

CINÉTICA DE CURA DE COMPÓSITOS À BASE DE RESINA ÉSTER VINÍLICA E SÍLICA FUNCIONALIZADA

Cristiana A. Ittner* e Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP, Brasil

*crittner@iqm.unicamp.br

ABSTRACT: The effect of functionalized silica on the curing behavior of vinyl ester resin was studied by dynamic differential scanning calorimetry (DSC). The DSC curves of the neat resin exhibited two peaks, which were attributed to intermolecular and intramolecular crosslinking and styrene homopolymerization, respectively. The initial stage of the cure was not influenced by the presence of the additives, but the exothermic temperature peak and the final temperature of the reaction increased. The mixtures containing silica showed a lower conversion than the neat resin, primarily in the composites containing non functionalized silica.

RESUMO: O efeito da sílica funcionalizada no comportamento de cura da resina éster vinílica foi estudado através da calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas de DSC da resina pura exibiram dois picos, os quais foram atribuídos à reticulação intermolecular e intramolecular, e à homopolimerização do estireno, respectivamente. A presença dos aditivos não influenciou o estágio inicial de cura, mas aumentou a temperatura do pico exotérmico e a temperatura final da reação. As misturas contendo sílica mostraram uma menor conversão comparadas a resina pura, principalmente para os compósitos contendo sílica não funcionalizada.

PALAVRAS-CHAVE: resina éster vinílica, modificação, cinética de cura

INTRODUÇÃO

Atualmente, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de novas resinas, que possam ser processadas de forma similar às resinas de poliéster, porém que apresentem propriedades finais superiores. Um ótimo exemplo destas resinas termofixas é a resina éster vinílica [1].

As resinas éster vinílicas normalmente são pré-polímeros do tipo epóxi-bisfenol-A ou epóxi-novolac. O pré-polímero pode estar diluído em um diluente reativo, como por exemplo em um monômero vinílico ou em um diluente não reativo. No presente trabalho utilizou-se uma resina epóxi-bisfenol-A contendo 35 % de monômero de estireno.

A reação de cura ou de reticulação de resinas termofixas é um processo complexo, definido como uma mudança irreversível nas propriedades químicas e físicas de uma determinada formulação resina/iniciador/promotor causada por uma reação química [2, 3].

A reação de reticulação da resina éster vinílica é altamente exotérmica e ocorre por polimerização radicalar [4-6]. Tal reação pode ser facilmente controlada ajustando o ambiente de cura, que é realizado conhecendo-se a transferência de calor que ocorre durante o processo e a cinética de cura [4].

A seleção das condições de cura é fundamental, uma vez que afetam o comportamento mecânico da resina reticulada [7, 8]. Estabelecendo-se as condições ideais de cura, a resina éster vinílica resulta em uma estrutura rígida altamente reticulada, a qual combina as excelentes propriedades térmicas, mecânicas, resistência química e à solventes, características da resina epóxi, com o fácil processamento e a rápida cura da resina de poliéster [1, 5, 9-11]. Por esta razão, é muito empregada na confecção de piscinas, tanques de armazenamento de solventes, tubulações de esgoto, entre outros [9]. Além das condições de cura, a presença de cargas ou reforços também pode influenciar o comportamento de cura dessas resinas, sugerindo que as propriedades interfaciais são afetadas por interações carga-resina [7].

Este trabalho tem como objetivo avaliar a cinética de cura de compósitos à base de resina éster vinílica e sílica funcionalizada, utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O estudo da cinética de reações através de DSC baseia-se na medida da taxa em que o calor é gerado numa reação química exotérmica. A suposição de que o calor gerado por uma reação química é proporcional a extensão da cura, permite determinar os parâmetros cinéticos a partir da análise das curvas de DSC obtidas nos modos isotérmico ou não-isotérmico [12, 13].

EXPERIMENTAL

Materiais

A Tabela 1 fornece as características químicas da resina e dos aditivos, bem como seus fornecedores.

Tabela 1: Características da resina éster vinílica e das sílicas funcionalizadas.

