

## AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICA DE RESINAS DE POLIÉSTER MODIFICADAS POR COMPOSTOS DE SILÍCIO

Valéria M. Rosa, Maria Isabel Felisberti, I. Valéria P. Yoshida

Instituto de Química - Unicamp - Cx. Postal 6154

13083-970      Campinas - SP

### *Abstract*

*Unsaturated polyester resins (UP) are often used as reinforced plastic and several studies have been done about their properties modification by means of additives. This work aims the study of their dynamic-mechanical properties of UP modified by siloxane groups that are bonded to the chain by a vinyl monomer and a silane, generating a graft copolymer. This grafting is confirmed by dynamic-mechanical analysis (DMA). The polyorganosiloxane compound works as a chain extensor which must give flexibility to the polymer and improve its mechanical properties.*

### Introdução:

As resinas de poliéster (UP) são basicamente formadas pela reação entre um ácido polibásico e um álcool poliídrico [1]. Dependendo do ácido e/ou álcool escolhido, as resinas podem apresentar características particulares. Monômeros vinílicos ou acrílicos são utilizados na cura de resinas via radical livre, iniciada por peróxidos orgânicos que por sua vez são ativados por aceleradores ou promotores. O monômero mais usado, por questões de custo e eficiência, é o estireno, geralmente em solução com a resina e o acelerador.

O uso de resinas de poliéster insaturado é limitado para muitas aplicações por sua fragilidade e pela alta contração durante o processo de cura. A utilização de aditivos pode minimizar este problema. Poliésteres reforçados com fibra de vidro normalmente contêm cerca de 25% de cargas minerais que, além de reduzirem custos, reduzem a contração. O uso de termoplásticos também pode melhorar as propriedades mecânicas e de fratura [2].



estireno 38%

Como iniciador utilizou-se o peróxido de metiletilcetona (1% em massa).

Foram preparadas misturas de resina de poliéster com GMA (5, 10 e 15%); com APTS (*idem*); com os dois reagentes (10% cada); com 10% de silano e 5% de extensor e com 5% de GMA, 10% de APTS e 5% de extensor. As amostras (cilindros com aproximadamente 2 mm de diâmetro e 2,5 mm de comprimento) foram curadas a 65 °C por 5 horas, seguida de secagem à vácuo a 75 °C por 3,5 horas. Posteriormente foram submetidas a ensaios dinâmico-mecânico no equipamento DMA 938 - TA Instruments sendo aquecidas à taxa de 5 °C/ min na faixa de -150 a +150 °C sob deformação oscilatória de 0,2 mm de amplitude e frequência constante de 1 Hz.

### Resultados e discussão:

Em trabalhos anteriores [4], foi observado que as condições de cura (temperatura, tempo, pós-cura) afetam as propriedades das resinas de UP. O aumento da temperatura e do tempo resultam em maior segregação de fases, a qual pode ser observada pelo alargamento do pico da curva de módulo de perda  $E''$  ou de  $\tan \delta$  em função da temperatura (T). Desta forma, todas as amostras aqui analisadas foram preparadas sob as mesmas condições.

Na Figura 1 (a) são apresentadas as curvas de  $E''$  x T para a resina ortoftálica curada (resina + estireno) e contendo diferentes teores de GMA. O aumento da concentração do mesmo causa deslocamento do pico mais intenso da curva para temperaturas mais altas. Isto se deve à incorporação de segmentos mais rígidos (unidades metacrílicas) à resina de UP. Além disso, para concentrações de GMA de 10 e 15% observa-se um ombro no pico mais intenso, o que indica segregação de fases. Na Tabela 1 são apresentadas as temperaturas correspondentes aos máximos e aos ombros do pico principal das curvas  $E''$  x T.

A influência da adição de APTS nas propriedades da resina de UP pode ser visualizada nas curvas de  $E''$  x T da Figura 1 (b). A transição vítrea da resina desloca-se para temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de APTS, indicando um efeito de plastificação. Com a incorporação do GMA, o efeito de plastificação do silano predomina sobre o efeito de enrijecimento do metacrilato (Figura 1 (c)), causando um abaixamento ainda maior da  $T_g$ .

Isso mostra que as cadeias flexíveis do organossiloxano influenciam mais a mobilidade das cadeias de UP quando a resina é curada com GMA, sugerindo copolimerização por enxertia.

