

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE LÍQUIDO IÔNICO NAS PROPRIEDADES DA EPÓXI

Eduardo Fonseca^{1*}, Vinícius D. da Silva¹, Bruno da S. Costa¹, Henri S. Schrekker², Sandro C. Amico¹

1 – PPGE3M – Prog. de Pós Grad. em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

**eduardo.fonseca@ufrgs.br*

2 – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

Resumo: Um estudo foi realizado a respeito da influência da adição do líquido iônico (LI) cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, nas propriedades térmicas e mecânicas a resina epóxi formada por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) curada com o trietilenotetramina (TETA). A adição do líquido iônico em maiores quantidades causa uma diminuição no módulo de armazenamento à temperatura ambiente e provoca uma diminuição na densidade de ligações cruzadas. Apesar disto, para 1,0 phr de LI, há um aumento sensível na T_g . Para o teor de 1,0 phr de LI foi também identificado um aumento na resistência à tração de 18,1%, além de um aumento de 5,0% no módulo de Young.

Palavras-chave: epóxi, DGEBA, líquido iônico, aditivo

INFLUENCE OF THE ADDITION OF A IONIC LIQUID ON THE PROPERTIES OF EPOXY

Abstract: A study was carried out on the influence of the addition of an imidazolium ionic liquid (LI), 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride, on the thermal and mechanical properties of the epoxy resin formed by bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) cured with or triethylenetetramine (TETA). The addition of the ionic liquid in larger amounts causes a decrease in the storage modulus at room temperature and a decrease in crosslink density. Despite this, for 1.0 phr of LI, there is a significant increase in T_g . For the 1.0 phr content of LI an increase in tensile strength of 18.1% was also identified, in addition to a 5.0% increase in the Young's modulus.

Keywords: epoxy, DGEBA, ionic liquid, additive

Introdução

A resina termorrígida de base epóxi formada por diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) encontra importante aplicação como matriz de materiais compósitos, além de ser utilizada como adesivo e como revestimento orgânico, devido principalmente às suas excelentes propriedades mecânicas. Como agente de cura é muito comum o uso de uma amina, sendo que a escolha desta dependente da aplicação da resina e das condições de cura.

Líquidos iônicos (LI), que são sais orgânicos com ponto de fusão abaixo de 100 °C, alguns se apresentando líquidos à temperatura ambiente, vêm ganhando espaço em diversas aplicações, entre elas como solvente orgânico livre de voláteis, eletrólitos poliméricos, catálise na síntese de polímeros, aditivos para polímeros [1], compatibilizantes para materiais compósitos [2-4] e como agente de cura para resina epóxi [5-7], em substituição ao uso de uma amina. O uso de LI como aditivo em conjunto com um agente de cura tradicional foi testado primeiramente por Sanes, em 2007 [8], com o objetivo de aumentar a resistência ao desgaste da resina epóxi, com bons resultados. Soares [9], em 2014, analisou a adição de líquidos iônicos imidazólicos e fosfônicos à resina DGEBA curada com o agente Jeffamine[®], obtendo melhores propriedades de resistência à tração desta resina sem afetar a temperatura de transição vítrea. Soares, neste mesmo estudo, observou também uma separação de fase em escala nanométrica do líquido iônico e da resina epóxi.

Este trabalho analisa a influência da adição de um líquido iônico imidazólico, o 1-*n*-butil-3-metilimidazólio – [BMIm]Cl (Fig. 1), nas propriedades térmicas e mecânicas da resina DGEBA curada com trietilenotetramina (TETA), agente de cura comumente usado para aplicações em materiais compósitos de baixa temperatura de cura.

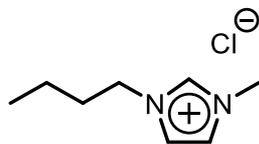


Figura 1: cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

Experimental

A resina DGEBA (Araldite® GY 260) e o agente de cura TETA (Hardener HY 951) utilizados neste estudo foram obtidos da Huntsman®. O líquido iônico 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, [BMIm]Cl, foi fornecido pela Sigma-Aldrich®.

