



CARACTERIZAÇÃO DE RESINAS EPOXI EM PRÉ-IMPREGNADOS DE ALTO DESEMPENHO

Marco Antônio Diedrich
Marinha do Brasil
COPESP - Coordenadoria para Projetos Especiais
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - São Paulo



SUMÁRIO

A necessidade de produzir um material composto de alto desempenho é uma realidade para as aplicações aeroespaciais, navais e nucleares. Este trabalho caracteriza a formulação de resina epóxi mais utilizada nestes setores, através da cromatografia por GPC e HPLC, espectrometria de infravermelho e análise térmica. Realizamos a separação e quantificação dos componentes do pré-impregnado. O ciclo térmico empregado comercialmente para a cura deste polímero, não propicia ao material as melhores propriedades mecânicas a altas temperaturas. A resistência térmica apresentada pela resina não foi satisfatória para uso constante a 170°C, mesmo após uma pós-cura a 200°C.

PALAVRAS-CHAVE

Pré-impregnado, material composto, caracterização, IGDDM, DDS

INTRODUÇÃO

Equipamentos que exigem alto desempenho, como aviões, helicópteros, satélites, rotores para usinas de enriquecimento de urânio, foguetes, navios e submarinos avançados, utilizam o material composto para finalidades estruturais. É de vital importância, nestes casos, uma apurada identificação, quantificação e controle destes materiais.

Os pré-impregnados, confeccionados com resinas epóxi, geralmente se dividem em dois grupos principais, um para uso em temperaturas máximas moderadas (80°C a 100°C) e outro para uso em temperaturas de até 177°C. Os pré-impregnados do primeiro grupo, baseados na sua maioria em diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) e dicianodiamida (DICY), podem ser exemplificados pelo Fibredux 920 (1), e os do segundo grupo, constituídos na sua maioria de TGDDM, DDS e de um acelerador que contenha trifluoreto de boro (BF₃), podem ser exemplificados pelo Fibredux 914 (2), pelo Hercules 3501 e pelo Narmco 5208. Destes, os dois primeiros possuem catalisadores de trifluoreto de boro (3).

Com a finalidade de controlar o "tack", o "flow", de aumentar a flexibilidade ou de aumentar a resistência às intempéries, algumas formulações possuem também outros componentes.

METODOLOGIA

Materiais

A resina MY 720, o endurecedor HT 976, o acelerador HT 973 e o pré-impregnado de fibra de carbono / epóxi Fibredux foram obtidos da Ciba Geigy. Para HPLC e GPC, os solventes utilizados foram produtos de grau cromatográfico Merck, a água foi destilada e desmineralizada e todos os solventes foram degaseificados em hélio ultra-puro antes do seu uso. Para os demais ensaios, os solventes foram de grau PA Merck.

Preparação das amostras

Adicionou-se 16 g do endurecedor HI 976 a

50 g da resina MY 720. Esta mistura foi aquecida sob agitação constante, até 130°C, para promover a fusão do HI 976, e posteriormente resfriada a 90°C, sendo então acrescentado o acelerador HI 973, previamente pesado em balança analítica, na concentração desejada e sob agitação de 2 minutos. Em seguida, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente. As amostras foram utilizadas logo após a sua preparação, caso contrário, foram armazenadas em freezer a -18°C.

As amostras para cromatografia foram preparadas, ao serem utilizadas, em microbalança modelo AD-4 da Perkin-Elmer e dissolvidas na composição percentual inicial da fase móvel em balão volumétrico de 10 ml.

Para a execução dos ensaios de identificação e quantificação, cerca de 10 g do pré-impregnado foram dissolvidos em 300 ml de acetona, aquecida a 40°C, sob agitação constante, durante 30 min. A amostra foi então filtrada, colocada num recipiente de vidro, com diâmetro interno de 20 cm, e evaporada à temperatura ambiente sob vácuo.