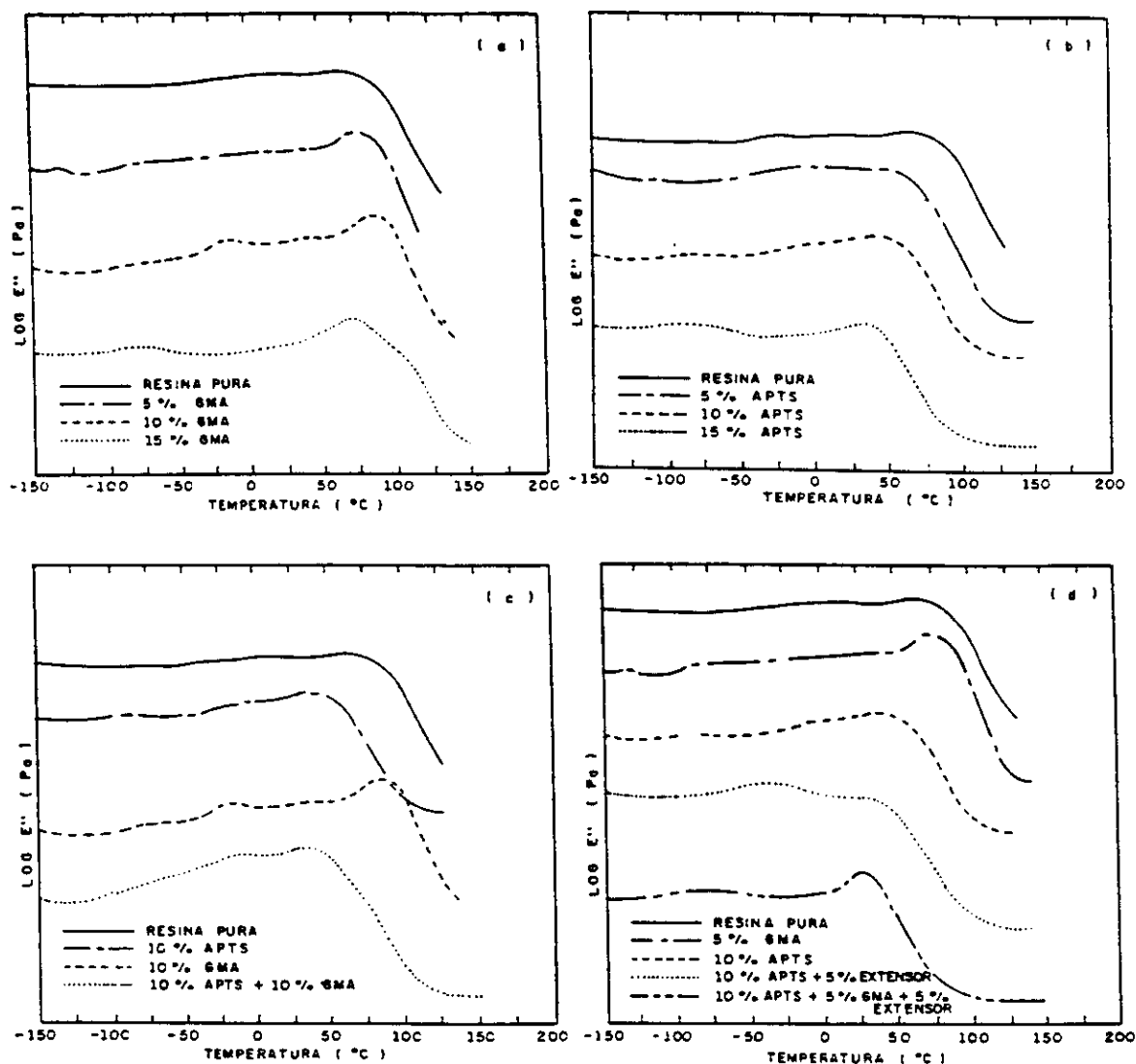


Figura 1: Módulo de perda em função da temperatura ( $E'' \times T$ ) para resinas de poliéster contendo: (a) diferentes concentrações de acrílico; (b) diferentes concentrações de silano; (c) silano, acrílico e uma mistura de ambos; (d) componentes separados e combinados.

Tabela 1: Temperaturas (°C) correspondentes aos máximos dos picos de maior intensidade das curvas E''xT.

	GMA (%)			
	0	5	10	15
0	74; 100 (o)	79 (l)	84 (o); 91	74; 106 (o)
APTS 5	58; 75 (o)	-	-	-
10	46	20 (o); 31*	40 (l); 67 (o)	-
15	36	-	-	-

\* = adição de 5% de extensor

(o) = ombro

(l) = pico largo

Na Figura 1 (d) observa-se o efeito da incorporação do extensor no comportamento do módulo de perda em função da temperatura. O extensor causa um abaixamento ainda mais acentuado na Tg em relação à adição de APTS. Novamente verifica-se que a presença do metacrilato propicia o aumento do efeito de plastificação do poliorganossiloxano.

### Conclusões:

A análise das transições da resina de poliéster combinada com os aditivos sugeridos confirmam a formação de um copolímero por enxertia, onde a acrilato se liga ao silano, que é responsável pelo efeito de plastificação da resina. A adição do extenso, por sua vez, causa um abaixamento ainda maior na Tg devido à flexibilização das cadeias.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lawrence, J. R. "Polyester Resins", Von Nostrand Reinhold Co., USA, 1960.
- [2] Lucas, J. C., Borrajo, J. and Williams, J. J. Polymer, 34 (9), 1886-1890, 1993.
- [3] Yilgor, I. et al, J. Polym. Sci., Polym. Chem, 27, 3673, 1989.
- [4] Sanchez, E. M. S., anais do XI CBECiMat, Águas de São Pedro, dez. 1994.