

RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO MODIFICADAS COM POLI(ESTIRENO -b- ISOPRENO -b- ESTIRENO): MORFOLOGIA E PROPRIEDADES

Elisabete M.S. Sanchez*, Cecília A.C. Zavaglia* e Maria Isabel Felisberti**
UNICAMP (*DEMA-FEM e **IQ)
CP 6088 CEP 13083-970 Campinas SP

The influence of the SIS triblock copolymer dispersion on the dynamic mechanical, mechanical and morphological behaviour of ortho and isophthalic unsaturated polyester resins, UP, was determined by means of DMA, SEM, flexural and impact strength measurements.

The results showed that resins mechanical and dynamic mechanical behaviour is strongly dependent on their composition.

The ortho resin mixed with SIS revealed a minor phase segregation when it is compared with the isophthalic one, however both showed low adhesion between the glassy matrix and the elastomeric phase.

INTRODUÇÃO

Resinas de poliéster insaturado, UP, constituem a família de termofixos mais utilizada como matrizes em compósitos reforçados com fibras de vidro. Isso se deve ao fato de apresentarem boas propriedades mecânicas, convenientes ciclos de cura e baixo custo, quando comparadas com outras resinas disponíveis no mercado [1].

As resinas UP comerciais são misturas de polímeros lineares resultantes da esterificação de ácidos insaturados bifuncionais ou seus anidridos com um glicol, dissolvidos em um monômero polimerizável, geralmente o estireno, que fornece unidades para formar uma rede tridimensional. Os dois componentes corream e a resina endurece após a introdução de um iniciador de peróxido e um acelerador, formando uma estrutura rígida e não fusível [2].

A composição química, o grau de insaturação da resina e do monômero e suas proporções relativas determinam a complexidade e características da rede formada.

Vários tipos de aditivos, termoplásticos ou elastoméricos têm sido adicionados às resinas UP no intuito de melhorar as propriedades mecânicas e a qualidade das superfícies moldadas [3], [4]. Aditivos elastoméricos têm sido utilizados para melhorar a resistência ao impacto, de resinas UP [5], [6] e de resinas epóxicas [7]. No caso de blendas onde a fase elastomérica melhora a resistência ao impacto, assume-se que a fase elastomérica dispersa é que absorve parte da energia [8].

O objetivo deste trabalho é determinar a influência da dispersão do copolímero em bloco poli(estireno-b-isopreno-b-isopreno), SIS, sobre o comportamento dinâmico mecânico, sobre as propriedades mecânicas e de impacto e sobre a morfologia de resinas UP comerciais de diferentes composições.

EXPERIMENTAL

O teor de estireno foi determinado pelo método proposto por Huang e colaboradores [9], que consiste na dissolução da solução (UP + estireno) em acetona seguido da evaporação dos

solventes sob vácuo. Este procedimento foi repetido até massa constante.

O copolímero SIS foi solubilizado nas resinas UP nas proporções em massa de 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15 e 20% durante 5 dias.

A cura das resinas, pré aceleradas com o acelerador tripropilenoglicol de cobalto (0.5%), foi iniciada com peróxido de metil etil cetona na proporção 1% em massa e feita em moldes, à temperatura ambiente por 24 horas. Foram obtidos corpos de prova cilíndricos com aproximadamente 2 mm de diâmetro e que foram pós curados à 60°C por 48 horas, seguido de tratamento à 70°C sob vácuo por 2 horas.

Os ensaios dinâmico mecânicos foram realizados no DMA 938 Dynamic Mechanical Analyzer - TA Instruments, frequência de 1 Hz, sendo aquecidas à taxa de 5°C/min, no intervalo de temperatura de -120 a 200°C.

Amostras de várias composições foram submetidas a ensaios mecânicos de flexão em uma máquina de ensaios MTS 810, com célula de carga de 100 kgf e velocidade de deslocamento igual a 0,015 mm/s, segundo a norma ASTM D-790 [10].

