

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Resinas de Poliéster Insaturado: Relação
Estrutura e Propriedades. Influência da
Adição do Copolímero Poli(Estireno-b-
Isopreno-b-Estireno) nas Propriedades
Mecânicas das Resinas**

Autor: Elisabete Maria Saraiva Sanchez

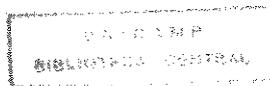
Orientador: Cecília Amélia Carvalho Zavaglia

Co-Orientador: Maria Isabel Felisberti

22/96

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Elisabete Maria
Saraiva Sanchez E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 29 / 03 / 96.

Cecília A. C. Zavaglia
ORIENTADOR



DE BC
UNICAMP
5511
27873
667/96
R\$ 11,00
03/07/96
00090619-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

K889s

Sanchez, Elisabete Maria Saraiva

Resinas de poliéster insaturado: relação estrutura e propriedades. Influência da adição do copolímero Poli(Estireno-b-Isopreno-b-Estireno) nas propriedades mecânicas das resinas. / Elisabete Maria Saraiva Sanchez.-- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadores: Cecília Amélia Carvalho Zavaglia ; Maria Isabel Felisberti.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Poliésteres. 2. Polímeros - Propriedades mecânicas.
3. *Análise dinâmico-mecânica. I. Zavaglia, Cecília Amélia Carvalho. II. Felisberti, Maria Isabel. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica.
- IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**Resinas de Poliéster Insaturado: Relação Estrutura e
Propriedades. Influência da Adição do Copolímero Poli(Estireno-b-
Isopreno-b-Estireno) nas Propriedades Mecânicas das Resinas**

Autor : Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Orientador: Cecília Amélia Carvalho Zavaglia

Co-Orientador: Maria Isabel Felisberti

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação.

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 29 de março de 1996.

S.P. - Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Tese de Doutorado

**Resinas de Poliéster Insaturado: Relação Estrutura e
Propriedades. Influência da Adição do Copolímero Poli(Estireno-b-
Isopreno-b-Estireno) nas Propriedades Mecânicas das Resinas**

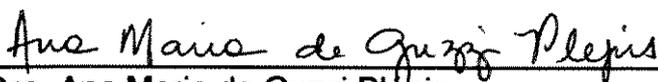
Autor: Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Orientador: Cecília Amélia Carvalho Zavaglia

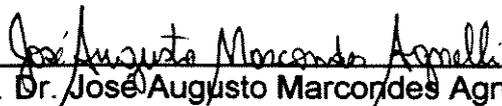
Co-orientador: Maria Isabel Felisberti



Prof. Dra. Cecília Amélia Carvalho Zavaglia, Presidente



Prof. Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis
IQSC - USP



Prof. Dr. José Augusto Marccondes Agnelli
DEMa - UFSCAR



Prof. Dra. Maria Clara Filippini Terardi
DEMa - FEM - UNICAMP



Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
DEMa - FEM - UNICAMP

Campinas, 29 de março de 1996.

Resumo

SANCHEZ, Elisabete Maria Saraiva, *Resinas de Poliéster Insaturado: Relação Estrutura e Propriedades. Influência da Adição do Copolímero Poli(Estireno-b-Isopreno-b-Estireno) nas Propriedades Mecânicas das Resinas*; Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 104 p. Tese (Doutorado).

Esta tese teve como objetivo a avaliação das propriedades térmicas, mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas de quatro resinas de poliéster insaturado comerciais e da modificação destas pela incorporação do copolímero tribloco poli(estireno-b-isopreno-b-estireno). As propriedades térmicas, termo-mecânicas e mecânicas foram avaliadas pelas técnicas TGA, DMA e ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto. A cura das resinas foi acompanhada por DSC. Observou-se que o teor de estireno na resina influencia a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas, estando este fenômeno relacionado à segregação de fases, como avaliado nos ensaios de análise dinâmico-mecânica. O estudo da influência da dispersão do copolímero tribloco SIS nas propriedades térmicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas e no comportamento morfológico das quatro resinas, mostrou que o comportamento mecânico e dinâmico-mecânico são dependentes da composição da resina. A análise da morfologia das misturas resultou em sistemas com separação de fases, porém com baixa adesão entre a matriz vítrea e a fase elastomérica.

Palavras-Chave

Resinas de poliéster insaturado, teor de estireno, poli(estireno-b-isopreno-b-estireno)

Abstract

SANCHEZ, Elisabete Maria Saraiva, *Unsaturated Polyester Resins: Structure-Properties Relationships. Influence of Copolymer Poli(Styrene-b-Isoprene-b-Styrene) in the Mechanical Properties of the Resins*,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 104 p. Tese (Doutorado).

This work aims to evaluate thermal, mechanical, thermo mechanical and morphological properties of four trade unsaturated polyester resins modified by poli(styrene-b-isoprene-b-styrene) triblock copolymer. Thermogravimetric and dynamic mechanical analyses and tensile, flexural and impact resistance tests were carried out in order to investigate these properties. The cure of the resin was followed by DSC technique. The mechanical properties and thermal stability of the resins were affected by the styrene content, which is also related to the phase separation observed. The morphology analysis revealed poor adhesion between the glassy matrix and the elastomeric phase.

Key Words

Unsaturated polyester resins, styrene content, poli(styrene-b-isoprene-b-styrene)

Contribuições em Congressos

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. In: 11° CBECIMAT, 12, 1994, Águas de São Pedro, SP. *Anais*. CBECIMAT: Congresso Brasileiro de Ciência do Materiais, 1994. v.2, p.1099-1102.

SANCHEZ, E. M. S., ZAVAGLIA, C. A. C., FELISBERTI, M. I. Resinas de Poliéster Insaturado Modificadas com Poli(Estireno-b-Isopreno-b-Estireno): Morfologia e Propriedades. In: 3° CONGRESSO ABPOL, 10, 1995, Rio de Janeiro, RJ. *Anais*. ABPOL: Associação Brasileira de Polímeros, 1995. v.2, p.908-912.

SANCHEZ, E. M. S., ZAVAGLIA, C. A. C., FELISBERTI, M. I. Resinas de Poliéster Insaturado: Influência do Teor de Estireno nas Propriedades Térmicas e Mecânicas. In: COBEM-CIDIM95, 12, 1995, Belo Horizonte, MG. *Anais em CD*. ABCM: Associação Brasileira de Ciências Mecânicas, 1995.

Dedico este trabalho

Aos meus pais Gumercindo e Anália, à Tati e à Nê

À George E. Shaw

Agradecimentos

À Cecília pela confiança e solidariedade.

À Bel que nos forneceu todo o apoio e colocou à nossa disposição toda a infra-estrutura do IQ, mas principalmente pela sua amizade, pois não se pode agradecer qualidades, só o prazer de poder partilhá-las.

À Fátima pela sua amizade principalmente nos momentos difíceis.

Ao Valdir Mano pela sua disposição de colaboração em todos os momentos.

Ao Vicente Scalon pela sua generosidade de sempre.

Ao Binho pela amizade na pré-história.

Ao grupo que se fortaleceu junto à Bel e à Valéria Yoshida, pelo convívio agradável no laboratório e nas reuniões onde muito aprendi: Val, Mauricio, Sandra, Silvana, Rodrigo, Denise, Eduardo, Moisés, Daniel, Marcelo, Cristina, Cristiane, Adriana, Rita, Antonio, Cobaia, Roseli, Simone.....

Aos funcionários do IQ sempre prontos a colaborar, especialmente: Iraídes, Alice, Vera, Neusa, Diva, Cláudia, Cássia, Renata, Helena, Ercília, Laurindo, Paula, Iara, Fontana, Paulo, Mário, Waltão.....

Aos funcionários da FEM: Rita, Paulo Bonafé, Cláudia, Zanaga, Claudinho, Gama, Gonçalves, Setembrino, Sarnei, Daniel, Maria do Carmo, Raquel, Fernando, Carlos, Jurandir, Maguida, D. Iracema e D. Sonia, pela colaboração e convívio.

Ao Caio, Augusto e Joana por todo o apoio.

Aos professores membros da banca: Agnelli, Ana, Célia e Maria Clara pela avaliação cuidadosa e sugestões que enriqueceram esta tese.

Ao pessoal da Telebrás, especialmente Joceli e Derval pela pronta colaboração e amizade.

À Fibralit (Guinter e Marcelo) pelo fornecimento de alguns materiais.

À Resana pelos ensaios de impacto, especialmente ao Marcelo Marcon que tão bem nos recebeu.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Sumário

1	Introdução.....	1
	Objetivos.....	4
2	Introdução Teórica.....	5
	Resinas de Poliéster Insaturado.....	6
	Termodinâmica de misturas poliméricas.....	23
	Caracterização de materiais multicomponentes.....	28
3	Experimental.....	32
	Caracterização.....	32
	Condições de cura.....	33
	Amostras para avaliação da influência da concentração de estireno.....	34
	Preparação das misturas UP e SIS.....	34
	Ressonância Magnética Nuclear.....	34
	Espectroscopia no Infravermelho.....	34
	Cromatografia de Permeação em Gel.....	34
	Análise Termogravimétrica.....	35
	Análise Dinâmico-Mecânica.....	35
	Calorimetria Diferencial de Varredura.....	35
	Ensaio Mecânicos.....	36
	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	36

4 Resultados	37
Caracterização	37
a) Resinas	37
b) Poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) (SIS)	48
Resina ORTO1 com diferentes teores de estireno	49
Misturas UP/SIS	55
Influência das condições de cura	55
Influência da concentração de SIS nas misturas	56
Comportamento Mecânico	72
Morfologia	81
5 Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos	93
Conclusões	93
Sugestões para próximos trabalhos	94
Referências Bibliográficas	95
Anexos	103
Espectros de ^1H -RMN	103

Lista de Figuras

1	Esquema simplificado da policondensação de uma resina ortoftálica.....	11
2	Diagrama de uma planta para produção de poliésteres insaturados.....	11
3	Estruturas moleculares dos principais reagentes envolvidos na síntese de resinas UP.....	12
4	Esquema da geração de radicais livres.....	13
5	Esquema das possíveis reações na copolimerização ST/UP.....	14
6	Diagramas de fase: (a) Dependência da energia livre (G) com a composição (ϕ) e temperatura, (b) Comportamento UCTS, (c) Comportamento LCTS.....	25
7	Diagrama de fase ternário.....	26
8	Diagramas de fase ternários para sistemas UP/ST/PMMA e UP/ST/PVAc antes da reação a 25°C.....	27
9	Estrutura das resinas: (a) orto e (b) isoftálica.....	37
10	Curvas de DSC para as resinas livres de estireno.....	39
11	Espectros na região de infravermelho para as resinas utilizadas.....	40
12	Curvas termogravimétricas para as resinas CRISTAL, ISO, ORTO e ORTO1.....	41
13	Curvas de $E' \times T$ para as resinas curadas e para o copolímero SIS.....	42
14	Curvas de $E'' \times T$ para as resinas curadas e para o copolímero SIS.....	43
15	Curvas de $\tan\delta \times T$ para as resinas curadas e para o copolímero SIS.....	43
16	Curvas de DSC para a cura dinâmica das resinas utilizadas.....	45
17	Estrutura do copolímero SIS.....	47
18	Curva termogravimétrica para o copolímero SIS.....	47
19	Curvas termogravimétricas para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.....	49
20	Curvas de $E' \times T$ para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.....	50
21	Curvas de $E'' \times T$ para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.....	51

22	Curvas de $\tan\delta \times T$ para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.....	52
23	Diagrama de fases UP/ST.....	53
24	Curvas carga \times deflexão para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.....	54
25	Curvas de $\tan\delta \times T$ para amostras A e B curadas em diferentes condições.....	56
26	Curvas termogravimétricas para a resina CRISTAL pura, com 3% de SIS e com 5%.....	57
27	Curvas termogravimétricas para a resina ORTO pura, com 3% de SIS e com 10%.....	57
28	Curvas termogravimétricas para a resina ORTO1 pura, com 3% de SIS e com 10%.....	58
29	Curvas termogravimétricas para a resina ISO pura, com 3% de SIS e com 10%.....	58
30	Curvas de $E' \times T$ para a resina CRISTAL pura, com 3% de SIS e com 5%.....	60
31	Curvas de $E'' \times T$ para a resina CRISTAL pura, com 3% de SIS e com 5% de SIS.....	61
32	Curvas de $\tan\delta \times T$ para a resina CRISTAL pura, com 3% de SIS e com 5%.....	61
33	Curvas de $E' \times T$ para a resina ORTO pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10% e com 15%.....	63
34	Curvas de $E'' \times T$ para a resina ORTO pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10% e com 15%.....	63
35	Curvas de $\tan\delta \times T$ para a resina ORTO pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10% e com 15%.....	64
36	Curvas de $E' \times T$ para a resina ORTO1 pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10%, com 15% e com 20%.....	66
37	Curvas de $E'' \times T$ para a resina ORTO1 pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10%, com 15% e com 20%.....	66
38	Curvas de $\tan\delta \times T$ para a resina ORTO1 pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10%, com 15% e com 20%.....	67
39	Curvas de $E' \times T$ para a resina ISO pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10%.....	67
40	Curvas de $E'' \times T$ para a resina ISO pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10%.....	68
41	Curvas de $\tan\delta \times T$ para a resina ISO pura, com 3% de SIS, com 5%, com 10%.....	68
42	Cura dinâmica para a resina CRISTAL pura e com 5% de SIS.....	70
43	Cura dinâmica para a resina ORTO pura e com 5% de SIS.....	70
44	Cura dinâmica para a resina ORTO1 pura e com 5% de SIS.....	71
45	Cura dinâmica para a resina ISO pura e com 5% de SIS.....	71
46	Tensão de ruptura para as resinas ORTO e ISO.....	73
47	Alongamento na ruptura para as resinas ORTO e ISO.....	74

