

UTILIZAÇÃO DOS MODELOS DE OZAWA E ISOCONVERSIONAL DE OZAWA NO ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE CURA DE COMPÓSITOS DA RESINA ÉSTER VINÍLICA

C. A. Ittner, M.I. Felisberti

Instituto de Química – UNICAMP, Cidade Universitária, Praça Zeferino Vaz, S/N, Distrito de Barão Geraldo, Campinas/SP, CEP: 13083-970 – crittner@iqm.unicamp.br

O efeito dos aditivos à base de silicóna na cinética de cura da resina éster vinílica foi estudado por DSC, no modo dinâmico, sendo utilizados os modelos de Ozawa e Isoconversional de Ozawa para o tratamento dos dados. Os aditivos tiveram um efeito retardante da cura quando esta foi realizada na ausência do promotor N,N-dimetilanilina (DMA), enquanto que na presença de DMA observou-se a aceleração da reação. A entalpia de reação é fortemente afetada pelos aditivos, principalmente quando a cura ocorre em presença de DMA.

Palavras-Chaves: Cinética de Cura, Resina Éster Vinílica, Aditivos à Base de Silicóna

INTRODUÇÃO

Dentre as resinas termofixas, a resina éster vinílica é a mais utilizada devido as suas excelentes propriedades térmicas, mecânicas e físicas, resistência à hidrólise e à intempéries, além da resistência à solventes, fácil processamento e rápida cura ⁽¹⁾. A resistência dessa resina à degradação por ambientes quimicamente agressivos e corrosivos possibilita-lhe inúmeras aplicações, como, a confecção de revestimentos para piscinas, tubulações, tanques para dessulfurilação de gás combustível e para armazenamento de solventes e reservatórios ou equipamentos que estarão em contato com produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos ou água potável ⁽²⁻⁴⁾. A resina éster vinílica pode ser utilizada sem diluentes, ou pode conter um diluente reativo ou um diluente não-reativo. A resina sem diluente varia de semi-sólida a sólida, e a presença de diluentes confere um nível de viscosidade que permite a sua manipulação e garante a sua reatividade ^(5,6).

As resinas termofixas caracterizam-se por sofrer reação de cura, a qual resulta em uma mudança irreversível nas propriedades químicas e físicas de uma dada formulação ⁽⁷⁻¹⁰⁾. A reação de cura é uma reação de copolimerização entre a resina e o diluente reativo, normalmente o estireno ⁽¹¹⁾. A cinética da reação radicalar que ocorre na cura é complexa, pois deve-se considerar a ocorrência de reações competitivas entre iniciadores, inibidores e comonômeros, formação dos microgéis, efeitos de substituições e limitações difusionais ^(12, 13). Além disso, as mudanças de estado físico que ocorrem durante a reação de cura são responsáveis pela transição da cinética de cura controlada pela natureza da reação, composição e temperatura para a cinética controlada por mecanismos difusionais em um meio semi-sólido, devido aos fenômenos de gelificação e vitrificação ^(14, 15).

O conhecimento da cinética de cura é muito importante para compreender a estrutura, a extensão de segregação de fases e a morfologia dos materiais. É importante conhecê-la também para o processamento da resina, pois a velocidade de cura determina as dimensões das peças a serem moldadas, bem como as propriedades mecânicas finais do material. Em se tratando de uma reação altamente exotérmica, o controle da temperatura durante a reação e, portanto, da cinética também é muito importante para a qualidade do produto final ^(16, 17). A variação das condições de cura pode resultar em materiais curados com uma ampla variação em suas propriedades como consequência das diferenças na extensão da cura ⁽¹⁸⁾.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da cinética de cura de resinas éster vinílicas modificadas com os aditivos reativos à base de silicóna utilizando calorimetria diferencial de varredura, sob condições dinâmicas. Para o tratamento de dados são utilizados o modelo de Ozawa, o qual permite determinar a energia de ativação no estágio de taxa máxima de cura, e o modelo Isoconversional de Ozawa, o qual permite estabelecer o perfil de energia de ativação em função da

conversão para a reação. Para a cura utilizou-se o catalisador peróxido de metil etil cetona (MEKP), o promotor octoato de cobalto II (CoOc), e em alguns casos o promotor N,N-dimetilanilina (DMA).

