

PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE COMPÓSITOS E BLENDS DE POLIURETANO COM ÉTER DIGLICIDÍLICO DE BISFENOL A: UMA REVISÃO NA PLATAFORMA WEB OF SCIENCE¹

PROPERTIES AND APPLICATIONS OF POLYURETHANE COMPOSITES AND BLENDS WITH BISPHENOL A DIGLICIDYL ETHER: A REVIEW ON THE WEB OF SCIENCE PLATFORM

Jeferson Firmino da Silva² e Lucas Repecka Alves³

RESUMO

Os materiais, particularmente os plásticos, têm sido amplamente estudados e investigados por conta de suas vastas propriedades e aplicações. Um desses materiais é o poliuretano, um polímero sintético, imensamente versátil comumente encontrado sob a forma de espuma, o qual possui excelentes propriedades térmicas e mecânicas. Com o objetivo de aprimorar ainda mais essas características, pode-se adicionar outros materiais, como o éter diglicidílico de bisfenol A, denominado também como resina epóxi, sendo largamente utilizado como matriz para compósitos, obtidos através de um processo artificial constituído por uma fase contínua e outra descontínua. Além dos compósitos, pode-se fazer a junção entre esses dois materiais por meio de blends que podem ser unidos mediante a mistura mecânica na forma de solução entre esses polímeros. Assim, realizou-se uma revisão bibliográfica através da plataforma Web of Science no período de novembro de 2022, com o uso do buscador booleano, o qual encontrou um total de 164 resultados com o emprego dos termos “Bisphenol a diglycidyl ether” e “polyurethane”. Os resultados obtidos demonstraram que a associação desses dois materiais apresenta propriedades térmicas e mecânicas predominantes, bem como aplicações extremamente relevantes dentro da área aeroespacial, biomédica e microeletrônica.

Palavras-chave: Polímeros, Materiais, Tendências.

ABSTRACT

Materials, particularly plastics, have been widely studied and investigated because of their vast properties and applications. One such material is polyurethane, an immensely versatile synthetic polymer commonly found in foam form that has excellent thermal and mechanical properties. In order to further improve these characteristics, other materials can be added, such as bisphenol A diglycidyl ether, also known as epoxy resin, which is widely used as a matrix for composites, obtained through an artificial process consisting of a continuous phase and another discontinuous. In addition to composites, these two materials can be combined using blends that can be joined by mechanical mixing in the form of a solution between these polymers. Thus, a bibliographical review was carried out through the Web of Science platform in the period of November 2022, using the Boolean search engine, which found a total of 164 results using the terms “Bisphenol a diglycidyl ether” and “polyurethane”. The obtained results demonstrated that the association of these two materials present predominant thermal and mechanical properties, as well as extremely relevant applications within the aerospace, biomedical and microelectronics areas.

Keywords: *Polymers, Materials, Trends.*

1 Trabalho de revisão bibliográfica.

2 Tecnólogo em Polímeros pela Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales. E-mail: jefersonsilva.jf@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0009-7059-8149>

3 Mestrando em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. E-mail: lucasrepecka@estudante.ufscar.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5458-2403>

INTRODUÇÃO

A busca por melhorias de performance, custo e facilidade de processamento acompanham o desenvolvimento de novos materiais. Os polímeros destacam-se nessa “busca” devido à sua alta tecnologia aplicada e demanda pujante (HAGE, 1998).

Nesse contexto, uma classe de materiais bastante interessante são os poliuretanos (PUs). Esse polímero é obtido pela reação entre isocianatos e polióis, o qual apresenta aspecto final de espuma, flexível ou rígida. O PU é amplamente utilizado na indústria devido à sua grande versatilidade sendo utilizado em itens básicos como colchões até aplicações de alta complexidade como implantes aplicados à medicina e suporte para imobilização de enzimas (ALVES *et al.*, 2021; ALVES *et al.*, 2022).

Não menos relevante, as resinas epóxi, termorrígido éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), é uma das mais estudadas e aplicadas atualmente, como característica geral desse tipo de material, a associação de alta reticulação, boa adesão e impermeabilidade são características que tornam essa resina epóxi o foco para o desenvolvimento de pesquisas de alto impacto (DAGDAG *et al.*, 2019).

Esses dois materiais apresentados podem ser trabalhados como blendas que são arquitetadas a partir de mistura em solução ou mecânica de dois ou mais polímeros, onde a interação secundária prevalece entre as cadeias moleculares, conforme Silva *et al.* (2016). O desenvolvimento das blendas possui grande apelo comercial visto que, dificilmente um único polímero possuirá todas as características ou propriedades de aplicação desejadas. Existe ainda a vantagem das blendas com relação à praticidade, quando comparado ao desenvolvimento de um novo polímero e os atributos que se pode alcançar ao desenvolver uma blenda (WIEBECK e HARADA, 2005).

Ainda se pode trabalhar esses materiais como compósitos, comumente conhecidos como materiais conjugados ou reforçados, que são materiais multifásicos produzidos artificialmente, os quais detêm de forma particular e específica o objetivo de obter melhores propriedades em comparação aos materiais analisados de forma isolada. Geralmente os compósitos são formados por uma fase contínua (matriz) e uma descontínua (dispersa), sendo esperado que as características da junção entre esses materiais sejam relativas às proporções observadas e a geometria da fase dispersa, leia-se, forma, tamanho, distribuição e orientação (WIEBECK e HARADA, 2005).

Logo, o presente artigo tem por objetivo realizar uma revisão bibliográfica na plataforma Web of Science sobre a aplicação da resina epóxi DGEBA, juntamente ao polímero PU tanto como blenda quanto como compósito. Além de verificar sua relevância no meio acadêmico atual, discutir os aspectos principais encontrados durante a pesquisa e verificar a tendência de suas propriedades e principais aplicações.

