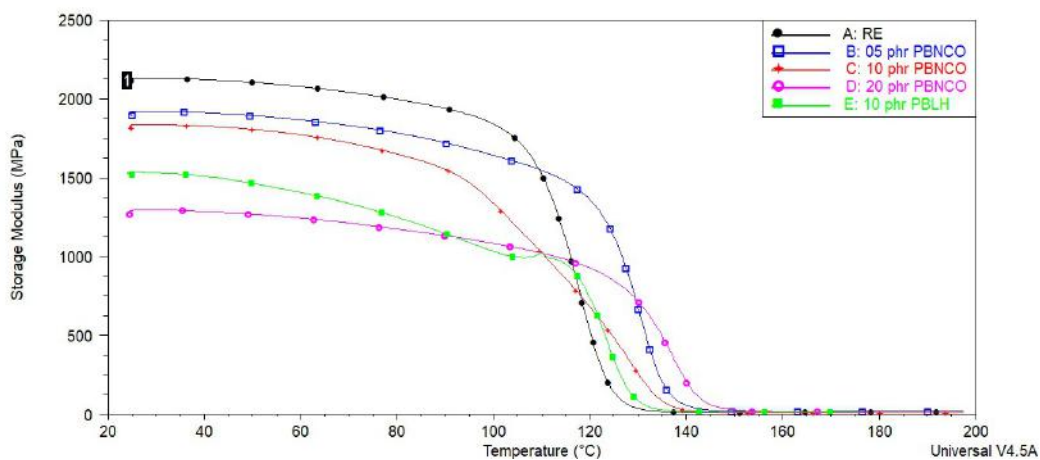


Figura 18: Curvas de módulo de armazenamento dos sistemas curados A: RE, B: 05 phr de PBNCO, C: 10phr de PBNCO, D:20 phr de PBNCO e E: 10 phr de PBLH.

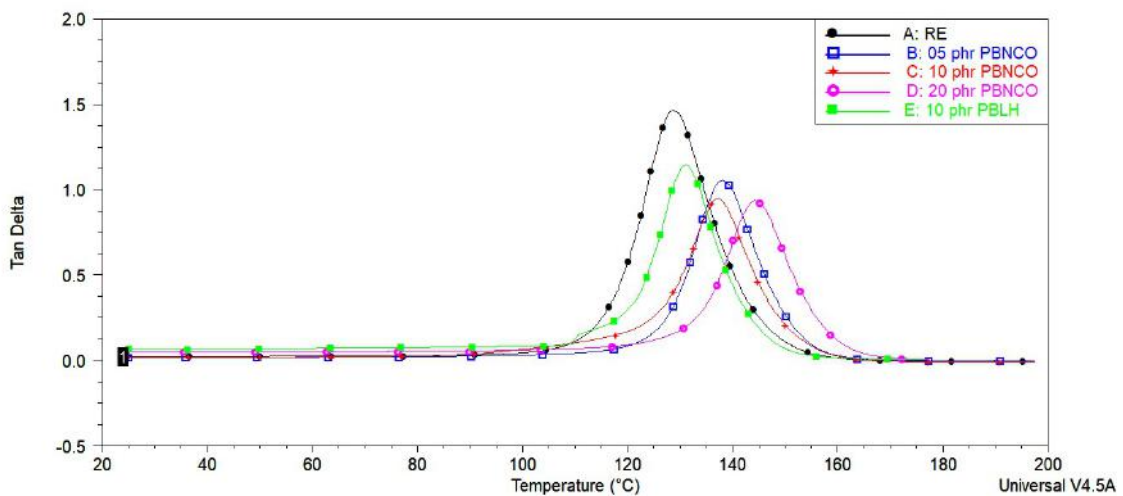


Figura 19: Curvas de Tan Delta dos sistemas curados contendo A: RE, B: 05 phr de PBNCO, C: 10phr de PBNCO, D:20 phr de PBNCO e E: 10 phr de PBLH.

