



RESINAS DE POLIÉSTER INSATURADO: INFLUÊNCIA DO TEOR DE ESTIRENO NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS

Elisabete M.S. Sanchez - Faculdade de Engenharia Mecânica - DEMA
 Cecília A.C. Zavaglia - Faculdade de Engenharia Mecânica - DEMA
 Maria Isabel Felisberti - Instituto de Química
 Universidade Estadual de Campinas - Brasil

RESUMO

O estireno é o comonomero geralmente utilizado na copolimerização de resinas de poliéster insaturado. Variações na razão entre o estireno e os grupos insaturados no poliéster afetam as propriedades finais da resina curada. Ensaios de análise dinâmico-mecânica revelam que a separação de fases na resina curada é dependente do teor de estireno e que a temperatura de transição vítrea também varia em função deste. A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas podem ser estabelecidas a partir do controle do teor de estireno utilizado.

INTRODUÇÃO

Existe, atualmente, um grande interesse científico e tecnológico nas relações entre estrutura e propriedades no campo de termofixos utilizados como matrizes em compósitos (Bellenger et al 1992). Dentre estes, as resinas de poliéster insaturado, UP, constituem o maior segmento.

A morfologia de um material polimérico pode ser altamente afetada pela relação entre a cinética de polimerização e a termodinâmica da separação de fases. Isso é especialmente importante na preparação de poliestireno de alto impacto a partir da polimerização de estireno na presença de um elastômero. Uma resina UP é um sistema similar, exceto por ser um polímero de massa molar relativamente baixa dissolvido em estireno, ST. Nesse caso, não se observa separação de fases macroscópica, mas o desenvolvimento de uma microestrutura formada por áreas com larga variação na densidade de reticulação (Jacobs e Jones 1992).

Alguns pesquisadores (Hsu e Lee 1993) assumem que a copolimerização UP/ST resulta na formação de uma estrutura heterogênea obtida através de fortes reações intramoleculares e separação de fase. Zheng et al (1988) estudaram o efeito de tratamento térmico na separação de fases UP/ST, constatando que o tratamento a -3°C acelerou a separação de fases e a 150°C esta foi eliminada. Abdel-Azim et al (1994) analisaram o efeito da estrutura da resina no comportamento da cura, enfocando a influência do tipo de glicol e monômero utilizados. Urban et al (1991) mostraram a evidência da homopolimerização do ST acompanhando a cura de um sistema UP/ST a 23°C por 200 h através de FTIR.

Estudos da solubilidade de resinas UP com ST têm sido amplamente divulgados. A influência da massa molar e da natureza química da resina UP também tem sido investigada. Geralmente, um aumento na massa molar diminui a miscibilidade, sendo que esta pode ser controlada pela composição do comonomero (Buffá e Borrajo 1994).

A cinética de cura em função da composição do comonomero também tem sido muito estudada, para várias faixas de temperatura (Huang e Chen 1993). Modelos têm sido propostos para descrever a conversão na cura com estireno (Ramis e Salla 1992) e para propor mecanismos de formação da microestrutura (Hsu e Lee 1991).

Também de grande importância nos estudos relativos a essas resinas, destaca-se a modificação de suas pro-

priedades finais pela adição de termoplásticos e elastômeros (Suspène e Pascault 1990; Lem e Han 1983; Das et al 1994; Sanchez et al 1994).

O efeito do teor do comonomero também mostra ter grande influência nas propriedades finais.

Nesse trabalho estudamos a influência do teor de ST nas propriedades térmicas e mecânicas de uma resina UP comercial, através de ensaios dinâmico-mecânicos, análise termogravimétrica e ensaios mecânicos de flexão.

EXPERIMENTAL

A resina utilizada, RESAPOL 10-203, teve a composição determinada por $^1\text{HMRN}$, a temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC e massa molar média por GPC. O teor de estireno foi determinado gravimetricamente por evaporação à vácuo até massa constante.