Materiais	Características químicas	Fornecedores
Resina éster vinílica	Resina insaturada, com baixa viscosidade e sem promotor	Resana S/A
Aditivo 51	Sílica com grupo funcional epóxi (sílica-epóxi)	Dow Corning Ltda
Aditivo 81	Sílica com grupo funcional metacrilato (sílica-metacrilato)	Dow Corning Ltda
Aditivo 05	Sílica sem grupo funcional (sílica)	Dow Corning Ltda

Preparação do compósito

A modificação da resina éster vinílica consistiu na adição de 5% em massa de sílica funcionalizada ou não. A sílica foi incorporada à resina através de ação mecânica, utilizando-se um disco dispersor à uma velocidade de 2300 rpm por 4 horas. Após este período adicionou-se 0,5% em massa de uma solução de octoato de cobalto II (promotor), cuja função é a de catalisar a decomposição do peróxido, e agitou-se por mais 15 minutos nesta mesma velocidade. Então, a velocidade foi reduzida à aproximadamente 140 rpm e a mistura foi sonicada por 30 minutos, com o objetivo de facilitar a eliminação de bolhas de ar. Em seguida, adicionou-se 1% em massa de solução de peróxido de metil etil cetona (iniciador) e agitou-se por alguns minutos.

Cinética de cura

As análises foram conduzidas no equipamento DSC 2910-TA Instruments utilizando o método não-isotérmico (dinâmico), na faixa de temperatura de 0 a 300 °C, a quatro taxas diferentes (5, 10, 15 e 20 °C/min) e em atmosfera de argônio. O tratamento de dados foi realizado segundo o método de Barrett [14].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as curvas de DSC obtidas da cura da resina éster vinílica não modificada a diferentes taxas de aquecimento. A reação de cura é um processo exotérmico que se manifesta na curva de DSC na forma de um pico. Para baixas taxas de aquecimento observam-se dois picos que tendem a se sobrepor com o aumento da taxa de aquecimento.

Segundo a literatura, a presença dos dois picos exotérmicos indica que a cinética de cura é um processo complexo, sugerindo a ocorrência de pelo menos duas reações diferentes [9]. De maneira geral, o primeiro pico é atribuído às reações de reticulação intermicrogel e intramicrogel, sendo que as reações intramicrogéis são as predominantes [15].

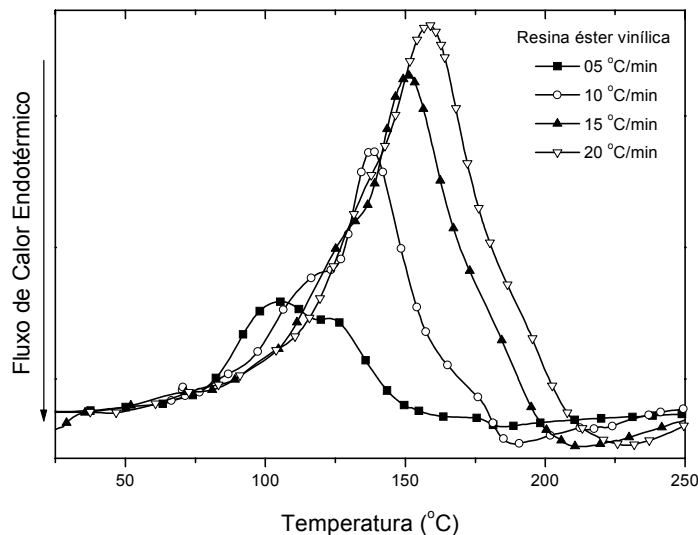


Figura 1: Curvas de fluxo de calor versus temperatura para a resina pura nas taxas de: 5, 10, 15 e 20 °C/min.

A baixas conversões o monômero de estireno difunde facilmente para o interior dos microgéis, promovendo a reação de copolimerização com as duplas ligações presentes na resina. Com o aumento gradual da densidade de reticulação ocorre a redução da taxa de difusão do estireno. Entretanto, como uma certa quantidade de monômeros fica retida no interior dos microgéis, a reação intramicrogel é sustentada por um período de tempo relativamente longo. Em experimentos não-isotérmicos, o aumento da temperatura acima da temperatura de transição vítrea favorece a mobilidade das cadeias atenuando o impedimento causado pelo aumento da densidade de reticulação e garantindo a conversão dentro dos microgéis [15, 16].

O segundo pico é referente às reações intermicrogéis e à homopolimerização do estireno, uma vez que o aumento da densidade de reticulação alcança um nível tal que dificulta muito a difusão do monômero [15].