Cromatografia Líquida a Alta Pressão (HPLC)

O cromatógrafo líquido utilizado foi o LC 410 da Perkin-Elmer, equipado com o integrador LCI 100 e ligado ao computador modelo 7700. O detector de U.V. modelo LC 95 foi fixado em 254 nm e 0.5 AUFS. Duas colunas de fase reversa HE HS-5 C18 de 15cm de comprimento foram submetidas a um gradiente de acetonitrila/água de 60/40 a 95/5 em 70 minutos, com reversão do gradiente em 10 minutos. Foi observado um intervalo de 20 minutos, para a estabilização das colunas entre as análises. As análises foram realizadas a temperatura ambiente com um volume de injeção de 20 microlitros.

Cromatografia por Permeação de Gel (GPC)

A cromatografia por GPC foi realizada no mesmo aparelho e nas mesmas condições, com 3 colunas de 30 cm de comprimento PL-Gel (500Å, 100Å e 50Å) e clorofórmio como fase móvel. O

volume de injeção foi de 100 microlitros.

Para os ensaios de fracionamento do pré-impregnado, o cromatógrafo foi acoplado ao FTIR por meio de um condensador de quádruplo feixe, equipado com uma janela circular de KRS-5, com diâmetro interno igual ao da tubulação do cromatógrafo. Deste modo, o FTIR pode atuar como um segundo detector para cromatografia, operando no modo monitor, com o auxílio do "software" adequado, de atenuadores de energia e do detector MCT.

Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos no FTIR modelo 1760 da Perkin-Elmer, com resolução de 4 cm^{-1} e 4 scans. As análises da resina MY 720, do endurecedor HT 976 e do pré-impregnado foram realizadas sobre janela de KBr, após dissolução e evaporação de clorofórmio. As frações de GPC foram coletadas, concentradas por evaporação da fase móvel e depositadas sobre janela de KBr.

Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Os dados foram coletados do DSC série 7 da Perkin-Elmer, após calibração com padrão de indium. Para os ensaios de exotermia de reação, a taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e a massa das amostras oscilou entre 6 e 8 mg. Para a determinação da temperatura de transição vítrea, foi utilizada uma taxa de $40^\circ\text{C}/\text{min}$ e 20 (+/-) 1 mg de amostra. Os ensaios foram executados em atmosfera inerte de hélio ultra-puro.

Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios foram executados em atmosfera inerte de nitrogênio ultra-puro no TGA série 7 da Perkin-Elmer, calibrado com os padrões de níquel perkalloy, numa taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Análise Termomecânica (TMA)

Os ensaios de penetração foram executados em atmosfera inerte de hélio ultra-puro, utilizando-se a ponta de prova plana com 0.45 mm de raio, sob uma força de 2500 mN e com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O TMA série 7 da Perkin-Elmer foi calibrado com padrão de indium.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente procuramos relacionar o desempenho térmico dos dois principais grupos de pré-impregnados. Polimerizamos uma amostra de Fibredux 920 por 1 h a 125°C , com pós-cura de 1 h a 150°C . O laminado apresentou uma temperatura de transição vítrea em DSC de 127°C . Uma amostra com dimensões aproximadas de $15 \times 15 \times 5$ mm, do polímero utilizado no segundo grupo de pré-impregnado, foi formulada com MY 720 100 P / HT 976 32 P e HT 973 1 P (partes em peso), curada por 2 h a 125°C , seguidas de 2 h a 177°C , e pós-curada por 3 h a 200°C . A figura 1a mostra o ensaio de penetração em TMA da resina do segundo grupo de pré-impregnado sem a pós-cura, que normalmente não é empregada quando da fabricação de peças em material composto, e a figura 1b mostra o mesmo ensaio após a pós-cura.

Nota-se o ponto de amolecimento em torno de 200°C para a primeira amostra. A segunda amostra apresenta a mesma ocorrência somente a 240°C . Este ensaio confirma os resultados de DSC que relacionam o ΔH residual com o ΔH total de reação (4), e que apontam para uma cura incompleta da resina nos ciclos térmicos comercialmente empregados.