Uma massa de amostra foi submetida a vácuo e várias alíquotas foram retiradas em função do teor de estireno evaporado. Essas alíquotas foram curadas em moldes, à temperatura ambiente, por 24 h, pós curadas por 48 h a 60°C e em seguida submetidas a tratamento a vácuo por 2 h a 70°C . Como iniciador de cura foi utilizado o peróxido de metil-etilcetona (1% em massa). A resina foi fornecida pré acelerada com octoato de cobalto.

Foi também preparada uma amostra à qual adicionaram-se 20% em massa de estireno à resina original.

Em todos os casos foram obtidos cilindros de aproximadamente 2 mm de diâmetro.

Analisaram-se amostras com 6, 7, 18, 24, 38 e 58% de estireno.

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados no DMA 938 Dynamic Mechanical Analyzer - TA Instruments, à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, no intervalo de temperatura de -120 a 200°C , sendo as amostras submetidas à deformação com amplitude de 0,2 mm, à frequência de 1 Hz.

A resina livre de estireno foi analisada em um calorímetro diferencial de varredura, DSC 2910 Differential Scanning Calorimeter - TA Instruments, no intervalo de temperatura de -80 a 150°C , à taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em panela de alumínio.

A análise termogravimétrica de amostras com teores de 6, 24, 38 e 58% em estireno foi realizada no Du Pont 951 Thermogravimetric Analyser à taxa de aquecimento de 10°C/min. em atmosfera de argônio, na faixa de temperatura de 25 a 1000°C.

Amostras com teores de estireno de 6, 24, 38 e 58% foram submetidas a ensaios de flexão em uma máquina 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.

RESULTADOS

A caracterização da resina forneceu os dados resumidos na tabela 1.

Tabela 1: Composição da resina utilizada

Resina Ortoftálica	
ácido ortoftálico	57%
propilenoglicol	12%
ácido fumárico	23%
dietilenoglicol	8%
estireno	38%
T _g (DSC)	19°C
M _n (GPC)	3560 g/mol
M _w (GPC)	4780 g/mol

Da análise dinâmico-mecânica são mostradas as curvas de módulo de perda em função da temperatura para as composições utilizadas (figura 1). Percebe-se uma clara mudança no comportamento da transição vítrea em função do teor de estireno na resina. À medida que este aumenta, o pico da curva E'' desloca-se para temperaturas mais altas. Observa-se ainda um alargamento nas transições para amostras com maiores teores de estireno. Para a amostra com 18% em estireno observa-se um ombro a aproximadamente 50°C e um máximo a 78, sugerindo que as resinas UP sejam constituídas por duas fases: uma fase UP reticulada com estireno e outra de poliestireno. Isto implica que resinas UP homogêneas só são obtidas a baixos teores de estireno. A amostra com 38% apresenta ainda uma transição a -78°C que vai se tornando menos definida à medida que se diminui o teor de estireno, sendo portanto atribuída à relaxações secundárias do poliestireno.

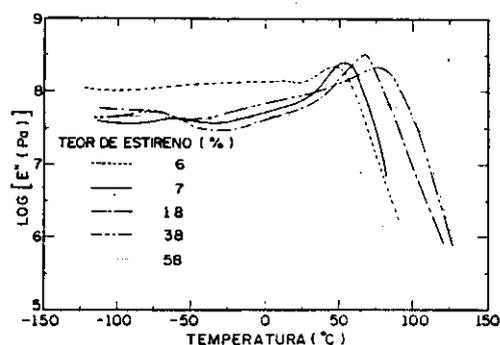


Figura 1: Curvas de E'' x T para a resina ortoftálica com diferentes teores de estireno.

A partir das temperaturas relativas às transições obtidas para as amostras com teores de estireno de 6, 7, 18, 38 e 58%, nas curvas de E'' em função da temperatura, e para a resina livre de estireno por DSC, construiu-se o diagrama de fases, figura 2. Para o poliestireno foi estimada a temperatura de transição vítrea igual a 100°C.

