

## **Efeito da adição de estabilizantes UV no comportamento reológico de resinas epóxi e poliéster**

### **Effect of adding UV stabilizers on the rheological behavior of epoxy and polyester resins**

DOI:10.34117/bjdv9n1-074

Recebimento dos originais: 05/12/2022

Aceitação para publicação: 05/01/2023

#### **Alex da Silva Sirqueira**

Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Endereço: Avenida Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Campo Grande -RJ,

CEP: 23070-200

E-mail: alexsirqueira@uezo.edu.br

#### **Patricia Reis Pinto**

Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Endereço: Avenida Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Campo Grande -RJ,

CEP: 23070-200

E-mail: patriciareis@uezo.edu.br

#### **Ana Beatriz Silva Oliveira**

Mestranda em Ciência e Tecnologia de Materiais

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Endereço: Avenida Manuel Caldeira de Alvarenga, 1203, Campo Grande -RJ,

CEP: 23070-200

E-mail: bella292@gmail.com

### **RESUMO**

O uso de agentes estabilizantes contra a radiação Ultravioleta é essencial para manutenção da integridade das resinas poliméricas. Porém, o uso de diferentes teores e tipos de estabilizantes pode alterar o comportamento reológico das resinas. Neste trabalho foi avaliado o efeito de estabilizantes UV, em diferentes proporções na reologia de duas resinas comerciais à base de epoxi e poliéster. Os estabilizantes orgânicos têm diferentes viscosidades. Ambos os estabilizantes reduzem a viscosidade das resinas. Em ensaios tixotrópicos não foi observado variação significativa em função do teor de estabilizante. A tensão limite de escoamento das resinas foi determinada por varredura de deformação. O valor da tensão limite obtida pela curva de fluxo foi avaliada também pelo ensaio dinâmico sob tensão constante. As metodologias comprovaram o efeito de modificador de viscosidade dos estabilizantes.

**Palavras-chave:** reologia, resinas poliméricas, tixotropia.

## ABSTRACT

The use of stabilizing agents against Ultra Violet radiation is essential for maintaining the integrity of polymeric resins. However, the use of different levels and types of stabilizers can change the rheological behavior of the resins. In this work, the effect of two UV stabilizers, in different proportions, on the rheology of commercial resins based on epoxy and polyester was evaluated. The organic stabilizers have different viscosities. Both stabilizers reduce the viscosity of the resins. In thixotropic analyses, no significant variation was observed as a function of stabilizer content. The yield strength of the resins was determined by strain scanning. The value of the Yield Stress obtained by the flow curve was also evaluated by the dynamic test under constant stress. The methodologies proved the effect of the stabilizers as viscosity modifier.

**Keyword:** rheology, polymeric resins, thixotropy.

## 1 INTRODUÇÃO

Polímeros podem ser definidos como macromoléculas com estrutura composta por longas cadeias de monômeros unidos por ligações químicas covalentes (MANO,1999). As resinas poliméricas são classificadas como materiais não newtonianos, pois sua viscosidade aparente é uma função não linear da taxa de cisalhamento e apresentam comportamento elástico.

Alguns polímeros fluem apenas quando certa tensão de cisalhamento, conhecida como tensão limite de escoamento, é excedida, (BRETAS, 2009) caracterizando comportamento viscoplástico. Durante o escoamento, as resinas poliméricas apresentam comportamento viscoplástico, pois sua viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, como resultado do desentrelaçamento e alinhamento das cadeias poliméricas.

As resinas comerciais devem evitar o processo de polimerização durante o transporte ou armazenamento, para isto são adicionados agentes estabilizantes de UV. Porém, alguns destes agentes podem modificar a reologia da resina polimérica, sendo classificados também como modificadores do índice de viscosidade.

Os modificadores do índice de viscosidade são normalmente polímeros de alto peso molecular, sintetizados através de processo controlado para obtenção de produtos com estreita distribuição de peso molecular (HODGES, 2022). A alteração do índice de viscosidade de resinas poliméricas através destes aditivos permite largos intervalos de temperatura de operação, e a estabilidade a luz UV. Pois os modificadores de viscosidade atuam minimizando a variação da viscosidade com a temperatura. Os agentes estabilizantes de UV estabilizam as resinas poliméricas quando incidida a radiação UV.