COLETA DE DADOS

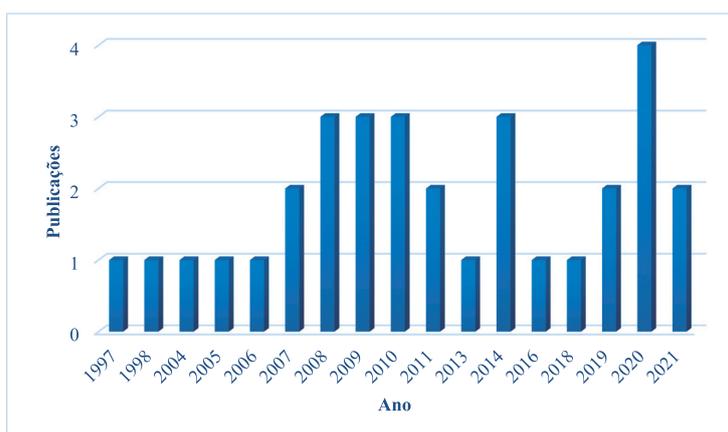
Para realizar a presente pesquisa, foi adaptada uma metodologia proposta por López-Belmonte *et al.* (2021), a qual consiste na aplicação de um operador booleano na plataforma Web of Science para a realização da coleta de dados referente aos termos do objeto da pesquisa. Com isso, o buscador booleano utilizado foi: (“Bisphenol a diglycidyl ether” OR DGEBA OR BADGE OR “diglycidyl ether of bisphenol a” AND polyurethane OR polyurethanes). Em seguida, analisaram-se todos os artigos que tiveram como retorno o código definido no mês de novembro de 2022, o qual não se limitou nenhuma data, com possibilidade de retorno de trabalhos de qualquer ano.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 está ilustrado o resultado da coleta de dados realizada entre novembro e dezembro de 2022 utilizando o operador booleano na plataforma Web of Science, o qual retornou 164 resultados de acordo com os critérios da pesquisa estabelecidos. Após isso, foram analisados todos os artigos e selecionados os trabalhos que relataram tanto blendas quanto compósitos envolvendo PU e DGEBA. Para os critérios de exclusão, foram excluídos os trabalhos que relacionavam esses dois materiais como híbridos, bem como não apresentavam tanto o PU como o DGEBA na forma de compósito ou blenda. Ao final, obteve-se um grupo de 32 artigos, os quais foram posteriormente analisados.

Conforma figura 1, os trabalhos envolvendo compósitos e blendas se mantiveram sem aumento significativo, entretanto o ano de 2020 foi o que apresentou a maior quantidade de trabalhos, em que foram investigadas aplicações de alto impacto com a união desses materiais, como na área aeroespacial, biomédica e microeletrônica. Durante os outros anos, há uma certa regularidade entre o número de publicações por ano, o que sugere utilizações mais tradicionais com a união entre esses dois componentes. Vale ressaltar que não houve nenhuma publicação durante o ano de 2022, conforme os critérios de busca adotados (PUNETHA *et al.*, 2019; PUNETHA *et al.*, 2020; REGHUNADHAN *et al.*, 2020).

Figura 1 - Gráfico das publicações encontradas exclusivamente sobre blendas e compósitos PU/DGEBA.

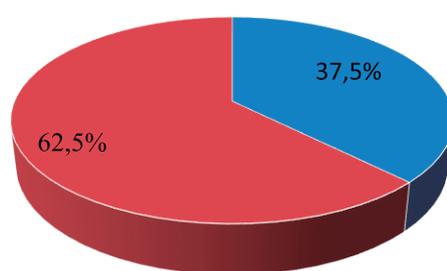


Fonte: Construção do autor.

OCORRÊNCIA ENTRE BLENDA E COMPÓSITOS

Como é possível observar na figura 2, a qual ilustra um gráfico de pizza contendo os 32 artigos entre blendas e compósitos pode-se notar uma maior prevalência de compósitos pela união do DGEBA com PU, com 62,5% dos trabalhos. Em seguida, tem-se a presença das blendas com de 37,5% dentre os trabalhos investigados. A maior presença de trabalhos envolvendo compósitos pode ser explicada por causa do fácil processamento, além de apresentar um leque de propriedades maior com a variação de cada componente (SUBRAMANIAN, 2017).

Figura 2 - Gráfico de pizza da ocorrência dos 32 trabalhos envolvendo blendas e compósitos.

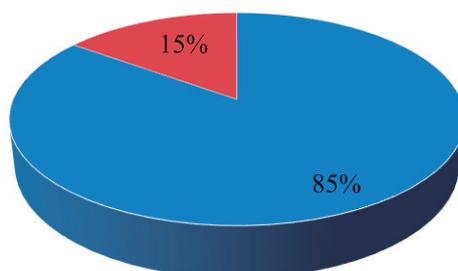


■ Blenda ■ Compósito

Fonte: Construção do autor.

Analisando-se a figura 3, a qual demonstra o gráfico de pizza dos 20 trabalhos investigados entre compósitos e nanocompósitos é possível notar uma grande utilização do DGEBA com PU na forma de compósito, com 85% das ocorrências. No entanto, percebe-se uma tímida utilização desses materiais na forma de nanocompósitos, com apenas 15%, embora esses materiais na forma nanoestruturada possam apresentar multifuncionalidades quando comparados à sua estrutura regular (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2006).

Figura 3 - Gráfico de pizza da ocorrência dos 20 trabalhos entre compósitos e nanocompósitos.



■ Compósito ■ Nanocompósito

Fonte: Construção do autor.

PRINCIPAIS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Tabela 1 - Autores que utilizaram compósitos de PU/DGEBA e suas respectivas propriedades e aplicações.