A Figura 2 apresenta as curvas de DSC obtidas para a resina modificada com os diferentes aditivos. A análise das curvas revela que a adição da sílica funcionalizada influenciou de forma significativa a cinética de cura da resina éster vinílica, uma vez que ocorreu o deslocamento do máximo do pico exotérmico para temperaturas maiores.

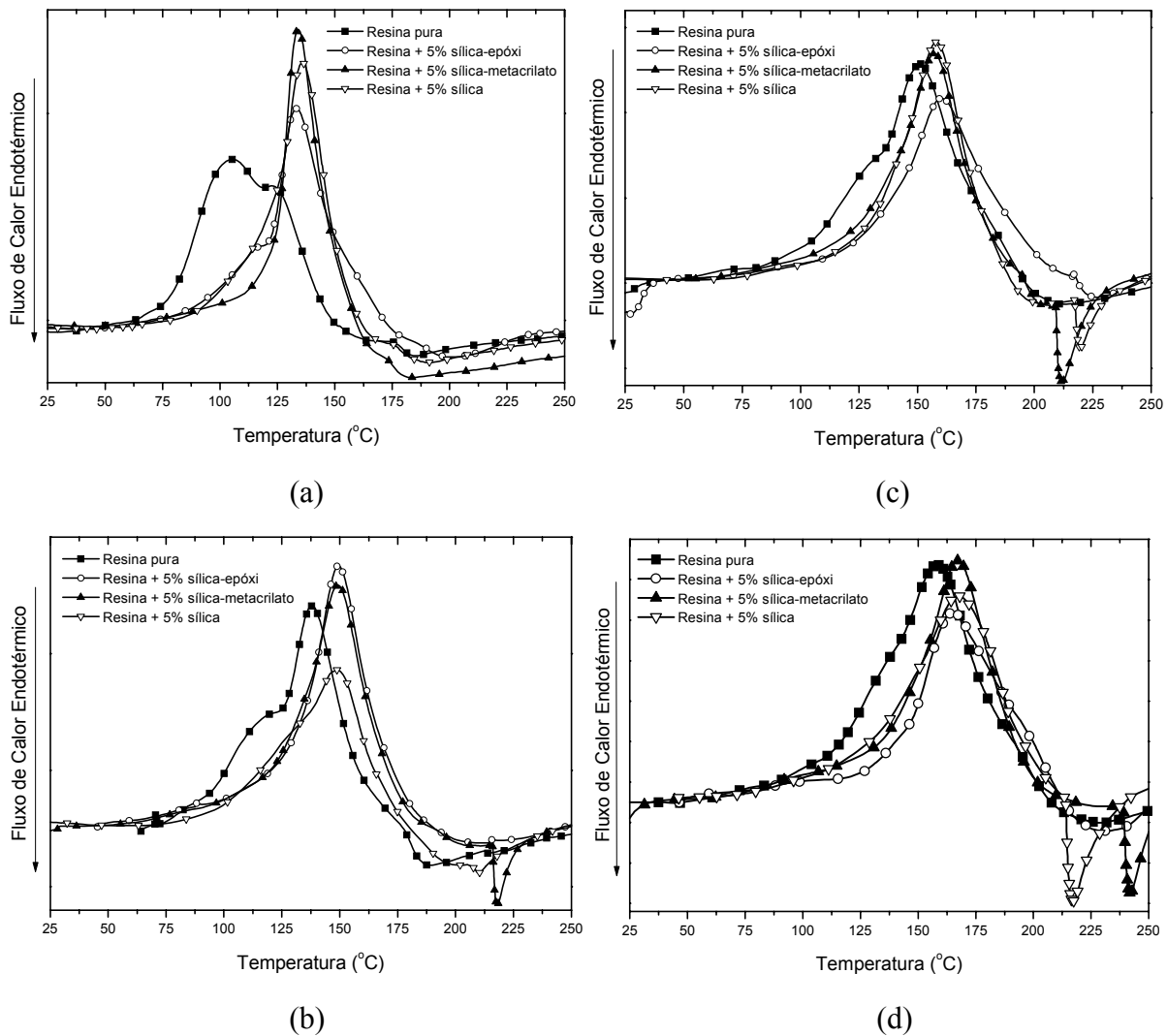


Figura 2: Curvas de fluxo de calor versus temperatura para a resina pura e modificada com 5% em massa de sílica-epóxi, sílica-metacrilato e sílica, nas taxas de: (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20 °C/min.