A reologia visa estudar o escoamento dos materiais, fazendo parte deste estudo principalmente à análise das viscosidades dos fluidos, ou polímeros fundidos. A viscosidade é o principal parâmetro analisado para garantir um processo de operação estável. A relação entre a estrutura do fluido e a reologia é o ponto principal para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos.

Aditivos incorporados às resinas poliméricas são capazes de alterarem a viscosidade do material, podendo modificar a aplicação final do produto comercializado. Ao buscar uma aplicação específica para o material, a reologia pode ser utilizada como importante ferramenta de análise (SCHARAMM,2006).

Segundo Scharamm (2006), a reologia descreve a deformação de um corpo submetido a tensões. Os sólidos ideais deformam elasticamente, ou seja, a energia empregada para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é retirada. Entretanto, os fluidos ideais, apresentam comportamento contrário, deformam-se irreversivelmente, a energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada. Os corpos reais têm ambos os comportamentos. A maioria dos líquidos apresenta comportamento reológico que os classificam em uma região entre os sólidos e os líquidos, região viscoelástica. Além disso, esse tipo de material pode apresentar características importantes que não podem ser negligenciadas, como os efeitos tixotrópicos, principalmente nas regiões próximas a tensão limite de escoamento (MEWIS & WAGNER, 2009).

Os materiais que apresentam comportamento tixotrópico têm como característica principal a dependência da viscosidade com o tempo de cisalhamento. A estrutura é quebrada à medida que o tempo decorre, reduzindo a viscosidade. Por isso suas propriedades são muito complexas e de difícil determinação (BRETAS, 2009).

Embora seja de suma importância o entendimento reológico das resinas poliméricas, não foi encontrado na literatura procedimento experimental completo que correlacionasse os agentes estabilizantes de UV como modificadores de viscosidade.

Neste trabalho fez-se a caracterização reológica em reômetro rotacional de duas resinas poliméricas comerciais a base de epóxi e poliéster, com diferentes concentrações de estabilizantes da luz UV.

## 2 METODOLOGIA

A Tabela 1 apresenta as principais características das resinas comerciais analisadas.

Tabela 1. Tintas utilizadas no estudo.

	<b>EPOXI</b>	<b>POLIÉSTER</b>
Descrição	Base DGEBA	Poliéster insaturado
	<b>Agentes Estabilizantes de UV</b>	
Código: A1	Viscosidade: 10 – 15 Pa.s	
Código: A2	Viscosidade: 1– 3 Pa.s	

As análises reológicas foram realizadas em reômetro rotacional (Anton Paar, marca MCR 502), equipado com geometria de placas paralelas e temperatura a 27 °C. A curva de fluxo foi obtida através do ensaio de varredura de deformação 0,0001 a 100 s<sup>-1</sup>. As resinas foram submetidas a uma tensão constante durante um tempo definido e assim foi avaliado o comportamento da taxa de cisalhamento. Dessa forma, é possível obter com precisão o valor da tensão limite de escoamento e avaliar efeitos tixotrópicos próximos a essa região. Nesse teste, o valor encontrado para a tensão limite (tensão limite estática) é mais preciso em comparação com o valor obtido pela curva de escoamento (tensão limite dinâmica). Isso ocorre, porque o teste da curva de escoamento inicia-se das maiores taxas para as menores, ou seja, a estrutura é pré-cisalhada e propicia medidas menores da tensão crítica, enquanto que no creep (tensão constante) isso não ocorre, tornando o resultado mais preciso.

O estudo da tixotropia das amostras foi realizado com a construção da curva de deformação em três intervalos de deformações (3ITT). Inicialmente as amostras foram deformadas com taxa de cisalhamento de 0,25 s<sup>-1</sup> por 30 segundos, em seguida, foram cisalhadas por 120 segundos com taxa de cisalhamento de 200 s<sup>-1</sup>. Posteriormente, retornou-se a taxa de deformação inicial (0,25 s<sup>-1</sup>) por 250 segundos. A temperatura do ensaio foi de 27°C, sendo utilizada a geometria de placas paralelas de diâmetro de 50 mm.