48	Curvas ilustrativas de carga × deflexão para as resinas.....	75
49	Módulo de elasticidade em flexão para as resinas e suas misturas com SIS.....	77
50	Resistência à flexão para as resinas e suas misturas com SIS.....	78
51	Deformação na ruptura por flexão para as resinas e suas misturas com SIS.....	79
52	Resistência ao impacto para as resinas ORTO1 e ISO e suas misturas com SIS.....	81
53	Micrografias das fraturas das resinas ISO e ORTO1 e com SIS.....	82
54	Diagrama esquemático das regiões na superfície de fratura de uma resina epoxi.....	83
55	Diagrama esquemático das regiões na superfície de fratura de uma resina epoxi modificada com sílica.....	83
56	Micrografias da superfície de fratura da resina CRISTAL e misturas com SIS.....	84, 85
57	Micrografias da superfície de fratura da resina ISO e misturas com SIS.....	86, 87
58	Micrografias da superfície de fratura da resina ORTO1 e misturas com SIS.....	88, 89
59	Micrografias da superfície de fratura da resina ORTO e misturas com SIS.....	90, 91

Lista de Tabelas

1	Resinas utilizadas.....	32
2	Composição e algumas características das resinas utilizadas.....	38
3	Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima e % de resíduo a 1000°C das resinas utilizadas.....	40
4	Transições observadas para as diferentes resinas curadas.....	44
5	Calor de reação a partir da cura dinâmica.....	46
6	Temperaturas de transição vítrea (Tg) do copolímero SIS obtidas por DMA.....	48
7	Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (TDM) e % de resíduo a 1000°C para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.....	49
8	Temperatura de transição vítrea (Tg) e de relaxações secundárias para a resina ORTO1 curada com diferentes teores de estireno.....	52
9	Condições de cura para a mistura constituída de 93% de resina ISO e 7%SIS.....	55
10	Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (TDM) e porcentagem de resíduo a 1000°C em função da composição.....	59
11	Temperaturas de transição vítrea e temperaturas correspondentes às relaxações secundárias das resinas e misturas com SIS.....	62
12	Calor da reação de cura das misturas UP/SIS.....	69
13	Propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração.....	72
14	Propriedades mecânicas obtidas em ensaios de flexão.....	76

Abreviações e Símbolos

- DMA - análise dinâmico-mecânica
- DSC - calorimetria diferencial de varredura
- DTA - análise térmica diferencial
- E - módulo de elasticidade
- E' - módulo de armazenamento
- E'' - módulo de perda
- FTIR - espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier
- GPC - cromatografia de permeação em gel
- ¹H-RMN - ressonância magnética de prótons
- LCTS - mínima temperatura crítica
- \overline{M}_n - massa molar numérica média
- \overline{M}_w - massa molar ponderal média
- PMMA - poli(metacrilato de metila)
- PS - poliestireno
- PVAc - poli(acetato de vinila)
- r - deformação na ruptura por flexão
- SEM - microscopia eletrônica de varredura
- SIS - poli(estireno-b-isopreno-b-estireno)
- ST - estireno
- tan δ - fator de perda
- TDM - temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima
- TEM - microscopia eletrônica de transmissão
- Tg - temperatura de transição vítrea
- TGA - análise termogravimétrica
- THF - tetrahidrofurano

UCTS - máxima temperatura crítica

UP - poliéster insaturado

σ_R - tensão de ruptura

ε_R - alongamento na ruptura

Capítulo 1

Introdução

Existe atualmente um grande interesse científico e tecnológico nas relações entre estrutura e propriedades de resinas termofixas que são utilizadas em compósitos.

O potencial da utilização de resinas de poliéster insaturado reforçadas com fibras de vidro tem sido explorado há bastante tempo nas indústrias aeroespacial, de construção, de móveis e transportes. A vantagem de se utilizar esse material além do seu baixo custo e versatilidade de dimensões, é sua estabilidade térmica e dimensional, bom isolamento elétrico, excelentes propriedades mecânicas, boa resistência a produtos químicos e ser leve.

No entanto, alguns problemas relacionados à reação de cura dessas resinas, apesar de exaustivamente estudados, ainda não estão completamente elucidados, o que pode ser comprovado pelas inúmeras e recentes publicações envolvendo todos os aspectos que envolvem a cura e a produção de resinas de poliéster, em revistas especializadas.

A utilização de resinas de poliéster insaturado em aplicações que não utilizem os reforços tradicionais, na forma de fibras, é ainda limitada devido à sua fragilidade. Um outro problema é a contração durante a cura. Aditivos termoplásticos e na forma de compostos inorgânicos têm sido divulgados como eficazes no controle da contração, mas a ação destes aditivos ainda é um dos assuntos mais explorados na literatura.

As resinas de poliéster insaturado dependem ainda de um fator de fundamental importância em relação às propriedades do produto final. A sua transformação em um sistema

rígido envolve a copolimerização com um monômero, geralmente o estireno. As resinas comerciais contém cerca de 30 a 40% de estireno. Dependendo da composição da resina, existe maior ou menor miscibilidade entre esta e o estireno. Se a miscibilidade for muito baixa pode haver uma maior homopolimerização do monômero, formando poliestireno, que resulta em mais uma fase no sistema, alterando as propriedades do material curado.

A composição da resina é, portanto, um dos parâmetros mais importantes para se tentar compreender a relação entre estrutura e propriedades. A produção industrial, mesmo no caso de produtos mais simples, pode ser bastante prejudicada por pequenas mudanças na composição das resinas.

A melhora na tenacidade também tem sido bastante estudada, com resultados nem sempre positivos. O fato é que, apesar de existirem várias teorias envolvendo este assunto, somente ensaios experimentais podem fornecer respostas.

A hipótese de que a dispersão de compostos elastoméricos em matrizes rígidas pode melhorar as propriedades mecânicas destas, é bastante aceita. Várias tentativas têm sido realizadas no caso de resinas de poliéster insaturado e epoxi. Neste sentido, têm sido estabelecidos requisitos para que a modificação melhore a resistência ao impacto das matrizes. No caso de resinas termofixas, o elastômero deve ser misturado à estas antes da reação de cura e precipitar como uma segunda fase durante a reação. A adesão entre as fases tem sido apontada como o requerimento mais importante para a melhora das propriedades, porém sistemas com boa adesão nem sempre apresentam o efeito desejado.

No caso de blendas poliméricas, copolímeros em bloco ou enxertados, contendo blocos com a mesma composição dos componentes que formam a matriz rígida, são utilizados para melhorar a compatibilidade e adesão entre as fases, porque teoricamente reduzem a tensão interfacial entre estas.

Partindo deste princípio, o elastômero tribloco poli(estireno-b-isopreno-b-estireno), SIS, um dos sistemas comerciais mais importantes dentre os elastômeros termoplásticos, foi testado neste trabalho, com o objetivo de se avaliar a sua interação com resinas de poliéster

insaturado comerciais. Não foram encontradas na literatura referências sobre a utilização do copolímero SIS para a modificação de propriedades de resinas termofixas.

A utilização do copolímero SIS como fase dispersa em blendas com polietileno foi utilizada por Getlichermann e David (1994) com a finalidade de desenvolver um material foto-degradável. Nesse caso a função da fase dispersa foi de iniciar a foto-degradação e fragmentação. O mecanismo da reação de degradação foi atribuído apenas à presença da fase dispersa como uma alteração morfológica capaz de induzir a reação.

Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

Estudar o comportamento de resinas de poliéster insaturado comerciais, UP, de diversas composições, bem como a influência da concentração de estireno na miscibilidade de UP com poliestireno (PS), através de técnicas como DMA, DSC, SEM, TGA e ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto, tendo como finalidade o estabelecimento de uma relação estrutura-propriedades;

Modificar as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas de resinas UP pela incorporação do copolímero poli(estireno-b-isopreno-b-estireno), SIS.

Capítulo 2

Introdução Teórica

Resinas de poliéster insaturado, UP, são consideradas as mais importantes para a obtenção de compósitos, principalmente os que utilizam fibras de vidro como reforço, já que oferecem um bom balanço de propriedades, são relativamente baratas e podem ser moldados por inúmeros processos de fabricação.

Compósitos reforçados com fibras de vidro formam uma classe de materiais versáteis que gradativamente vêm substituindo materiais convencionais como metais, madeira e concreto em aplicações de engenharia. Embora termoplásticos e termofixos sejam utilizados como matrizes, as resinas UP são as mais utilizadas (Azim *et al* 1994). Porém, seu uso é limitado em muitas aplicações por sua fragilidade e tendência à quebra. Além disso a contração durante a cura pode causar empenamentos e rachaduras (Suspène e Pascault 1990). Vários tipos de aditivos, termoplásticos ou elastoméricos, têm sido adicionados a essas resinas no intuito de diminuir ou eliminar a contração, melhorar as propriedades mecânicas e a qualidade das superfícies moldadas (Suspène e Pascault 1990, Lem e Han 1983).

A necessidade de materiais com propriedades diferentes dos já conhecidos tem levado a um crescente interesse em misturas poliméricas. A técnica de blendagem produz novos materiais com propriedades específicas, sendo amplamente empregada. Assim uma fase elastomérica dispersa em um polímero quebradiço aumenta a tenacidade e o alongamento na ruptura. Uma fase rígida adicionada a uma borracha aumenta sua resistência ao esforço mecânico diminuindo a tendência de fluir ou sofrer deformação permanente sob carga (Nielsen 1974).

Exemplos de blendas de elastômeros com resinas termofixas são conhecidos comercialmente há vários anos. Resinas fenólicas, por exemplo, têm sido utilizadas para aumentar a dureza de compostos de borracha. Por outro lado, elastômeros também têm sido utilizados para modificar as propriedades de resinas epoxi e de poliésteres insaturados (Das *et al* 1994).

No caso de blendas em que a fase elastomérica melhora a resistência ao impacto, assume-se que a fase elastomérica dispersa é que absorve parte da energia mecânica (Ward 1990).

As propriedades mecânicas de um termofixo dependem da cinética de polimerização e da densidade de reticulação (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 (Pusatcioglu *et al* 1979).

As resinas UP comerciais são misturas de polímeros lineares insaturados de baixa massa molar, resultantes da esterificação de ácidos insaturados bifuncionais ou seus anidridos com um ou mais glicóis, dissolvidos em um monômero polimerizável via mecanismo radicalar, geralmente o estireno, ST. Os dois componentes correagem e a resina endurece após a introdução de um iniciador, normalmente um peróxido, e um acelerador, formando uma estrutura rígida e não fusível (Hsu e Lee 1993). A composição química, o grau de insaturação da resina, o monômero e suas proporções relativas determinam a complexidade e as características da estrutura formada.

Resinas de Poliéster Insaturado

As resinas de poliéster insaturado foram as primeiras dentre as muitas resinas sintéticas que são hoje a base da indústria de plásticos. Em 1847, o químico sueco Berzelius reagiu ácido tartárico com glicerol, que formou uma massa resinosa, poli(tartarato de glicerila). Já era então o produto de reação de um polioli e um ácido, que é a resina de poliéster, embora tenha permanecido como uma curiosidade de laboratório por muitos anos. O próximo marco na

história dessas resinas foi a publicação de Vorlander sobre a primeira resina de poliéster insaturado, em 1894. Esse trabalho foi continuado por W.J. Smith em 1901, levando ao desenvolvimento das resinas alquídicas a partir de 1913. A modificação dessas resinas com vários óleos vegetais produziu uma excelente base para tintas de uso externo, sendo que a explosão de resinas alquídicas para recobrimentos de superfície se deu nos vinte anos seguintes (Parkin, 1970).

A história moderna das resinas de poliéster insaturado começa com a patente de Carleton Ellis em 1922, publicada em 1933. Centenas de publicações se sucederam por dez anos. Vale ressaltar trabalhos como de Dystra em 1934, de Bradley, Kropa e Johnston e depois novamente de Ellis, que mostram a copolimerização de resinas de poliéster maleico com monômeros de estireno na presença de catalisadores de peróxido. Muskat mostrou depois que o anidrido ftálico pode reagir com anidrido maleico e glicol para reduzir a tendência à cristalização e melhorar a miscibilidade da resina com estireno. A partir desse estágio até hoje as resinas de poliéster não foram muito mudadas. As inovações abrangem principalmente as proporções e a natureza dos reagentes (Parkin, 1970).

A revisão histórica dessas resinas não seria completa sem mencionar o trabalho clássico de Carothers sobre a teoria da condensação de polímeros e poliésteres em 1929, e a teoria geral de Kienle de formação de polímeros baseada em estudo de poliésteres nos anos de 1930 e 1936 (Parkin, 1970).

O desenvolvimento comercial dessas resinas começou nos Estados Unidos em 1941, quando uma série de resinas alílicas foram utilizadas para substituir o vidro. A próxima aplicação foi uma resina alílica de baixa pressão que, reforçada com fibra de vidro, foi utilizada em aviões. Em 1946 essas resinas eram disponíveis nos Estados Unidos e Inglaterra, sendo constituídas de dietileno glicol, maleato e estireno.

Embora até 1946 essas fossem apenas resinas de contato, podiam ser reforçadas com fibra de vidro e curadas em moldes ou laminadas com pequena ou nenhuma pressão. A cura, porém, exigia temperaturas de no mínimo 100°C e era inibida pelo ar. Essas duas desvantagens restringiam o tamanho e a complexidade das peças. Foram desenvolvidos então sistemas de

cura a frio pelo uso de amina terciária (dimetilnilina) em presença de peróxido de benzoíla. Muitos outros sistemas foram desenvolvidos e o peróxido de metil-etil-cetona com octoanato ou benzoato de cobalto foi utilizado pela primeira vez em 1947.

O problema de inibição pelo ar foi resolvido dois anos depois pela adição de graxa na resina. Embora essa solução ainda seja utilizada, existem hoje outras alternativas (Parkin 1970).