Autor	Estrutura orgânica	Propriedades	Aplicações
Bakar; Kostrzewa e Pawelec (2014)	PU, PEG e DGEBA	Resistência ao impacto	-
Bakar e Kostrzewa (2010)	PU e DGEBA	Mecânica	-
Bratasyuk e Zuev (2020)	PU e DGEBA	Mecânica	-
Chiou <i>et al.</i> (2006)	DGEBA, PU, PEG e PANI	Resistência ao impacto e condutividade	Dissipação
Chiou; Han e Lee (2008)	PANI, PEG e PU-epóxi	Mecânica, térmica e condutividade	Dissipação e anticorrosão
Kostrzewa <i>et al.</i> (2011a)	PU e DGEBA	Mecânica	-
Kostrzewa <i>et al.</i> (2011b)	DGEBA, PU e POPD	Mecânica	-
Lin <i>et al.</i> (2007)	Fibra de aramida, PU e DGEBA	Mecânica	-
Liu <i>et al.</i> (2009)	PUI, DGEBA e EPN	Térmica e resistência química	-
Liu <i>et al.</i> (2010)	PUI, DGEBA e SiO ₂	Mecânica e térmica	-
Prabu e Alagar (2005)	DGEBA, PU e silicone	Resistência térmica	Barreira térmica
Punetha <i>et al.</i> (2019)	PU e DGEBA-f-GO	Estabilidade térmica, mecânica e comportamento fototérmico	Aeroespacial e biomédica
Punetha <i>et al.</i> (2020)	HBPU, DGEBA e GO	Mecânica e fototérmica	Aeroespacial e componentes eletrônicos
Rama e Rai (2010)	HTPU e DGEBA	Mecânica	-
Rama e Rai (2008)	HTPU, DGEBA e pó de granito	Mecânica	-
Rama e Rai (2009b)	Elastômero de HTPU e DGEBA	Mecânica	-
Rama e Rai (2009a)	HTPU e DGEBA	Mecânica	-
Szmechtyk; Sienkiewicz e Strzelec (2018)	Politiuretano e DGEBA	Autocura de superfície	-
Wu <i>et al.</i> (2019)	HTPU, DGEBA e DETDA	Resistência à tração	-
Yuan <i>et al.</i> (2021)	PUCA, SiO ₂ , DGEBA e DDM	Mecânica	-

Fonte: Construção do autor.

Rama e Rai (2009a) apontam que as resinas epóxi estão entre os principais materiais para muitos compósitos, isso é muito destacado devido às excelentes propriedades mecânicas, estabilidade térmica, dimensional e resistência química. No entanto, a sua fragilidade, baixa resistência à propagação de rachaduras e baixa resistência ao impacto são grandes desvantagens. Ainda segundo os autores, entre vários métodos estudados, ao atingir uma dispersão de uma segunda fase particulada no epóxi, a resistência a trincas pode ser melhorada sem que as outras propriedades importantes sejam prejudicadas.

Analisando-se, primeiramente os compósitos os quais possuem somente a propriedade mecânica, Bakar e Kostrzewa (2010) utilizaram o DGEBA como matriz polimérica e adicionaram PU à sua estrutura. Os resultados obtidos demonstraram que a adição de 10 partes de borracha de

PU aumentaram em 200% a resistência ao impacto do material. De modo a aprimorar a estrutura do compósito, Bratasuyk e Zuev (2020) misturaram compostos aromáticos de baixo peso molecular e os curaram de forma lenta com o DGEBA. O material obtido apresentou uma maior resistência à tração e ao alongamento. De modo a aprimorar as propriedades mecânicas do DGEBA, Kostrzewa *et al.* (2011a) adicionaram PU com excesso de grupos contendo isocianato na resina epóxi e obtiveram uma estrutura de rede polimérica interpenetrante. Assim, as propriedades mecânicas melhoraram com a adição de 5% e 10% de PU. A fim de se modificar o DGEBA, Kostrzewa *et al.* (2011b) adicionaram à sua estrutura 10% e 15% de PU, que apresentou uma melhora na sua propriedade mecânica. Além disso, a adição de polioxipropileno diol (POPD) conferiu ao compósito uma maior flexibilidade, e conseqüentemente, uma maior tenacidade. Lin *et al.* (2007) modificaram a resina DGEBA ao adicionar à sua estrutura PU contendo fibra de aramida. Os resultados obtidos demonstraram que a adição de PU tornou o compósito mais flexível, além de conferir uma melhora significativa na característica mecânica do material, tal como apresentou propriedades à prova de balas.

Rama e Rai (2009b), investigaram a adição de elastômero termoplástico de poliuretano terminado por hidroxila (HTPU) em diferentes proporções aplicadas à resina DGEBA curada com trietilenotetramina, sendo que a mais promissora apresentou razão de 1% em peso de HTPU em epóxi, sendo esta, a amostra selecionada para a fabricação dos compósitos preenchidos com cinzas volantes tratadas com adição de agente de acoplamento de silano, que logo, proporcionou um aumento significativo de resistência à tenacidade. Também foi verificado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) uma boa ligação interfacial entre as cinzas volantes e a matriz, e com esse preenchimento os autores obtiveram aumento linear da resistência à compressão em até 60%. Ainda, segundo Rama e Rai (2008), foi realizado um estudo semelhante onde os autores investigaram a possibilidade de adição de pó de granito também melhorado com o agente de acoplamento de silano, sendo que nesse estudo chegaram a uma razão máxima de 40% em peso da carga de pó de granito para uma resistência máxima à flexão superior a da mistura pura HTPU/DGEBA. Importante ressaltar que Rama e Rai (2010), verificaram que a adição de cinzas volantes à matriz de HTPU/DGEBA apresentou uma diminuição da densidade do produto (além do aumento das propriedades mecânicas), demonstrando uma característica bastante atrativa, tanto na compra do produto, quanto no controle da produção.

Yuhan *et al.* (2021), apresentaram um estudo com a intenção de melhorar a interação entre nanopartículas de SiO₂ (NP) modificadas com agente de acoplamento co-sintetizado contendo PU terminado em isocianato (PUCA), matriz DGEBA e 4,4 diaminodifenil metano (DGEBA/DDM), promovendo uma dispersão uniforme das nanopartículas verificadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a fim de contribuir para melhora das propriedades mecânicas da matriz polimérica. O maior valor de resistência à tração e alongamento obtido pelo compósito PUCA-SiO₂ foi de 99,6 MPa, resultado bastante superior quando comparado com o compósito bruto analisado na pesquisa. Yuhan *et al.* (2021), apresentam uma observação do MEV onde verifica-se a densidade de

textura na superfície de fratura da amostra controle (bruta) superior, o que comprova uma boa uniformidade de dispersão dos NPs PUCA-SiO₂ na matriz DGEBA/DDM.