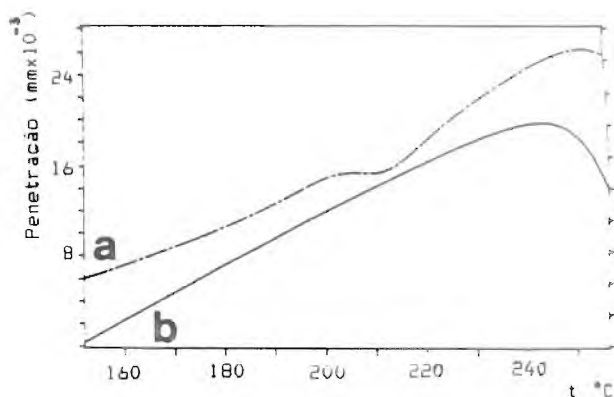


Figura 1. a. TGA MY720/HT976/HT973 sem pós-cura a 200°C

b. TGA MY720/HT976/HT973 com pós cura a 200°C

Na figura 2, nota-se a diferença de resistência térmica entre os dois grupos de pré-impregnados. Observamos uma perda de massa acentuada no Fibredux 920 a partir de 150°C (2a). A mesma perda de massa relativa ocorre a 200°C para o polímero, pós-curado, do segundo tipo de pré-impregnado (2b). O gráfico da resistência térmica em TGA, realizado para a amostra "b", na mesma taxa de aquecimento do ensaio anterior em TMA, indica que o ponto de amolecimento e a degradação térmica mais acentuada do polímero ocorrem na mesma faixa de temperatura.

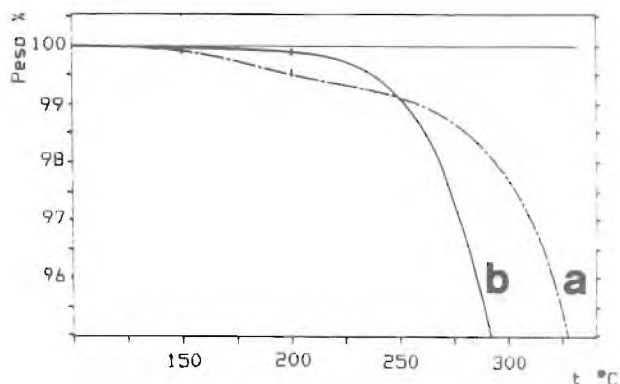


Figura 2. Perda de massa: a. Fibredux 920

b. MY720/HT976/HT973 com pós-cura

O uso contínuo em serviço da resina epóxi deve ocorrer a uma temperatura de, no mínimo, 30°C abaixo do TG do material. Utilizando-se este critério, nota-se que o Fibredux 920, a 100°C , não apresenta nenhuma perda de massa. O segundo polímero, apesar de possuir uma temperatura de transição vítrea em torno de 240°C , perde massa antes de 170°C , e seu uso contínuo nesta temperatura deve ser evitado. A perda de massa a 177°C , da formulação MY 720 100 P / HT 976 32 P / HT 973 1 P, é apresentada na figura 3.

Procuramos, também, identificar e quantificar os principais componentes de um pré-impregnado, através da cromatografia por GPC e HPLC.

Para uma primeira análise por GPC, uma amostra de 3 microgramas do pré-impregnado foi injetada e sua curva de absorção é mostrada na figura 4a. Uma segunda análise, com injeção de 100 microgramas, foi realizada com o objetivo de separar e identificar os componentes. Neste caso, foi utilizado também o detector do FTIR.

As três frações coletadas estão identificadas no cromatograma da figura 4a pelos algarismos I, II e III.