O segundo ensaio de tixotropia foi realizado para confrontar as duas metodologias. O teste consistiu em variar a taxa de cisalhamento de 0,1 a 100 s<sup>-1</sup>, e em seguida retornar a 0,1 s<sup>-1</sup>.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 CURVA DE FLUXO

A curva de fluxo ou *flow curve* é a curva básica dos estudos reológicos para fluidos viscosos. A Figura 1 apresenta a curva de fluxo para a resina epóxi estudada. A curva de fluxo obtida é típica de materiais não newtonianos, pois a tensão de cisalhamento aumenta com a taxa de cisalhamento de forma não linear (SIRQUEIRA, 2018).

O comportamento observado na Figura 1 é típico de material viscoplástico com tensão limite de escoamento. Um dos modelos mais utilizadas na caracterização deste tipo de fluido é o modelo de Bingham (eq.1).

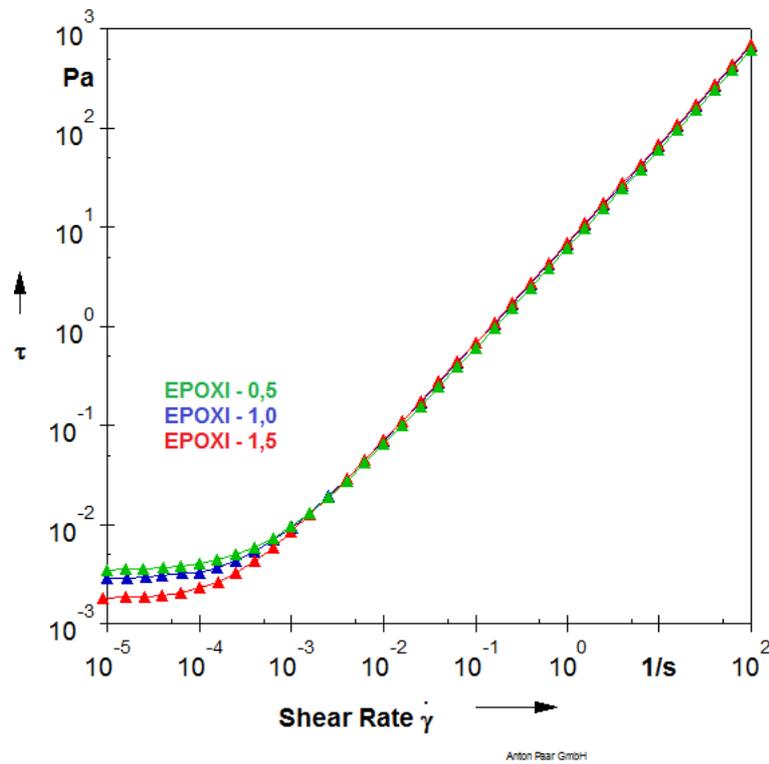
$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$\tau$  = tensão (Pa);  $\tau_0$  = tensão limite de escoamento (Pa);  $\eta$  = viscosidade e  $\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

Dessa forma, é possível obter o valor da tensão limite de escoamento da resina epóxi aditivada com estabilizante. Na curva de fluxo da resina epoxi com diferentes teores de agente estabilizante, pôde-se observar variação da tensão limite de escoamento em baixas taxas de cisalhamento. À medida que aumenta o teor de estabilizantes reduz-se a tensão limite. Esta caracterização foi possível devido à elevada precisão do equipamento (MCR 502). Os testes foram conduzidos em taxas de cisalhamento muito reduzidas ( $10^{-5} s^{-1}$ ), onde se exige precisão na análise, sendo constatado o efeito do estabilizante como modificador de viscosidade para resina epoxi.