A sílica tem um efeito retardante na reação de cura da resina, e este fato tem implicações diretas sobre o potencial de utilização das resinas modificadas, no caso, de aplicações onde se exige uma grande massa de resina e a dissipação de calor torna-se um problema. Entretanto, a alta temperatura de cura, no caso de artigos moldados, resulta na deformação das peças, como a exposição da carga (principalmente as fibras) ou ainda, a erosão e as ondulações da superfície da peça [17].

Na Tabela 2 são apresentadas as temperaturas correspondentes ao máximo dos picos exotérmicos (T_{max}) e as entalpias de reação de cura (ΔH) da resina e dos compósitos.

Tabela 2: Temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico (Tmax) e entalpia de reação (ΔH) para a cura dinâmica da resina não modificada e modificada com as sílicas funcionalizadas.

Sistema	Composição (%)	Taxas (°C/min)	Tmax (°C)	ΔH (J/g)	ΔH médio (J/g)	ΔH corr* (J/g)	ΔH corr médio (J/g)
Resina	Pura	05	106	284	273	284	273
		10	138	269		269	
		15	151	279		279	
		20	159	259		259	
Sílica-epóxi	5,0	05	133	260	233	274	245
		10	150	249		262	
		15	161	229		241	
		20	166	192		202	
Sílica-metacrilato	5,0	05	134	242	232	255	245
		10	149	249		262	
		15	158	233		246	
		20	167	205		216	
Sílica	5,0	05	136	266	225	280	236
		10	145	219		230	
		15	158	223		234	
		20	168	190		200	

* ΔH corr = $\Delta H / x_{\text{resina}}$, onde x_{resina} é a fração em massa de resina na mistura.

De maneira geral, quando a entalpia é corrigida em função da massa de resina (ΔH_{corr}), ou seja, dividindo-se o valor de entalpia pela fração em massa de resina, observa-se uma tendência à diminuição da entalpia para as amostras contendo sílica, o que pode estar associada a uma redução na conversão. Esta redução foi mais significativa no caso da mistura contendo sílica não funcionalizada

Os dados obtidos por DSC foram tratados pelo método de Barrett [14]. Este método assume que a reação obedece a cinética de ordem n e que a constante de velocidade $k(T)$, depende da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius. O método assume ainda que o calor envolvido em um intervalo de tempo em segundos é diretamente proporcional ao número de moles reagidos durante este intervalo de tempo [3]. A integração das curvas obtidas por DSC fornece os valores de entalpias parciais (a) em função da temperatura, sendo que o valor total da integral corresponde à entalpia total (A). O quociente entre a e A resulta na conversão (α).

A Figura 3 apresenta as curvas de conversão de reação (α) em função da temperatura obtidas a partir das curvas de DSC, para a resina pura e para aquelas modificadas com 5% em massa de sílica.

