

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

Elisabete M.S. Sanchez*, Cecília A.C. Zavaglia* e Maria Isabel Felisberti**

UNICAMP (*DEMa-FEM e **IQ)

Caixa Postal 6088 CEP 13083-970 Campinas SP

RESUMO

Resinas de poliéster insaturado apresentam limitações para muitas aplicações por sua fragilidade e tendência à quebra. Para melhorar as suas propriedades vários tipos de aditivos têm sido utilizados. Neste trabalho são preparadas misturas de resinas de poliéster com diferentes composições químicas com o copolímero SIS. O comportamento mecânico e dinâmico-mecânico mostra que as propriedades destes materiais são drasticamente afetadas pela concentração do copolímero e pelas condições de cura.

INTRODUÇÃO

Resinas de poliéster insaturado, UP, são consideradas as mais importantes para a obtenção de compósitos, principalmente os que utilizam fibras de vidro como reforço. Porém seu uso é limitado para muitas aplicações por sua fragilidade e tendência à quebra. Além disso a contração durante a cura pode causar empenamentos e rachaduras [1].

Vários tipos de aditivos, termoplásticos ou elastoméricos [1, 2] têm sido adicionados a essas resinas no intuito de diminuir ou eliminar a contração, melhorar as propriedades mecânicas e a qualidade das superfícies moldadas.

Blendas de elastômeros com resinas termofixas são conhecidas comercialmente há vários anos. Resinas fenólicas por exemplo, têm sido utilizadas para aumentar a dureza de compostos de borracha. Por outro lado, elastômeros também tem sido utilizados para modificar as propriedades de resinas epóxicas e de poliésteres [3].

As propriedades mecânicas de um termofixo dependem da cinética de polimerização durante a cura e do grau de cura do material moldado. A determinação de tais dependências é importante não apenas para se entender as relações entre a estrutura e as propriedades como também é fundamental para a otimização das propriedades do produto final [4].

As resinas UP comerciais são constituídas de uma solução da resina propriamente dita em um monômero vinílico, normalmente o estireno. A composição química, o grau de insaturação da resina e do monômero e suas proporções relativas determinam a complexidade e as características da rede formada.

A cura de resinas UP é uma copolimerização via radical livre entre o estireno e a resina de poliéster insaturado, espera-se portanto, que a composição, o sistema de acelerador e iniciador utilizado, a temperatura da reação e a história térmica da cura, afetem o

comportamento da cura de diferentes maneiras [5].

Este trabalho tem como objetivo estudar duas resinas comerciais, às quais foi adicionado um copolímero elastomérico, poli(estireno-b-isopreno-b-estireno), SIS, em várias proporções, relacionando as propriedades finais do material curado com as condições de cura, através de ensaios mecânicos e termo-mecânicos. As amostras foram caracterizadas através de análise dinâmico-mecânica e de ensaios de tração.

EXPERIMENTAL

Caracterização das resinas UP: Nesse trabalho foram utilizadas duas resinas de poliéster insaturado comerciais: a orto e a isoftálica. O teor de estireno foi determinado pelo método proposto por Huang e colaboradores [5], que consiste na dissolução da solução (UP+estireno) em acetona seguido da evaporação dos solventes sob vácuo. Este procedimento foi repetido até massa constante.

A composição das resinas UP livre de estireno foi determinada através de H^1 RMN.

Preparação das misturas UP e SIS: O elastômero SIS foi solubilizado nas resinas UP nas proporções em massa de 1, 2, 5, 7 e 10%. Devido à alta viscosidade da resina a solubilização do copolímero é lenta, requerendo dias para a total solubilização.

As misturas já contendo o acelerador de cura tripropilenoglicol de cobalto (0,5%), foi adicionado o iniciador peróxido de metil etil cetona na proporção de 1% em massa.

Os corpos de prova foram obtidos pela cura da resina em moldes, obtendo-se cilindros com 2 mm de diâmetro e corpos de prova para ensaios de tração com formato segundo a norma ASTM D1708 [6].

As condições, como tempo e temperatura de cura e pós cura foram variadas com o intuito de avaliar

a sua influência sobre as propriedades do material final.