Amostra	PBNCO (phr)	PBLH (phr)	E' (MPa) - <i>antes da</i> <i>Tg</i>	Tg (°C)	Tan Delta	E' (MPa) – <i>após a Tg</i>
A	-	-	2120	129	1,46	12
B	05	-	1920	138	1,05	19
C	10	-	1830	137	0,95	10
D	20	-	1295	144	0,94	18
E	-	10	1520	131	1,15	15

Tabela 04: Resultados obtidos por DMA dos sistemas curados

A temperatura de transição vítrea (T_g) da RE foi determinada no máximo da curva de tan delta e apresentou valor de 129°C. Ao comparar-se essa temperatura com a dos demais sistemas, observa-se que a modificação com PBNCO promoveu o aumento da T_g do material. Este resultado do aumento da T_g pela adição do PBNCO é semelhante ao reportado por Soares et al, 2011. O aumento da T_g pela modificação com PBNCO pode ser explicado pela maior quantidade de ligações cruzadas no sistema pela presença de grupos uretanas (-NH-CO-O-) na estrutura do copolímero. A ligação N-H do grupamento uretana pode contribuir com o aumento da reticulação do sistema e consequentemente com a elevação da T_g .

Ao comparar-se a T_g dos sistemas tenacificados com PBNCO observa-se que não houve diferença nesta propriedade dos sistemas com 05 e 10 phr de PBNCO 138°C e 137°C, respectivamente. Contudo, a T_g do sistema com a maior concentração de PBNCO (20 phr)(amostra D)foi superior à T_g dos demais sistemas. Esse resultado sugere que a borracha líquida não está miscível na resina epoxídica sendo o aumento na T_g devido à maior interação entre a matriz epoxídica e os domínios de borracha, na interface.

A T_g do sistema contendo 10 phr de PBLH não apresentou diferença significativa quando comparada à T_g da RE, indicando a imiscibilidade entre esses materiais.

A Tabela 04 também apresenta os valores encontrados para o fator de amortecimento dos sistemas tenacificados. O decréscimo dos valores de $\tan \delta$ reflete a característica da interface entre o agente tenacificante e a matriz. O reduzido valor de $\tan \delta$ reflete maior adesão, compatibilidade, miscibilidade entre a fase elastomérica e a matriz.

O módulo de armazenamento e o fator de amortecimento de todos os sistemas modificados foram inferiores em comparação ao da resina epóxi pura. Esses resultados podem ser atribuídos à maior flexibilidade da cadeia pela presença da borracha líquida na matriz epoxídica. A presença da fase elastomérica promove maior dissipação de energia. O maior decréscimo do módulo foi observado no sistema contendo 20 phr de PBNCO, o que pode ser associado ao aumento da concentração de borracha líquida neste sistema.

5.4 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades de tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado para avaliar a influência da tenacificação do sistema epoxídico com PBNCO nas propriedades mecânicas sob tração da resina epóxi. Os resultados em termos de carga máxima, deformação, tensão máxima e módulo elástico podem ser observados na Tabela 05.

Amostra	PBNCO (phr)	PPBLH (phr)	Carga Máx (N)	Deformação na ruptura (%)	Tensão Máx (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
A	-	-	350 ± 28	0,63 ± 0,05	22 ± 3	7,6 ± 1
B	05	-	850 ± 47	2,02 ± 0,19	57 ± 15	6,7 ± 0,3
C	10	-	749 ± 32	2,10 ± 0,21	51 ± 15	6,0 ± 0,3
D	20	-	576 ± 59	2,78 ± 0,37	34 ± 1	5,7 ± 0,4
E	-	10	362 ± 43	0,62 ± 0,10	22 ± 7	7,0 ± 0,5

Tabela 05: Resultados do ensaio de resistência a tração dos sistemas curados A: RE, B: 05 phr de PBNCO, C: 10 phr de PBNCO, D: 20 phr de PBNCO e E: 10 phr de PBLH

A análise dos valores obtidos nesse ensaio revela que o sistema contendo 10 phr de PBLH apresentou resultados similares ao da RE, indicando

que a adição da borracha líquida não influenciou nas propriedades mecânicas sob tração da resina epóxi.

Ao comparar-se qualitativamente os resultados dos sistemas modificados com PBNCO com os resultados da RE, é possível observar que o maior decréscimo do valor do módulo elástico em relação à RE foi obtido no ensaio do sistema contendo a maior proporção de PBNCO, 20 phr.

Além disso, foi observado que todos os sistemas apresentaram resultados superiores de carga máxima, tensão máxima e uma maior porcentagem de deformação em relação à resina epóxi pura. Tais resultados enfatizam que a inserção dos domínios de borracha foi eficaz no aumento da tenacificação dos sistemas.