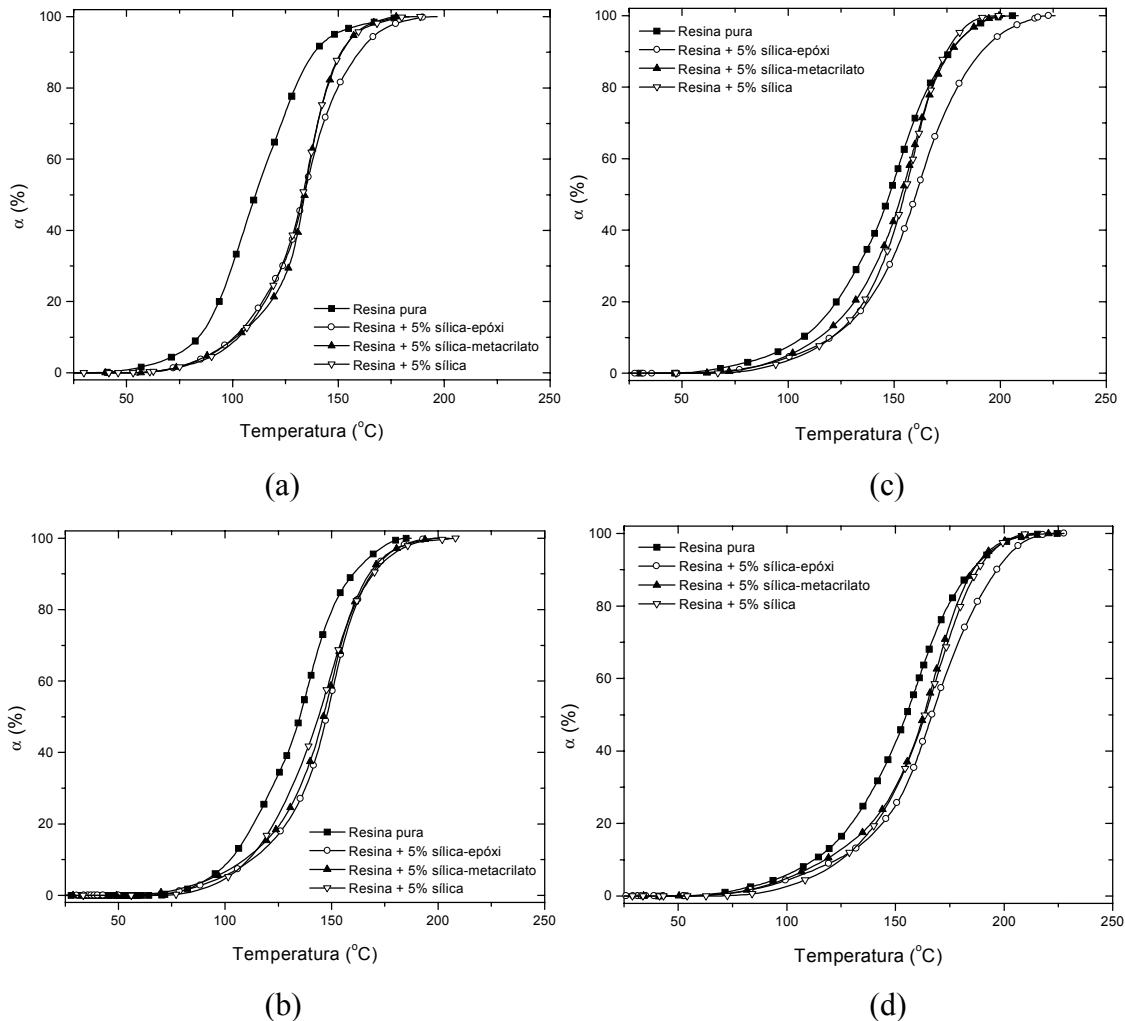


Figura 3: Conversão (α) em função da temperatura para a resina pura e modificada com 5% em massa de sílica-epóxi, sílica-metacrilato e sílica, nas taxas de: (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A baixas taxas de aquecimento há uma sobreposição das curvas de conversão versus temperatura para as resinas modificadas com as diferentes sílicas no estágio inicial da cura. Para conversão superior a 60% a cura para a resina contendo a sílica funcionalizada com o grupo epóxi (sílica-epóxi) torna-se mais lenta, comparativamente às demais misturas.

Utilizando-se o método de Barrett, a constante de velocidade (k) é obtida em função da temperatura através dos dados das curvas de α versus T . A Figura 4 apresenta as curvas de $\ln k$ versus $1/T$ e a Figura 5 mostra a dependência da constante de velocidade com a conversão. A energia de ativação (E_a) foi determinada segundo a equação de Arrhenius para a faixa de conversão de 10 a 30% (faixa de temperatura de 80 a 150 °C), a partir das curvas de $\ln k$ versus $1/T$. Os valores de energia de ativação para a resina pura e para os compósitos estão apresentados na Tabela 3, e correspondem a média dos valores de energia de ativação obtidos em cada taxa de aquecimento.

Tabela 3: Energia de ativação e temperatura no ponto de gel para a resina e compósitos.