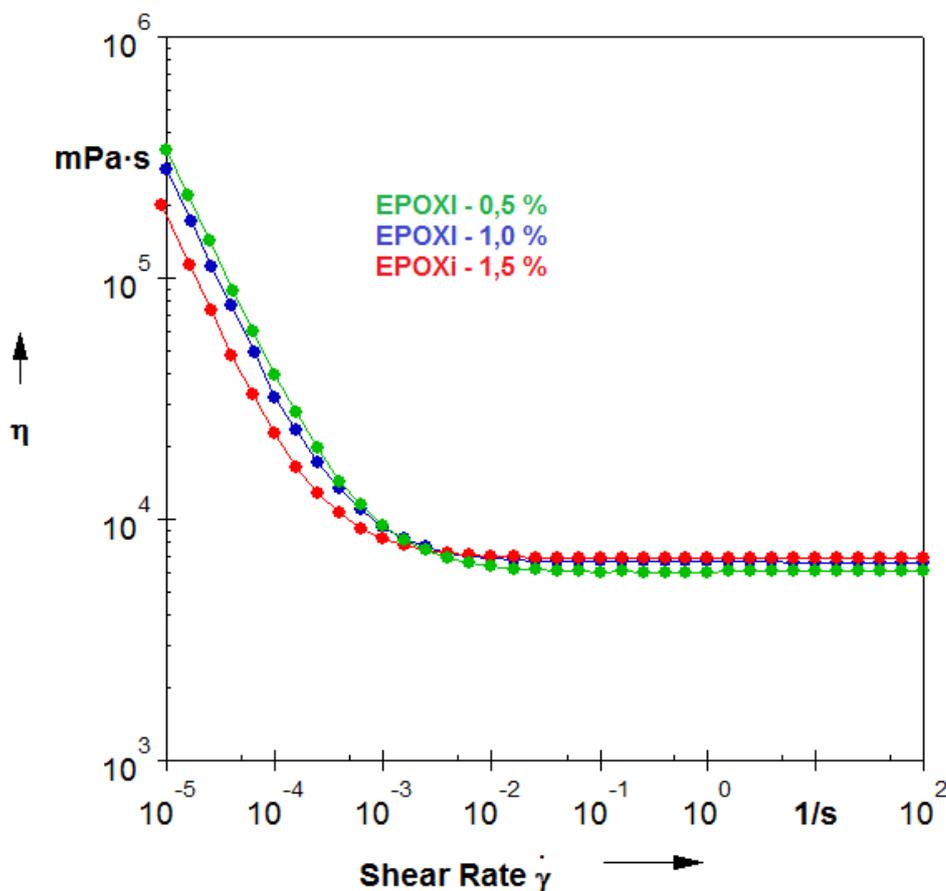
Figura 1. Curva de fluxo para resina epoxi aditivado com estabilizante UV a 27°C.



Fonte: Os Autores

A Figura 2 apresenta a curva de viscosidade da resina epóxi aditivada com estabilizante UV. Nota-se comportamento que o desvio do comportamento Newtoniano ocorre em baixas taxas de cisalhamento, confirmando o efeito observado na curva de fluxo. Porém, mesmo em baixas taxas de cisalhamento não foi possível observar tendência de estabilização da viscosidade, ou seja, formação do primeiro platô Newtoniano das amostras estudadas (COSTA, 2022).

Figura 2. Curva de viscosidade para resina epoxi aditivada com estabilizante de UV a 27°C.