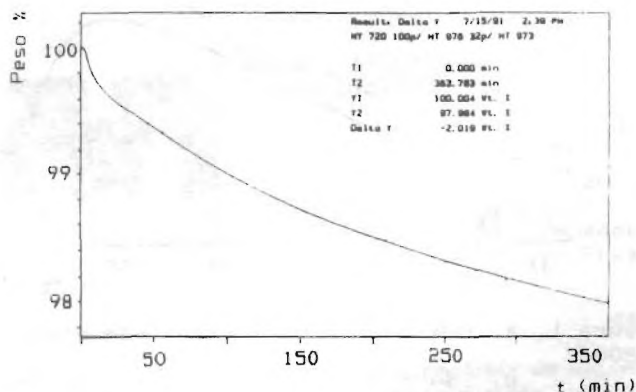


Figura 3. Perda de massa MY720 / HI976 HT973 com pós-cura, a 177°C

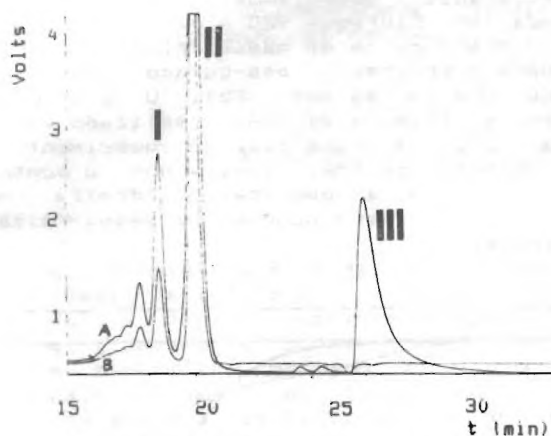


Figura 4. a. GPC do Pré-impregnado
b. GPC da Resina MY 720

A fração I e a fração II foram identificadas, por FTIR, como sendo MY 720. O espectro de FTIR da resina MY 720 é mostrado na figura 5, e os espectros das duas frações estão dispostos na figura 6. Nota-se que o espectro da fração I, correspondente a oligômeros de maior peso molecular, apresenta uma forte absorção do grupo OH, grupamento ausente na molécula de TGDDM, o que não ocorre na fração II, que corresponde ao TGDDM puro (5).

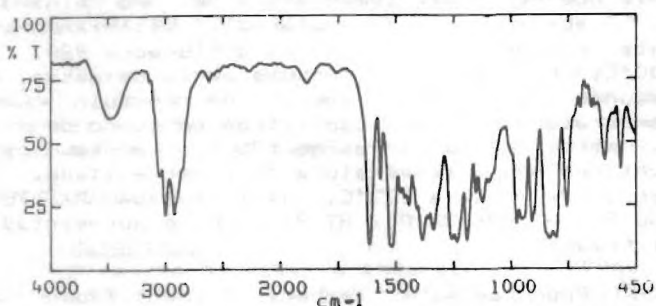


Figura 5. FTIR da resina MY 720

A fração III foi identificada como sendo DDS e o seu espectro encontra-se na figura 7, juntamente com o espectro do HT 976. Uma terceira análise com 3 microgramas de MY 720 foi realizada, para efeito de comparação, e se encontra na figura 4b.

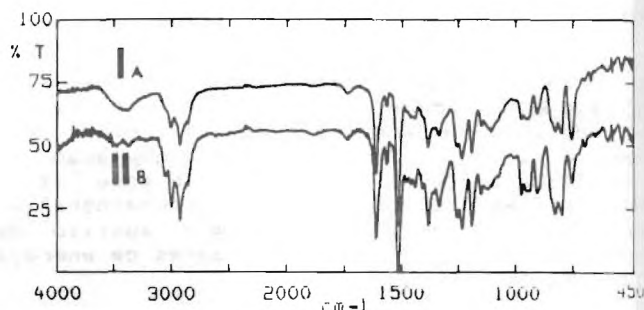


Figura 6. FTIR das frações I (a) e II (b)