MATERIAIS E MÉTODOS

Na Tabela I são apresentadas as características físicas e químicas, bem como os fornecedores dos materiais utilizados.

Tabela I. Características da resina éster vinílica e dos aditivos à base de sílica.

Materiais	Código	Composição	Grupo reativo	Fornecedor
Resina Éster Vinílica	REV	Obtida a partir da resina epoxídica bisfenol-A ^(a) , contendo 35% em massa de estireno	insaturação	Reichhold
Aditivo 4-7105	05	Poli(dimetil-co-metilvinilsiloxano) com grupos hidroxilas terminais e sílica fume amorfa ^(b)	nenhum ^(b)	Dow Corning
Aditivo 4-7081	81	Poli(dimetil-co-metilvinilsiloxano) com grupos vinílicos terminais e poli(dimetil-co-metil-co-metilvinil, fenilsiloxano) e sílica fume amorfa ^(b)	metacrílico ^(b)	Dow Corning
Aditivo 4-7051	51	Poli(dimetil-co-metilvinilsiloxano) com grupos vinílicos terminais e sílica tratada ^(b)	epoxídico ^(b)	Dow Corning

(a) determinado por ¹H RMN e ¹³C RMN.

(b) fornecido pelo fabricante.

Para a modificação da resina éster vinílica com 5% em massa dos aditivos à base de sílica à resina, procedeu-se a mistura dos componentes com um agitador mecânico MARCONI, ao qual acoplou-se um disco dispersor, por 4 horas a cerca de 2300 rpm. A partir deste ponto adotou-se dois procedimentos: A) adicionou-se 0,5% em massa de solução de CoOc e B) adicionou-se 0,5% em massa de CoOc e 0,05% em massa de DMA. As amostras preparadas pelos dois métodos foram agitadas por mais 15 minutos a 2300 rpm e então a velocidade foi reduzida a aproximadamente 140 rpm e a mistura foi sonicada por 30 minutos, com o objetivo de eliminar as bolhas de ar. Em seguida, adicionou-se 1% em massa de solução de MEKP e agitou-se por alguns minutos. Alíquotas de aproximadamente 6 mg das misturas foram transferidas para porta-amostras de alumínio, os quais foram hermeticamente fechados e transferidos para tubos plásticos com tampa, imersos em nitrogênio líquido para evitar a cura prematura do material. A cinética de cura foi monitorada por DSC no equipamento DSC 2910-TA Instruments. As amostras foram aquecidas à diferentes taxas de aquecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de DSC normalizadas, com respeito à massa, estão apresentadas na Figura 1. Para baixas taxas de aquecimento observam-se múltiplos picos, relativamente largos, que tendem a se sobrepor com o aumento da taxa de aquecimento. Segundo a literatura⁽¹⁹⁾, a presença destes picos exotérmicos sugere a ocorrência de interações complexas entre os componentes. O primeiro pico é atribuído à cura da resina iniciada por radicais resultantes da decomposição acelerada do MEKP, pelo promotor. Para as amostras contendo o promotor DMA, o primeiro pico é bem mais definido. Segundo Walling e colaboradores⁽²⁰⁾ a presença de amins aromáticas na mistura aumenta a eficiência da produção de radicais. O pico que ocorre a maiores temperaturas é atribuído à cura térmica da resina, após o consumo dos radicais gerados nos primeiros estágios de cura da resina⁽¹⁹⁾.

A Figura 2 apresenta as curvas de DSC normalizadas para a cura da resina pura e modificada em presença e na ausência de DMA. Os aditivos influenciam de forma significativa a cinética de cura da resina. Nas curvas referentes às amostras sem DMA observa-se o deslocamento do máximo do pico exotérmico para temperaturas maiores comparativamente à resina pura, ou seja, o aditivo retarda a cura da resina. Por outro lado, nas curvas referentes às amostras contendo DMA, observa-se o deslocamento do máximo do pico exotérmico para temperaturas menores, indicando que a cura é acelerada.