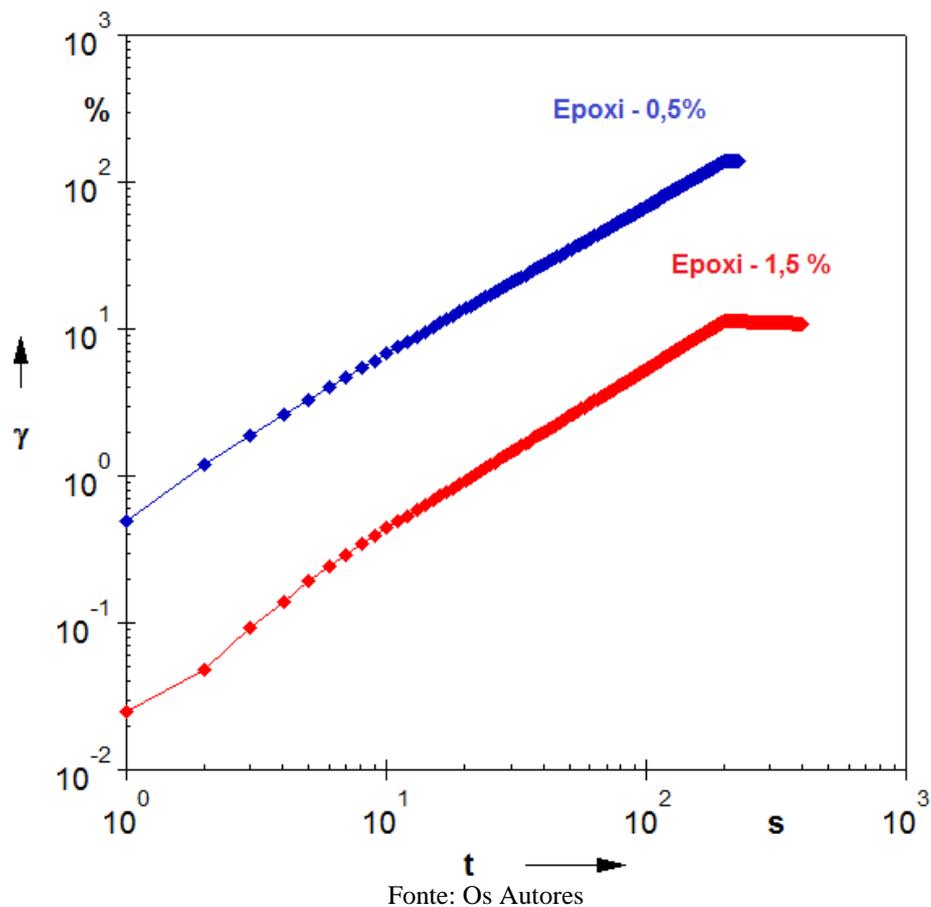


Fonte: Os Autores

O teste da Figura 3 consiste em impor uma tensão acima da tensão limite de escoamento até atingir o regime permanente e depois impor um passo com uma tensão abaixo da tensão limite de escoamento até atingir o regime permanente novamente. A deformação é plotada em função do tempo para as concentrações de 0,5 e 1,5 % de estabilizante.

O comportamento qualitativo de ambas as amostras é similar. O resultado indica que as amostras não apresentam elasticidade, qualquer que seja o nível de deformação da microestrutura, comprovado pela ausência de um recuo à direita, após a redução da tensão. Para ambos os fluidos, a microestrutura se reconstrói instantaneamente, desde que nenhum escoamento é observado após a redução da tensão (FERREIRA, 2021).

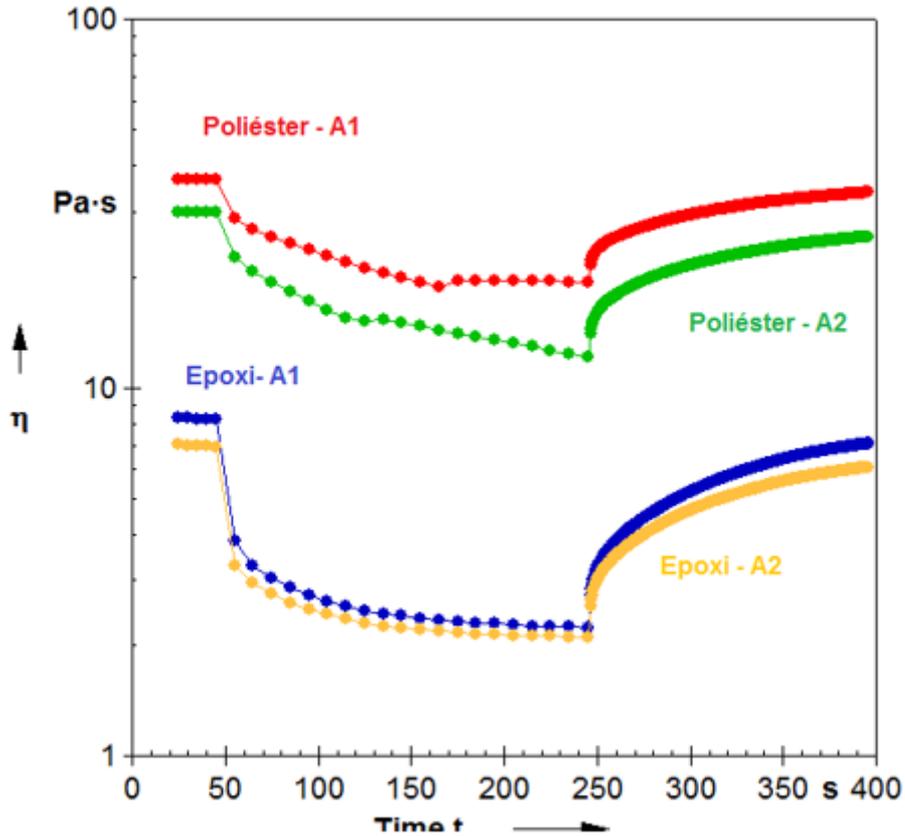
Figura 3. Step de tensão para resina epóxi aditivada com 0,5 e 1,5 % de estabilizante UV.  
Tau