A partir de uma mistura inicial estequiométrica de 13 phr (partes por 100 partes de resina, em peso) de TETA na resina epóxi, foram produzidas composições com 0, 0,2; 1,0 e 4,0 phr de [BMIm]Cl. Para a preparação das composições, o LI foi adicionado à resina sob aquecimento de 60 °C e sonicação por 30 min. Após a adição do LI prosseguiu-se a adição de TETA com agitação magnética por 10 min. Para estas composições foram produzidos corpos de prova (cp) prismáticos por moldagem em silicone, com cura por 24 horas em temperatura ambiente mais uma pós cura a 100 °C por três horas. Os cps produzidos, foram retirados dos moldes e lixados em lixas d'água de granulometrias 80, 220, 320 e 400, nesta ordem.

Sobre as composições preparadas foram realizadas análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) antes e após a pós cura da resina. A banda em 915 cm⁻¹ pode ser utilizada para se avaliar o grau de conversão dos grupamentos epóxi durante a cura, usando a banda em 1183 cm⁻¹ como referência, pois esta não se altera durante o processo, e validar o processo de cura utilizado neste trabalho, de acordo com a Eq.1 [7].

$$X(\%) = \frac{R_0 - R_t}{R_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde X é a conversão percentual dos grupos reativos epoxídicos, R₀ é a razão da área sobre a banda de 915 cm⁻¹ pela área sobre a banda de 1185 cm⁻¹, A₉₁₅/A₁₁₈₅, para a composição recém misturada; e R_t é a mesma razão para a resina em um tempo t de reação.

Análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas numa faixa de temperaturas entre 25 °C e 250 °C a uma taxa de 10 °C/min, sobre a resina recém preparada, a fim de avaliar as temperaturas de início de cura, temperatura de máxima taxa de cura e calor total de reação (ΔH_T). Análises Dinâmico-Mecânica (DMA) foram realizadas por flexão em três pontos, sobre amostras de 40,0 x 12,7 x 3,0 mm a uma frequência de 1,0 Hz, numa faixa de temperatura entre 30 e 200 °C. A partir da teoria das borrachas, é possível se calcular a densidade de ligações cruzadas em uma resina termorrígida pela medida de G no estado borrachoso, G_B, a uma temperatura 30 °C acima da T_g, utilizando-se a Eq. 2.

$$\nu = \frac{G_B}{3RT_B} \quad (2)$$

Onde ν é a densidade de ligações cruzadas (mol/cm³), R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T_B é a temperatura absoluta 30 K acima da T_g. Embora os resultados de ν não sejam precisos, pois este cálculo é válido para polímeros de menor densidade de ligações cruzadas, se pode utilizar o resultado qualitativamente para fins de comparação [11].

Foram realizados ainda ensaios de impacto Izod sem entalhe de acordo com a norma ASTM D4812-11, ensaios de flexão de acordo com a norma ASTM D790-17, e ensaios de tração em corpos de prova prismáticos de 80,0 x 10,0 x 4,0 mm, adaptados da norma ASTM D638-14.

Resultados e Discussão

A Figura 22 apresenta o FTIR da resina DGEBA curada com TETA (a) recém preparada; (b) após a pós cura; e (c) a resina contendo 1,0 phr [BMIm]Cl após a pós cura. Uma conversão de 97% foi obtida para a resina pura seguindo o método de cura e pós cura utilizado, e pela análise do espectrograma da Fig. 2-c se pode considerar uma conversão ainda maior para a resina contendo [BMIm]Cl.