Quanto às propriedades de resistência ao impacto, Bakar; Kostrzewa e Pawelec (2014) modificaram a estrutura da resina do DGEBA ao adicionar 5 e 15% de PU, respectivamente. A melhora na resistência ao impacto é consequência da utilização de polietileno glicol (PEG) na cadeia polimérica, em virtude de seus segmentos flexíveis. Chiou *et al.* (2006) também avaliaram a propriedade de resistência ao impacto do nanocompósito de PU e DGEBA com PEG e polianilina (PANI). Os resultados obtidos demonstraram que o peso molecular do PEG e a adição dessas partículas entre 0,2 e 0,5 µm tem uma forte influência sobre a resistência ao impacto. Além disso, a adição de PANI na estrutura do material aumentou sua condutividade de 10⁻⁹ - 10⁻³ S. cm⁻¹ assim melhorando sua tenacidade e condutividade. De modo a aperfeiçoar a condutividade, propriedade mecânica e térmica do compósito de PU e DGEBA, Chiou; Han e Lee (2008) adicionaram PANI e PEG em sua estrutura. Os resultados alcançados demonstraram propriedades térmicas e mecânicas superiores à resina DGEBA pura, além de conferir uma maior condutividade ao nanocompósito nas faixas de frequência de 1 kHz a 13 MHz.

Em relação às propriedades térmicas dos compósitos com DGEBA e PU, Liu *et al.* (2009) prepararam um poliuretano-imida (PUI) e o misturou na resina epóxi DGEBA e epóxi novolac (EPN). Após curado, o compósito apresentou uma maior estabilidade térmica com uma diminuição de 5 a 10% em massa através da análise termogravimétrica. Liu *et al.* (2010) também avaliaram a propriedade térmica dos compósitos contendo DGEBA e PUI pela análise termogravimétrica, mas nesse caso com a adição de dióxido de silício (SiO₂). Os resultados obtidos demonstraram que ao aumentar a quantidade de SiO₂, o material apresentou uma maior estabilidade térmica, além de aumentar também o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) do material.

Wu *et al.* (2018) avaliaram as propriedades mecânicas de tração e impacto variando as térmicas: ambiente (RT) e criogênica (77K) de um sistema DGEBA/dietiltolueno diamina DETDA adicionados a dois tipos de PUs terminados em hidroxila (HTPU1) e (HTPU2), que se diferenciavam apenas pelo peso molecular. Os resultados dos ensaios de tração e impacto apresentados por Wu *et al.* (2018), mostram que a introdução de HTPU1 pode efetivamente melhorar as propriedades mecânicas em RT e 77K, isso é sugerido pela estrutura homogênea alcançada aumentando a capacidade de absorção da energia de fratura. Já a amostra com HTPU2 perdeu desempenho quando comparada as propriedades de tração a RT e 77K de HTPU1.

Prabu e Alagar (2005) investigaram as propriedades térmicas a partir de três tipos diferentes de resinas DGEBA e matrizes de PU modificadas por silicone. A partir da comparação com o epóxi não modificado verificou-se que a adição de silicone 10% em massa obteve melhoras na estabilidade térmica. Prabu e Alagar (2005), indicam que as ligações flexíveis de uretano e a rotação livre das ligações Si-O-Si contribuiriam em valores menores de T_g, ainda sugerindo que a matriz epóxi forma

uma rede intercruzada quimicamente incorporada pela metade de uretano e silicone, apresentando características térmicas e morfológicas compatíveis.

O desempenho fototérmico do compósito baseado em resina epóxi DGEBA/PU e óxido de grafeno (GO) é discutido por Punetha *et al.* (2019), onde polímeros de memória de forma (SMPs), em especial os nanocompósitos fotoresponsivos à base de PU. Os autores apresentam no estudo a funcionalização do GO sobre a DGEBA que ao ser reticulada, reage com os grupos epóxi terminais no DGEBA-F-GO. Constatou-se que a atuação remota desse SMP nanocompósito depende, exclusivamente, do desempenho fototérmico que o reforço apresenta após a irradiação através das técnicas de recuperação de forma impulsionada por laser, propriedades mecânicas dos nanocompósitos e a tensão de fotoatuação. Punetha *et al.* (2020), com o uso de laser no infravermelho próximo (NIR) e pela redução de DGEBA-F-GO para DGEBA, reduzido óxido de grafeno (DGEBA-F-rGO), obtiveram melhoria nos resultados de tempo de recuperação na casa de um quarto de tempo, os autores sugerem que essa melhora na conversão fototérmica desses compósitos é oriunda da conjugação π aprimorada em rGO atreladas à dispersão homogênea das redes de grafeno na matriz polimérica a partir de interações covalentes.

Com relação as propriedades de autocura Szmechtyk; Sienkiewicz e Strzelec (2018), apresentaram estudos preliminares sobre sistemas de autorecuperação (S-HS) para revestimentos epóxi, observando a influência da estrutura da parede da cápsula no mecanismo de autocicatrização. As microcápsulas com paredes de PU foram dispersas na matriz epóxi para testes quanto à sua eficiência de autocicatrização usando testes de flexão em três pontos e teste de arranhões. A referência usada foi uma amostra de DGEBA com endurecedor aduto de poliamina. Szmechtyk; Sienkiewicz e Strzelec (2018), confirmaram o processo de autocicatrização a partir de dados obtidos por Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) baseando-se na formação de rede secundária de PU observada.

Quanto às aplicações, os compósitos de PU, DGEBA e PANI apresentaram como aplicação majoritária a de dissipação, dado que esse material apresenta interferência eletromagnética, e desta forma podem ser utilizadas várias cargas envolvendo dissipação de energia. Ademais, graças à propriedade de condutividade, esses compósitos mostraram-se adequados para dissipação de carga com aplicações específicas como anticorrosão. Também foi encontrado aplicações como barreira térmica, em que os compósitos podem ser utilizados como revestimentos e outras aplicações industriais. Para as aplicações aeroespeciais e biomédicas, os compósitos obtidos de PU, DGEBA e GO foram úteis para atuarem de forma remota, por conta da dificuldade de atuação por contato, bem como se apresentaram excelentes para aplicações em dispositivos eletrônicos por conta da memória de forma. (CHIOU *et al.*, 2006; CHIOU; HAN; LEE, 2008; PRABU; ALAGAR, 2005; PUNETHA *et al.*, 2019; PUNHETA *et al.*, 2020)

Tabela 2 - Autores que utilizaram blendas de PU/DGEBA e suas respectivas propriedades e aplicações.