5.5 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos nas propriedades de impacto

A influência na resistência ao impacto na modificação dos sistemas com PBNCO foi avaliada pelo ensaio de impacto.

Inicialmente, utilizou-se um martelo de energia correspondente à 2,5 J durante o ensaio. No entanto, essa energia não foi suficiente para fraturar o sistema contendo 20 phr de PBNCO. Desta forma, apenas para esse sistema (amostra D) o ensaio foi realizado novamente com martelo de energia corresponde à 4,0 J.

A Figura 20 ilustra a dependência do ponto de carga com a energia dos sistemas. O primeiro pico das curvas é devido à inércia, e o aumento seguinte na força até atingir o máximo valor, representa o início da fissura (trinca). Assim como foi observado em estudo prévio (SOARES, 2011), os sistemas à base de resina epóxi apresentam fratura frágil o que pode ser observado pela queda abrupta da Carga assim que a trinca é originada no material.

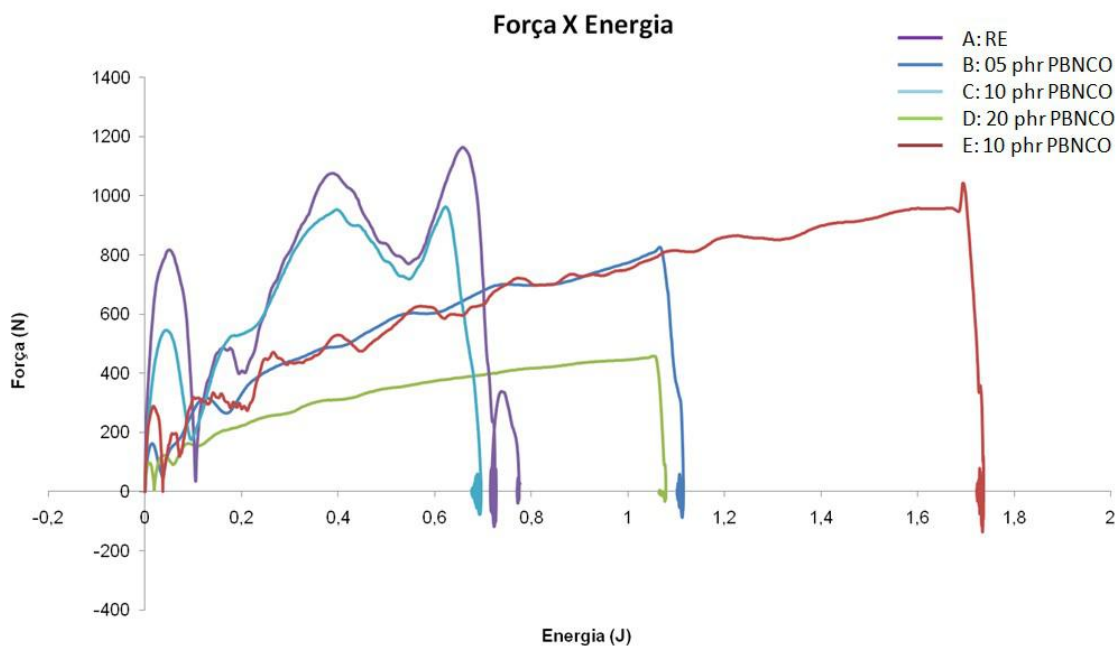


Figura 20: Dependência da força versus energia dos sistemas curados

A Tabela 06 mostra os resultados dos ensaios de impacto dos sistemas tenacificados. A comparação entre os resultados obtidos do sistema modificado com 10 phr de PBLH e da RE indica que a adição da fase elastomérica não interferiu nas propriedades mecânicas de impacto.

A adição do agente tenacificante PBNCO contribuiu para o aumento da energia de impacto absorvida, demonstrada pelo aumento da resistência ao impacto. Os sistemas tenacificados apresentaram fratura total, assim a energia envolvida no impacto foi consumida no processo de fratura. Desta forma, as amostras foram impactadas com energia suficiente para garantir a fratura total do corpo de prova.

Na Tabela 06 foi verificado que o aumento da composição da fase elastomérica PBNCO, resultou em maior capacidade de deformação elástica antes da fratura como observado pelo elevado valor de resistência ao impacto. Resultado similar foi reportado por Soares et al, 2011.