Amostras das resinas orto e isoftálica e suas misturas com SIS nas proporções em massa 3 e 10%, corpos de prova moldados segundo a norma ASTM D-256 [11], foram submetidas a teste de impacto (Izod) em uma máquina de ensaios TMI Testing Machines Inc. 43-01, à temperatura ambiente. As superfícies de fratura dos ensaios de impacto foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, Cambridge Stereoscan S4-10. As amostras foram recobertas com ouro.

RESULTADOS

Na tabela 1 estão resumidos os dados de teores de estireno, composição das resinas orto e isoftálica, determinada à partir dos espectros de ^1H RMN, a temperatura de transição vítrea (T_g) das resinas não curadas e livres de estireno, determinada por DSC e massa molar média, por GPC.

O copolímero SIS analisado por ^1H RMN comprovou a razão estireno/isopreno de 14:86 em massa.

Tabela 1: Composição das resinas utilizadas

	UP	Ortoftálica	Isoftálica
1	ácido ortoftálico	57%	-
2	ácido isoftálico	-	62%
3	propilenoglicol	12%	10%
4	ácido fumárico	23%	28%
5	diétilenoglicol	8%	-
	ESTIRENO	38%	39%
	T_g (DSC)	19°C	28°C
	M_n (GPC)	3560 g/mol	4121 g/mol

Na figura 1 são apresentadas as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para a resina orto e suas misturas com SIS nas proporções de 3 e 10% e para o copolímero SIS (a). Na figura 1 (b) são apresentadas as curvas correspondentes à resina iso e suas composições e para o copolímero SIS. Os picos observados nas curvas são associados às diferentes relaxações que ocorrem nas amostras. O copolímero SIS apresenta uma transição na região de -50°C característica do bloco

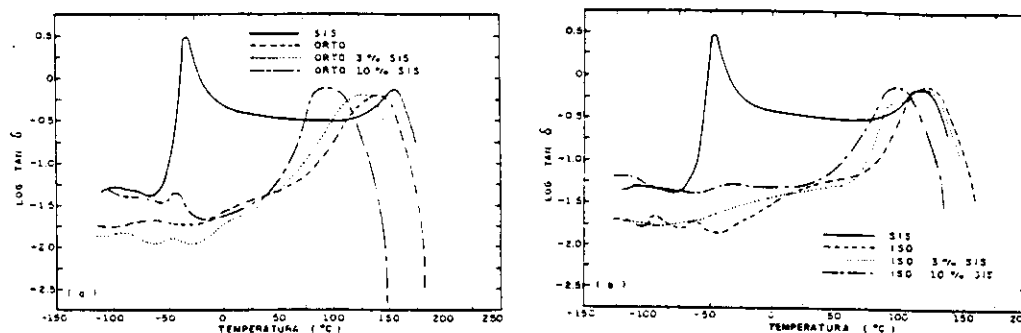


Figura 1: Curvas de $\tan \delta \times T$ para amostras: (a) resina orto, misturas com SIS em 3 e 10% e SIS; (b) resina iso, misturas com SIS em 3 e 10% e SIS.

isopreno e outra na região de 120°C, característica da fase estirênica. As curvas correspondentes às resinas UP puras mostram um pico intenso a 105°C e a 120°C, para a resina orto e iso, respectivamente e um menos intenso a aproximadamente -70°C. Observa-se ainda um ombro a 91°C para a resina ortoftálica. Isto indica que a resina UP curada não é homogênea apesar do produto final ser totalmente transparente. A resina curada é provavelmente constituída de uma fase de UP reticulada e de uma fase de Poliestireno pura.

Nas curvas de $\tan \delta \times T$ para as misturas, observa-se para a resina orto um deslocamento da T_g de 105 para 92 e 91°C para as concentrações de SIS de 3 e 10%, respectivamente. Observa-se ainda o aparecimento de uma transição a -61 para 3% e -43 para 10%, que caracterizam as relaxações da fase elastomérica do copolímero SIS. Esta transição se torna mais nítida à medida que se aumenta a concentração do copolímero SIS. Os picos das curvas de $\tan \delta$ tornam-se mais largas com o aumento da concentração de SIS, indicando microheterogeneidade das fases. No caso da resina iso o deslocamento da T_g é menos acentuado que para as correspondentes misturas com a resina orto. Estes resultados sugerem que a separação de fases é mais acentuada nas misturas de resina isoftálica com SIS.