Ensaio Mecânico: Amostras de várias composições foram submetidas a ensaios de tração em uma máquina MTS, com velocidade de deslocamento igual a 0,015 mm/s, célula de carga de 100 kgf, segundo a norma citada [6].

Análise Dinâmico Mecânica: Os ensaios foram realizados no DMA 938 Dynamic Mechanical Analyzer - TA Instruments, à taxa de aquecimento de 2°C/min, no intervalo de temperatura de -120 a 200°C, sendo as amostras submetidas à deformação com amplitude de 0,3 mm, à frequência de 1Hz.

RESULTADOS

A porcentagem de estireno determinada para a resina ortoiftálica foi igual a 38% e para a isoiftálica a 39%.

A interpretação dos espectros de ^1H RMN foram feitas com base nos trabalhos de Huang e colaboradores [5] e Haslam e colaboradores [7]. As estruturas propostas para as resinas orto e isoiftálica são apresentadas na figura 1. Na tabela 1 são apresentadas as composições para ambas as resinas.

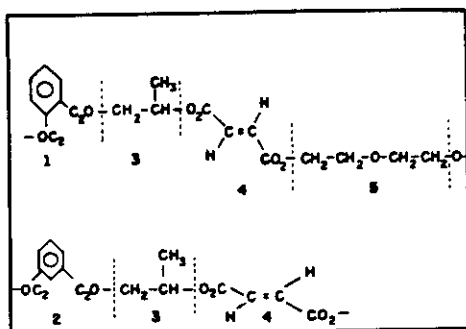


Figura 1: Estrutura das resinas orto e isoiftálica.

Tabela 1: Composição das resinas orto e isoiftálica

Componentes	Ortoiftálica	Isoiftálica
1 ácido ortoiftálico	42,7%	-
2 ácido isoiftálico	-	62,3%
3 propilenoglicol	20,7%	10,5%
4 ácido fumárico	13,6%	27,2%
5 dietilenoglicol	23,0%	-

Influência das condições de cura nas propriedades das resinas: Na tabela 2 são apresentadas as condições de cura para misturas de resina isoiftálica com 7% em massa de SIS. Na figura 2 são apresentadas as curvas de análise dinâmico-mecânica para estas misturas. As curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura mostram claramente as diferenças entre as propriedades das duas misturas de mesma composição. A mistura que não foi pós curada a 100°C apresenta picos de $\tan \delta$ a -54°C e 107°C correspondentes à transição vítrea do bloco isopreno no copolímero SIS e da fase UP, respectivamente. A mistura pós curada apresenta além do pico de $\tan \delta$ à -54°C, uma transição larga onde se evidencia claramente um ombro a 88°C. A largura do pico de $\tan \delta$ reflete, para o caso de misturas, a formação de microheterogeneidades. Desta forma, o tratamento térmico à 100°C favoreceu a segregação de fases de maneira mais acentuada, comparativamente à que não foi pós curada.

Tabela 2: Condições de cura para a mistura constituída de 93% UP e 7% SIS

Amostra	Tempo de cura (horas)		
	25°C	50°C	100°C
A	24	30	2
B	44	30	-

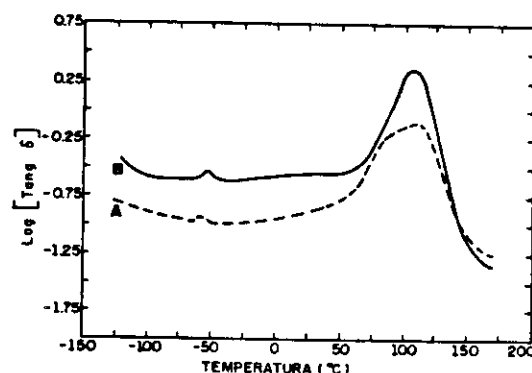


Figura 2: Curvas de $\tan \delta \times T$ para amostras A e B curadas em diferentes condições (tabela 2).

Influência da composição das misturas sobre as propriedades dinâmico-mecânicas: Na figura 3 é mostrado o comportamento de $\tan \delta$ em função da temperatura para misturas com diferentes composições

(tabela 3), mantendo-se constante as condições de cura. O aumento da concentração de SIS resulta em maior segregação de fases, como pode ser constatado pelo aumento da largura do pico de $\tan \delta \times T$, relativo à transição da fase vítrea.