Autor	Estrutura orgânica	Propriedades	Aplicações
Li <i>et al.</i> (2020)	ETPU 1000 e DGEBA	Resistência ao impacto	-
Tang <i>et al.</i> (2014)	HBPU e DGEBA	Tenacidade, mecânica e térmica	-
Park; Kang e Kwon (2004)	DGEBA e PU	Mecânica	-
Park; Seok e Min (2007)	DGEBA, PU e BPH	Mecânica e térmica	-
Park e Lee (2008)	DGEBA e epóxi de PU modificado	Mecânica interfacial	-
Zou <i>et al.</i> (2016)	HBPU, poly(tetrahydrofuran), LPU, DGEBA	Estabilidade térmica e resistência ao impacto	-
Vabrik <i>et al.</i> (1998)	DGEBA e PU acrilado	-	-
Doley <i>et al.</i> (2021)	NIPU e DGEBA	Resistência à tração e estabilidade térmica	-
Dhevi <i>et al.</i> (2014)	HBP-PU e DGEBA	Mecânica	-
Reghunadhan <i>et al.</i> (2020)	RPU e DGEBA	Dielétrica	Microeletrônica
Dhevi; Jaisankar e Pathak (2013)	HBP-PU e DGEBA	Mecânica e térmica	Estruturais
Iijima <i>et al.</i> (1997)	POM, PU e DGEBA	Mecânica e térmica	-

Fonte: Construção do autor.

Examinando-se, a princípio as blendas de PU/DGEBA, as quais apresentaram como propriedade resistência ao impacto, Li *et al.* (2020) investigaram essas características ao preparar um PU com terminação em éter diglicídico de 5-hidroximetil resorcionol, chamado (ETPU1000). Seguidamente, esse material foi curado com a resina epóxi de DGEBA. A blenda DGEBA/ETPU1000 contendo 75% de ETPU1000 em massa demonstrou um aumento de 176,6% de resistência ao impacto quando comparado com a resina epóxi pura. Zou *et al.* (2016) também avaliaram a resistência ao impacto da blenda utilizando PU hiperramificado (HBPU) e PU linear (LPU) como endurecedores sobre a resina epóxi DGEBA. Os ensaios demonstraram que a adição de 10% em massa de HBPU sobre o DGEBA teve como resultado uma resistência ao impacto três vezes maior que a resina epóxi pura, além de conferir uma maior estabilidade térmica ao material formado.

No que se refere às propriedades mecânicas e térmicas, Tang *et al.* (2014) utilizaram o HBPU como modificador da resina DGEBA, e após as caracterizações a blenda foi comparada com a resina epóxi pura. A adição de 10% em massa de HBPU aprimorou a tenacidade e as propriedades térmicas e mecânicas do material sem comprometer sua processabilidade. Park; Seok e Min (2007) também avaliaram as propriedades térmicas e mecânicas da blenda com PU/DGEBA com uma variação de 0 a 20 partes de borracha de PU. Após as caracterizações, a quantidade que apresentou os melhores resultados foi a de 10 partes de borracha através das medições do fator de intensidade crítica (K_{IC}), o que proporcionou uma melhor estabilidade térmica e mecânica interfacial.

Com relação às blendas de PU com DGEBA, as quais foram avaliadas suas propriedades mecânicas, Park e Lee (2008) misturaram o DGEBA com um PU epóxi modificado (UME-305), o qual foi variado sua massa nesse sistema de 0 a 100%. A propriedade mecânica interfacial foi comprovada

pelo K_{IC} tanto em 77K como em 298K, o que pode ser explicado pela interação intermolecular da ligação do hidrogênio entre o grupo hidroxila do DGEBA e o grupo isocianato do UME-305. Park; Kang e Kwon (2004) também verificaram as propriedades mecânicas da mistura de um sistema contendo DGEBA e PU. Os resultados alcançados pelo K_{IC} demonstraram resultados satisfatórios com um teor máximo de 30% em massa de PU pelas fortes interações intermoleculares entre esse sistema conforme verificado por Park e Lee (2008), o que resulta em uma alta compatibilidade entre esses componentes.

Lijima *et al.* (1997), utilizou um copolímero por poli (oximetileno) (POM, poliacetal) para melhorar as propriedades de resistência à fratura de uma resina à base de DGEBA curada com 3,3 dimetil-5,5dietil-4,4- diaminodifenil metano. A proporção respeitada foi de 90/10/10 em peso relativos a DGEBA/POM/PU respectivamente, obtendo uma melhora de 50% relativa às propriedades de resistência à fratura. Já Dhevi; Jaisankar e Pathak (2013), buscaram a melhoria da fragilidade da resina epóxi DGEBA utilizando poliéster hiper-ramificados (HBP) com PU e agentes de endurecimento. Verificaram-se que as amostras de epóxi modificadas apresentaram melhores valores de tenacidade em comparação à resina epóxi pura, porém características como propriedades de flexão, temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica das amostras modificadas foram menores quando comparadas às amostras de epóxi pura. Os autores sugerem que as ligações flexíveis de uretano e a diminuição da densidade de reticulação da matriz epóxi, podem estar relacionadas a esse decréscimo de desempenho. Essa mesma característica foi observada por Dhevi *et al.* (2014), quando observou os resultados dos ensaios mecânicos realizados em uma estrutura poliéster hiper-ramificada trabalhada para o endurecimento da resina epóxi DGEBA covalentemente ligados através do diisocianato de tolueno (TDI).

Doley *et al.* (2021), apresentaram uma nova proposta para síntese de PU de base natural a partir do óleo de soja e de glicerol, derivado de uma estrutura altamente ramificada via não-isocianato. O óleo de soja foi sintetizado por acoplamento de gás carbônico (CO_2) com o óleo de soja que foi epoxidado, por fim o carbonato cíclico altamente ramificado foi sintetizado do DGEBA e do CO_2 . As propriedades alcançadas segundo Doley *et al.* (2021), foram bastante satisfatórias, como por exemplo, a resistência à tração alcançada de 10,1 Mpa e a estabilidade térmica de 283°C. Tais resultados, apresentam uma nova perspectiva ecologicamente correta para preparação de poliuretanos não-isocianatos. Uma proposta de síntese bastante relevante foi apresentada por Vabrik *et al.* (1998), os quais analisaram redes de polímero semi-interpenetrante de PU sintetizados com DGEBA. A síntese foi realizada com hexafluoroantimonato de triarilsulfônico com efeito fotoiniciador, tanto para a polimerização catiônica da resina, quanto para a polimerização dos radicais livres do oligômero de uretano acrilado.