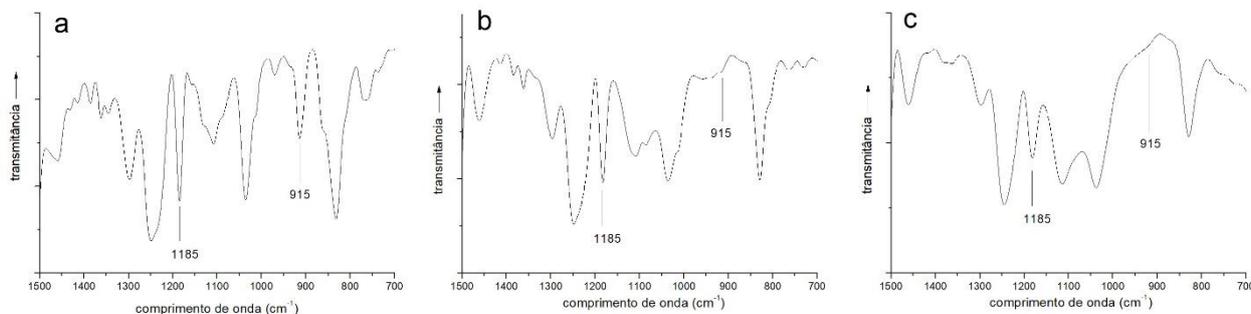


Figura 2: FTIR da resina DGEBA + TETA sem líquido iônico, (a) recém preparada; (b) após a pós cura; e (c) DGEBA + TETA com 1,0 phr de LI após a pós cura

A Fig. 3 apresenta análises de DSC durante a cura para a resina DGEBA pura e para três composições contendo LI. A energia total de reação (ΔH_T) é obtida a partir da integração do pico exotérmico de cada curva. À medida em que se adiciona o LI à resina, à uma diminuição de ΔH_T , além de uma diminuição na temperatura de máxima taxa de cura e na temperatura de início de cura (Tabela 1). Estes resultados também foram observados por Binks, em 2018 [10]. Também é possível perceber uma redução da temperatura de início de cura para as composições contendo maiores teores, provando a participação do LI nas reações de cura da resina.

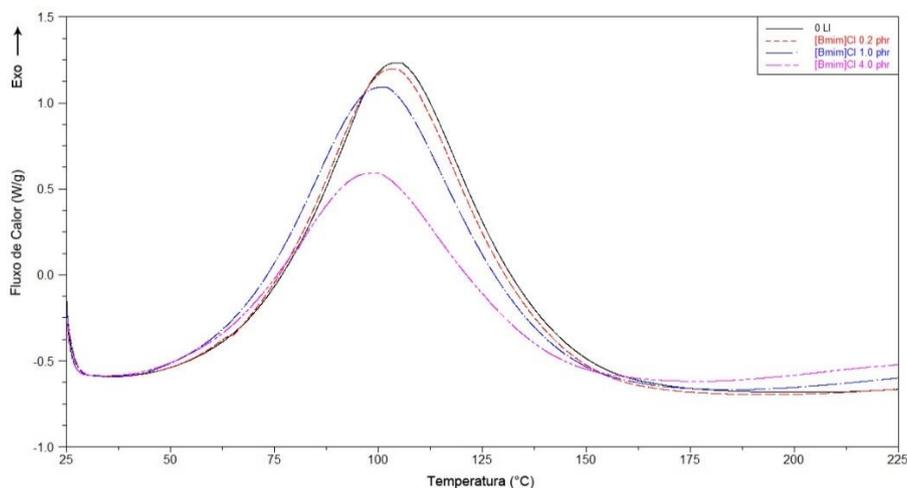


Figura 3: DSC para resina epóxi pura e para composições com 0; 0,2; 1,0 e 4,0 phr de [BMIm]Cl.

Tabela 1: Calor total de reação (ΔH_T), temperatura de máxima taxa de cura, temperatura de início de cura e T_g a partir da análise das curvas de DSC.