A partir de ensaios de flexão foram obtidos o módulo, a tensão máxima e alongamento máximo, calculados conforme as equações apresentadas por Nielsen [12], para amostras cilíndricas. Estes resultados são mostrados na figura 2. Comparando-se a resina orto e suas misturas com SIS, nota-se que o módulo diminui em função da concentração de SIS, e no caso da isoftálica esse comportamento não é consideravelmente afetado, dentro dos limites de erro experimental. As diferenças de comportamento mecânico observadas para as misturas de SIS com as resinas orto e iso podem ser entendidas em termos de grau de segregação de fases. Os resultados de DMA sugerem que as misturas com as resinas iso apresentam separação de fases mais acentuada. Neste caso o comportamento de flexão da matriz vítrea é pouco afetado pela presença de SIS. Para as misturas com a resina orto, o copolímero SIS causa a diminuição da T_g , indicando uma melhor mistura, o que é responsável pelo efeito de plastificação.

Nos ensaios de impacto comprovou-se que as misturas absorvem uma menor energia que as resinas puras, como se vê na figura 2.

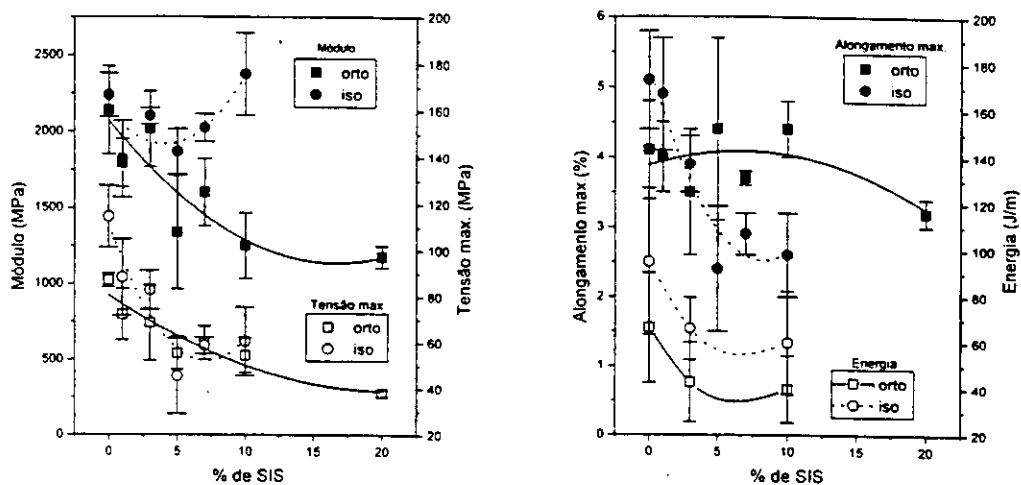


Figura 2: Comportamento mecânico para as resinas orto e iso e suas misturas com SIS.

As micrografias obtidas para as fraturas da resina orto pura e com 10% de SIS são mostradas na figura 3. As superfícies fraturadas nos ensaios de impacto mostram que os domínios esféricos dispersos na matriz UP, referentes ao copolímero SIS estão soltos e em alguns casos percebe-se os vazios onde foram arrancadas as partículas do elastômero. A não adesão entre a matriz vítrea e a partícula de SIS é responsável pela diminuição da capacidade de absorção de energia mecânica pelas misturas, comparativamente às resinas puras. Os vazios em torno desses domínios funcionam como pequenos defeitos, diminuindo a capacidade de absorver impacto e empobrecendo as propriedades mecânicas. Morfologia semelhante foi observada para a resina isoftálica.