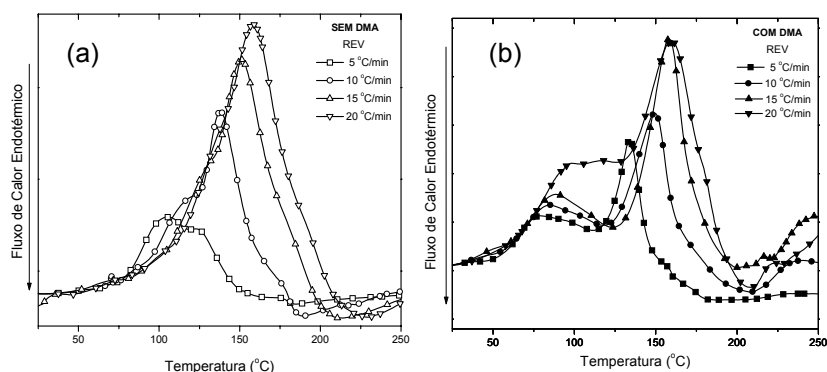


Figura 1. Curvas de DSC a diferentes taxas para a cura da resina pura: (a) na ausência de DMA e (b) na presença de DMA.

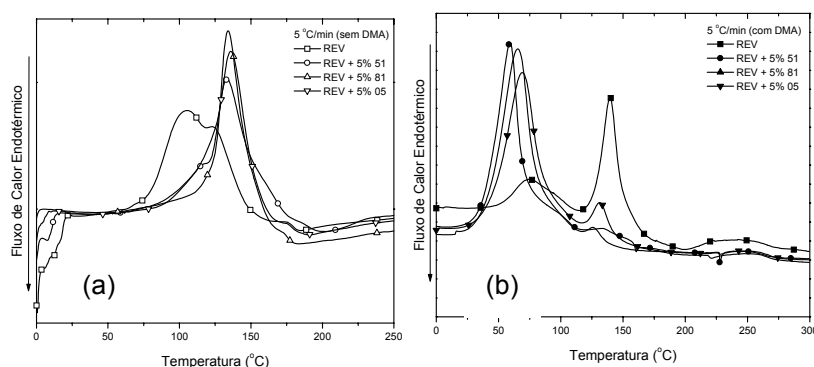


Figura 2. Curvas de DSC a 5 °C/min para a cura da resina pura e modificada: (a) na ausência de DMA e (b) na presença de DMA.

Ishida e Koenig ⁽²¹⁾ propuseram que as cargas contendo hidroxilas em sua superfície podem reagir com os radicais livres, resultando na formação de um complexo de transferência de carga, o qual retarda a cinética de cura da resina. Isto explicaria o comportamento observado para a cura da resina modificada na ausência de DMA. Entretanto, na presença de DMA poderia ocorrer o ataque nucleofílico da amina às duplas ligações da resina e dos aditivos, além da possível abertura do anel epoxídico do aditivo 51 e da resina (Reação de Michael). Embora o consumo de duplas ligações e de grupos epoxídicos devido a reação seja menor do que àquela devido a polimerização radicalar, esta é ainda significativa. Também deve ser considerado o efeito catalítico da ligação de hidrogênio formada entre os aditivos e a amina com os grupos hidroxila da resina ⁽¹⁹⁾.

As temperaturas correspondentes aos máximos dos picos exotérmicos (T_{max}), a entalpia da reação (ΔH), obtidas das curvas de DSC, estão apresentadas na Tabela II. Também estão incluídas as entalpias da reação de cura corrigida, ΔH_{cor} , obtida multiplicando a entalpia total pela fração em massa de resina. A entalpia apresentada corresponde às contribuições do primeiro e segundo picos de cura. Há uma nítida tendência à diminuição do ΔH_{cor} da resina modificada em relação à pura, independentemente do aditivo. Este efeito é esperado e tem sido discutido na literatura como efeito de diluição ⁽¹⁹⁾. Excetuando a resina pura, a cura em presença de DMA é mais exotérmica, chegando a ser mais de 60% maior para a resina modificada com o aditivo não funcionalizado (05). Este resultado mostra que a interação aditivo modificador - aditivo de cura não só altera a cinética de cura, mas também o seu mecanismo e a sua extensão.