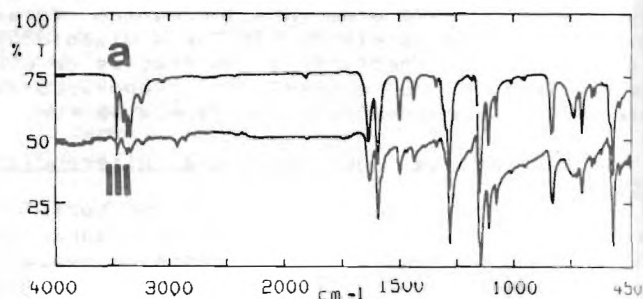


Figura 7. FTIR do HT 976 (a) e da fração III

O nível de avanço da cura da resina de um pré-impregnado pode ser monitorado, em GPC, pelo aumento das absorções na região de pesos moleculares maiores, com a consequente diminuição destas absorções na região dos monômeros.

Após serem identificados, os componentes principais foram quantificados por HPLC. Para a confecção da reta de absorção padrão, seis amostras com diferentes concentrações de DDS foram preparadas. A quantidade utilizada oscilou entre 0,764 e 2,778 microgramas e a área de absorção do pico principal do DDS foi medida. O resultado está apresentado na figura 8.

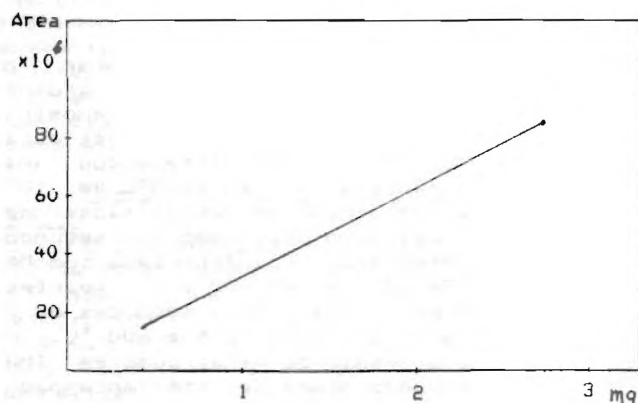


Figura 8. Absorção de DDS em HPLC

Outras seis amostras da resina MY 720 foram preparadas, apresentando cada uma concentração entre 1,544 e 6,600 microgramas. A área do pico principal da amostra, correspondente ao TGDDM propriamente dito, foi medida. O resultado está apresentado na figura 9.

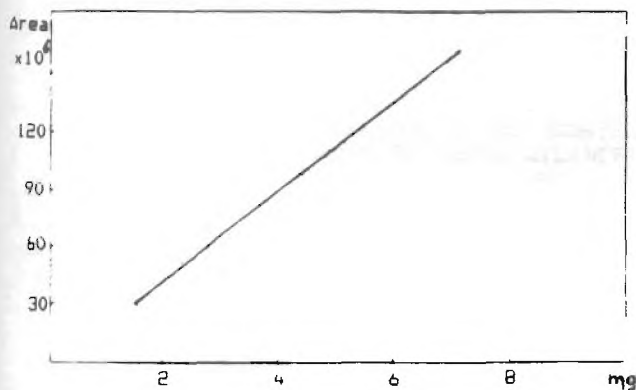


Figura 9. Absorção de TGDDM em HPLC

Os percentuais de DDS e de TGDDM das formulações utilizadas nos ensaios de DSC, que não reagiram após a mistura dos componentes, são mostrados na tabela abaixo.

Tabela 1. DDS e TGDDM não reagidos após mistura

Formulação:	Proporção partes em peso	% DDS não reagido	% TGDDM não reagido
1)MY720/HT976	100/32	100.0	99.6
2)MY720/HT976/HT973	100/32/0.2	99.8	99.1
3)MY720/HT976/HT973	100/32/0.5	99.7	98.9
4)MY720/HT976/HT973	100/32/1.0	99.8	99.3

Estes ensaios comprovam a eficiência do método em dissolver os componentes da formulação sem provocar a reação química entre os mesmos.