Amostras	E_a ($0,1 < \alpha < 0,3$) (kJ/mol)*	$T_{\alpha gel}$ (°C)**
Resina éster vinílica	64 ± 13	162
Resina + 5% sílica-epóxi	67 ± 11	164
Resina + 5% sílica-metacrilato	69 ± 7	173
Resina + 5% sílica	71 ± 8	180
* Média dos valores obtidos em cada taxa de aquecimento: 5, 10, 15 e 20 °C/min		
** Taxa de aquecimento de 20 °C/min		

A modificação da resina não influenciou de forma significativa a energia de ativação para a faixa de conversão analisada. Este resultado pode refletir uma baixa miscibilidade entre a resina e a sílica.

Através das curvas de $\ln k$ versus $1/T$ é possível também estimar experimentalmente a temperatura de ponto de gel ($T_{\alpha gel}$), assumindo-se ser correspondente ao máximo do pico nestas curvas. A adição de 5% em massa dos aditivos desloca o ponto de gel para temperaturas maiores (Figura 4), indicando que na resina modificada a recombinação das cadeias e conseqüentemente, a aceleração da reação, irá ocorrer em temperatura superior àquela da resina pura. Na Tabela 3 encontram-se os valores de temperatura no ponto de gel

para a resina pura e modificada, obtidos a uma taxa de 20 °C/min. Novamente, o aditivo que mais afetou a cura da resina foi a sílica não funcionalizada (sílica).