O estudo do comportamento tixotrópico das resinas epóxi e poliéster foi avaliado utilizando a metodologia da deformação em três estágios. A Figura 4 apresenta o comportamento tixotrópico das amostras aditivadas com dois estabilizantes em diferentes concentrações. Ao observar o comportamento da viscosidade em baixas deformações (primeira etapa da curva), pôde-se confirmar que a resina poliéster tem maior viscosidade em relação a resina epóxi. Os efeitos dos estabilizantes foram semelhantes em ambas as amostras, independente do tipo de resina. O estabilizante classificado com A1 apresenta menor efeito de modificador de viscosidade em relação ao estabilizante classificado com A2. Resina poliéster apresenta maior viscosidade em taxas de cisalhamento superiores a  $100 \text{ s}^{-1}$ . A taxa imposta nesta etapa é típica de pintura por pincel. Observa-se com este resultado que a massa molar da resina poliéster é superior a resina epóxi. A recuperação observada após o alto cisalhamento ( $200 \text{ s}^{-1}$ ) é maior para a resina epoxi. A viscosidade tende a retorna ao patamar da resina antes do alto cisalhamento em intervalo de tempo menor. Entretanto, para a resina poliéster, a recuperação total não foi observada no

intervalo de tempo estudado. Este comportamento é característico de deformações irreversíveis. Desta maneira, a resina poliéster ao ser aplicada em um substrato na vertical ou no teto, escorre mais, pior desempenho do filme formado (AMORIM, 2021).

Figura 4. Curva tixotrópica para as resinas epóxi e poliéster adicionadas com 0,5 % de agente estabilizante.



Fonte: Os autores

#### 4 CONCLUSÕES

Com a metodologia utilizada foi possível fazer um estudo reológico completo de dois agentes estabilizantes de UV em resinas poliméricas a base de epóxi e poliéster.

Nos testes de varredura de taxa de cisalhamento foi verificada a existência da tensão limite de escoamento das amostras. Ou seja, há efeitos tixotrópicos perto da tensão limite de escoamento, também comprovado pelo teste de tensão constante, bem como ausência de elasticidade, comprovada mediante a realização de teste de step de tensão.

Os agentes estabilizantes de UV atuam como agentes modificadores de viscosidade, reduzindo a viscosidade das amostras.

### **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) E-026/200.019/2019 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

## REFERÊNCIAS

1. AMORIM, A. A. P.; OLIVEIRA, M. G.; MANCINI, M. C.; ALEX DA SILVA SIRQUEIRA. **Rheological, EMI and corrosion properties of epoxy coating with nanoparticle and conductive carbon black.** *SN Applied Sciences.* , v.3, p.236 - 248, 2021.
2. BRETAS, R. **Reologia de Polímeros fundidos.** 2 ed. 2009. São Carlos, EdUFSCar.
3. COSTA, L. B.; OLIVEIRA, R. N.; SIRQUEIRA, A. S. **Green thermoplastic vulcanized based on recycled polyethylene and waste tire powder.** *Research, Society and Development*, v. 11, p. e50011427421, 2022.
4. FERREIRA, I. P.; SIRQUEIRA, A. S.; SANTOS, T. A.; NACCACHE, M. F.; SOARES, B. G. **Rheological Studies of SBS/EVA Blends modified with bio-based Cashew Nut Shell Liquid.** *Journal of Elastomers and Plastics*, v.03, p.1 - 16, 2021.
5. HODGES, P. K. B. **Additives**, ISBN 9780340676523. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780340676523500051> [Acesso em: 20 de Novembro, 2022].
6. SCHARAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** Trad. e adaptação Cheila G. Mothé *et al.* -- 2.ed. -- São Paulo : Artliber, 2006.
7. MEWIS, J., WAGNER, N. J. **Thixotropy.** *J. Non Newton Fluid*, 148, 214–227, 2009.
8. SIRQUEIRA, A. da S., TEODORO JÚNIOR, D., COUTINHO, M. da S., SILVA NETO, A. S. da, SILVA, A. dos A., SOARES, B. G. **Rheological behavior of acrylic paint blends based on polyaniline.** *Polímeros.* 104-106, 2016
9. MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**, 2 edição, São Paulo, Blucher.