Relacionando-se os picos de DDS e TGDDM, o pré-impregnado apresentou um percentual de 24,7% de DDS e de 75,3% de TGDDM. Se considerarmos que não existem outros componentes no polímero em quantidades consideráveis, o percentual de DDS não reagido é de 91,2% e o percentual de TGDDM não reagido é de 90,3%.

Deve-se ter o cuidado de evitar a sobreposição do pico do DDS com qualquer um dos picos do pré-impregnado, através de uma boa escolha da fase móvel e do gradiente de eluição.

O cromatograma da resina MY 720 (figura 10) pode ser dividido em 5 regiões (6). A região 1 corresponde a componentes residuais que contêm epicloridrina, a região 2 corresponde a compostos dos monômeros, a região 3 corresponde ao TGDDM puro, a região 4 corresponde a dímeros de várias configurações e a região 5 corresponde a trimeros e outros oligômeros baseados na TGDDM.

O acelerador trifluoreto de boro monoetilamina (BF3-MEA) apresenta, de acordo com a sua concentração na mistura TGDDM/DDS/BF3, uma reação exotérmica bastante diferenciada.

Uma formulação que não contém BF3-MEA possui apenas um pico exotérmico associado à reação de cura, entre 240 °C e 270 °C. Entretanto, pré-impregnados que contêm o BF3-MEA apresentam dois picos adicionais, em temperaturas menores, 200 °C a 220 °C e 150 °C a 175 °C, ambos relacionados com reações de

catálise (3). Como pode ser visto nas figuras 12 e 13, a intensidade dos picos relativos varia muito com a concentração do BF3-MEA, o pico relacionado com a reação de cura não catalisada diminui com o aumento da concentração do acelerador, enquanto que os outros dois picos aumentam de maneira diferenciada. A concentração do acelerador no pré-impregnado pode, assim, ser estimada.

O espectro de DSC do pré-impregnado foi semelhante ao da formulação com 0.2 P de BF3-MEA.

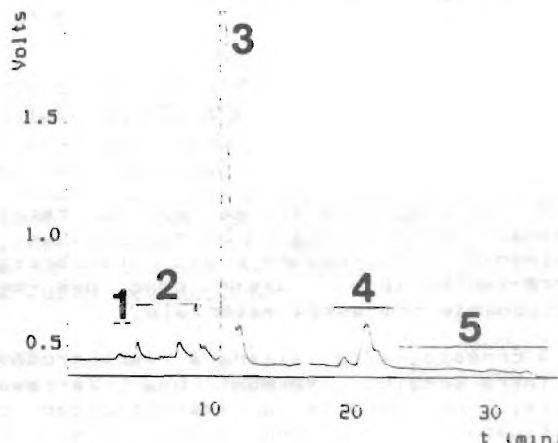


Figura 10. HPLC da MY 270

Na figura 11 temos o cromatograma do pré-impregnado.

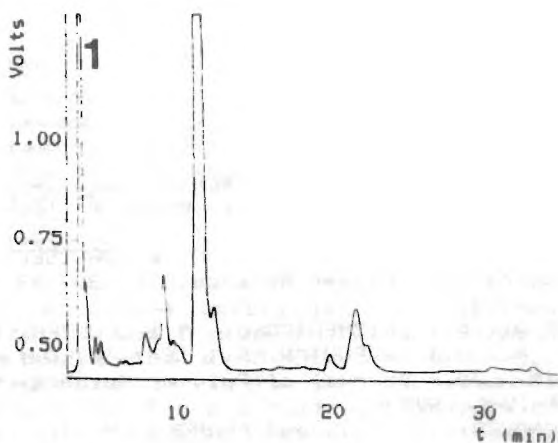


Figura 11. HPLC do pré-impregnado - a absorção principal do DDS é representada pelo pico 1.