Reghunadhan *et al.* (2020), apresentaram um novo método para melhorar as propriedades dielétricas de um polímero convencional usando espuma de PU reciclada, utilizada para melhorar as propriedades da resina epóxi DGEBA. A razão de 20% em peso atingiu propriedades ótimas apresentando um fator de dissipação de $1,5 \times 10^{-2}$. Sendo que Reghunadhan *et al.* (2020), sugerem o uso desse

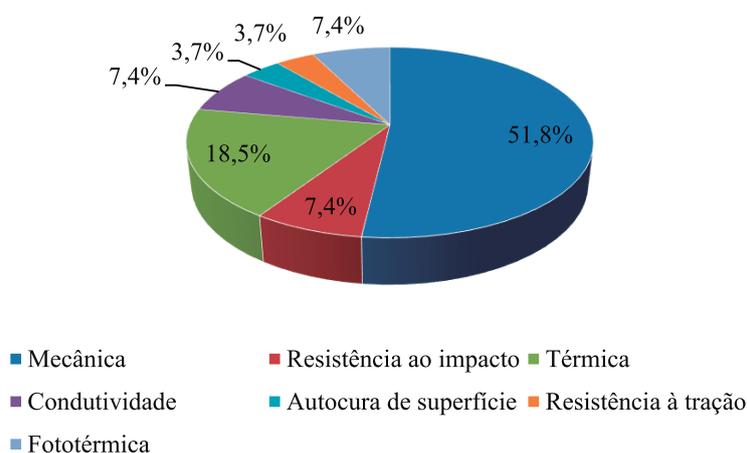
material para isolamentos em microeletrônica, encapsulamentos e placas de circuitos. O material obtido ainda apresentou baixa absorção de água e um ligeiro aumento do ângulo de contato de 63 a 77°.

Em relação às aplicações encontradas, as blendas apresentaram ótimas propriedades dielétricas, como uma menor constante dielétrica e baixa perda dielétrica. Tais características são essenciais para aplicações na área de microeletrônica. Por último, a resina DGEBA apresentou excelentes propriedades mecânicas, no entanto baixa resistência ao impacto, com isso foram preparadas blendas contendo PU e DGEBA, as quais demonstraram aplicações estruturais, uma vez que esses materiais conseguem manter sua integridade física sob determinadas condições (DHEVI; JAISANKAR; PATHAK, 2013; REGHUNADHAN *et al.*, 2020; SAFRI *et al.*, 2018).

OCORRÊNCIA DAS PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Conforme é possível notar na figura 4, a propriedade que possui maior destaque entre os compósitos é a propriedade mecânica, sendo uma das propriedades desejáveis ao realizar a união do PU com DGEBA, uma vez que somente a resina epóxi apresenta baixa resistência mecânica em geral. Em seguida, outra propriedade que possui bastante relevância é a térmica, na qual a maioria dos autores utilizam esses dois materiais a fim de se aumentar a temperatura de transição vítrea, e assim obter uma melhor estabilidade térmica. Com relação à resistência ao impacto, há a ocorrência dessa propriedade por conta da baixa resistência ao impacto do DGEBA. Já em comparação com a resistência à tração, os pesquisadores relatam uma baixa resistência à tração dos compósitos por conta das cadeias flexíveis presentes no PU. A propriedade de condutividade pode ser adquirida nos compósitos com a adição de materiais condutores como a PANI. Posteriormente, tem-se a propriedade fototérmica, para qual foi utilizado cargas fototérmicas a fim de se melhorar a memória de forma da resina epóxi. Por fim, há os trabalhos que tratam da autocura de superfície, a qual utilizaram microcápsulas com agente de cura dispersas na matriz da resina epóxi e avaliaram sua eficácia.

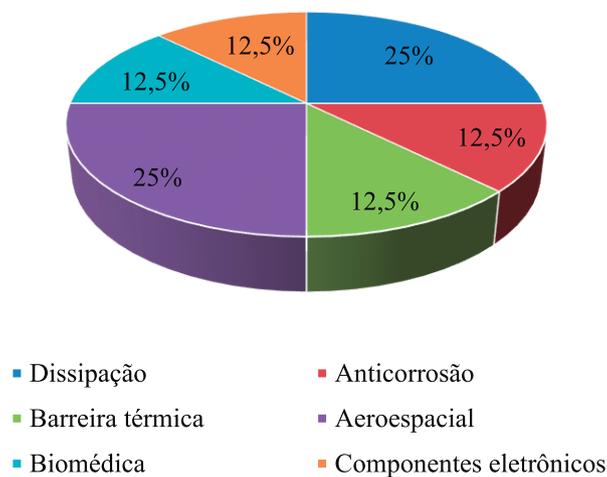
Figura 4 - Gráfico das propriedades encontradas dos compósitos.



Fonte: Construção do autor.

De acordo com a figura 5, há uma notável homogeneidade com relação às aplicações envolvendo compósitos. As duas aplicações que apresentaram maior ocorrência foram a de dissipação e aeroespacial, com aproximadamente 50% dos trabalhos investigados. As aplicações envolvendo dissipação e anticorrosão são alcançadas ao variar a dissipação de carga, com pelo menos um polímero condutor presente na matriz como a PANI. Tanto para a aplicação aeroespacial, como para biomédica, os compósitos de PU/DGEBA apresentaram características desejáveis para tais aplicações, uma vez em que é possível controlar esses materiais de forma remota. Em seguida, tem-se a aplicação de barreira térmica sendo utilizada principalmente como revestimento para outras aplicações industriais. Por fim, tem-se a aplicação envolvendo componentes eletrônicos em que são utilizados polímeros com memória de forma, os quais alteram sua forma sob estímulos térmicos externos.

