



## RESISTÊNCIA AO IMPACTO, PROPRIEDADES DE FLEXÃO E DE ADESÃO A FIBRAS DE VIDRO DE RESINAS DE POLIÉSTER MODIFICADA COM ORGANOSSILOXANO

ROSA, V. M., Karger-Kocsis, J. e FELISBERTI, M. I.\*\*

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, S.P., BRASIL;

\* Universität Kaiserslautern, IVW, Kaiserslautern, Alemanha,

\*\*e-mail: [misabel@iqm.unicamp.br](mailto:misabel@iqm.unicamp.br)

**Abstract:** Unsaturated polyester resins present a low impact resistance. To improve the toughness it is proposed the resin modification with organosiloxane. Impact and flexural tests were made with orthophthalic and isophthalic resin in the pure and modified forms with different amounts of additives. The results showed an increase in the impact resistance to both resins, depending on the composition. Flexural tests showed a higher ductility to the orthophthalic resin and brittleness of the isophthalic one. Tests with pure and modified isophthalic resin reinforced with glass fiber submitted to a tensile test and monitored by an acoustic emission device pointed to the contribution of the organosiloxane to the adhesion of the composite.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poliéster insaturado, organossiloxano, propriedades mecânicas, adesão

O uso de resinas de poliéster é limitado para muitas aplicações por sua baixa resistência ao impacto. Além da dificuldade de se encontrar um reforço com boa adesão à resina ou um modificador compatível com a mesma, a melhoria no impacto causa, invariavelmente, uma queda na resistência à flexão e na rigidez do material<sup>i</sup>

Poliéster e compostos de organossiloxanos são normalmente imiscíveis, e por isso, a incorporação de segmentos flexíveis de organossiloxano à cadeia de poliéster pode ser feita na forma de um copolímero de enxertia de maneira a minimizar a baixa adesão entre a resina e o modificador. Para tanto, utilizou-se metacrilato de glicidila (GMA), como agente de acoplamento, 3-aminopropiltrióxissilano (APTS) e 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietoxidissiloxano (extensor), como precursores do organossiloxano, de maneira a se promover a formação de uma cadeia de poli(organossiloxano) ligada à rede de poliéster. O APTS pode reagir com o anel oxirano do GMA através de seu grupo amina. Paralelamente deve ocorrer a hidrólise do APTS pela adição da água ao sistema, seguido da policondensação com um extensor de cadeia, o 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dietoxidissiloxano<sup>ii</sup>.

Após a modificação das resinas, foram realizados ensaios de resistência ao impacto e de flexão para se avaliar o comportamento mecânico das mesmas. Em um segundo estudo, a adesão entre fibra de vidro e resina modificada e não-modificada foram comparadas através da técnica de emissão acústica e por microscopia eletrônica de varredura. O objetivo deste segundo ensaio era de avaliar a influência dos compostos de silício na adesão do compósito, uma vez que agentes silanos são industrialmente utilizados para melhorar esta característica.

A modificação de resinas de poliéster ortoftálica e isoftálica, fornecidas pela Resana S.A. foi realizada misturando-se o GMA, o APTS, o extensor e água (para garantir a hidrólise do APTS) às diferentes resinas. A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas e após este período adicionou-se o iniciador peróxido de metiletilcetona na proporção de 1% em massa em relação à resina de poliéster<sup>ii</sup>. A composição das amostras utilizadas se encontram na Tabela I.

**Tabela 1:** Resistência ao impacto de resinas orto e isoftálica pura e modificada

Amostra	APTS (*) (% massa)	Razão molar APTS: GMA: ext.:água	Massa total de aditivos (%) (*)	Resist. ao impacto (J/m)	$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\epsilon_{rup}$ (%)	E (MPa)
UPo-0	-	-	0	15,1±1,7	92 ± 32	6,9 ± 1,6	3673 ± 309
UPo-1113	2,5	1.1:1:3	7,2	17,5±1,8	90 ± 06	14,2 ± 2,7	1835 ± 320
UPo-2226	5,0	1.1:1:3	14,5	15,1±1,9	77 ± 11	18,8 ± 3,4	1271 ± 158
UPi-0	-	-	0	13,3 ± 1,5	143 ± 16	5,5 ± 0,8	7293 ± 873
UPi-1113	2,5	1.1:1:3	7,2	14,9±1,7	90 ± 17	3,7 ± 0,5	6595 ± 532
UPi-1133	2,5	1.1:3:3	12,3	11,3±1,4	103 ± 13	5,9 ± 0,7	4862 ± 481
UPi-1136	2,5	1.1:3:6	12,9	14,7±1,7	79 ± 18	4,2 ± 0,8	5233 ± 607
UPi-1236	2,5	1.2:3:6	14,5	19,1±0,3	87 ± 12	5,0 ± 1,4	5186 ± 473
UPi-2226	5,0	1.1:1:3	14,5	13,3±1,1	60 ± 9	3,0 ± 0,5	5692 ± 644

(\*) em relação à massa de resina de poliéster

Para a avaliação de resistência ao impacto das amostras puras e modificadas utilizou-se o método Izod, de acordo com a ASTM D256. As amostras foram ensaiadas em uma máquina TMI, cedida pela Resana S.A. e os valores de resistência ao impacto obtidos se encontram na Tabela 1.

O ensaio de flexão de 3 pontos foi realizado segundo a NBR 7447, com dimensões de 60 x 10 x 4 mm. Os resultados de resistência à flexão ( $\sigma_{rup}$ ), alongamento até a ruptura ( $\epsilon_{rup}$ ) e módulo (E) estão na Tabela 1.