Contudo, cabe destacar que o ensaio realizado com a amostra contendo a maior composição de PBNCO (20 phr) não apresentou fratura ao utilizar o martelo de energia correspondente à 2,0 J, o usado para as demais amostras. Desta forma, o ensaio dos corpos de prova da amostra D foram realizados com

o martelo de energia correspondente à 4,0 J, o que resultou em menor valor de energia de impacto. Esse resultado é considerado interessante ao mostrar maior energia de impacto em relação a epóxi, ao ser submetido ao dobro do nível de energia de choque.

Amostra	PBNCO (phr)	PBLH (phr)	Resist. ao impacto (KJ/m ²)	Resist. ao impacto (J/m)
A (energia 2,0 J)	-	-	9,3 ± 4,1	112,9 ± 49,5
B (energia 2,0 J)	05	-	15,9 ± 3,7	198,5 ± 43,7
C (energia 2,0 J)	10	-	23,5 ± 4,5	281,5 ± 49,4
D (energia 4,0 J)	20	-	13,5 ± 2,4	164,2 ± 26,7
E (energia 2,0 J)	-	10	9,4 ± 1,9	113,6 ± 21,9

Tabela 06: Resultados obtidos pelo ensaio de resistência ao impacto

5.6 Efeito da modificação dos sistemas epoxídicos na tenacidade à fratura sob tração

O K_{IC} pode ser considerado uma propriedade do material que descreve a resistência inerente do material à fratura em presença de um defeito semelhante à uma trinca. Materiais frágeis, os quais não exibem deformação plástica apreciável frente ao avanço de uma trinca, possuem baixos valores de K_{IC} . Entretanto, materiais dúcteis apresentam valores de K_{IC} relativamente elevados.

Além da RE foram selecionados dois sistemas modificados com PBNCO para determinar-se o valor de K_{IC} . Para este ensaio foram escolhidos os sistemas contendo a maior e a menor concentração de PBNCO, 20 e 5 phr, respectivamente.

A Figura 21 ilustra os valores de K_{IC} obtidos para esses sistemas. Como pode ser observado, os sistemas modificados com PBNCO apresentaram

maior valor de K_{IC} em relação à RE, como esperado. Dean et al, 2001, reportou o aumento do valor de K_{IC} ao estudar um sistema constituído por copolímero em bloco de resina epoxídica. Cabe ressaltar que a incorporação de elevada concentração de partículas elastoméricas promoveu maior aumento da tenacidade à fratura, como pode ser observado pelo elevado valor de K_{IC} do sistema contendo 20 phr de PBNCO. Os resultados obtidos indicam a eficiência da tenacificação com PBNCO dos sistemas à base de resina epóxi.

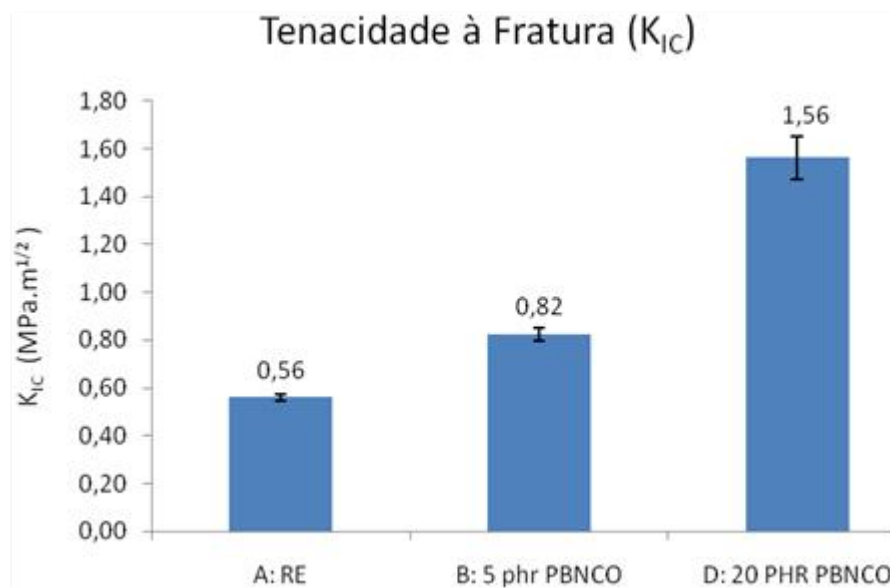


Figura 21: Valores de K_{IC} dos sistemas curados contendo A: RE, B: 05 phr de PBNCO e D: 20 phr de PBNCO