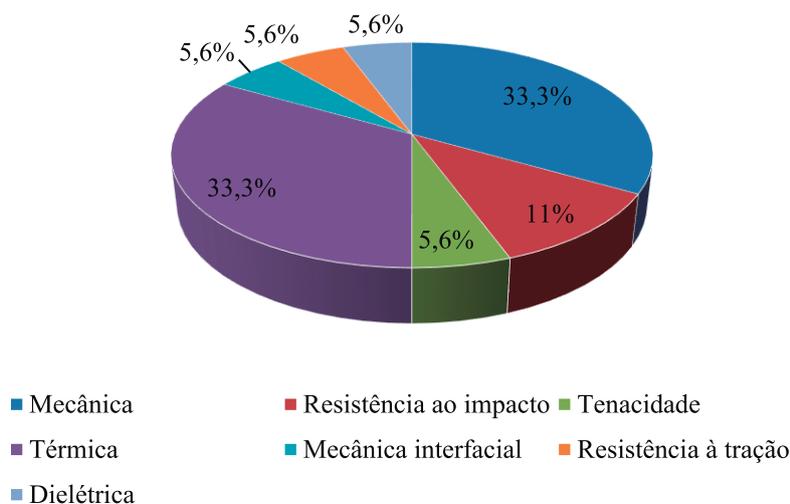
Figura 5 - Gráfico das aplicações encontradas dos compósitos.



Fonte: Construção do autor.

A figura 6 apresenta a heterogeneidade das propriedades alcançadas a partir das blendas de PU/DGEBA. Nota-se que mesmo assim, as propriedades estudadas com maior amostragem são as mecânicas e térmicas quando é discutido esse tipo de blanda e de fato, ao revisar a bibliografia atual sobre o assunto, percebe-se que é comum que essas duas propriedades sejam discutidas no mesmo estudo, muito disso pode ser explicado por alguma semelhança nas características de interações moleculares desejadas para esse tipo de aplicação, conforme apontado por Park e Lee (2008).

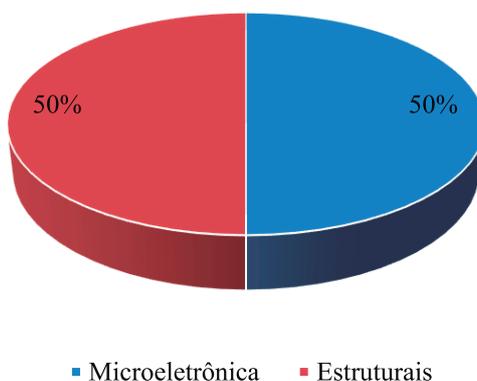
Figura 6 - Gráfico das propriedades encontradas das blendas.



Fonte: Construção do autor.

Na figura 7 verifica-se que a pesquisa realizada apresentou a mesma quantidade de resultados, onde discutiram aplicações da blenda PU/DGEBA voltadas para a microeletrônica e estruturais, isso sugere que possivelmente essas aplicações possuem um menor volume de pesquisa quando comparadas aos resultados anteriores apresentados, contudo, essa percepção apresenta uma grande janela de oportunidade para desenvolvimento de estudos nessas áreas.

Figura 7 - Gráfico das aplicações encontradas das blendas.



Fonte: Construção do autor.

CONCLUSÃO

A revisão bibliográfica apresentou as principais tendências de utilização encontradas quando se pesquisa a união entre o PU/DGEBA tanto como blenda como compósito. Foi possível verificar que a maioria dos trabalhos se concentraram na área de compósitos, com uma tímida utilização destes na forma de nanocompósitos. As propriedades mecânicas apresentam a maior relevância de pesquisa quando se trata de compósitos, em decorrência da baixa resistência mecânica intrínseca do

DGEBA, que é melhorada ao adicionar-se PU em sua matriz, como também sua presença aprimora as características térmicas do material final. Com relação às aplicações dos compósitos, foram encontradas aplicabilidades diversas na área aeroespacial, biomédica e de componentes eletrônicos, o que demonstra uma expansão do leque de aplicações além de utilizações usuais. As blendas apresentaram alta incidência entre as propriedades térmicas e mecânicas, em que foram realizados diversos ensaios a fim de se verificar as melhores proporções de cada material, além de suas aplicações se concentrarem em duas grandes áreas, sendo elas microeletrônica e estruturais. Com o exposto, percebe-se uma ampla gama de propriedades e aplicações envolvendo tanto o PU quanto o DGEBA, que através da sua união como blenda ou compósito podem ser aplicados nos mais variados segmentos dentro da sociedade, em virtude de suas múltiplas funcionalidades.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

AJAYAN, P. M; SCHADLER, L. S; BRAUN, P. V. **Nanocomposite science and technology**. John Wiley & Sons, 2006.

ALVES, L. R. *et al.* A utilização de óleos vegetais como fonte de polióis para a síntese de poliuretano: uma revisão. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 22, n. 1, p. 99-118, 2021.

ALVES, L. R. *et al.* Aplicações de Enzimas em Poliuretano: uma revisão das Dissertações e Teses brasileiras. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 23, n. 2, p. 99-112, 2022.

BAKAR, M.; KOSTRZEWA, M.; PAWELEC, Z. Preparation and properties of epoxy resin modified with polyurethane based on hexamethylene diisocyanate and different polyols. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 5, p. 620-631, 2014.

BAKAR, M.; KOSTRZEWA, M. Effect of glass beads and polyurethane on the fracture properties of epoxy resin. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 23, n. 6, p. 749-764, 2010.

BRATASYUK, N. A; ZUEV, V. V. The study of the curing mechanism, kinetic and mechanical performance of polyurethane/epoxy composites using aliphatic and aromatic amines as curing agents. **Thermochimica Acta**, v. 687, p. 178598-178609, 2020.

CHIOU, W. C. *et al.* Synthesis and characterization of composites of polyaniline and polyurethane-modified epoxy. **Polymer international**, v. 55, n. 11, p. 1222-1229, 2006.

CHIOU, W. C; HAN, J. L; LEE, S. N. Synthesis and studies of the physical properties of polyaniline and polyurethane-modified epoxy composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 2, p. 345-354, 2008.

DAGDAG, O. *et al.* DGEBA-polyaminoamide as effective anti-corrosive material for 15CDV6 steel in NaCl medium: Computational and experimental studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 8, p. 48402-48412, 2020.

DHEVI, D. M. *et al.* Studies on the toughening of epoxy resin modified with varying hyperbranched polyester-toluene diisocyanate content. **Journal of Polymer Research**, v. 21, n. 7, p. 1-9, 2014.

DHEVI, D. M; JAISANKAR, S. N; PATHAK, M. Effect of new hyperbranched polyester of varying generations on toughening of epoxy resin through interpenetrating polymer networks using urethane linkages. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 11, p. 3561-3572, 2013.