Atualmente, a escolha dos reagentes pode definir as propriedades finais da resina. A composição da resina é de fundamental importância, pois as menores variações no arranjo químico afetam as propriedades. De acordo com a necessidade, podem ser preparadas resinas em que se controlam propriedades como resistência mecânica, flexibilidade, cor, estabilidade e facilidade de manipulação. Esse controle pode ser feito variando-se o teor de insaturações, tipo de polióis e de ácidos utilizados. Os ácidos do tipo ftálico reduzem a densidade das ligações cruzadas e a distorção térmica, sem afetar as propriedades mecânicas de tração, flexão e compressão. Ácidos de cadeia longa aumentam a flexibilidade. Os ácidos dicarboxílicos insaturados mais utilizados são o maleico e o fumárico. A função dos ácidos ou anidridos insaturados é fornecer as insaturações, ou seja, os pontos reativos para a formação das reticulações entre as cadeias do polímero durante a reação de cura. O anidrido maleico é mais barato que o ácido fumárico e contém um mol a menos de água que o ácido dicarboxílico livre, que é mais favorável para a condensação. Durante esse processo, o excesso de ácido maleico isomeriza na forma de ácido fumárico. O uso do ácido fumárico em vez do maleico na condensação aumenta a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas do produto.

Os ácidos dicarboxílicos saturados podem conferir características especiais às resinas. O ácido ortoftálico, usado exclusivamente na forma de anidrido, é o mais empregado pelo seu baixo custo. O ácido isoftálico é usado quando se deseja um produto com melhor estabilidade térmica, melhor resistência mecânica e maior resistência a produtos químicos. O ácido tereftálico pode produzir resinas com alta resistência ao impacto, alta estabilidade térmica e resistente à exposição a intempéries. O ácido adipico, em função de sua cadeia carbônica flexível, é usado quando se requer resinas de baixa dureza e misturas de resinas que são usadas para plastificar resinas duras. O anidrido tetrahidroftálico é usado para resinas com alta

resistência ao impacto, mas com limitada resistência à exposição a intempéries. Com o ácido hexacloro-endometileno-tetrahidroftálico pode-se produzir resinas com baixa inflamabilidade e boa resistência química. O ácido tetrabromoftálico também confere baixa inflamabilidade, mas tende a sofrer forte descoloração quando exposto à luz solar devido à perda de bromo.

Os glicóis também podem conferir características especiais à resina. O etileno glicol é o de menor custo, mas reduz a miscibilidade da resina com o estireno. É usado geralmente em combinação com outros glicóis como dietileno, dipropileno ou butileno glicol. O propileno glicol (1,2-propanodiol) é o mais utilizado para resinas de uso geral, apresentando boa compatibilidade com o estireno e conferindo boas propriedades mecânicas. O uso de dietileno e dipropileno glicol leva à plastificação da resina e aumenta a absorção de água. O neopentil glicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol) aumenta a estabilidade térmica, a resistência química e à intempéries, particularmente quando combinado com ácido isoftálico, produzindo resinas de alta qualidade para construção de plantas químicas. Bisfenol A etoxilado ou propoxilado é usado para resinas que requerem alta estabilidade térmica e extrema resistência química, porém, traços dos grupos fenólicos podem interferir na cura.

Os monômeros que podem ser utilizados para a reticulação das resinas UP são os vinílicos, alílicos e compostos acrílicos. Eles são facilmente miscíveis com as resinas e a velocidade de homopolimerização não excede a velocidade de copolimerização com a cadeia UP. O estireno é o monômero mais adequado para estes sistemas, principalmente pelo seu baixo custo.

Alguns aditivos podem ser adicionados às resinas UP como por exemplo inibidores, cuja função é prevenir a polimerização prematura, assegurando um tempo mínimo de estocagem. O mais utilizado é a hidroquinona. Pode-se também adicionar às resinas branqueadores óticos, agentes tixotrópicos, retardantes de chama, cargas, etc. (Elvers *et al* 1992). Os inibidores reagem com os radicais de iniciação e/ou propagação, tornando-os espécies não radicais ou radicais de reatividade muito baixa (Ramis e Salla 1995).

As resinas preparadas com ácido ortoftálico são consideradas de uso geral. Nelas, a proximidade dos grupos ácidos do ácido ortoftálico gera uma resina de cadeia mais curta.

Resinas UP ortoftálicas com baixo índice de acidez são obtidas pela adição de um excesso de glicol, o que prejudica a resistência química do produto final, em razão da afinidade que este tem pela água.

Nas resinas isoftálicas os grupos ácidos encontram-se mais distantes entre si, não havendo interferência estérica na formação da cadeia do polímero, permitindo a obtenção de cadeias mais longas, sem adição excessiva de glicol. As cadeias mais longas conferem maior resistência ao impacto. O baixo conteúdo de glicol livre torna a resina um produto não sensível à água, conferindo também propriedade de resistência ao ataque por produtos químicos.

O ácido tereftálico não é usualmente utilizado para produção de resinas UP por causa do seu alto custo e alto ponto de fusão, que dificulta a síntese. Porém, estudos recentes mostram que o poli(tereftalato de etileno), PET, reciclado a partir de garrafas de bebidas, pode ser modificado para produzir resinas de poliéster insaturado. As resinas obtidas a partir de PET mostram uma estrutura reticulada com propriedades mecânicas superiores às com base orto ou isoftálica. Além disso, o tempo do processo de produção pode ser reduzido em até 50% (Rebeiz *et al* 1995). A aplicação mais divulgada de resinas UP produzidas a partir de PET reciclado é a obtenção de compósitos com cargas inorgânicas chamados de concreto polimérico (Rebeiz, Fowler e Paul 1991, 1992).

A reação de obtenção do polímero linear insaturado é uma reação típica de policondensação entre quantidades aproximadamente estequiométricas dos reagentes, com um leve excesso de glicol, ocorrendo como esquematizado na figura 1.

Teoricamente, cadeias de comprimento indefinido podem ser construídas, mas na prática, a reação continua até que 10 a 30 ligações sejam feitas, dando poliésteres de massa molecular na faixa de 1000 a 2000 g/mol. A policondensação geralmente é feita sem catalisador a 200°C e atmosfera inerte. Na figura 2 temos o diagrama de uma planta industrial para essa reação (Parkin 1970).

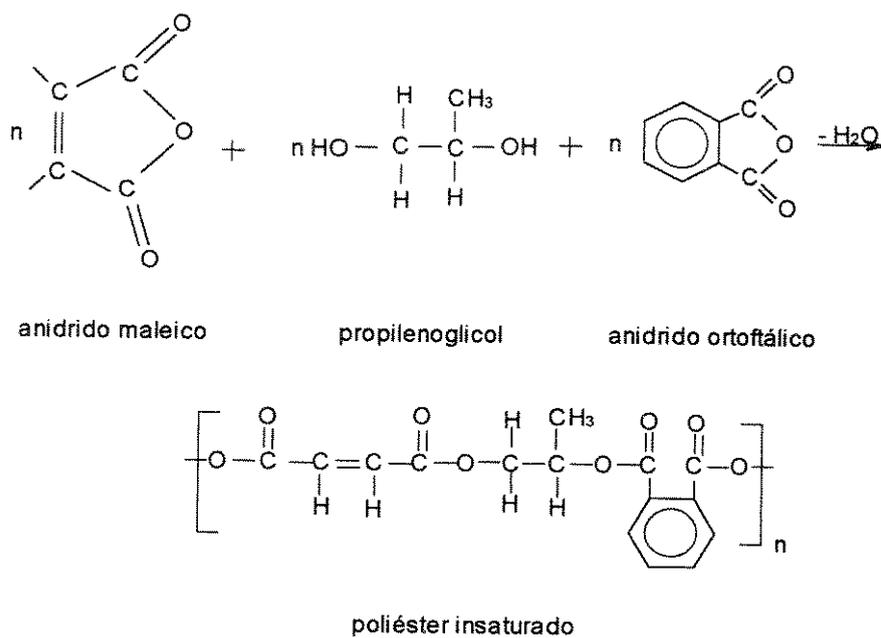


Figura 1: Esquema simplificado da policondensação de uma resina UP ortoftálica.

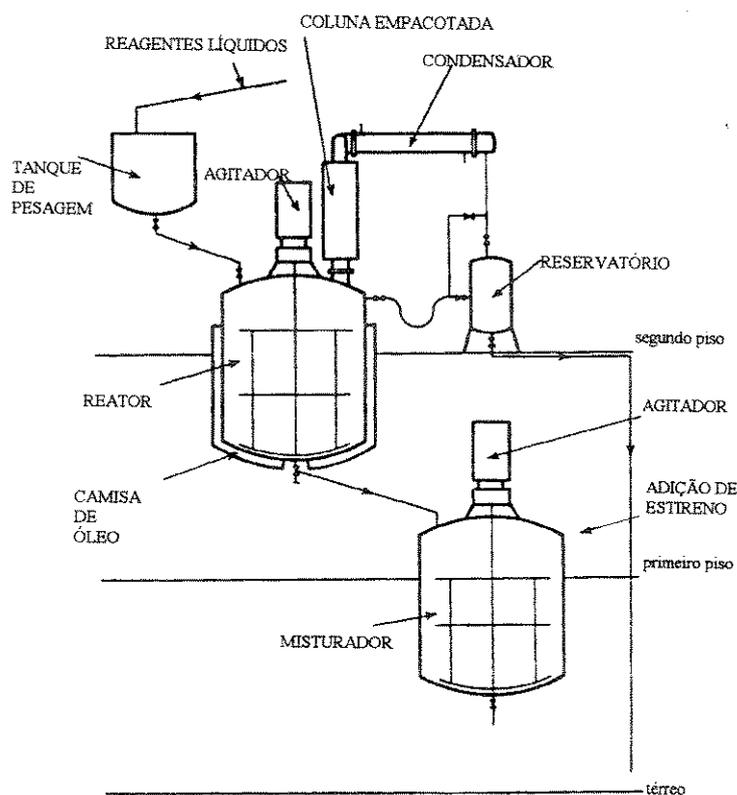


Figura 2: Diagrama de uma planta para produção de poliésteres insaturados.

Na figura 3 vemos as estruturas moleculares dos principais reagentes envolvidos.

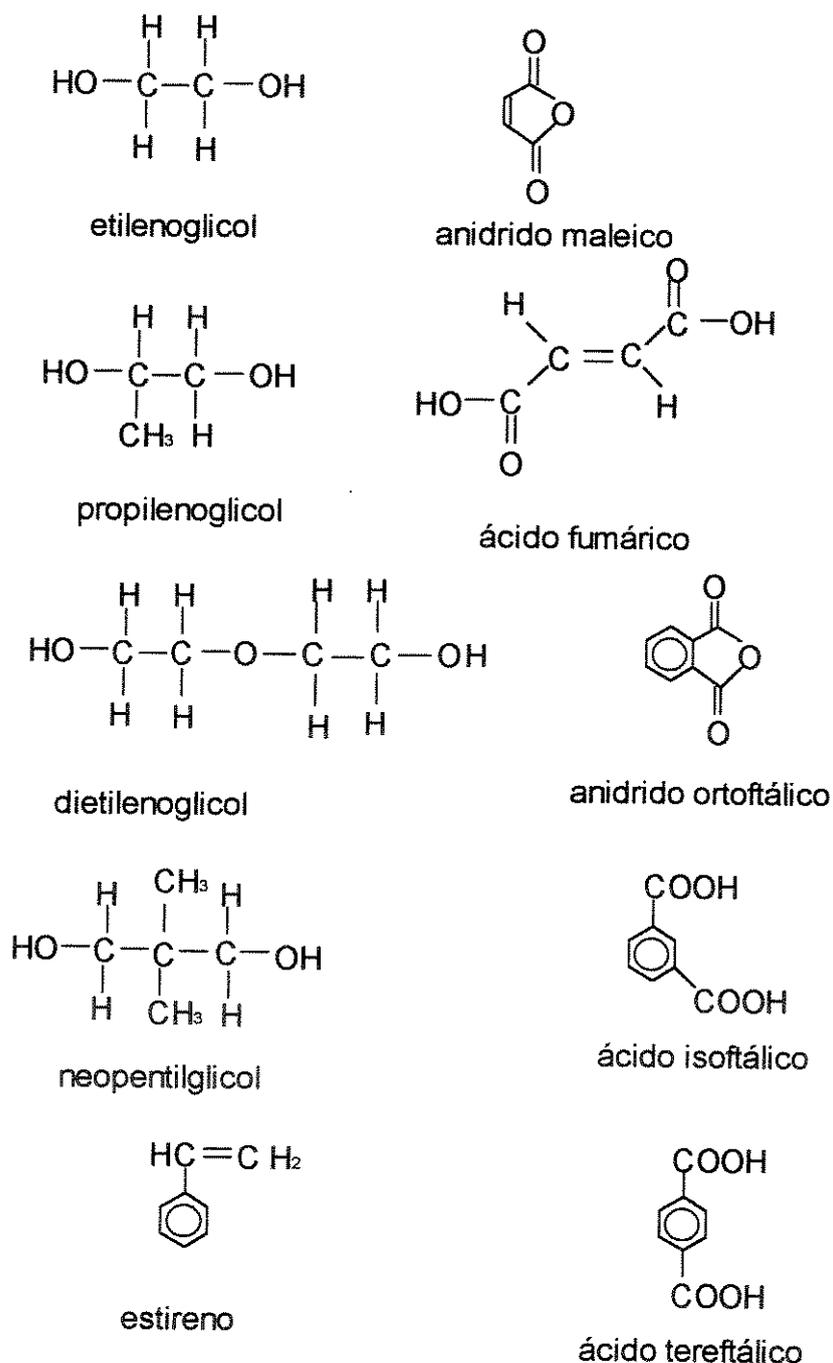


Figura 3: Estruturas moleculares dos principais reagentes envolvidos na síntese de resinas UP.