6 CONCLUSÃO

A obtenção do copolímero de resina epoxídica e de uma fase elastomérica por meio da funcionalização do polibutadieno foi um processo eficaz. Os corpos de prova dos sistemas modificados com PBNCO apresentaram transparência similar ao corpo de prova da RE, indicando que a funcionalização do PBLH aumentou a reatividade da RE com a borracha líquida. Os sistemas modificados com PBNCO apresentaram menor tempo de gelificação e maior temperatura de transição vítrea em comparação à resina epóxi pura. Tais resultados indicam a ação dos grupamentos uretano da estrutura do copolímero como agente de cura aumentando a proporção de endurecedor em relação aos grupos epoxídicos nos sistemas modificados, confirmando a obtenção do copolímero.

Cabe ressaltar que os sistemas modificados com PBNCO e curados com anidrido metil-tetrahidroftálico apresentaram morfologia do tipo salame que é características de sistemas com melhor resistência ao impacto.

O PBNCO atuou como um eficaz agente tenacificante. Os sistemas modificados apresentaram valores de resistência ao impacto e de tenacidade à fratura sob tração (K_{IC}) superiores ao da resina epóxi pura. Tais sistemas também apresentaram qualitativamente melhores resultados em comparação à resina epóxi pura de propriedades mecânica sob tração. Cabe ressaltar que o sistema modificado com 20 phr de PBNCO obteve resultados superiores de resistência ao impacto e de tenacidade à fratura em relação aos demais sistemas tenacificados.

Foi possível obter materiais à base de resina epoxídica com elevadas propriedades mecânicas por meio da adição de PBNCO. Os bons resultados que foram obtidos a partir da cura com o uso do endurecedor anidrido metil-tetrahidroftálico sugerem aplicação industrial dessas formulações em processos sob elevada temperatura ou que necessitem de longo tempo de utilização/ manuseio da fórmula.

REFERÊNCIAS

ALVES, Fabrício F. **Desenvolvimento de sistemas nanoestruturados à base de resina epoxy modificada com borracha líquida contendo nanotubo de carbon e liquid iônico**. Tese (Doutorado)- Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

BAIN, D; KNORR, B; RICHARDSON, A.D.; MASSER, K.A.; YU, J; LENHART, J.L. **Failure processes governing high-rate impact resistance of epoxy resins filled with core–shell rubber nanoparticles**. Journal of Materials Science. Vol 5, 2347–2370, 2016.

BARCIA, F. L.; ABRAHÃO, M. A.; SOARES, B. G. **Modification of epoxy resin by isocyanate-terminated polybutadiene**. Journal of Applied Polymer Science, [S.l.], v. 83, p.838-849,2002.

BARCIA, F.L.; AMARAL, T. P.; SOARES, B. G. **Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene**. Polymer. Vol 44, 5811-5819, 2003.

BARCIA, F. L. **Modificação de Resina Epoxídica com Polibutadieno Líquido Hidroxilado**. 2003. 178 folhas. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia de polímeros, Instituto de macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

BARCIA, Fabio L.; SOARES, Bluma G.; SAMPAIO, Eduardo. **Adhesive Properties of Epoxy Resin Modified by End-Functionalized Liquid Polybutadiene**. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 93, 2370-2378. 2004.

BAUER, Ronald S. **Epoxy Resin Chemistry**. ACS Symposium Series 114. Washington, D.C. : American Chemical Society, 1979.

BAUER, Ronald S. **Epoxy resin Chemistry II**. ACS Symposium Series 221. Washington, D.C. : American Chemical Society, 1983.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiliber Editora Ltda, 2004.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Ciência dos Polímeros**. 2.ed. São Paulo: Artiliber Editora Ltda, 2006.

DADFAR, M.R.; GHSDAMI, F. **Effect of rubber modification on fracture toughness properties of glass reinforced hot cured epoxy composites**. Materials and Design. Vol 47, 16-20, 2013.

DEAN, J. M. et al. **Micellar Structure and Mechanical properties of Block Copolymer-Modified Epoxies**. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. Vol 39, 2996-3010. 2001.