DOLEY, S. *et al.* Blending of cyclic carbonate based on soybean oil and glycerol: a non-isocyanate approach towards the synthesis of polyurethane with high performance. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 5, p. 1-9, 2021.

HAGE JR, E. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. **Polímeros**, v. 8, p. 6-9, 1998.

IJIMA, T. *et al.* Modification of aromatic diamine-cured epoxy resins by poly (oxymethylene) or hybrid modifiers containing poly (oxymethylene). **Polymer international**, v. 44, n. 2, p. 125-133, 1997.

JUNG, W. H. *et al.* Effects of solvent, film thickness, and hydrogen bonding on surface-relief gratings. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 5, p. 922-929, 2009.

KOSTRZEWA, M. *et al.* Effects of various polyurethanes on the mechanical and structural properties of an epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 5, p. 2925-2932, 2011b.

KOSTRZEWA, M. *et al.* Property evaluation and structure analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer networks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 3, p. 1722-1730, 2011a.

LIN, S. P. *et al.* Composites of UHMWPE fiber reinforced PU/epoxy grafted interpenetrating polymer networks. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 3, p. 996-1008, 2007.

LI, S. *et al.* Synthesis and application of a novel 5-hydroxymethyl resorcinol diglycidyl ether-terminated polyurethane. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 57, n. 5, p. 332-343, 2020.

LIU, K. L. *et al.* Influence of Bioadditives Made from Sugarcane Bagasse on Interpenetrating Polymer Networks. **International Journal of Polymer Science**, v. 2020, s.p, 2020.

LIU, P. *et al.* Synthesis and properties of poly (urethane-imide) diacid/epoxy composites cured with an aziridine system. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 4, p. 2628-2637, 2009.

LÓPEZ-BELMONTE, J. *et al.* Robotics in education: a scientific mapping of the literature in Web of Science. **Electronics**, v. 10, n. 3, p. 291-309, 2021.

PARK, S. J; KANG, J. G; KWON, S. H. Rheological and mechanical properties of epoxy/polyurethane blends initiated by N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate salt. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 21, p. 3841-3848, 2004.

PARK, S. J; LEE, J. R. Thermal Behaviors and Fracture Toughness of Polyurethane-dispersed Difunctional Epoxy Resins. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications Ltd, v. 135, p. 43-46, 2008.

PARK, S. J; SEOK, S. J; MIN, B. G. Thermal and mechanical properties of epoxy/polyurethane blend system initiated by cationic latent thermal catalyst. In: **Solid State Phenomena**. Trans Tech Publications Ltd, v. 119, p. 215-218, 2007.

PRABU, A. A; ALAGAR, M. Thermal and Morphological Properties of Silicone-Polyurethane-Epoxy Intercrosslinked Matrix Materials. **Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 175-188, 2005.

PUNETHA, V. D. *et al.* Interaction of photothermal graphene networks with polymer chains and laser-driven photo-actuation behavior of shape memory polyurethane/epoxy/epoxy-functionalized graphene oxide nanocomposites. **Polymer**, v. 181, p. 121791-121801, 2019.

PUNETHA, V. D. *et al.* Rapid remote actuation in shape memory hyperbranched polyurethane composites using cross-linked photothermal reduced graphene oxide networks. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 321, p. 128468-128506, 2020.

RAMA, S. V; RAI, S. K. Compression, impact and fractographic studies on granite powder-filled HTPU-toughened epoxy composite. **Journal of reinforced plastics and composites**, v. 28, n. 10, p. 1255-1263, 2009a.

RAMA, S. V; RAI, S. K. Mechanical and fractographic studies on fly ash-filled hydroxyl-terminated polyurethane-toughened epoxy composites. **Journal of composite materials**, v. 43, n. 26, p. 3231-3238, 2009b.

RAMA, S. V; RAI, S. K. Studies on physicomechanical properties of fly ash-filled hydroxyl-terminated polyurethane-toughened epoxy composites. **Journal of reinforced plastics and composites**, v. 29, n. 14, p. 2099-2104, 2010.

RAMA, S. V; RAI, S. K. Tensile, flexural, density and void content studies on granite powder filled hydroxyl terminated polyurethane toughened epoxy composite. **Journal of Reinforced plastics and composites**, v. 27, n. 15, p. 1663-1671, 2008.

REGHUNADHAN, A. *et al.* Polyurethane glycolysate from industrial waste recycling to develop low dielectric constant, thermally stable materials suitable for the electronics. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2110-2120, 2020.

SAFRI, S. N. A. *et al.* Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 133, p. 112-121, 2018.

SILVA, D. F. *et al.* Blendas poliméricas: conceitos, obtenção e aplicações. **Revista de engenharia e tecnologia**, v. 8, n. 1, p. 58-77, 2016.

SUBRAMANIAN, M. N. **Polymer blends and composites: chemistry and technology**. John Wiley & Sons, 2017.

SZMECHTYK, T; SIENKIEWICZ, N; STRZELEC, K. Polythiourethane microcapsules as novel self-healing systems for epoxy coatings. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 1, p. 149-165, 2018.

TANG, B. *et al.* Highly efficient in situ toughening of epoxy thermosets with reactive hyperbranched polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 16, s.p, 2014.

VABRIK, R. *et al.* A study of epoxy resin-acrylated polyurethane semi-interpenetrating polymer networks. **Journal of applied polymer science**, v. 68, n. 1, p. 111-119, 1998.

WIEBECK, H; HARADA, J. **Plásticos de engenharia**. São Paulo, Artliber, 2005.

WU, T. *et al.* Cryogenic mechanical properties of epoxy resin toughened by hydroxyl-terminated polyurethane. **Polymer Testing**, v. 74, p. 45-56, 2019.

YUAN, Y. *et al.* Synthesis of a coupling agent containing polyurethane chain and its influence on improving the dispersion of SiO₂ nanoparticles in epoxy/amine thermoset. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 149, p. 106573-106584, 2021.

ZIELINSKI, J. M. *et al.* Phase-separation studies of heat-cured ATU-flexibilized epoxies. **Polymer**, v. 37, n. 1, p. 75-84, 1996.

ZOU, Z. P. *et al.* Hyperbranched polyurethane as a highly efficient toughener in epoxy thermosets with reaction-induced microphase separation. **RSC advances**, v. 6, n. 22, p. 18060-18070, 2016.