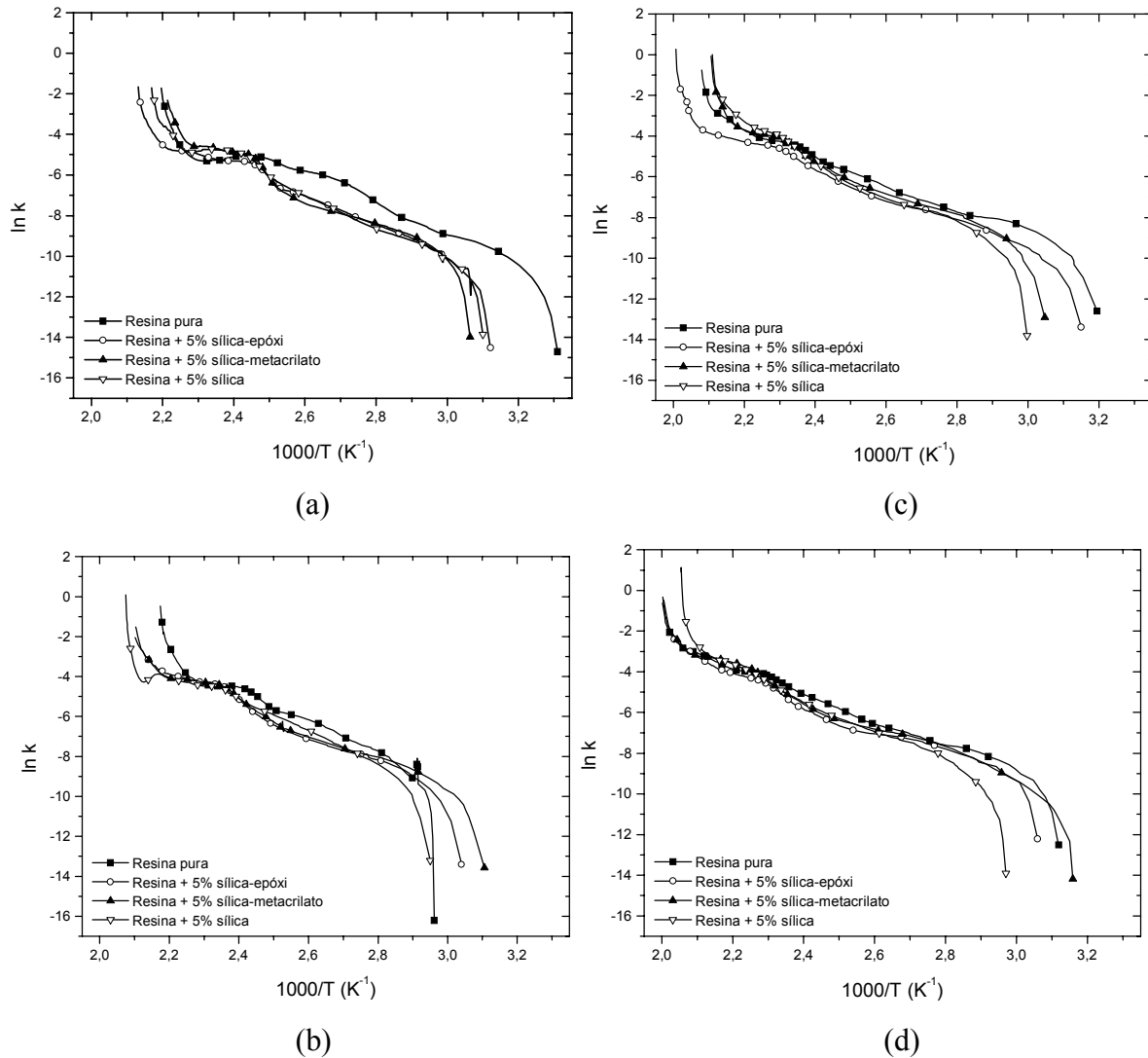


Figura 4: Curvas de $\ln k \times 1/T$ para a resina não modificada e modificada com 5% em massa de sílica-epóxi, sílica-metacrilato e sílica, nas taxas de aquecimento de: (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20°C/min.

As curvas de $\ln k$ versus α (Figura 5) permitem observar as etapas de cura. Na etapa de iniciação, a constante de velocidade da reação aumenta rapidamente, indicando que o processo é autocatalítico. Na faixa de 10 a 90% de conversão ocorre propagação da reação, com uma dependência da constante de velocidade menos acentuada com a conversão, e após esta etapa o sistema vitrifica.