Utilizando o método de Ozawa ⁽²²⁾ foi possível construir as curvas de logaritmo da taxa de aquecimento ($\log\beta$) versus o inverso da temperatura absoluta correspondente ao máximo do pico exotérmico, as quais estão apresentadas na Figura 3. A energia de ativação (E_a) para a reação de cura foi calculada, através da inclinação da reta, e o fator frequência, através do intercepto da reta, segundo Arrhenius. Os valores de E_a e k_0 estão apresentados na Tabela III.

Tabela II – T_{max} e ΔH para a cura da resina e compósitos.

Sistema	Método	β (°C/min)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	ΔH (J/g)	ΔH _{cor} (J/g)	ΔH _{cor médio} (J/g)
REV	sem DMA	5	106	123	284	284	273
		10	---	138	269	269	
		15	---	151	279	279	
		20	---	159	259	259	
	com DMA	5	79	134	269	269	262
		10	85	150	297	297	
		15	89	158	230	230	
		20	99	160	250	250	
REV+5%51	sem DMA	5	---	133	260	274	245
		10	---	150	249	262	
		15	---	161	229	241	
		20	---	166	192	202	
	com DMA	5	59	132	295	311	325
		10	71	141	316	332	
		15	81	157	320	337	
		20	85	---	304	320	
REV+5%81	sem DMA	5	---	134	242	255	245
		10	---	149	249	262	
		15	---	158	233	246	
		20	---	167	205	216	
	com DMA	5	66	127	436	459	390
		10	79	144	403	425	
		15	94	145	312	328	
		20	97	157	330	347	
REV+5%05	sem DMA	5	---	136	266	280	236
		10	---	145	219	230	
		15	---	158	223	234	
		20	---	168	190	200	
	com DMA	5	69	132	454	478	397
		10	85	146	375	395	
		15	95	151	372	392	
		20	99	156	308	324	

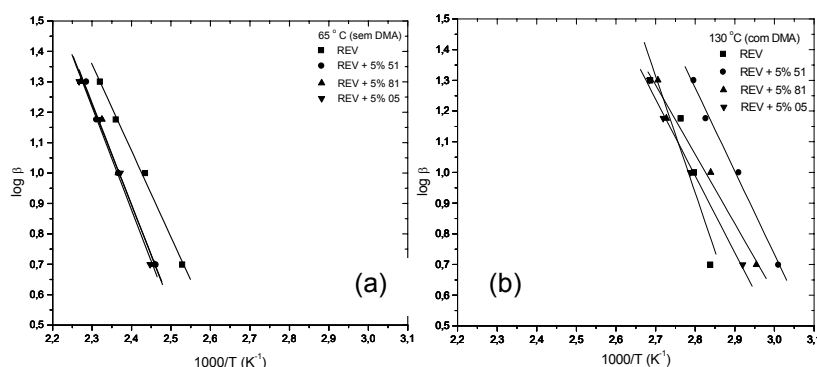


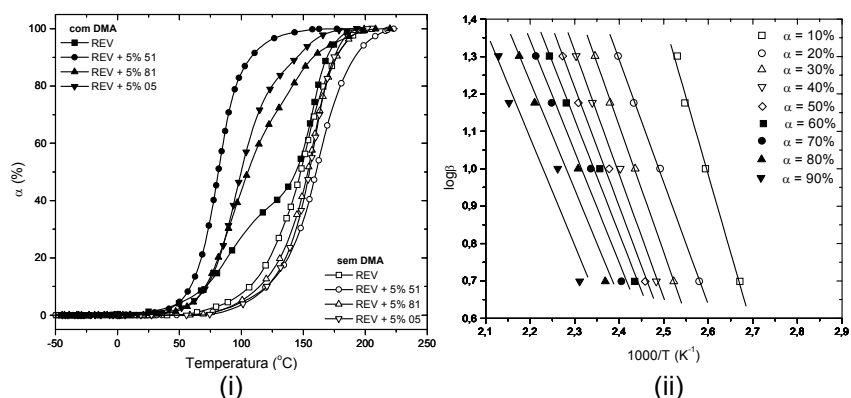
Figura 3. Curvas de log β em função do inverso da temperatura correspondente ao máximo do pico exotérmico (a) cura na ausência de DMA e (b) cura na presença de DMA.

