



## MODIFICAÇÃO DE RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO ATRAVÉS DA COPOLIMERIZAÇÃO POR ENXERTIA DE POLIORGANOSSILOXANOS

Regina Helena Ziliotti Vicentin, Maria Isabel Felisberti e  
Elisabete Maria Saraiva Sanchez  
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas  
cx postal 6154 cep 13083-970 Campinas-SP  
e-mail: g963094@iqm.unicamp.br

### Abstract:

The aim of this work is the modification of unsaturated polyester resins with polyorganosiloxanes using glycidyl methacrylate as the coupling agent between the resin and the modifier and 3-aminopropyltriethoxysilane and a oligomer of siloxane, as precursor for the polyorganosiloxane. The modified resins were characterized by dynamic-mechanical analysis, scanning electron microscopy and swelling measurements. The results showed that the modification results in an heterogeneous mixture with disperse phase of polyorganosiloxane in the resin matrix. The extension of phase segregation are very affected by the composition and crosslinking density of the resins.

**PALAVRAS-CHAVE:** Resinas de poliéster insaturado, poliorganossiloxanos, propriedades dinâmico-mecânicas, morfologia

As resinas de poliéster insaturado constituem uma das mais importantes classes de termofixos, apresentando facilidade de manuseio na forma líquida, cura rápida, excelente estabilidade dimensional, boas propriedades elétricas e físicas (resistência mecânica e térmica, entre outras) e facilidade de coloração e modificação para necessidades específicas. Entretanto, apresentam problemas relacionados à cura, que é acompanhada de contração e de resistência ao impacto.

O objetivo deste trabalho é a modificação de resinas de poliéster insaturado com poliorganossiloxanos.

Os poliorganossiloxanos possuem cadeias flexíveis e apolares, apresentam baixa solubilidade e tensão superficial, e são pouco miscíveis em polímeros orgânicos. Devido a baixa miscibilidade, a adesão das diferentes fases em misturas de polímeros orgânicos com este aditivo é comprometida. Para melhorar a adesão interfacial propõe-se a formação de um copolímero de enxertia, utilizando-se o metacrilato de glicidila (GMA). Para a enxertia do poliorganossiloxano à rede da resina, é utilizado o 3-aminopropiltriethoxissilano (APTS), cujo grupo amina reage com o anel oxirana do metacrilato de glicidila. Paralelamente a essa reação ocorre a hidrólise do grupo organossilano do APTS, resultando na policondensação com formação de uma rede compacta de poliorganossiloxano. Adiciona-se ainda um extensor, um oligômero de siloxano, para o crescimento das cadeias de poliorganossiloxano e água em quantidade estequiométrica em relação ao silano permitindo a hidrólise deste durante a mistura. O silanol resultante sofre condensação com o oligômero de siloxano, fazendo com que seja enxertada uma cadeia longa de poliorganossiloxano à resina<sup>(1)</sup>.

As amostras foram preparadas a partir da mistura de todos os componentes em diferentes proporções: resina ortoftálica (Resana S.A), GMA (Aldrich), APTS (Aldrich) e oligômero de siloxano (Mn = 800 g/mol; Dow Chemical) com exceção do iniciador metiletilcetona (MEKP). Após a mistura foi adicionado 1% em massa de MEKP e a resina foi transferida para moldes com dimensões apropriadas, onde foi realizada a cura à temperatura ambiente por 24 horas. A pós cura foi realizada a 65°C por 24 horas e 75°C em estufa a vácuo por 3 horas. As amostras foram caracterizadas por análise dinâmico-mecânica (DMA- DMA 983 TA Instrumentos), microscopia eletrônica de varredura (MEV – JEOL JSMT-300) e ensaios de intumescimento, utilizando acetona como solvente.

Na tabela 1 encontram-se as composições das amostras analisadas, bem como a temperatura de transição vítrea da fase poliéster e da fase poliorganossiloxano. A temperatura de transição vítrea foi assumida como a temperatura correspondente ao máximo do pico da curva de módulo de perda E'' em função da temperatura, obtidas por DMA. A composição das amostras é expressa em razões molares: APTS: GMA: extensor: água.

Os ensaios de intumescimento mostraram que a introdução dos modificadores causa um aumento de cerca de 40% do valor do coeficiente de intumescimento, indicando uma diminuição na densidade de reticulação da resina.

A análise dinâmico-mecânica possibilitou a observação de relaxações a baixas temperaturas atribuídas à fase poliorganossiloxano, além das relaxações secundárias e da transição vítrea da fase poliéster (tabela 1).

A temperatura de transição vítrea da fase resina de poliéster sofreu um deslocamento para temperaturas mais baixas com a modificação, o que pode ser uma consequência da diminuição da densidade de reticulação da resina pela introdução dos aditivos.

**Tabela 1:** Temperatura de transição vítrea da fase poliéster e da fase poliorganossiloxano.

Amostras	APTS:GMA	APTS:extensor	APTS:água	%total de modificação	Tg fase poliéster	Tg fase modificador
Pura	0	0	0	0	65	-----
1:1:3	1:1	1:3:	0	11,5	48	-117;-81
1:1:6	1:1	1:6	0	19	45	-121;-80
1:2:3	1:2	1:3	0	12,9	55	-85;-2;34
1:2:6	1:2	1:6	0	20,4	49	-82;3
1:3:3	1:3	1:3	0	14,4	57	-119;-77;-4;44
1:1:3:6	1:1	1:3	1:6	12,7	44	-134;-81;-13
1:1:6:3	1:1	1:6	1:3	19,6	48	-118;-76
1:2:3:6	1:2	1:3	1:6	14,1	63	-125;-82;3;45
1:2:6:6	1:2	1:6	1:6	21,6	54	-115;-74;12
1:3:3:6	1:3	1:3	1:6	15,6	62	-107;-4

A análise das curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura mostrou que o módulo de armazenamento na região de comportamento elástico é menor para as resinas modificadas em relação à resina pura, concordando com os dados de intumescimento que indicam a menor densidade de reticulação para as primeiras. Também revelou que o aumento da concentração de GMA causa um aumento no módulo na região elástica, sugerindo que este participa da reação de reticulação da resina. O GMA é um monômero difuncional passível de reação com grupos insaturados e com grupos hidroxilas e carboxílicos presentes nas resinas.

A adição da água à mistura teve como resultado o crescimento da cadeia de poliorganossiloxano, o que causou o aumento da imiscibilidade na resina modificada, refletindo em um alargamento das transições.

A análise por microscopia eletrônica de varredura de fraturas mostrou que a fase poliorganossiloxano na forma de gotas está distribuída homogênea na matriz. O aumento do teor do extensor causa o aumento do diâmetro da fase dispersa, o que é esperado. O aumento do teor de GMA teve o mesmo efeito, porém neste caso esperava-se o contrário, uma vez que o GMA tendo a função de agente de acoplamento deveria resultar em uma melhor dispersão da fase poliorganossiloxano. A possível explicação para este efeito é que o GMA, participando da reticulação da resina, perde a sua função de agente de acoplamento.

Do conjunto de resultados obtidos pode-se concluir que as resinas de poliéster insaturado são misturas heterogêneas, apresentando morfologia de fase poliorganossiloxano dispersa na matriz de resina. A extensão da segregação de fases, assim como, a densidade de reticulação são dependentes da composição.

#### REFERÊNCIAS:

- (1) Rosa, V.M., Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1999.

**AGRADECIMENTOS:** PIBIC-CNPq; Resana S.A.