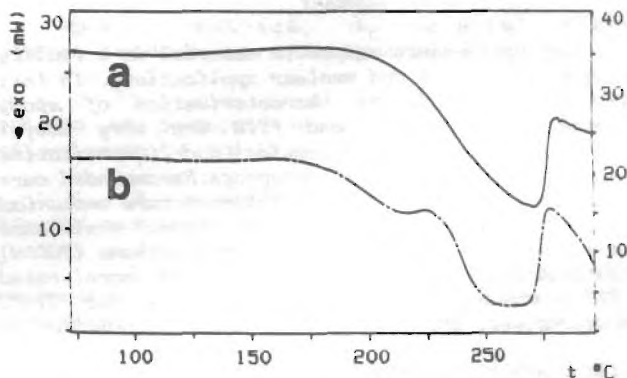


Figura 12. a. MY720 100/ HT976 32 P
b. MY720 100/ HT976 32/ HT973 0.2 P

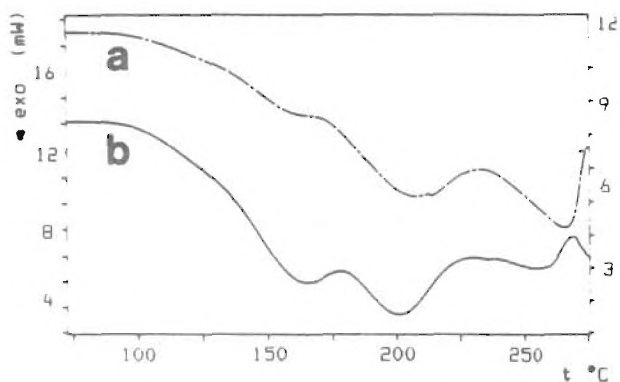


Figura 13. a. MY720 100/ HT976 32/ HT973 0.5 P
b. MY720 100/ HT976 32/ HT973 1 P

CONCLUSÕES

A correlação entre as várias técnicas utilizadas neste trabalho proporciona um bom entendimento do desempenho e da caracterização de pré-impregnados, assim como das peças confeccionadas com estes materiais.

A cromatografia aliada à espectrometria de infravermelho formam uma ferramenta poderosa, que permite a identificação e a quantificação das formulações dos pré-impregnados, sendo particularmente útil na produção, no recebimento e no processamento destes materiais.

O ciclo térmico utilizado comercialmente para a cura dos pré-impregnados de TGDDM/DDS/BF3 não é suficiente para a cura completa do polímero, e mesmo com uma pós-cura a 200°C, o laminado apresenta perda de massa a 170°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Fibredux 920 - Boletim Técnico Ciba Geigy.
- (2) Reliapreg/Fibredux 914C, Boletim Técnico Ciba Geigy.
- (3) MORGAN, R. J.; WALKUP, C. M. e HOHEISEL, T. H. - Journal of Polymer Science, Vol 30,289-296 (1985).
- (4) GUPTA, A.; CIZMECIOGLU, M.; COULTER, D.; LIANG, R. H.; YAVROUIAN, A.; TSAY, F. D.; and MDACANIN, J. - Journal of Polymer Science, Vol 28,1011-1024 (1983).
- (5) HAGNAUER, G. L. and PEARCE, P. J. - Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 221, 193-209 (1983).
- (6) COBUZZI, C. A.; KING, J. J.; CASTONGUAY, R. N. - 28th National SAMPE Symposium, 877-892 (1983).

SUMMARY

High-performance composite material is a reality in aerospace, naval and nuclear applications. In this paper the subject is the characterization of epoxy resin prepreg. GPC, HPLC and FTIR are very useful techniques for correct separation and quantitative determination of composite prepregs. Recommended cure cycles don't give the best high-temperature mechanical properties of these materials. The thermal resistance of tetraglycidyl 4,4'-diaminodiphenyl methane (TGDDM), cured diaminodiphenyl sulfone (DDS) and accelerated by BF3 - monethylamine, is not suitable for 170°C continuous use, even though it is cured at 200°C.