A reação de cura de resinas UP é basicamente uma copolimerização em cadeia via radical livre entre o ST e a resina de poliéster insaturado. A reação é iniciada por um sistema catalítico de radicais livres, à temperatura ambiente. Esse sistema é constituído por peróxidos

orgânicos ativados por aceleradores ou promotores. Os peróxidos orgânicos são erroneamente chamados de catalisadores, porque na realidade precisam ser decompostos para iniciar a reação. A ligação O-O no peróxido de benzoila pode ser quebrada pela ação do calor a temperaturas acima de 70°C ou sua quebra pode ser acelerada por aminas aromáticas terciárias como dimetil ou dietilanilina, à temperatura ambiente. Embora esse sistema seja bastante reativo, há a desvantagem de causar algum amarelecimento no produto final. O amarelecimento pode ser evitado quando se usam peróxidos alifáticos como peróxido de ciclohexanona e de metil-etil-cetona. Estes podem originar radicais livres a temperaturas entre 80 e 100°C ou serem ativados à temperatura ambiente por metais de transição. O ativador mais utilizado é o cobalto na forma de octoato ou naftenato. Os radicais gerados retiram um elétron do monômero vinílico (ST), dando início à reação em cadeia (figura 4).

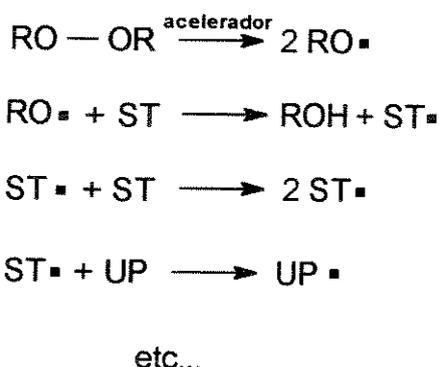


Figura 4: Esquema da geração de radicais livres.

A reação de cura entre o poliéster insaturado e o estireno passa por vários estágios. O primeiro é o período de indução, em que os primeiros radicais livres formados reagem com os inibidores, adicionados para aumentar o tempo de vida da resina. Este período permite que sejam incorporados reforços nos compósitos. Com o consumo dos inibidores e a geração de uma concentração crítica de radicais, a reação em cadeia ocorre, sendo teoricamente um processo autocatalítico. O ponto de gel é atingido quando a estrutura tridimensional começa a se formar. Substantial quantidade de calor é envolvida na cura. A temperatura que é alcançada depende da espessura da camada de resina, da natureza da superfície do molde e das concentrações do iniciador e do acelerador.

Na reação de cura de resinas UP com ST, pode ocorrer reação entre ST-ST, ST-UP e UP-UP, como esquematizado na figura 5.

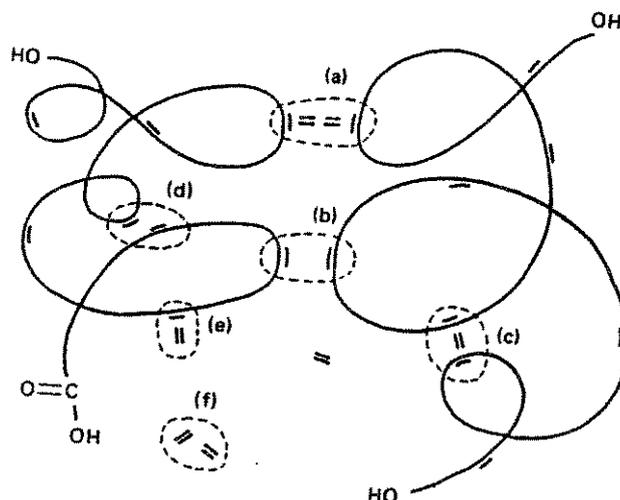


Figura 5: Esquema das possíveis reações na copolimerização ST/UP; reticulação intermolecular: (a) UP-ST-UP e (b) UP-UP; ciclicização intramolecular: (c) UP-ST-UP e (d) UP-UP; ramificação: (e) UP-ST; homopolimerização do ST: (f) ST-ST (Yang e Lee 1988).

A composição, o sistema de acelerador e iniciador utilizado, a temperatura da reação e de pós cura, afetam a cinética de cura de diferentes maneiras. Além disso, a concentração de ST na resina UP altera a morfologia e as propriedades do produto final. O fato das propriedades do produto final dependerem de tantas variáveis, tem levado a uma infinidade de pesquisas nessa área. Na realidade, torna-se necessário um estudo detalhado do comportamento de fases tanto da mistura UP-ST, como da resina UP com os diversos aditivos utilizados.

Um aspecto importante nestes sistemas é a influência do teor do comonômero nas propriedades finais da resina curada. Vários trabalhos têm sido publicados a respeito da miscibilidade do ST com a resina UP.

Jacobs e Jones (1992) relacionaram um sistema UP/ST a um poliestireno de alto impacto, considerando que a morfologia de um material polimérico pode ser altamente afetada pela relação entre a cinética de polimerização e a termodinâmica das misturas e a cinética da separação de fases. Este fator morfológico é muito importante na preparação de poliestireno

de alto impacto a partir da polimerização de estireno na presença de um elastômero. Os autores consideram uma resina UP um sistema similar, exceto por ser um polímero de massa molar relativamente baixa dissolvido em estireno. Nesse caso, não se observa separação de fases macroscópica, mas sim o desenvolvimento de uma microestrutura formada por áreas com grande variação na densidade de reticulação. Foram comparados sistemas curados à temperatura ambiente e sistemas pós-curados a 130°C, nos quais se variou a concentração do acelerador, octoato de cobalto. Resultados de análise dinâmico-mecânica revelaram que os dois sistemas apresentam uma estrutura heterogênea, constituída de domínios altamente reticulados cercados por áreas menos reticuladas.

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 fases. A formação de tais estruturas afeta a cura influenciando nas propriedades do produto final. A ciclização devido a reações intramoleculares entre UP e ST é a explicação mais comum. A formação de anéis consome grupos vinílicos mas não contribui para a formação da rede polimérica.

Zheng *et al* (1988) constataram que existe separação de fases em amostras curadas à temperatura ambiente e que a morfologia final pode ser alterada por tratamento térmico.

Ramis e Salla (1992) observaram por cromatografia de permeação em gel (GPC), de extratos de resina curada a 30°C, que uma parte de poliéster e de estireno não contribuem para a formação da rede polimérica.

Azim *et al* (1994) analisaram o efeito da estrutura química da resina na 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 200h através de espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Estudos da solubilidade de resinas UP com ST analisando aspectos como influência da massa molar e da natureza química da resina UP foram realizados por Buffá e Borrajo (1994).

Eles constataram que, geralmente, o aumento na massa molar diminui a miscibilidade, sendo que esta pode ser controlada pela composição do monômero.

O comportamento cinético da formação de matrizes termofixas para compósitos tem sido amplamente divulgado como um fenômeno importante que governa as mudanças morfológicas na estrutura polimérica (Kenny 1994). Um grande número de pesquisadores tem se dedicado a estudar a cinética de cura de resinas UP, avaliando desde a influência do comonômero, de aditivos elastoméricos ou termoplásticos, cargas a diversos sistemas para iniciar a reação de cura.

A reação de copolimerização é acompanhada pela liberação de calor. A medida desse calor em função do tempo e da temperatura é um dos métodos mais úteis para se determinar a cinética de cura de termofixos (Pusatioglu *et al* 1979).

Kubota (1975) assume que o calor exotérmico da cura de resinas UP está associado com as reações de propagação do radical livre do estireno, com a dupla ligação do poliéster insaturado e com a decomposição do iniciador de peróxido, sendo este último desprezível em relação ao primeiro. Por isso, parece razoável assumir que o calor gerado por unidade de massa ou volume durante uma cura isotérmica seja proporcional ao número de duplas que reagem por unidade de massa ou volume (Pusatcioglu *et al* 1979).

Calores de reação isotérmica, obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC), são usados para estimar o grau de conversão. No caso de resinas termofixas assume-se que a quantidade de calor gerado durante a reação de cura é diretamente proporcional ao grau de cura, ou extensão da reação, α , de uma amostra, a um determinado tempo. Faz-se então uma relação entre velocidade de cura, $d\alpha/dt$, e a taxa de transferência de calor, dQ/dt , como mostra a equação 1.

$$d\alpha / dt = (1 / Q_T) (dQ / dt) \quad (1)$$

Integrando a equação 1 em relação ao tempo, obtém-se o grau de cura relativo, α :

$$\alpha = 1 / Q_T \int_0^t [dQ / dt]_T \quad (2)$$

Nas equações 1 e 2, o calor total de cura (Q_{total}) é dado por:

$$Q_{total} = Q_i + Q_r \quad (3)$$

onde Q_i é o calor gerado durante a reação isotérmica e Q_r o calor residual obtido quando se aquece a amostra a uma determinada temperatura a uma taxa fixa de aquecimento (geralmente $10^\circ\text{C} / \text{min}$), (Han e Lem 1983).

Embora várias reações estejam ocorrendo simultaneamente durante o processo de polimerização, modelos simples têm sido desenvolvidos com base na suposição de que apenas uma reação pode representar a totalidade do processo de cura. O modelo mais simples corresponde a uma expressão cinética de ordem n :

$$d\alpha / dt = k (1-\alpha)^n \quad (4)$$

onde n é a ordem da reação e k a constante de velocidade dada pela expressão de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp (-E / RT) \quad (5)$$

onde k_0 é a constante pré-exponencial; E , a energia de ativação; e T , a temperatura absoluta. Para um teste isotérmico, a equação 4 prevê uma velocidade máxima de reação num tempo igual a zero. Assim, se um processo isotérmico é caracterizado por uma velocidade máxima de reação em qualquer ponto diferente do início da reação, o modelo descrito por essa equação não pode ser aplicado. Nesse caso deve ser utilizado o modelo autocatalítico com duas constantes cinéticas (k_1, k_2) e duas ordens de reação (m, n), equação 6.

$$d\alpha / dt = (k_1 + k_2 \alpha^n) (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

Além disso, a equação 6 também prevê o comportamento de alguns termofixos caracterizados por uma velocidade inicial de reação igual a zero (Kenny 1994).

Em testes dinâmicos, o calor total da reação é obtido pela variação da temperatura numa taxa constante, a partir da temperatura ambiente até geralmente 200 a 250°C. Lucas *et al* (1993), apresentam calores de reação para uma resina ortoftálica curada com vários teores de estireno, e fazem uma relação com um valor máximo de temperatura de transição vítrea (Tg). Formulações com UP/ST nas razões 2 e 3 levaram a uma maior Tg.

Na revisão feita por Cuadrado *et al* (1983) são citados desde modelos empíricos baseados na auto-aceleração e modelos definidos a partir de resultados obtidos pela técnica de ressonância de spins até modelos para copolimerização via radicais livres. Os estudos através de DSC e medidas de capacitância dielétrica mostraram que há uma completa mudança na cinética de cura para diferentes faixas de temperatura, e que esta está relacionada com o mecanismo de geração dos radicais livres.

Pusatcioglu *et al* (1979) comparam um modelo cinético com resultados experimentais, descrevendo o processo de auto-aceleração, conhecido como efeito de gel, considerada uma situação singular que se desenvolve durante a cura.

Tão logo a reticulação seja iniciada, a mobilidade do sistema e a frequência de colisões diminuem rapidamente e o gel se forma.

Lam *et al* (1990) propõem um modelo refinado de autocatálise que remove a restrição que a reação de cura alcança conversão máxima menor que uma unidade, proposta em alguns modelos.

Huang e Chen (1992, 1993) estudaram a cinética de cura em função da composição do comonômero para várias faixas de temperatura. Huang e Leu (1993) acompanharam a cura de resinas UP por DSC e FTIR para vários sistemas de iniciadores na faixa de temperatura de 30 a 50°C. Ramis e Salla (1992) propuseram modelos para descrever a conversão na cura com

estireno. Hsu e Lee (1991) utilizaram resultados de ressonância eletrônica de spins, para monitorar os radicais formados, e propuseram mecanismos de formação da microestrutura .

Quanto aos inibidores adicionados às resina para garantir um determinado tempo de estocagem, sabe-se que não afetam o grau de cura das resinas. Ramis e Salla (1995) estudaram por DSC o efeito do inibidor hidroquinona na cura de uma resina UP. Os resultados mostraram que a hidroquinona inibe e retarda o processo de cura da resina com iniciador, mas não tem um efeito importante no grau de cura final e na conversão desejada.

Com o objetivo de se produzir peças moldadas com superfícies lisas e boa estabilidade dimensional em condições de serviço, muitas pesquisas têm sido realizadas para se determinar o comportamento dos aditivos chamados *low-profile*, que geralmente são utilizados para diminuir a contração durante a cura de sistemas que utilizam resinas UP. Os mais utilizados são o poli(acetato de vinila) (PVAc) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA).

Pattison *et al* (1975) estudaram a morfologia produzida num sistema UP/ST, em que se adicionou PVAc, acompanhando a cura com o aumento de temperatura em um microscópio ótico. E neste mesmo ano Kubota publicou um estudo por DSC da cinética de cura de um sistema de resina de poliéster utilizando acetato butirato de celulose como aditivo *low-profile* e CaCO_3 como carga. O estudo mostrou que o aditivo não participa da cura, mas aumenta a viscosidade do sistema UP/ST e reduz a velocidade de cura.

Han e Lem (1983a) testaram polietileno de alta densidade em pó em comparação com CaCO_3 , e este último se mostrou mais efetivo na redução da contração. Outro trabalho feito por esses pesquisadores mostrou por cinética de cura e reologia que o efeito do PVAc e do PMMA são efetivos na diminuição da contração, mas que diminuem o grau de cura (1983b).

Bucknall *et al* (1991) estudaram o mecanismo de contração e mostraram que a combinação de PVAc com CaCO_3 pode produzir um efeito sinérgico. Observaram por microscopia ótica que o sistema formado apresenta poucas regiões co-contínuas.

Suspène *et al* (1991) construíram um diagrama ternário ilustrando a separação de fases de sistemas UP/ST com PVAc e com PMMA.