	ΔH_T (J/g)	Temp. de máxima taxa de cura (°C)	Temp. de início de cura (°C)
DGEBA pura	524,2	105,2	64,9
[BMIm]Cl 0,2 phr	516,6	104,2	64,4
[BMIm]Cl 1,0 phr	499,3	101,6	59,7
[BMIm]Cl 4,0 phr	357,4	99,6	54,7

Curvas de módulo de armazenamento, G' , e $\tan \delta$ podem ser observadas nas análise termodinâmico-mecânicas da Fig. 4. Para as composições com maiores teores de LI, ou seja 1,0 e 4,0 phr, há uma diminuição de G' à temperatura ambiente, sugerindo um efeito plastificante do LI e provavelmente uma diminuição na densidade de ligações cruzadas. Além disto, com exceção da composição com 4,0 phr de LI, onde houve um efeito plastificante mais acentuado, não houveram modificações consideráveis na T_g da epóxi com a adição do LI.

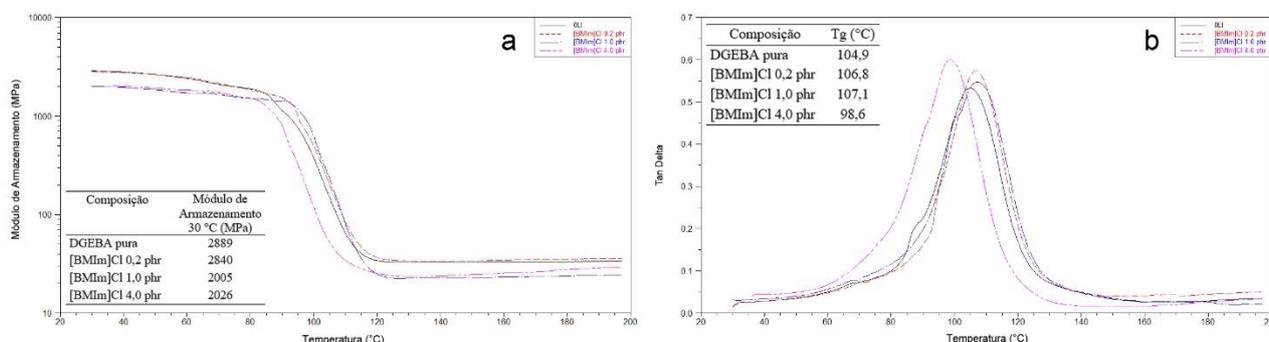


Figura 4: (a) - Módulo de Armazenamento e (b) - $\tan \delta$ para as composições DGEBA/TETA com [BMIm]Cl.

A Tabela 2 mostra os resultados de v para as composições produzidas. Pode-se observar que para misturas contendo maiores teores de LI, há uma diminuição na densidade de ligações cruzadas. Este resultado sugere que o LI pode atuar reagindo com alguns grupamentos epóxi, evitando a formação de ligações cruzadas e formando ramificações, uma vez que o cátion do LI utilizado possui apenas um centro reativo.

Tabela 2: Densidade de ligações cruzadas para as composições de epóxi contendo LI.

Composições	($v \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$)
DGEBA pura	3,24
[BMIm]Cl 0,2 phr	3,32
[BMIm]Cl 1,0 phr	2,23
[BMIm]Cl 4,0 phr	2,35

Os resultados de resistência ao impacto Izod sem entalhe; resistência e módulo em flexão; resistência e módulo de Young são mostrados na Figura 5. Não foi possível observar variação na resistência ao impacto Izod da resina epóxi com a adição do líquido iônico. Com relação aos ensaios de flexão e tração, observou-se uma perda nas propriedades em flexão ao mesmo tempo que houve aumento nas propriedades em tração, à medida em que se adicionou maiores teores de LI.