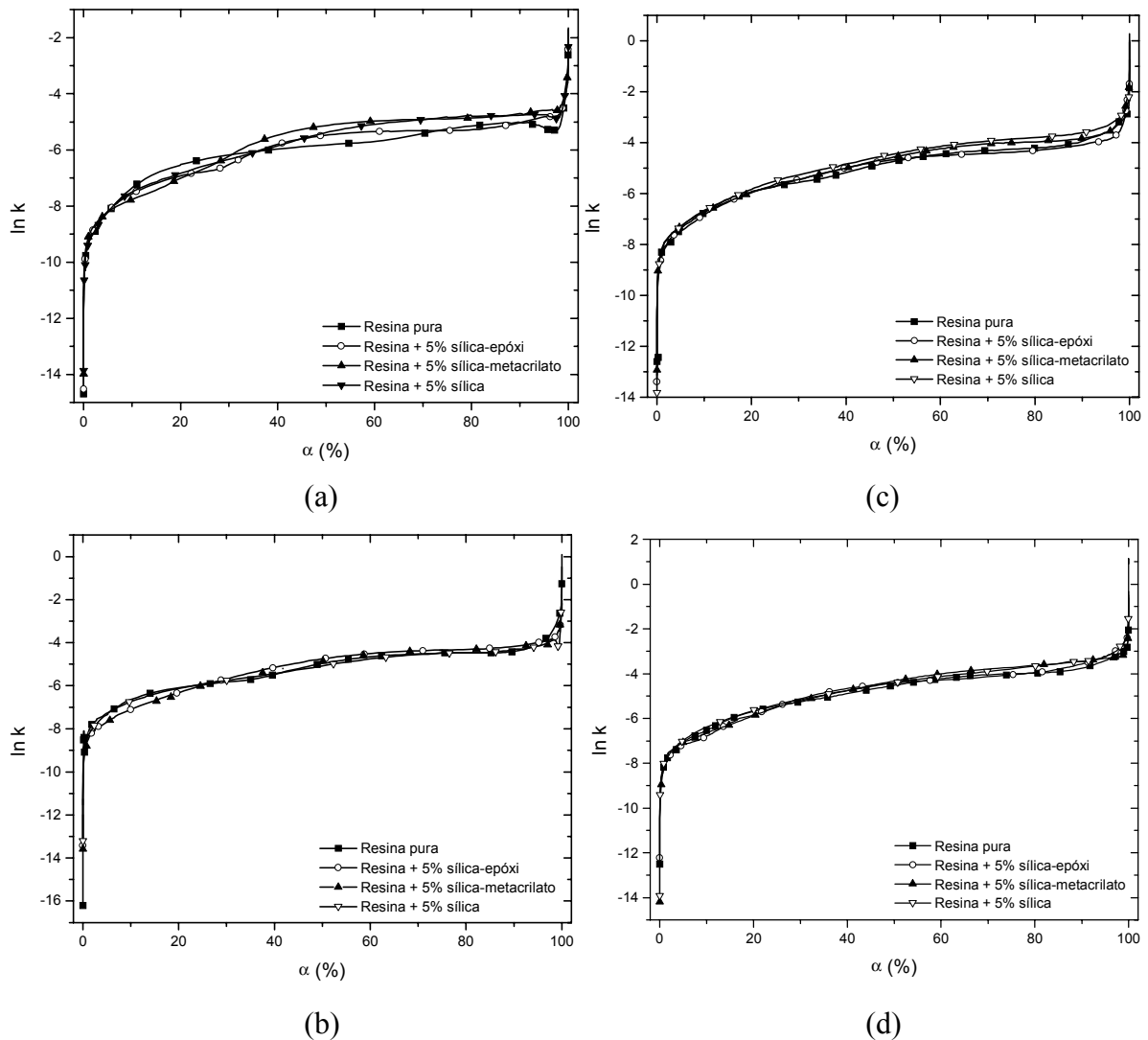


Figura 5: Curvas de $\ln k$ versus α para a resina pura e modificada com 5% em massa de sílica-epóxi, sílica-metacrilato e sílica, nas taxas de aquecimento de: (a) 5, (b) 10, (c) 15 e (d) 20°C/min.

CONCLUSÕES

A adição de sílica não influenciou a etapa inicial da reação de cura. Entretanto, retardou as etapas intermediária e final de cura, uma vez que deslocou a temperatura do pico exotérmico e a temperatura final de reação para temperaturas maiores.

Além disso, os resultados indicaram uma menor conversão para a reação de cura nos compósitos comparado à resina pura, principalmente para aquele contendo a sílica não funcionalizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte financeiro e a bolsa de doutoramento concedida pela FAPESP, e à RESANA S/A e à DOW CORNING Ltda. pelo fornecimento dos materiais.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Han, C.D., Lem, K.W. ACS Symposium Series, v.27, 201-221, 1983.
- [2] Aslan, S., Immirzi, B., Laurienzo, P., Malinconico, M., Martuceslli, E., Volpe, M.G., Pelino, M., Savini, L. Journal of Materials Science, v.32, 2329-2336, 1997.
- [3] Costa, M.L., Rezende, M.C., Pardini, L.C. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 37-44, 1999.
- [4] Rai, J.S.P., Gaur, B. Polymer, v.33, n.19, 4210-4214, 1992.
- [5] Rai, J.S.P., Gaur, B. European Polymer Journal, v.29, n.8, 1149-1153, 1993.
- [6] Sandalls, P.L., Yates, B., Baggott, R., Kanellopoulos, V.N., Wostenholm, G.H., Stevenson, B.C.J. Journal of Materials Science, v.23, 1443-1452, 1988.
- [7] Palmese, G.R., Ziaee, S. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, v.27, 725-744, 1999.
- [8] Karbhari, V.M., Palmese, G.R., Andersen, O.A. Composites: Part A, v.30, 11-18, 1999.
- [9] Cook, W.D., Simon, G.P., Burchill, P.J., Lau, M., Fitch, T.J. Journal of Applied Polymer Science, v.64, 769-781, 1997.
- [10] Sinha, T.J.M., Patel, D.M., Varma, I.K., Siva, P. Bulletin Material Science, v.17, n.6, 1095-1101, 1994.
- [11] Marechal, E., Madec, P.J., Rao, B.S. Polymer Bulletin, v.16, 153-157, 1986.
- [12] Yousefi, A., Lafleur, P.G., Gauvin, R. Polymer Composites, v.18, n.2, 157-168, 1997
- [13] Han, C.D., Lem, K.W. Polymer Engineering and Science, v.24, n.3, 175-184, 1984.
- [14] Barrett, K.E.J. Journal of Applied Polymer Science, v.11, 1617-1626, 1967.
- [15] Chen, C.J., Huang, Y.J. Journal of Applied Polymer Science, v.46, 1573-1601, 1992.
- [16] Lee, L.J., Yang, Y.S. Polymer, v.29, n.10, 1793-1800, 1988.
- [17] Patel, D.M., Sinha, T.J.M., Varma, I.K., Padma, G. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, v.211, 157-164, 1993.