Tollens e Lee (1993) estudaram a cinética de cura de resinas UP com o aditivo termoplástico PVAc através da técnica de ressonância eletrônica de spins, concluindo que a concentração dos radicais formados com e sem o aditivo são muito diferentes. O PVAc formou uma fase única com a resina não curada e houve separação de fases durante a reação, sendo que o calor de reação diminuiu com a presença do aditivo e o tempo de gel foi aumentado.

PVAc e CaCO_3 também não afetaram a cinética de cura de resinas UP, mas o PVAc produziu excelente cópia para superfícies moldadas quando utilizado na porcentagem em massa de 8%. A combinação dos dois causou diminuição na resistência ao impacto (Lucas *et al* 1993).

O efeito de várias cargas (vidro, sílica, caolin, pó de madeira, lignina de bagaço de cana, etc) também foi estudado através de DSC, testes de reatividade e tempo de gel (Paauw e Pizzi 1993).

Kinkelaar *et al* (1994) construíram um dilatômetro para estudar o efeito da pressão na contração de sistemas de resinas UP com PVAc.

O efeito de MgO também foi estudado sendo observada a formação de microdomínios de agregados de poliéster coordenados ao MgO (Huang e Wen 1994).

Flammer *et al* (1994) estudaram a reticulação na presença de KCl. O uso de talco com a função de melhorar o impacto também foi investigado por Navarro *et al* (1994) com resultados positivos.

Huang e Su (1994) constataram que os aditivos PVAc e PMMA, aumentaram o tempo de gel e a conversão de resinas UP/ST. Através de resultados de microscopia eletrônica de varredura foi feita uma proposta de mecanismo estático ternário de separação de fases

característico de sistemas UP/ST/PVAc a 25°C. Esses autores estudaram ainda as mudanças morfológicas durante a cura a 110°C, constatando que o PVAc apresentou um melhor controle da contração em relação ao PMMA (Huang e Su 1995).

Sun e Yu (1995) utilizaram DSC e GPC para estudar o efeito de PVAc e PMMA na cura de resinas UP. A velocidade da reação de cura diminuiu com o aumento da concentração de aditivo, sendo que esta mostrou forte influência na formação do microgel e no comportamento de cura.

Acredita-se que a resistência ao impacto de matrizes termofixas possa ser melhorada através da dispersão de uma segunda fase elastomérica. Os elastômeros devem ser misturados às resinas antes do processo de cura, sendo que durante a cura, estes precipitam como uma segunda fase. O uso de aditivos elastoméricos para melhorar a resistência de matrizes vítreas tem sido definido por uma série de requisitos que envolvem os materiais utilizados. Para a produção de blendas com alta resistência ao impacto, devem ser levadas em conta basicamente três condições (Nielsen 1974):

- a) a T_g do elastômero deve ser bem menor (20 ou 40°C) que a temperatura de teste, para compensar a alta taxa de deformação no teste de impacto;
- b) o material elastomérico deve formar uma segunda fase dispersa no polímero rígido e
- c) deve haver boa adesão interfacial entre as duas fases.

Entre os diversos aditivos elastoméricos utilizados em matrizes de resinas UP, nem todos apresentam um efeito sinérgico em relação às propriedades de impacto finais. Muitos estudos são direcionados para avaliar antes de tudo a influência da fase elastomérica na cinética de cura das resinas, na tentativa de esclarecer o mecanismo da separação de fases.

Aveilla *et al* (1988) avaliaram por DSC a influência do polibutadieno hidroxilado e do polibutadieno contendo grupos isocianato na cura de resinas UP. A partir dos calores de reação obtidos pelos métodos dinâmico e isotérmico, verificou-se que a presença da fase elastomérica não afetou significativamente o calor gerado durante o processo de cura. Uma pequena diminuição foi observada. Entretanto, os tempos de início, o correspondente ao pico

máximo e o final da reação de cura isotérmica a 40°C, foram bem menores que para a resina pura. O tempo de gel foi aumentado com o aumento da concentração do composto hidroxilado e diminuiu com o que continha grupos isocianato.

Suspène e Pascault (1990) construíram um diagrama de fases pseudo-ternário a partir da análise de uma blenda baseada em resinas UP e copolímero butadieno-acrilonitrila carboxilado contendo 18% em massa de acrilonitrila. Foi medida por diversas técnicas a tensão interfacial de blends de resinas UP com um copolímero preparado a partir de diglicidil-éter de bisfenol A e copolímero butadieno-acrilonitrila carboxilado, e verificou-se que a adição do copolímero em bloco, diminui a tensão interfacial. Esses estudos foram realizados antes da reação de cura (Suspène, Sage e Pascault 1990).

Pandit e Nadkarni (1993) prepararam uma série de poliésteres insaturados de baixa massa molecular para serem utilizados como modificadores de impacto em resinas de poliéster insaturado. A ação desses modificadores foi avaliada por ensaios de flexão e análise dinâmico-mecânica. Os modificadores preparados a partir de polietilenoglicol mostraram miscibilidade com as resinas utilizadas, enquanto os preparados com polipropilenoglicol não se mostraram miscíveis. Os modificadores imiscíveis apresentaram melhor resistência à flexão e módulo elástico que os miscíveis. A miscibilidade dos modificadores foi determinada por análise dinâmico-mecânica, DMA (Pandit e Nadkarni 1994).

Castillo *et al* (1994) prepararam uma série de IPN's baseada em diferentes composições de nylon 66 e resinas UP. A resistência ao impacto foi aumentada para a composição com 1% em massa do oligômero de nylon, sendo que essa amostra se apresentou altamente homogênea quando analisada por microscopia eletrônica de varredura. O alongamento foi melhor com a proporção em massa igual a 2% e a maior resistência à tensão foi obtida com 1% em massa.

Flexibilizantes preparados a partir de soluções de poliéster em estireno, um reticulável e outro não, foram utilizados por Tieghi *et al* (1991). O não reticulável apresentou, para ensaios de tração, um alongamento muito maior que o reticulável e que a resina pura, mas uma rigidez bem menor. O módulo elástico calculado para os dois foi menor que para a resina pura.

A tensão interfacial entre dois polímeros pode ser reduzida com aditivos que melhoram a miscibilidade e adesão entre as fases. Uma importante classe de tais aditivos são os copolímeros em bloco ou enxertados com blocos ou segmentos com a mesma composição dos polímeros a serem misturados (Paul e Newman 1978).

Os elastômeros termoplásticos são copolímeros tribloco, cuja porção central é um elastômero com um bloco vítreo de cada lado. Enquanto muitas combinações de monômeros são possíveis, os sistemas comerciais mais importantes são estireno-butadieno-estireno (SBS) e estireno-isopreno-estireno (SIS).

Copolímeros triblocos do tipo SIS, largamente utilizados como elastoplásticos, sofrem severas restrições em suas aplicações por causa das propriedades pobres da fase flexível. Em princípio, essas propriedades podem ser melhoradas introduzindo-se fases flexíveis saturadas e fases com alta Tg (Turi 1981).

Termodinâmica de misturas poliméricas

A morfologia de sistemas poliméricos multifásicos, blendas e redes interpenetrantes, IPN's, depende da cinética e grau de polimerização e reticulação nos sistemas reativos, da miscibilidade, da dinâmica de separação de fases e das condições de fluxo (Utracki 1994).

Os termos compatível e incompatível foram freqüentemente utilizados para indicar uma única fase ou mistura multifásica de dois ou mais polímeros, respectivamente. Entretanto, esses termos também são usados para indicar comportamento satisfatório ou não na blendagem de polímeros, tais como boa adesão entre os constituintes, melhora no comportamento mecânico, ou simplesmente facilidade de mistura.

Os termos miscibilidade e imiscibilidade têm implicações termodinâmicas. Como as misturas poliméricas não são geralmente formadas por sistemas monofásicos termodinamicamente estáveis, a miscibilidade completa dos dois componentes requer que a energia livre da mistura seja negativa.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (7)$$

Como a entalpia, ΔH_m , e a entropia, ΔS_m , da mistura são geralmente positivas para um par polimérico, então, apenas se,

$$\Delta H_m < T\Delta S_m \quad (8)$$

é que os dois polímeros formarão uma fase homogênea. Essa condição define um limite mínimo para ΔH_m acima do qual dois polímeros não serão miscíveis. A condição necessária e suficiente para a miscibilidade é dada por:

$$(\partial^2 \Delta H_m / \partial \phi_i^2)_{T,P} > 0 \quad (9)$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i (Eisele 1990).

A figura 6a mostra a dependência da energia livre de uma mistura com a composição em três temperaturas. Na temperatura T_1 , as condições para miscibilidade são completamente satisfeitas, sendo que nesta temperatura a mistura é monofásica. Na temperatura T_2 as condições não são completamente satisfeitas para todas as composições e as misturas entre os pontos B e B' apresentam duas fases. A energia livre total está representada pela linha tracejada e está abaixo da linha da fase homogênea (sólida). A curva para uma temperatura intermediária T_C , satisfaz as condições de um ponto crítico em C.

Nas figuras 6 b e 6c, o comportamento da mistura binária é representado por diagramas de fase. Na figura 6b, $T_1 > T_2$ e T_C é a máxima temperatura crítica da solução (UCTS), enquanto que na figura 6c, $T_2 > T_1$ e T_C é a mínima temperatura crítica (LCTS).

Na figura 6a a área que divide a região de fase única da região de duas fases, entre os pontos B e B' é chamada de curva binodal. Os pontos de inflexão S e S' definem a curva spinodal. O limite binodal define o equilíbrio do comportamento de fases, enquanto o spinodal tem significado com respeito a mecanismos e cinética do processo de separação de fases (Paul *et al* 1986).

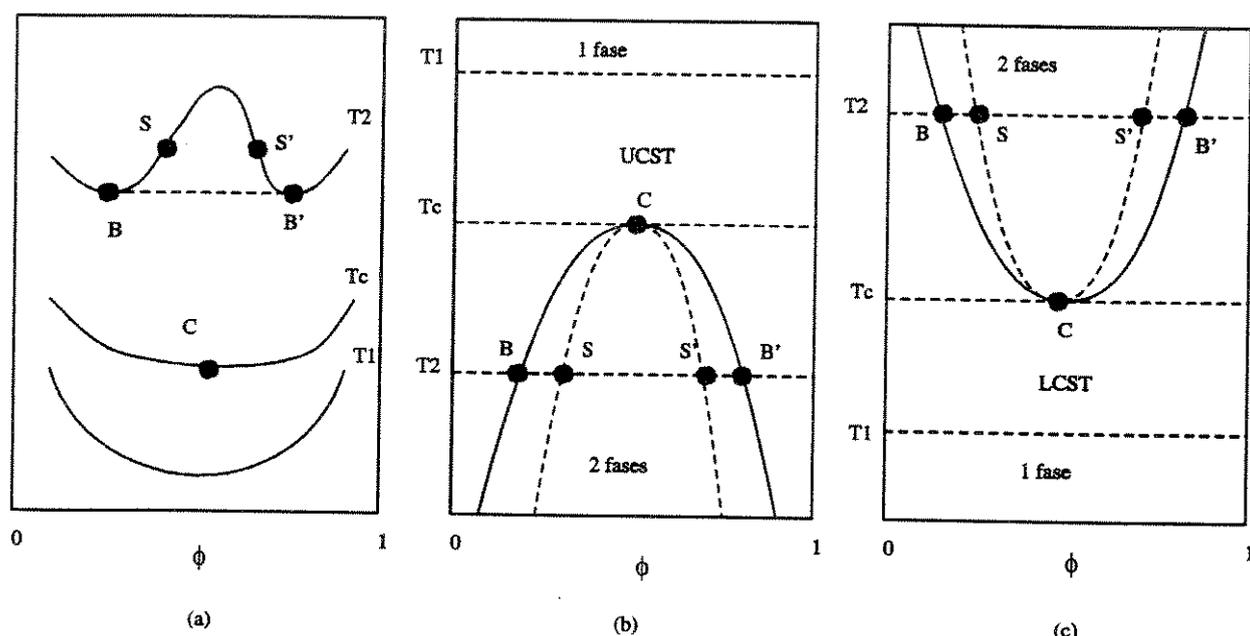


Figura 6: Diagramas de fase: (a) Dependência da energia livre (G) com a composição (ϕ) e temperatura, (b) Comportamento UCTS, (c) Comportamento LCST.

Para sistemas ternários são propostos vários esquemas para se representar diagramas bidimensionais. O método sugerido por Stokes e Roozeboom é o mais empregado. Nesse método, as concentrações dos três componentes, a qualquer temperatura e pressão, são representadas num triângulo equilátero, como mostra a figura 7. Cada vértice do triângulo é tomado com 100% do componente neste designado. Para se obter porcentagens diferentes de 100% para A, os lados AB e AC são divididos em partes iguais e linhas paralelas ao lado BC são traçadas. Cada uma dessas linhas representa uma porcentagem de A, de 0 a 100%. De maneira similar são traçadas linhas dividindo os lados BA e BC. As linhas paralelas a AC correspondem às porcentagens de B, enquanto as linhas ao longo de CA e CB, paralelas a AB, representam as porcentagens de C. Os lados do triângulo representam os sistemas binários dos componentes nestes representados.

Para se representar um ponto, as composições dos três componentes são localizadas nas linhas correspondentes e a intersecção destas corresponde à mistura (Maron e Lando 1974).

Sistemas de resinas UP/ST podem ser representadas por diagramas binários, enquanto que sistemas de resina UP/ST modificadas com aditivos, por diagramas ternários.