Para a avaliação de adesão do compósito, dois tipos de fibra de vidro foram usadas neste trabalho: fibra de vidro tipo E, moída e livre de tratamento superficial (12 µm de diâmetro médio e 70 µm de comprimento nominal médio) e fibra tipo E moída e tratada com silano (12 µm de diâmetro médio e 130 µm de comprimento nominal médio), ambas fornecidas pela PPG Industries.

Para evitar a segregação das fibras e formação de bolhas de ar, foram utilizados um agente tixotrópico de sílica pirogênica e um agente umectante e dispersante.

Após a mistura das amostras UPi-0 e UPi-1236 (ver Tabela 1 para composições), fibra de vidro moída foi incorporada as mesmas na proporção de 50% em massa. O material, colocado dentro de um molde de aço, foi submetido a uma pressão de 1 MPa a 75 °C por cerca de 1 minuto. Amostras com 80 x 20 x 3 mm foram cortadas do material moldado e entalhadas com 5 mm de profundidade. As amostras reforçadas foram submetidas a um ensaio de tração à velocidade de 0,2 mm/s na máquina universal de ensaios Zwick 1445. Durante o ensaio, o número de eventos e o número de eventos acumulados, o tempo dos eventos, a amplitude e a energia dos sinais acústicos resultantes foram detectados por um equipamento desenvolvido pelo Instituto Central de Pesquisas de Budapeste. Após os ensaios, observou-se a superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura, usando um Jeol 5400. Um maior número de eventos acumulados indica que a adesão do compósito é maior, ocasionando mais eventos acústicos durante o carregamento da amostra. Da mesma forma, valores maiores de amplitude e energia também se relacionam à melhor adesão.

Observando-se os valores de resistência ao impacto na Tabela 1, constatou-se que, para a resina ortoftálica a incorporação de pequena quantidade de aditivos (2,5% de silano e quantidades estequiométricas 1:1:1:3 dos outros componentes) aumentou a resistência ao impacto em cerca de 16% em relação à resina pura, enquanto que as amostras com 5% de APTS e estequiometria 1:1:1:3 dos demais aditivos apresentou resistência ao impacto comparável à resina pura. O resultado de um aumento na flexibilidade da cadeia no primeiro caso é devido à incorporação de segmentos pendentes flexíveis, porém quando maior quantidade de aditivos foi incorporada ao sistema, aparecia uma segunda fase não compatível com a matriz, impedindo a transferência de tensões interfaciais, não contribuindo para a resistência ao impacto.

Entretanto, quando se aumentava o teor de água (amostra UPi-1136), o valor de resistência ao impacto se elevava ao patamar alcançado na modificação UPi-1113 (14,7 J/m) pois a água garantia a hidrólise do APTS, permitindo o crescimento de cadeias de organossiloxano.

O aumento da concentração de GMA favoreceu a incorporação do APTS à cadeia do poliéster. Com isso, a resistência ao impacto foi ainda maior.

Os aditivos modificadores influenciam de forma diferente as propriedades de flexão das resinas orto e isoftálica, conforme resultados na Tabela 1. Para as amostras de resina ortoftálica, o modificador causou a queda no módulo e na tensão máxima e um aumento do alongamento na ruptura. Ou seja, tornou a resina mais tenaz. Por outro lado, as resinas isoftálicas modificadas apresentaram diminuição nos valores de tensão, módulo e para a maioria das composições, um decréscimo também no alongamento, caracterizando sua fragilização.

Comparando-se amostras orto e isoftálicas de mesma composição, observou-se queda mais acentuada de módulo para a primeira quando se comparava resina pura com modificada. Estes resultados devem refletir a extensão da segregação de fases e a compatibilidade entre as redes de poli(organossiloxano) e de poliéster insaturado.

Comparou-se resina isoftálica pura (UPi-0) com resina modificada contendo fibra não-tratada (UPi-1236-NT) e esta com amostra contendo fibra de vidro tratada (UPi-1236-ST) quanto ao número de eventos e de eventos acumulados em função da deformação da amostra durante o ensaio de tração. Observou-se que, para resinas reforçadas com fibra não-tratada, o número de eventos era maior e tendiam a ocorrer em deformações maiores quando a resina era modificada (UPi-0 versus UPi-1236-NT), indicando melhor adesão para o compósito modificado com organossiloxano. Porém, quando se comparou as resinas modificadas contendo fibra de vidro tratada e não-tratada, o número de eventos acumulados aumentou ainda mais para o compósito contendo fibra de vidro tratada, o que indica que a incorporação do organossiloxano tem um efeito positivo sobre a adesão do compósito, mas não descarta o uso de agentes silanos em compósitos de poliéster reforçado com fibra de vidro. Estes resultados foram confirmados pela análise de amplitude e energia dos eventos: a frequência de eventos com maior amplitude, que reflete maior adesão aumentou quando se modificou a resina e, quando se avaliou a energia dos eventos se observou que esta aumentava para amostra modificada contendo reforço tratado quando comparada àquela contendo reforço não-tratado.

Pela avaliação das micrografias pôde-se observar que o tamanho das fibras diminuiu quando se modificou a resina, porém não existiam diferenças claras na adesão entre fibra e a resina quando se comparava amostra reforçada com fibra tratada com amostra reforçada com fibra não-tratada.

<sup>i</sup> Pandit, S. B. e Nadkarni, V. K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2778-2788, 1994.

<sup>ii</sup> Rosa, V. M., Tese de Doutorado, Instituto de Química - UNICAMP, 1999.