A E_a para a cura da resina na ausência de DMA é maior do que para as resinas modificadas. Novamente, este comportamento é facilmente explicado com base no efeito de diluição dos aditivos. Entretanto, na presença de DMA os aditivos não se comportam como material inerte e o efeito de diluição é substituído por um efeito de aceleração da cura, que se reflete na redução de E_a.

Tabela III – Valores de E_a e k_0 das reações de cura da resina e compósitos, com e sem DMA.

Sistema	E_a médio (kJ/mol)	$k_0 \times 10^6$ (min ⁻¹)			
		5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min
REV (sem DMA)	52	1,35	1,38	1,23	1,23
REV (com DMA)	69	6208	8623	9514	6321
REV+5% 51(sem DMA)	61	13,9	13,2	13,2	14,3
REV+ 5% 51 (com DMA)	49	16	16	14	15
REV+5% 81 (sem DMA)	60	11,0	10,5	11,3	9,75
REV+5% 81 (com DMA)	41	0,48	0,50	0,40	0,47
REV+5% 05 (sem DMA)	62	16,6	17,8	17,4	15,0
REV+5% 05 (com DMA)	46	0,35	0,31	0,30	0,33

A Figura 4(i) mostra as curvas de conversão (α) em função da temperatura para a cura dinâmica realizada à taxa de aquecimento de 10 °C/min. As curvas de α obtidas para as taxas de 5°C/min, 15 °C/min e 20 °C/min apresentam perfil similar. A partir destes dados construiu-se os gráficos de $\log\beta$ versus $1/T$ para cada conversão, segundo o modelo de Ozawa. A Figura 4(ii) mostra as curvas de $\log\beta$ versus o inverso da temperatura para várias conversões para a resina não modificada e modificada com 5% em massa do aditivo 51, sem DMA. As outras amostras apresentaram comportamento similar.



Figuras 4. (i) Conversão versus temperatura para a cura dinâmica a 10 °C/min de amostras com e sem DMA e (ii) curvas de $\log\beta$ versus $1/T$ para vários graus de conversão e taxas de aquecimento para REV+5%51 na ausência de DMA.

A Figura 5 apresenta as curvas de conversão versus a energia de ativação para a resina pura e modificada com o aditivo 81, sem e com DMA. Com exceção da resina pura curada em presença de DMA observa-se a redução da E_a com o aumento da conversão, indicando um processo autocatalítico.

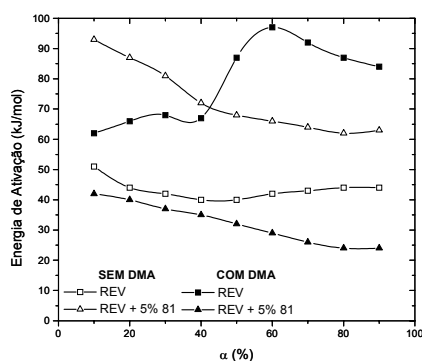


Figura 5. Curvas de conversão versus a energia de ativação para a resina pura e modificada com o aditivo 81, sem e com DMA.