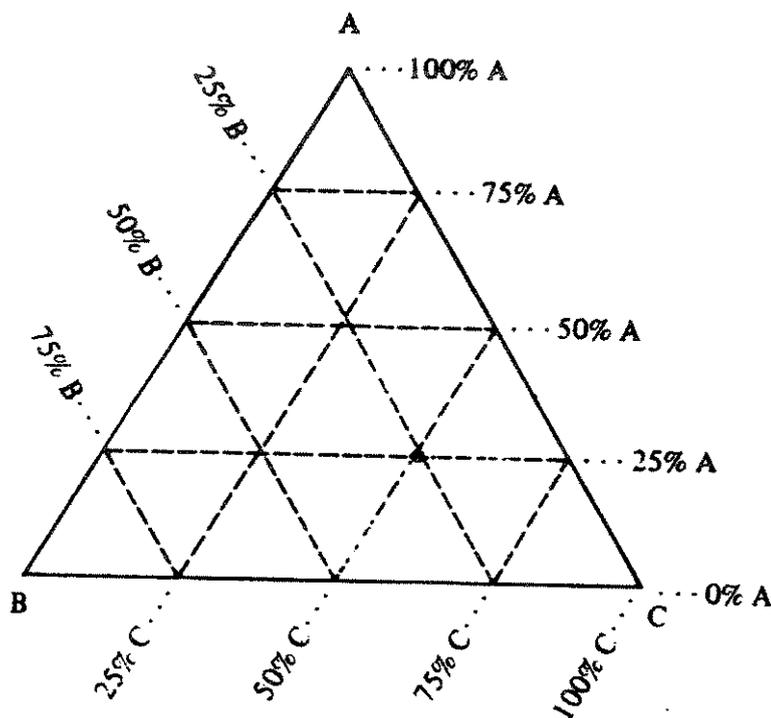


Figura 7: Diagrama de fase ternário.

Hsu e Lee (1991) construíram um diagrama de fases para o sistema UP/ST, não curado, mostrando que a resina UP por eles utilizada não apresentou miscibilidade completa com o ST. O aumento da concentração de estireno de 0 para 7%, à temperatura ambiente, provocou separação de fases na mistura. Aumentando-se a temperatura, a região de duas fases se tornou mais restrita. O diagrama foi construído em função da temperatura.

Diagramas esquemáticos comparando a separação de fases por indução térmica e por reação foram apresentados por Hsu e Lee (1993), a partir de estudos da morfologia destes sistemas por microscopia eletrônica de varredura, para os dois métodos.

Suspène *et al* (1991) utilizaram um diagrama ternário para mostrar a miscibilidade de um sistema de resina de poliéster modificada com poliacetato de vinila (PVAc), UP/ST/PVAc, antes da polimerização. Durante a reação, devido à formação da estrutura e diminuição da quantidade de monômero, o diagrama se torna dinâmico e é muito complicado obtê-lo. Porém, um diagrama estático antes da reação pode ser relacionado com a morfologia de resinas moldadas. Nesse trabalho, um diagrama estático foi relacionado a resultados de microscopia

eletrônica de varredura e de transmissão, mostrando que o diagrama estático pode ser um bom indicador na determinação da morfologia.

Outro sistema representado dessa forma por Suspène e Pascault (1990) foi uma mistura UP/ST na qual se adicionou um aditivo elastomérico imiscível, poli(butadieno-acrilonitrila), que, a partir da composição 1% em massa na resina UP, causou separação de fases.

Huang e Su (1995) também representaram sistemas UP/ST/PMMA e UP/ST/PVAc, antes da reação, a 25°C, em diagramas ternários, que são mostrados na figura 8.

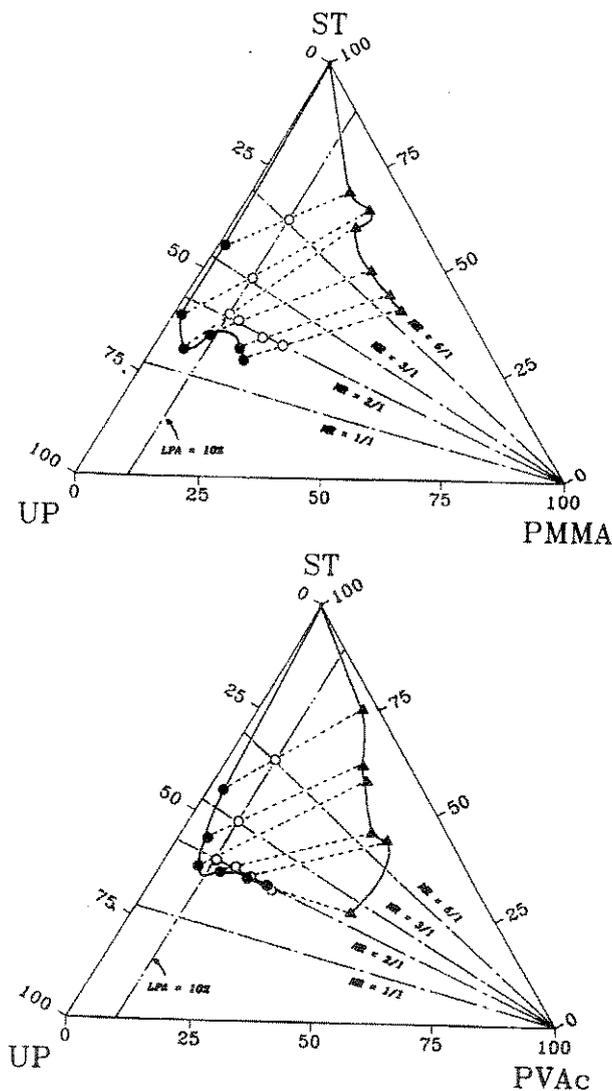


Figura 8: Diagramas de fase ternários para sistemas UP/ST/PMMA e UP/ST/PVAc antes da reação a 25°C (MR= razão molar), Huang e Su (1995).

As misturas UP/ST/SIS, utilizadas nesse trabalho, quando representadas num diagrama ternário, podem ilustrar de uma maneira bastante clara o comportamento de fases desse sistema.

Caracterização de materiais multicomponentes

Vários são os fatores que podem ser usados para diferenciar os polímeros de pequenas moléculas. Um material polimérico contém moléculas de diferentes massas molares, portanto a sua massa molar representa uma média da distribuição de várias moléculas com massas molares diferentes. Algumas moléculas podem ser ramificadas contendo grupos terminais muito diferentes da unidade repetitiva. Além disso, poucos polímeros são utilizados em sua forma pura, a maioria contém ou é combinada com outros materiais.

Os métodos básicos para estabelecer critérios de miscibilidade para misturas poliméricas são bastante discutidos. A maioria utiliza o aparecimento de uma única temperatura de transição vítrea a partir de técnicas experimentais (mecânica, calorimétrica, dilatométrica, dielétrica, etc.), em que prevalecem os métodos mecânicos.

O comportamento dinâmico-mecânico de polímeros é de grande interesse e importância por várias razões. O módulo dinâmico ou módulo medido por qualquer técnica é a mais básica de todas as propriedades mecânicas e sua importância em qualquer aplicação estrutural é bastante conhecida (Nielsen 1974). A medida do módulo de armazenamento em função da temperatura é a técnica mais utilizada experimentalmente para se determinar a miscibilidade e o comportamento de fases de misturas poliméricas (Eisele 1990).

Pequenas deformações nas propriedades mecânicas de polímeros amorfos são determinadas por processos de relaxação moleculares. Para compósitos ou blendas de polímeros imiscíveis, a resposta mecânica reflete processos de relaxação característicos de cada constituinte, mas isso também é profundamente influenciado pela composição e pela morfologia, pela estrutura da blenda em uma escala muito maior que as dimensões moleculares e por processos de relaxação novos ou modificados, característicos da blenda (Paul e Newman 1978).

A temperatura de transição vítrea pode ser considerada a mais importante característica de um polímero amorfo, tanto quanto as propriedades mecânicas. A transição vítrea e os efeitos concomitantes como o amolecimento, não apenas fornecem um meio de caracterizar o grau de cura de termofixos, como pode definir a temperatura máxima de uso (Turi 1981). A localização da Tg em relação à temperatura de aplicação do produto pode ser muito importante, desde que esta está relacionada a propriedades como o módulo. Um elastômero requer Tg muito abaixo da sua temperatura de aplicação, enquanto sistemas amorfos são úteis apenas a temperaturas abaixo da Tg, dependendo da aplicação (Moore e Kline 1984).

A transição vítrea é um fenômeno que não afeta apenas o módulo de materiais poliméricos, mas também o volume específico, a entalpia, a entropia, o calor específico, o índice de refração, a constante dielétrica, etc. (Eisele, 1990).

A análise dinâmico-mecânica é um dos testes mais úteis para identificar a relaxação molecular principal, a transição vítrea, e relaxações secundárias abaixo desta. Essas relaxações estão associadas aos movimentos das unidades estruturais na molécula polimérica (Hertzberg 1989).

Nos últimos anos, a análise térmica tem sido bastante explorada na caracterização de materiais. As técnicas de análise térmica relacionam propriedades ou fenômenos com a temperatura. Podem ser estudados processos degradativos, transições de fases, parâmetros termodinâmicos e comportamento mecânico com a temperatura.

A microscopia eletrônica também é uma técnica bastante útil para estudar miscibilidade, separação de fases e morfologia em misturas poliméricas. No caso de blendas, os constituintes podem formar fases dispersas ou subinclusões de vários tamanhos, que podem ser caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (SEM) ou de transmissão (TEM) (Woodward 1988).

Neste trabalho utilizaram-se as técnicas que são resumidas a seguir.

A análise termogravimétrica, ou termogravimetria, TGA, é usada para determinar variações de massa de uma amostra como resultado de transformação química, em função da temperatura ou do tempo. A partir dessa técnica são obtidas informações sobre estabilidade térmica, composição e decomposição de uma amostra, pureza, eficiência de catalisadores, inflamabilidade, cinética de reações, etc. (Sibilia 1988).

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) fornece informações quantitativas a respeito de mudanças físicas ou químicas que são acompanhadas por ganho ou perda de calor em função da temperatura. Dentre suas aplicações podem ser citadas a caracterização de materiais orgânicos, polímeros, materiais inorgânicos e materiais amorfos. Também a avaliação quantitativa e qualitativa de transformação de fase como transição vítrea, fusão, cristalização, estudo de polimerização, decomposição e processos de cura incluindo uma descrição cinética, determinação de história térmica, simulação de condições de processo e crescimento de cristais (Sibilia 1988).

A análise dinâmico-mecânica (DMA) fornece informações sobre as mudanças nas propriedades viscoelásticas de materiais em função da temperatura, do tempo ou da frequência a uma tensão oscilatória constante. A técnica dinâmico-mecânica detecta essencialmente todas as mudanças no estado de movimento molecular em função da temperatura e frequência. É a técnica mais sensível para o estudo da estrutura molecular, da morfologia de fases e das propriedades físicas requeridas em um material. O método dinâmico-mecânico detecta relaxações moleculares com uma sensibilidade mil vezes maior que as técnicas DSC e DTA (Análise Térmica Diferencial). Quando uma tensão senoidal é aplicada a um sólido perfeitamente elástico, a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão. O componente de armazenamento do módulo dinâmico de Young (E') reflete a energia mecânica que é armazenada pela amostra na forma elástica. O componente de perda (E'') reflete a energia mecânica que é convertida em calor através dos diferentes processos de relaxação que o material pode sofrer. O fator de perda $\tan\delta$ é a razão entre a energia perdida (dissipada como calor por ciclo) e a energia armazenada (Wetton 1986).

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é usada principalmente para o estudo topográfico de materiais sólidos. A técnica pode ser aplicada a superfícies naturais ou de fratura. Características topográficas, vazios, aglomerações de partículas ou falhas são facilmente reveladas, assim como diferenças de fase de um material (Sibilia 1988).

Ensaio mecânicos são usados para avaliar materiais submetidos a uma variedade de condições de carga. Dentre as propriedades que podem ser determinadas temos o módulo de elasticidade, que caracteriza a rigidez, valores de tensão, deformação e trabalho ou energias específicas que caracterizam a resistência, dutibilidade, etc. (Sibilia 1988). Neste trabalho foram utilizados ensaios mecânicos de tração (ANSI/ASTM D1708-66, Reapproved 1970), flexão (ASTM D-790) e de resistência a impacto.

Capítulo 3

Experimental

Caracterização

Foram utilizadas quatro resinas comerciais, três do tipo ortoftálico e uma isoftálica, referidas no texto como indicadas na tabela 1.

Tabela 1: Resinas utilizadas.

Resina	Nome comercial	Nome das amostras
Ortoftálica	Pebetron 7358-09722	CRISTAL
Ortoftálica	Pebetron 7358-01722	ORTO
Ortoftálica	Resapol 10-203	ORTO1
Isoftálica	Pebetron 7358-00522	ISO

O teor de estireno foi determinado pelo método proposto por Huang e Chen (1992), 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 livres de estireno foi determinada através de $^1\text{H-RMN}$ (ANEXO 1) e FTIR. A massa molar média das resinas foi determinada por GPC.

A temperatura de transição vítrea das resinas puras livres de estireno foi determinada por DSC.

As resinas comerciais curadas foram caracterizadas por TGA e DMA.

A cura das resinas foi acompanhada por DSC.

O elastômero SIS foi caracterizado por H^1 -RMN, GPC, TGA e DMA. Para a análise dinâmico-mecânica foi preparado um filme com espessura aproximada de 0,8 mm, a partir da evaporação de uma solução de diclorometano, em atmosfera de nitrogênio e secagem a vácuo.

Condições de cura

As resinas aceleradas com octoato de cobalto (0,5%) tiveram a cura iniciada pelo peróxido de metil-etil-cetona na proporção de 1% em massa, à temperatura ambiente.

Os corpos de prova foram obtidos pela cura da resina em moldes, à temperatura ambiente, obtendo-se cilindros com 2 mm de diâmetro (DMA e ensaios de flexão), corpos de prova tipo gravata segundo a norma ASTM D1708 para ensaios de tração e corpos de prova de $63,5 \times 12,7$ mm com espessura de 3 mm não entalhados para os ensaios de resistência a impacto.

Em alguns sistemas foram variadas as condições como tempo e temperatura de cura e pós-cura e em outros sistemas as condições foram padronizadas, variando-se somente a concentração de SIS e/ou de estireno, com a finalidade de avaliar as influências destes parâmetros nas propriedades do produto final.