DIETER, George E. **Metalurgia Mecânica**. 2.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A. -1981.

ELLIS, B. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**. Springer Science+Business Media, B.V. 1993.

FAN, M; LIU, J; LIU, X; CHENG, J; ZHANG, J. **Curing Behaviors and Properties of an Extrinsic Toughened Epoxy/anhydride System and an Intrinsic Toughened Epoxy/anhydride System**. Thermochimica Acta. Vol 554, 39-47, 2013.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas- ciência e tecnologia**. 4.ed. Editora Blucher, 2009.

FINK, Johannes K. **Reactive Polymers: Fundamentals and Applications.**

Plastic Design Library (PDL). 3. Ed. Austria: Elsevier, 2018.

FLICK, Ernest W. **Epoxy resins, Curing Agents, Compounds, and Modifiers: An Industrial Guide.** 2. Ed. United States of America: Noyes Publications, 1993.

GRISHCHUK, S; GRYSCHCHUK, O; WEBER, M; KARGERKOC SIS, J.

Structure and toughness of polyethersulfone (PESU) - modified anhydride

- cured tetrafunctional epoxy resin: Effect of PESU molecular mass. J.

Appl. Polym. Sci. Vol 123,1193-1200, 2012.

GRISHCHUK, S; SOROCHYNSKA, L; VORSTER, O. C.; KARGER-KOCSIS,

J. Structure, thermal, and mechanical properties of DDM - hardened

epoxy/benzoxazine hybrids: Effects of epoxy resin functionality and ETBN

toughening. J. Appl. Polym. Sci. Vol 127, 5082-5093, 2013.

HUANG. Ping et al. **Miscibility and mechanical properties of epoxy**

resin/polysulfone blends. Polymer. Vol 38, 5565-5571, 1997.

HWANG, J.-F. et al. **Structure- Property Relationship in Rubber-Toughened**

Epoxies. Polymer Engineering and Science. Vol 29, 1466-1479, 1989.

JIN, F.-L; LI, X; PARK, S-J. **Synthesis and application of epoxy resins: A**

review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Elsevier. Vol 29,1-11, 2015.

JIANG, X.L.; FAN, Y. **Effect of the compatibilizer on the morphology and**

properties of dynamically cured PP/POE/epoxy blends. J. Appl. Polym. Sci.

Vol 124,2423-2429, 2012.

KAR, Sritama;BANTHIA, Ajitk. **Synthesis and Evaluation of Liquid Amine-**

Terminated Polybutadiene Rubber and its Role in Epoxy Toughening.

Journal of Applied Polymer Science. Vol 96, 2446-2453, 2005.

KELNAR, I; ROTREKL, L; KAPR'AL KOV'A, L; HROM'AD KOV'A, J;
STRACHOTA, A. **Effect of amine - terminated butadiene - acrylonitrile/clay combinations on the structure and properties of epoxy nanocomposites.** Appl. Polym. Sci. Vol 125, 3477-3483, 2012.

KINLOCH, A.J. et al. **Deformation and fracture behavior of a rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies.** Polymer. Vol 24, 1341-1354, 1983.

KONG, Jie et al. **Synergic Effect of Acrylate Liquid Rubber and Bisphenol A on Toughness of Epoxy Resins.** Polymer Bulletin. Vol 60, 229-236, 2008.

KUNZ, S.C.; SAYRE, J.A.; ASSINK, R.A. **Morphology and toughness characterization of epoxy resins modified with amine and carboxyl terminated rubbers.** Polymer. Vol 23, 1897-1906, 1983.

KISHI, H. et al. **Shear ductility and toughenability study of highly cross-linked epoxy/polyethersulphone.** Journal of Material Science. Vol 32, 761-771, 1997.

MACEDO, Bruno B. **Desenvolvimento de adesivos estruturais a base de sílica organicamente modificada (ORMOSIL) e resina epoxídica tenacificada.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MAY, C. **Epoxy Resins: Chemistry and Technology.** 2.ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1988.

MEEKS, Alan C. **Fracture and Mechanical properties of epoxy resins and rubber-modified epoxy resins.** Polymer. Vol 15, 675-681, 1974.

MOTAHARI, A; OMRANI, A; ROSTAMI, A; EHSANI, M. **Preparation and characterization of a novel epoxy based nanocomposite using tryptophan as an eco-friendly curing agent.** Thermochim. Acta. Vol 574, 38-46, 2013.