Tabela 3: Condições de cura \times composição

Misturas		Tempo de cura (horas)	
%UP	%SIS	25°C	50°C
100	0	24	30
98	2	24	30
95	5	24	30
90	10	24	30

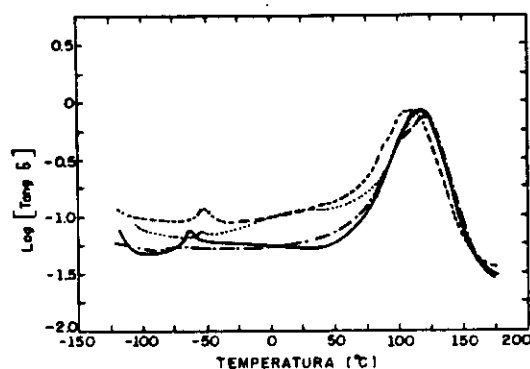


Figura 3: Curvas de $\tan \delta \times T$ para misturas com SIS: 0% (---), 2% (.....), 5% (—), 10% (— · —).

Comportamento mecânico: Na tabela 4 são apresentados os dados de tensão de ruptura (σ_R) e alongamento na ruptura (ϵ_R) para as duas resinas e suas misturas com SIS. Os ensaios de tração revelam que tanto as duas resinas como as misturas possuem características diferentes.

Sendo que as diferenças observadas para as resinas orto e isoftálica refletem a sua composição química. É interessante observar, para as misturas, que o aumento da concentração de SIS causa a diminuição na σ_R para a resina isoftálica, enquanto que para a resina ortoftálica o efeito é contrário. Esse comportamento não pode ser explicado somente em função da miscibilidade e adesão de fases, mas também em função da cinética de cura das resinas.

Tabela 4: Propriedades mecânicas

UP	% SIS	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
orto	0	$19 \pm 5,6$	$1,1 \pm 0,1$
orto	1	$23,5 \pm 5,7$	$1,4 \pm 0,3$
orto	5	$30,2 \pm 4,6$	$0,9 \pm 0,1$
iso	0	$31,1 \pm 11,5$	$1,7 \pm 0,4$
iso	1	$26,5 \pm 3,8$	$1,6 \pm 0,0$
iso	5	$14,6 \pm 4,1$	$0,9 \pm 0,2$

CONCLUSÃO

As condições de cura e a composição das resinas UP afetam drasticamente o comportamento de fases de misturas UP-SIS, o que se reflete nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas desses materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] SUSPENE, L.; PASCAULT, J. P., Incompatible Ternary Blends on Unsaturated Polyester Resins. I. Phase Diagrams. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.41, p. 2665-75, 1990.
- [2] 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.*, v.28, p. 3207-25, 1983.
- [3] DAS, B.; GANGOPADHYAY, T.; SINHA, S., Studies on Polyester - Poli(ethyl acrylate-co-styrene) Interpenetrating Polymer Networks. *Eur. Polym. J.*, v.30, n.2, p. 245-49, 1994.
- [4] PUSATCIOGLU, S. Y.; FRICKE, A. L.; HASLER, J. C., Heats of Reaction and Kinetics of a Thermoset Polyester. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.24, p. 937-46, 1979.
- [5] HUANG, Y. J.; CHEN, C. J., Curing of Unsaturated Polyester Resins - Effects of Comonomer Composition. I. Low-Temperature Reactions. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.46, p. 1573-601, 1992.
- [6] ANSI/ASTM D1708-66 (Reapproved 1970), Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics by Use of Microtensile Specimens, p. 569-73.
- [7] HASLAM, J.; WILLIS, H. A.; SQUIRRELL, D. C. M., *Identification and Analysis of Plastics*. London, Butterworth, 1972.

SUMMARY

The use of unsaturated polyester resins in many applications is often limited by their brittleness

and susceptibility to failure. Various additives have been used to improve mechanical properties. In this work, polyester resins of different chemical composition were mixed with SIS copolymer. Their mechanical and dynamic mechanical behaviour shows that, the properties of these materials were drastically affected by the copolymer concentration and the cure conditions.