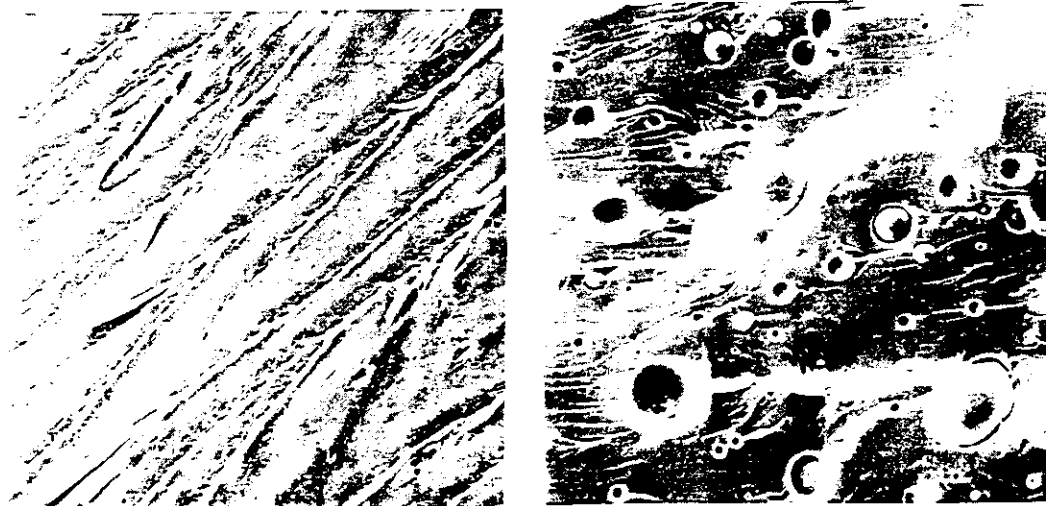


Figura 3: Micrografias das fraturas para a resina ortoftálica pura e da mistura com 10% SIS (Aumento 150x).

CONCLUSÃO

O comportamento dinâmico mecânico e mecânico das resinas UP é fortemente dependente da composição da resina. Nas misturas com SIS estas diferenças se acentuam. As misturas da resina isoftálica com SIS apresentam maior segregação de fase que as correspondentes misturas com resina ortoftálica, o que se reflete nas propriedades mecânicas das mesmas. Enquanto as misturas de SIS com resina orto tornam-se mais ducteis com aumento da concentração de SIS, as misturas com resina iso praticamente não apresentam alterações no valor do módulo comparativamente à resina pura. Tanto as misturas de resinas iso como orto com SIS apresentam menor capacidade de absorver energia mecânica em relação às resinas puras. Este comportamento se deve a baixa adesão entre a matriz vítrea e a fase elastomérica.

REFERÊNCIAS

- [1] AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; MAZZOLA, M., J. Thermal Anal., v.30, p.1359, 1985.
- [2] PAAUW, M.; PIZZI, A., J. Appl. Polym. Sci., v.42, p.1377, 1991.
- [3] SUSPENE, L.; PASCAULT, J. P., J. Appl. Polym. Sci., v.41, p.2665, 1990.
- [4] LEM, K. W.; HAN, C. D., J. Appl. Polym. Sci., v.28, p.3207, 1983.
- [5] SUSPÈNE, L.; FOURQUIER, D.; YANG, Y. S., Polymer, v.32, p.1593, 1991.
- [6] TIEGHI, G.; LEVI, M.; FALLINI, A., Polymer, v.33, p.3748, 1992.
- [7] MANZIONE, L. T.; GILLHAM, J. K.; McPERSON, C. A., J. Appl. Polym. Sci., v.26, p. 889, 1981.
- [8] WARD, I. M., Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons, UK, p.439, 1990.
- [9] HUANG, Y. J.; CHEN, C. J., J. Appl. Polym. Sci., v.46, p.1573, 1992.
- [10] ASTM D790-66, Standard Test Method for Flexural Properties of Plastics, p.303.
- [11] ASTM D256-61, Standard Test Method for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials, p.77-84.
- [12] NIELSEN, L. E., Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker Inc., NY, v.1, p.44, 1974.

Agradecimentos

À Resana S/A Indústrias Químicas, pelos ensaios de impacto.
À Fibralit Indústria e Comércio Ltda, pela resina ortoftálica.
Ao CNPq pela Bolsa de Doutorado.