OCHI, M.; BELL, J.P. **Rubber-Modified Epoxy Resins Containing High Functionality Acrylic Elastomers.** Journal of Applied Polymer Science. Vol 29, 1381-1391, 1984.

OPELT, Carlos Vinícius. **Tenacidade à fratura em sistemas epóxi nanoestruturados.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville, 2013.

OZTURK, A.; KAYNAK, C.; TINCER, T. **Effects of liquid rubber modification on the behavior of epoxy resin.** European Polymer Journal. Vol 37, 2353-2363, 2001.

PETRIE, Edward M. **Epoxy Adhesive Formulations.** United States of America: McGraw-Hill, 2006.

TING, Robert Y. Elastomer-Modified Epoxy Resins. In: MAY, Clayton A. **Epoxy Resins: Chemistry and Technology.** 2ª edição. Nova Iorque: MARCEL DEKKER, INC., 1988.

QUAN, D; IVANKOVIC, A. **Effect of core-shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer.** Polymer. Vol 66, 16-28, 2015.

ROSTAMI, A; RAVARI, F; MASHAK, A. **Curing behavior and structure of a novel nanocomposite from glycerol diglycidyl ether and 3,3-dimethylglutaric anhydride.** Thermochim Acta. Vol 517, 9–15, 2011.

SOARES, Bluma G. et al. **Epoxy modified with urea-based ORMOSIL and isocyanate – functionalized polybutadiene: Viscoelastic and adhesion properties.** Composites Part B. Vol 168, 334-341, 2019.

SOARES, BLUMA G. et al. **Characterization of nanostructured epoxy networks modified with isocyanate-terminated liquid polybutadiene.** Journal of Colloid and Interface Science. Elsevier. Vol 358, 338-346. Março, 2011.

SOUZA, Joelmir M. **Estudo do ensaio de determinação da tenacidade à fratura em deformação plana (KIC) em PMMA e análise das tensões desenvolvidas por fotoelasticidade.** Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

TANAKA, Yoshio; KAKIUCHI, Hiroshi. **Study of Epoxy Compounds. Part I. Curing Reactions of Epoxy Resin and Acid Anhydride with Amine and Alcohol as Catalyst.** Journal of Applied Polymer Science. Vol. 7, 1063-1081, 1963.

TIAN, Xiaodong et al. **Studies on the properties of a thermosetting epoxy modified with chain-extended ureas containing hydroxyl-terminated polybutadiene.** Polymer Testing. Vol 30, 16-22, 2011.

THOMAS, S.; SINTUREL, C.; THOMAS, R. **Micro and Nanostructured Epoxy/Rubber Blends.** Germany: Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.

THOMAS, Raju et al. **Miscibility, morphology, thermal, and mechanical properties of a DGEBA based epoxy resin toughness with a liquid rubber.** Polymer. Vol 49, 278-294, 2008.

WISE, C.W.; COOK, W.D; GOODWIN, A.A. **CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins.** Polymer. Vol 41, 4625-4633, 2000.

YANJ,T; ZHANG, C; ZHANG,J; CHENG, J.**The influence of tertiary amine accelerators on the curing behaviors of epoxy/anhydride system.**Thermochim Acta. Vol 577,11–16, 2014.

YANG, T; ZHANG, C; ZHANG, J; CHENG, J. **The influence of tertiary amine accelerator on the curing behaviors of epoxy/anhydride system.** *Thermochim Acta*. Vol 577, 11–16, 2014.

^aZHAO, K; SONG, X; LIANG, C; WANG, J; XU, S. **Morphology and properties of nanostructured epoxy blends toughened with epoxidized carboxyl-terminated liquid rubber.** *Iran Polym J*. Vol 24, 425–435, 2015.

^bZHAO, K; WANG, J; X. Song; SONG, X; LIANG, C; XU, S. **Curing kinetics of nanostructured epoxy blends toughened with epoxidized carboxyl-terminated liquid rubber.** *Thermochimica Acta*. Vol 605, 8-15, 2015.

ZHENG, Sixun. Nanostructured Epoxies by the use of Block Copolymers. In: PASCAULT, Jean-Pierre; WILLIAMS, Roberto J.J. **Epoxy Polymers: New Materials and Innovations.** Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.