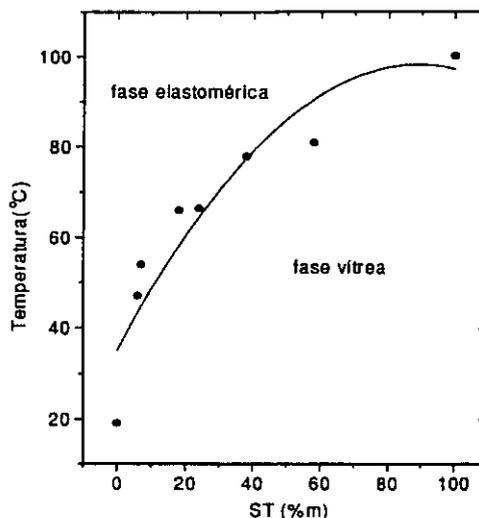


Figura 2: Diagrama de fases UP/ST.

As curvas termogravimétricas da figura 3 mostram que as amostras com 6 e 38% são as que apresentam a menor e a maior estabilidade térmica, respectivamente. As derivadas das curvas da figura 3 fornecem a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (TDM), tabela 2. A TDM atinge valor máximo para a composição com 38% em estireno. Este comportamento deve estar associado à densidade de reticulação e do grau de segregação de fases nas amostras de diferentes composições.

Tabela 2: T_g e TDM para a resina ortoftálica com diferentes teores de estireno

% de ESTIRENO	T _g (°C)	TDM (°C)
58	81	370
38	-78, 78	387
24	-	373
18	66	-
7-	54	-
6	47	350

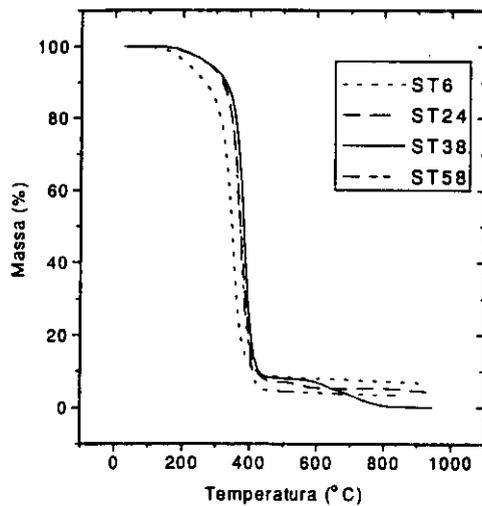


Figura 3: Curvas termogravimétricas para a resina ortoftálica com diferentes teores de estireno.

A figura 4 mostra o comportamento mecânico da resina UP nas diferentes composições, obtido em ensaios de flexão. A amostra com 6% não se rompeu e apresenta características de material ductil. A amostra com maior teor em estireno, 58%, mostra uma resistência levemente abaixo da amostra com 38% que corresponde à composição comercial. Já a amostra com 24% é a que resiste a uma maior carga.

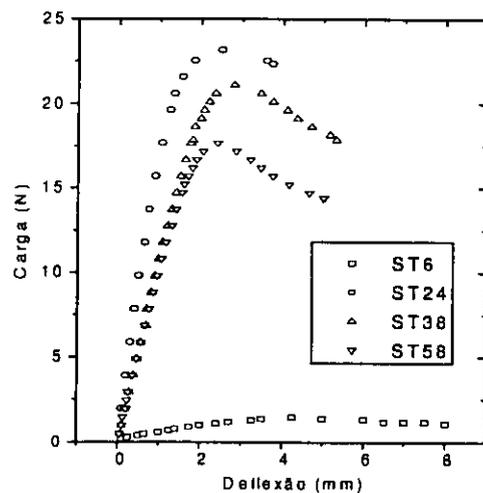


Figura 4: Curvas carga x deflexão para a resina ortoftálica com diferentes teores de estireno.

CONCLUSÃO

Verificou-se a importância do teor de estireno nas propriedades finais de uma resina UP pelas técnicas DMA, TGA e ensaios mecânicos. Comprovou-se por DMA, que a separação de fases é mais acentuada à medida que se aumenta o teor de estireno na resina, provavelmente devido à maior copolimerização do ST. Tanto a estabilidade térmica quanto as propriedades mecânicas se mostraram afetadas pelo teor de estireno. Os resultados obtidos sugerem que o teor de comonomero pode estabelecer propriedades em função da aplicação desejada.