A condição padrão consiste em manter a resina por 24h no molde à temperatura ambiente, 48h de pós-cura à 60 °C e 2h à 70°C sob vácuo.

Amostras para avaliação da influência da concentração de estireno

Uma massa conhecida da resina ORTO1 foi submetida à evaporação sob vácuo, sendo que foram preparadas amostras nas condições padrão de alíquotas separadas após diferentes tempos de evaporação, ou seja, alíquotas com diferentes teores de estireno. Foi preparada também uma amostra à qual adicionaram-se 20% em massa de estireno. Desta forma, foram obtidas amostras com os seguintes teores de estireno: 6, 7, 13, 18, 24, 38 e 58%.

Preparação das misturas UP e SIS

O elastômero SIS foi solubilizado nas resinas UP nas proporções em massa de 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15 e 20%. Devido à alta viscosidade da resina, a solubilização total requer de 2 a 5 dias, dependendo da sua composição. Desta forma, padronizou-se um tempo de mistura de 5 dias.

Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ^1H -RMN foram obtidos em solução em um espectrômetro Bruker AC 300P, utilizando como solvente CDCl_3 .

Espectroscopia no Infravermelho

Para caracterização das resinas livres de estireno por espectroscopia na região de infravermelho, estas foram dissolvidas em acetona e precipitadas em éter de petróleo. Com as amostras secas a vácuo, foram preparadas pastilhas em KBr. As análises foram feitas na região entre 4000 e 450 cm^{-1} utilizando-se o espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer 1600.

Cromatografia de Permeação em Gel

As resinas UP comerciais e o copolímero SIS tiveram suas massas molares determinadas através da técnica GPC. O equipamento utilizado foi o cromatógrafo de permeação em gel

Waters 150CV. Foram utilizadas 3 colunas lineares Ultrastyrigel com faixa de massa molecular de 2000 a 4000000 g/mol, detetores de índice de refração modelo 410 e UV 486. O volume de injeção foi 100 mL, a temperatura da coluna e do detector de 45°C e fase móvel THF. Os padrões foram de poliestireno.

Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica de amostras curadas das quatro resinas e suas misturas com 3 e 10% de SIS (5% para a resina cristal) foi realizada no analisador termogravimétrico DuPont 9900 - Módulo 951, à taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de argônio, na faixa de temperatura de 25 a 1000°C. Foram analisadas também amostras com 6, 7, 13, 18, 24, 38 e 58% em estireno.

Análise Dinâmico-Mecânica

Os ensaios foram realizados no analisador dinâmico-mecânico DMA 938 - TA Instruments, à taxa de aquecimento de 2°C/min (para amostras curadas sob condições variadas) e 5°C/min (para amostras curadas sob condições padronizadas), no intervalo de temperatura de -120 a 200°C, sendo as amostras submetidas à deformação com amplitude de 0,2 mm, à frequência de 1Hz.

Calorimetria Diferencial de Varredura

As amostras livres de estireno foram analisadas em um calorímetro diferencial de varredura DSC 2910 - TA Instruments, no intervalo de temperatura de -80 a 150°C, à taxa de aquecimento de 20°C/min, em painéis de alumínio e em atmosfera de nitrogênio.

As quatro resinas utilizadas e suas misturas com 5% em massa de SIS foram curadas no calorímetro diferencial de varredura, sendo aquecidas à taxa de 10°C/min, no intervalo de temperatura de 10 a 210°C, sob fluxo de nitrogênio.

Ensaio Mecânicos

Amostras de várias composições foram submetidas a ensaios de tração e flexão em uma máquina de ensaios MTS 810, com célula de carga de 100 kgf, nas seguintes condições:

- Tração: velocidade de deslocamento igual a 0,015 mm/s, segundo a norma ASTM D1708.
- Flexão: velocidade de deslocamento igual a 0,015 mm/s, segundo a norma ASTM D790.

Resistência ao Impacto

Amostras das resinas ORTO1 e ISO e suas misturas com SIS nas proporções em massa de 3 e 10% foram submetidas a teste de impacto (Izod) em uma máquina de ensaios TMI Testing Machines Inc. 43-01, à temperatura ambiente.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram analisadas as superfícies de fratura em um microscópio Cambridge Stereoscan S4-10. As amostras foram fraturadas após permanecerem 10 minutos em nitrogênio líquido e, posteriormente recobertas com ouro.

Foram analisadas também as superfícies de fratura obtidas para as amostras submetidas ao ensaio de impacto.

Capítulo 4

Resultados

Caracterização

a) Resinas

A caracterização das resinas forneceu os dados resumidos na tabela 2. A composição das resinas livres de estireno foi determinada a partir dos espectros de $^1\text{H-RMN}$. A interpretação dos espectros foi baseada nos trabalhos de Huang e Chen (1992) e Haslam *et al* (1972). As estruturas propostas para as resinas do tipo orto e isoftálica são apresentadas na figura 9.

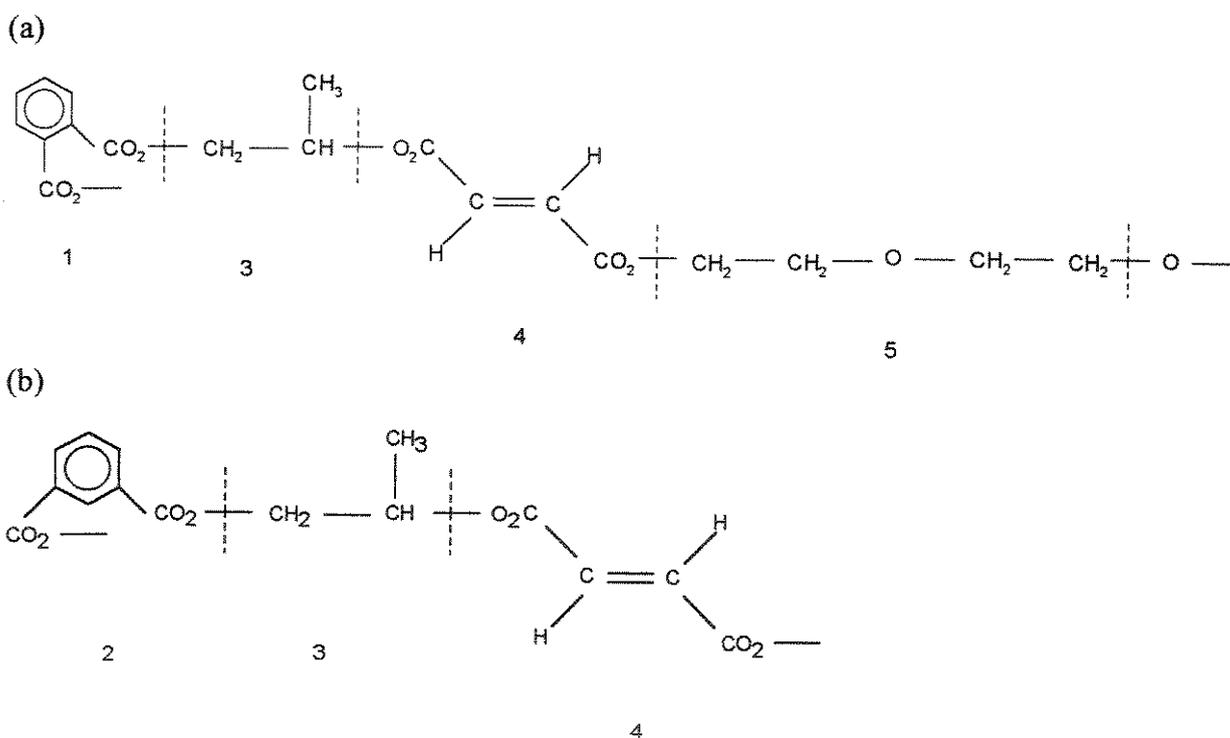


Figura 9: Estrutura das resinas: (a) orto e (b) isoftálica.

Tabela 2: Composição e algumas características das resinas utilizadas.

UP	CRISTAL	ORTO	ORTO1	ISO
[1] ácido ortoftálico	48%	48%	57%	-
[2] ácido isoftálico	-	-	-	62%
[3] propilenoglicol	24%	24%	12%	10%
[4] ácido fumárico	13%	17%	23%	28%
[5] dietilenoglicol	15%	11%	8%	-
estireno	30%	38%	38%	39%
*Tg (DSC)	-18; 26°C	-18; 22°C	22°C	-18; 28°C
\bar{M}_n (GPC)	3892 g/mol	3863 g/mol	3560 g/mol	4121 g/mol
\bar{M}_w (GPC)	5875 g/mol	5299 g/mol	4780 g/mol	6316 g/mol
polidispersão	1,51	1,37	1,34	1,53

*Tg das resinas sem estireno.

As resinas CRISTAL, ORTO e ISO apresentam duas transições vítreas: uma de baixa magnitude a -18°C e outra a 26, 22 e 28°C , respectivamente. A presença de duas transições indica heterogeneidade. O que as resinas CRISTAL e ORTO apresentam de diferente em relação ORTO1 é principalmente um maior teor de propilenoglicol e menor teor de ácido fumárico. No caso da resina ISO a transição a -18°C é pequena. Desta forma, podemos supor que segmentos das cadeias ricas em propilenoglicol sejam imiscíveis com os demais segmentos, ou que haja uma heterogeneidade de composição global das diferentes cadeias, o que também poderia causar imiscibilidade.

Na figura 10 são apresentadas as curvas de DSC para as quatro resinas utilizadas, sem estireno.

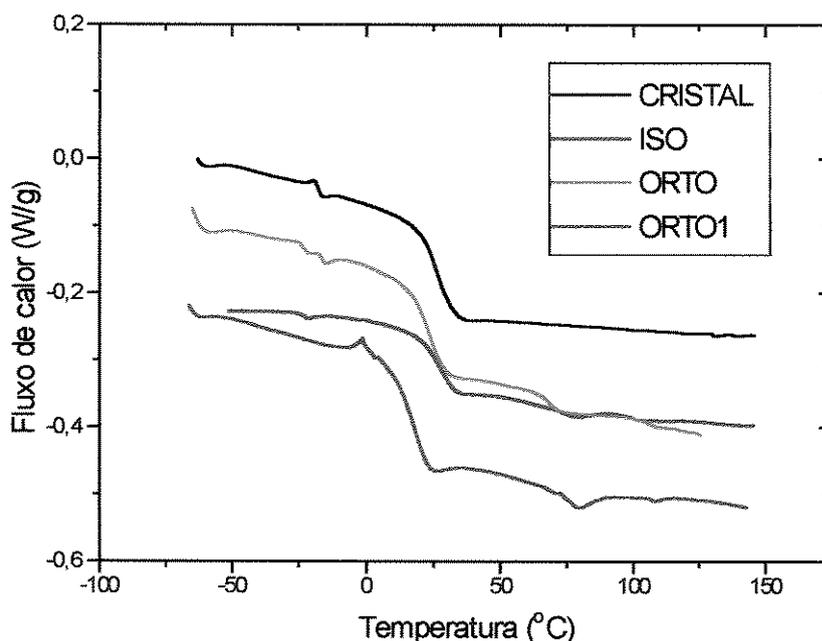


Figura 10: Curvas de DSC para as resinas livres de estireno.

Os espectros na região de infravermelho (FTIR) das quatro resinas utilizadas (figura 11) apresentam as bandas características das resinas de poliéster insaturado (Paauw e Pizzi 1991) e são compatíveis com a composição determinada por H^1 -RMN. Na região de 3500 cm^{-1} observa-se a banda característica de estiramento $-OH$, correspondente ao glicol. Isto significa que pelo menos parte das cadeias de poliéster possuem nas extremidades grupos hidroxilas. Percebe-se que a intensidade deste estiramento é menor para a resina ORTO1, que tem uma menor quantidade desse componente (tabela2). Na região entre 3077 e 2900 cm^{-1} observa-se os estiramentos $C-H$ de grupos aromáticos e alifáticos. Entre 1720 e 1725 cm^{-1} observa-se uma banda aguda correspondente ao estiramento $C=O$ característico de éster. A banda de baixa intensidade a 1630 cm^{-1} corresponde ao estiramento $C=C$ alifático, que é mais intenso para a resina ISO, que tem maior porcentagem de ácido fumárico. Na região entre 1580 e 1610 cm^{-1} as bandas são características de ftalatos. Entre 1300 e 1250 cm^{-1} vê-se a absorção característica do grupo $C-O$. Na região de 844 cm^{-1} temos uma banda característica de propilenoglicol. Na região entre 743 e 741 cm^{-1} observa-se a banda característica da substituição orto do ácido ortoftálico para as resinas CRISTAL, ORTO e ORTO1. Para a resina ISO a banda de substituição no anel aromático aparece a 728 cm^{-1} .

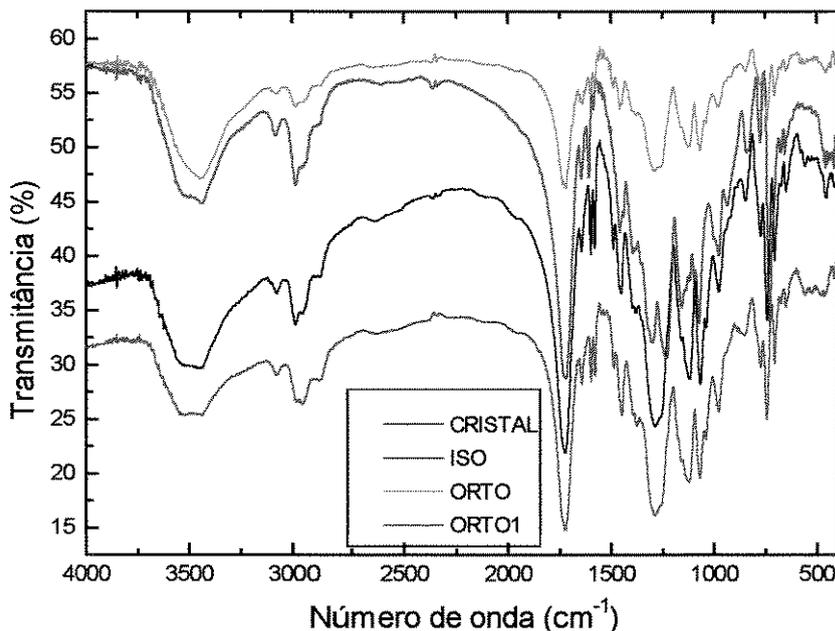


Figura 11: Espectros na região de infravermelho para as resinas livres de estireno.