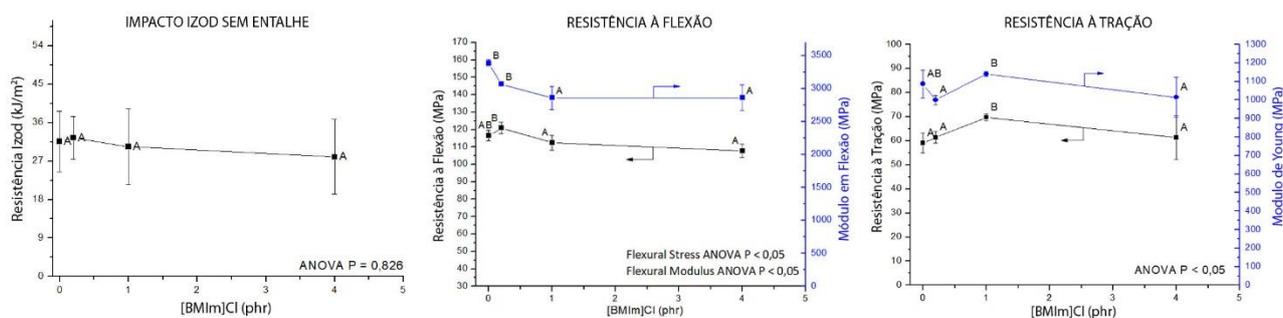


Figura 5: Propriedades mecânicas de resistência ao impacto, flexão e tração sobre as composições produzidas.

Para um teor de 1,0 phr, houve uma perda de aproximadamente 3,5% na resistência à flexão, e uma perda de 15,6% no módulo em flexão. Entretanto, houve um ganho de 18,1% na resistência à tração, passando de 59,0 para 69,7 Mpa, e um ganho de 5,0% no módulo de Young. Resultados de ganho de resistência à tração com o uso de LI de base imidazole também foram obtidos por Soares em [9].

Conclusões

Um estudo foi realizado a respeito da influência da adição de um líquido iônico imidazólico, o cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, nas propriedades térmicas e mecânicas a resina epóxi DGEBA curada com o TETA. A adição de LI em maiores teores causam uma diminuição no módulo de armazenamento à temperatura ambiente bem como na densidade de ligações cruzadas. Apesar disto, para 1,0 phr de LI, há um aumento sensível na T_g . Estes resultados sugerem que o LI reage com alguns grupamentos epóxi diminuindo assim a densidade de ligações cruzadas ao mesmo tempo que consegue reagir com grupamentos epóxi remanescentes após a pós cura, inserindo uma molécula volumosa na estrutura e aumentando a temperatura de transição vítrea.

Para o teor de 1,0 phr de LI foi também identificado um aumento na resistência à tração de 18,1%, além de um aumento de 5,0% no módulo de Young. Com a adição de LI houveram perdas nas propriedades em flexão. Estes resultados indicam a possibilidade de aumento na tenacidade da resina epóxi, propriedade importante para aumento da tenacidade à fratura.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências

1. S. Livi, J.-F. Gérard, J. D.-Rumeau, *Ionic Liquids as Polymer Additives*, D. Mecerreyes, Ed.; Springer, London, 2015,
2. P. Bandeira; J. Monteiro; A. M. Baptista; F. D. Magalhães, *Tribol. Int.*, 2016, 97, 478–489.
3. A. C. Kleinschmidt *et al.*, *RSC Adv.*, 2014, 4, 82, 43436–43443.
4. J. A. Throckmorton *et al.*, *Compos. Sci. Technol.*, 2013, 86, 38–44.
5. M. A. M. Rahmathullah *et al.*, *Macromolecules*, 2009, 42, 9, 3219–3221.
6. F. C. Binks *et al.*, *Polym. (UK)*, 2018, 139, 163–176.
7. A. A. Silva *et al.*, *Polym. (UK)*, 2013, 54, 8, 2123–2129.
8. J. Sanes, F.-J. C.-Vilches, and M.-D. Bermúdez, *e-Polymers*, 2007, 005, 1–12.
9. B. G. Soares *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131, 3.
10. F. C. Binks *et al.*, *Polymer (Guildf)*, 2018, 150, 318–325.
11. D. J. Allen, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 101, 5, 2798–2809.