AGRADECIMENTOS

À Fibrilit Indústria e Comércio Ltda, pela resina ortoftálica.

Ao CNPq pela Bolsa de Doutorado.

REFERÊNCIAS

- Abdel-Azim, A. A., Mahmoud, B. H., Farhat, M. S., "Synthesis of Unsaturated Polyester Resins for Large Sized Composites", *Polymer for Advanced Technologies*, Vol.5, pp. 269-274, 1994.
- Bellenger, V., Mortaigne, B., Verdu, J., "Structure-Property Relationships for Styrene Crosslinked Polyesters. II Glass Transition Temperature", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.44, pp. 653-661, 1992.
- Buffá, F., Borrajo, J., "Miscibility and Interaction of Unsaturated Polyester - Styrene Solutions: Influence of Copolymer Composition", *Anais do 2º SIAP/ 4º / 6º IMC*, pp. 434-438, 1994.
- Das, B., Gangopadhyay, T., Sinha, S., "Studies on Polyester - Poly(Ethyl Acrylate-Co-Styrene) Interpenetrating Polymer Networks", *Eur. Polym. J.*, Vol.30, n.2, pp. 245-49, 1994.
- Hsu, C. P., Lee, L. J., "Structure Formation During the Copolymerization of Styrene and Unsaturated Polyester Resin", *Polymer*, Vol.32, pp. 2263-2271, 1991.
- Hsu, C. P., Lee, L. J., "Free-Radical Crosslinking Copolymerization of Styrene/Unsaturated Polyester Resins: 1. Phase Separation and Microgel Formation", *Polymer*, Vol.34, pp. 4496-4505, 1993.
- Huang, Y. J., Chen, C. J., "Curing of Unsaturated Polyester Resins - Effects of Comonomer Composition. III. Medium-Temperature Reactions", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.48, pp. 151-165, 1993.
- Jacobs, P. M., Jones, F. R., "The Influence of Heterogeneous Crosslink Density on the Thermomechanical and Hygrothermal Properties of an Unsaturated Polyester Resin: 1. Thermomechanical Response", *Polymer*, Vol.33, pp. 1418-1422, 1992.
- Lem, K. W., Han, C. D., "Chemorheology of Thermosetting Resins. III. Effect of Low-Profile Additive on the Chemorheology and Curing Kinetics of Unsaturated Polyester Resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.28, pp. 3207-3225, 1983.

- Ramis, X., Salla, J. M., "Theoretical and Experimental Conversion in the Curing of Unsaturated Polyester Resins with Styrene as a Crosslinking Agent". J.Appl. Polym.Sci., Vol.45, pp. 227-236, 1992.
- Sanchez, E. M. S., Zavaglia, C. A. C., Felisberti, M. I., "Resinas de Poliéster Insaturado Modificadas com Poli(estireno-b-isopreno-b-estireno): Propriedades Térmicas e Mecânicas, Anais 11° CBECIMAT, Vol.2, pp. 1099-1103, 1994.
- Suspène, L., Pascault, J. P., " Incompatible Ternary Blends on Unsaturated Polyester Resins.I.Phase Diagrams". J.Appl.Polym.Sci., Vol.41, pp. 2665-2675, 1990.
- Urban, M. W., Gaboury, S. R., Proveder, T., "Spectroscopic Evidence for Styrene Homopolymerization During Polyester/Styrene Crosslinking", Polymer, Vol. 32, pp. 171-175, 1991.
- Zheng, A., Ota, T., Sato, T., Tanaka, H., Zhou, R., "An ESR Study of the Curing Reaction of Unsaturated Polyester with Vinyl Monomers and the Thermal Behavior of the Cured Polymers". J.Macromol.Sci-Chem., A25, pp. 1-26, 1988.

SUMMARY

The styrene is the comonomer frequently used for crosslinking unsaturated polyester resins. Variations in the ratio of styrene to unsaturated groups in the polyester affect the resulting properties. Dynamic mechanical tests show that the phase separation in the cured resin and its glass transition temperature depend on the styrene content. The thermal stability and the mechanical properties can also be controlled by the styrene content.