CONCLUSÕES

O estudo da cinética de cura da resina éster vinílica com aditivos à base de silicóna mostrou que os aditivos, mesmo os funcionalizados, atuam como carga inerte retardando a cura por efeito de diluição. Entretanto, a introdução N,N-dimetilanilina comumente utilizado como promotor da reação, alterou a cinética de reação, e possivelmente, o mecanismo de cura.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Processo nº 98/13016-0) pelo apoio financeiro, à Reichhold e à Dow Corning pelo fornecimento da resina éster vinílica e dos aditivos à base de silicóna, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. B.S.Rao, P.J.Madec, E.Marechal, Polym. Bull. 16 (1986), 153-157.
2. W.D.Cook, G.P.Simon, P.J.Burchill, M.Lau, T.J.Fitch, J. Appl. Polym. Sci. 64 (1997), 769-781.
3. A.Valea, M.L.Gonzalez, I.Mondragon, J. of Appl. Polym. Sci. 71 (1999), 21-28.
4. P.Siva, I.K.Varma, D.M.Patel, T.J.M.Sinha, Bull. Mater. Sci. 17, 6 (1994), 1095-1101.
5. M.S.Choudhary, I.K.Varma, Die Angew. Makromol. Chem. 209, 3595 (1993), 33-39.
6. I.K.Varma, B.S.Rao, M.S.Choudhary, V.Choudhary, D.S.Varma, Die Angew. Makromol. Chem. 130, 2089, (1985), 191-199.
7. J.S.P.Rai, B.Gaur, Polymer 33, 19, (1992), 4210-4214.
8. J.S.P.Rai, B. Gaur, Eur. Polym. J. 29, 8 (1993), 1149-1153.
9. P.L.Sandalls, B.Yates, R.Baggot, V.N.Kanellopoulos, G.H.Wostenholm, B.C.J.Stevenson, J.Mater. Sci. 23 (1988), 1443-1452.
10. G.R.Palmese, S.Ziaee, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 27 (1999), 725-744.
11. A.Mousa, J.Karger-Kocsics, Polym. & Polym. Comp., 8, 7 (2000), 455-460.
12. M.S.Hong, I.J.Chung, Polym. J., 23, 6 (1991), 747-755.
13. G.L.Batch, C.W.Macosko, J. Appl. Polym. Sci. 44 (1992), 1711-1729.
14. J.M.Salla, X.Ramis, Polym. Engineer. Sci. 36, 6 (1996), 835-851, 1996.
15. S.Vyazovkin, N.Sbirrazzuoli, Macromol. 29 (1996), 1867-1873.
16. S.Dua, R.L.Mccullough, G.R.Palmese, Polym. Comp. 20, 3 (1999), 379-391.
17. J.L.Martín, Polymer 40 (1999), 3451-3462.
18. A.Valea, I.Martinez, M.L.Gonzalez, A.Eceiza, I.Mongragon, J. Appl. Polym. Sci. 70 (1998), 2595-2602.
19. K.Dean, W.D.Cook, M.D.Zipper, P.Burchill, Polymer 42 (2001), 1345-1359.
20. C.Walling, N.Indictor, J. American Chem. Soc. 80, 21 (1958), 5814-5818.
21. H.Ishida, J.L.Koenig, J. Polym. Sci. 46, 5(1992), 815-827.
22. T.Ozawa, J. Therm. Anal. 2 (1970), 301-324.

USE OF OZAWA AND OZAWA'S ISOCONVERSIONAL MODELS IN THE CURE REACTION KINETIC OF COMPOSITES OF VINYL ESTER RESIN

C. A. Ittner, M.I. Felisberti

Instituto de Química – UNICAMP, Cidade Universitária, Praça Zeferino Vaz, S/N, Distrito de Barão Geraldo, Campinas/SP, CEP: 13083-970 – crittner@iqm.unicamp.br

The effects of silicon based additives on the kinetics of the cure of vinyl ester resin was studied by DSC, in the dynamic mode. Two models were used to obtain kinetics parameters: Ozawa and Ozawa's Isoconversional. The additives acted as retardant agent for the cure, when N,N-dimethylaniline (DMA) was not used as promotor. However, in the presence of DMA it was observed the acceleration of reaction. The enthalpy is strongly affected by additives, in special, when the cure occurs with DMA.

Key-words: Cure kinetic, vinyl ester resin, silicone based additives