As curvas termogravimétricas para as quatro resinas puras curadas na condição padrão são apresentadas na figura 12. Na tabela 3 compara-se a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (TDM), obtida a partir das derivadas das curvas termogravimétricas em função da temperatura (dm/dT) e o resíduo a 1000°C .

Tabela 3: Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (TDM) e % de resíduo a 1000°C das resinas utilizadas

Amostra	TDM ($^{\circ}\text{C}$)	Resíduo (%)
CRISTAL	382; 602	0,8
ORTO	385; 582	1,2
ORTO1	387; 646	0,0
ISO	387; 598	0,2

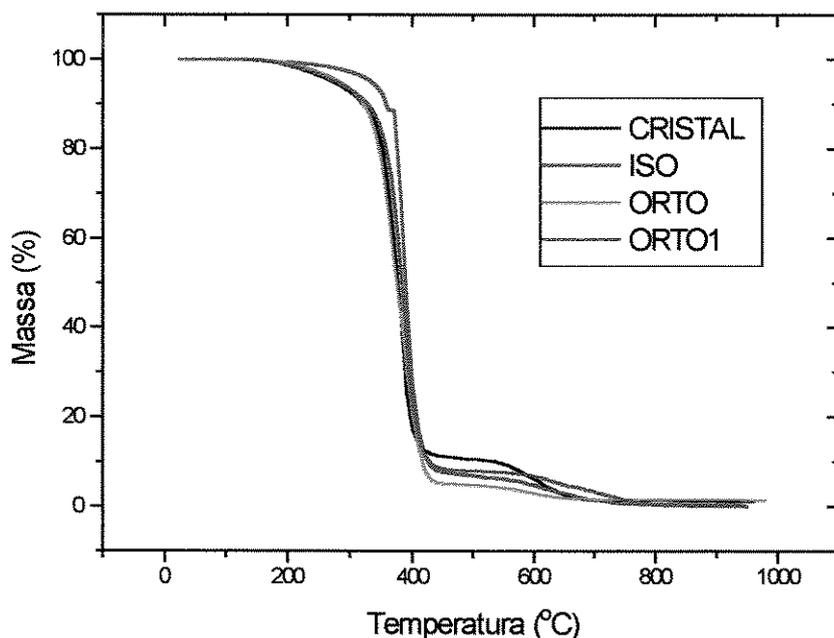


Figura 12: Curvas termogravimétricas para as resinas CRISTAL, ISO, ORTO e ORTO1 .

Como se pode notar, a estabilidade térmica não é consideravelmente diferente para as quatro resinas, comparando-se as temperaturas onde a velocidade de degradação é máxima. Todas apresentam dois processos de degradação, um na região próxima de 380°C com 89 a 95% de perda de massa e o outro processo entre 580-650°C com perda de massa entre 3,5 e 10% .

A caracterização dinâmico-mecânica das resinas curadas forneceu as curvas correspondentes ao módulo de armazenamento, E' , ao módulo de perda, E'' e ao fator de perda, $\tan\delta$, em função da temperatura, que são mostradas nas figuras 13, 14 e 15, respectivamente.

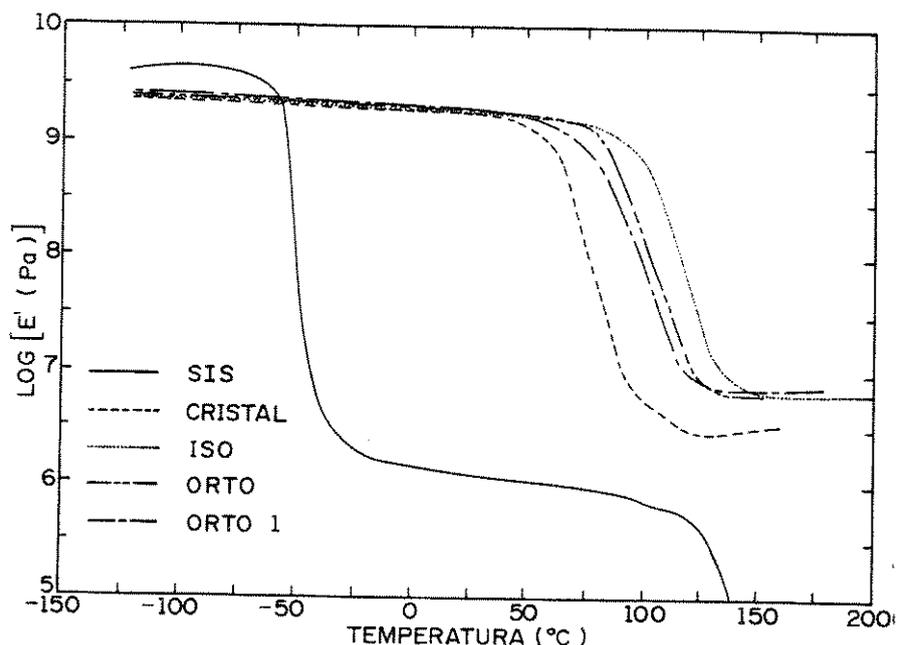


Figura 13: Curvas de $E' \times T$ para as resinas curadas e para o copolímero SIS.

Observam-se nítidas diferenças no comportamento dinâmico-mecânico das resinas de poliéster analisadas. A resina ISO apresenta a maior temperatura de transição vítrea (T_g), o que é um reflexo da sua composição química (tabela 4). A substituição nas posições 1 e 3 do anel aromático, no caso da resina ISO, resulta em cadeias poliméricas lineares possibilitando o seu maior empacotamento comparativamente às resinas ortoftálicas. Associado ao maior empacotamento, temos que considerar dois fatores que influenciam diretamente a T_g , elevando-a: a maior interação entre as cadeias, por exemplo através da sobreposição de orbitais π dos anéis benzênicos, resultando em maior energia de coesão, e o menor volume livre. Sendo assim, é necessária maior energia para que as cadeias consigam vencer as barreiras de interação e volume livre para ganhar mobilidade.

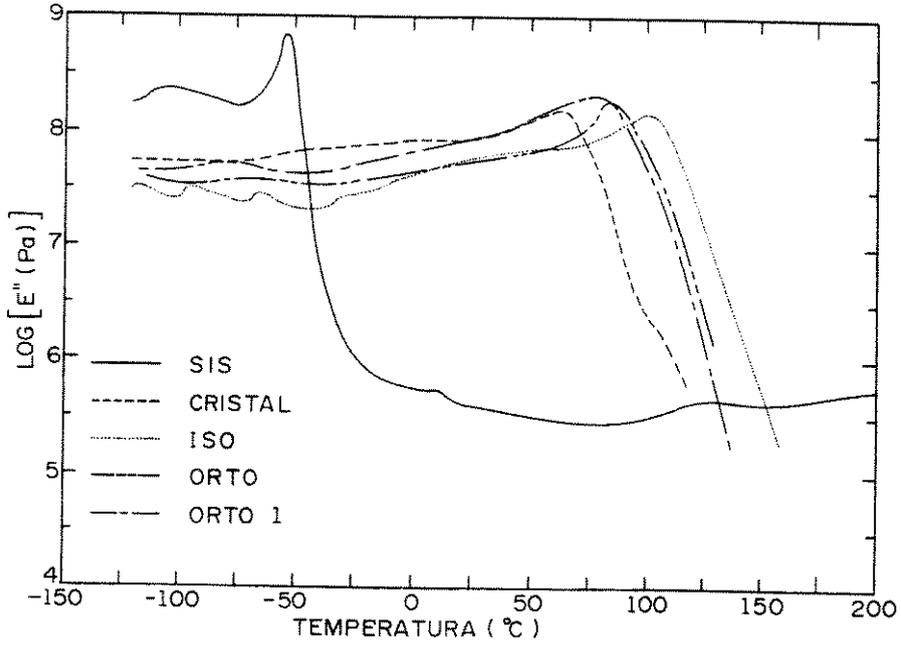


Figura 14: Curvas de $E'' \times T$ para as resinas curadas e para o copolímero SIS.

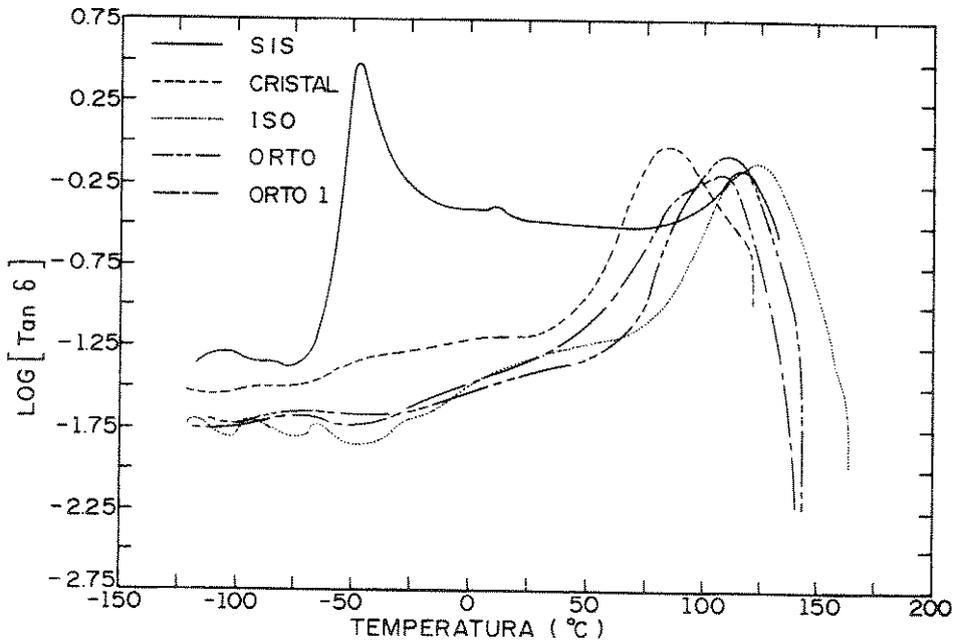


Figura 15: Curvas de $\tan \delta \times T$ para as resinas curadas e para o copolímero SIS.

As temperaturas de transição vítrea obtidas dos máximos das curvas de E'' e $\tan \delta$ são mostradas na tabela 4.

Tabela 4: Transições observadas para as diferentes resinas curadas.

Amostra	Tg (°C) E''	Tg (°C) tanδ
CRISTAL	-75; -50; 63*	-75; -50; 84*
ORTO	-70; 84*	-68; 88; 110*
ORTO1	-78; 0; 78*	-77; 0; 91; 106*
ISO	-90; -65; -25; 100*	-90; -65; -25; 123*

* Transição vítrea, as demais temperaturas referem-se a relaxações secundárias.

As outras três resinas analisadas são do tipo orto e as diferenças observadas para a transição vítrea refletem o teor de cada componente. Assim, a Tg vai ser governada pelo balanço entre os segmentos rígidos da cadeia de UP (ácido ortoftálico) e os segmentos flexíveis (propilenoglicol e etilenoglicol) e o teor de estireno. A resina CRISTAL, além de possuir menor teor de estireno (30%), que é responsável pela elevação da Tg, possui 39% em cadeias flexíveis contra 38% de estireno e 35% de cadeias flexíveis da resina ORTO. Nesse caso, é esperado que a Tg da CRISTAL seja menor que da ORTO. Já o comportamento da resina ORTO1 parece mais complexo. Numa primeira análise, constata-se que a transição vítrea para esta resina é mais larga que para as demais, podendo-se observar até mesmo um ombro nas curvas $E'' \times T$ e $\tan\delta \times T$. A largura da transição depende do número de relaxações: quanto maior este número, mais larga a transição. As diferentes relaxações, por sua vez, podem estar associadas a microambientes, os quais, para sistemas multicomponentes, indicariam a presença de microheterogeneidades. De fato, Jacobs e Jones (1992) constataram que na copolimerização de resinas UP com ST não se observa uma separação de fases macroscópica, mas o desenvolvimento de uma microestrutura formada por áreas com grande variação na densidade de reticulação.

Das três resinas orto analisadas, a ORTO1 apresenta maior grau de segregação de fases, sendo que quimicamente ela difere das demais pelo maior teor de ácido ortoftálico (57%), menor teor de cadeias flexíveis e maior teor de insaturação (23% de ácido fumárico). Muito provavelmente, a extensão da segregação de fases é determinada pela densidade de reticulação. Sabe-se que em sistemas reticulados do tipo Semi-IPNs, a formação da estrutura tridimensional expulsa as cadeias lineares da rede, causando a separação de fases. Portanto,

além da miscibilidade entre os diferentes componentes, a resina UP e o poliestireno (PS) formado, temos que considerar ainda o fator força elástica da rede (Cuadrado *et al* 1987).

O maior módulo de armazenamento, E' , que caracteriza a energia armazenada pela amostra, na região correspondente ao comportamento elástico, é observado para a resina ISO, enquanto a resina CRISTAL mostra o menor módulo. Já as resinas ORTO e ORTO1 apresentam módulo semelhante e intermediário às duas primeiras. Esse comportamento reflete novamente a composição química das resinas, comprovando que a resina ISO é a que apresenta maior densidade de reticulação.

As relaxações secundárias refletem não só as diferenças de composição química das resinas como também o grau de segregação de fases. A dependência das relaxações secundárias com a composição é bastante complexa, não podendo ser feita qualquer tipo de atribuição apenas com os experimentos realizados.

A cura dinâmica das quatro resinas realizada no calorímetro do DSC forneceu as curvas da figura 16.

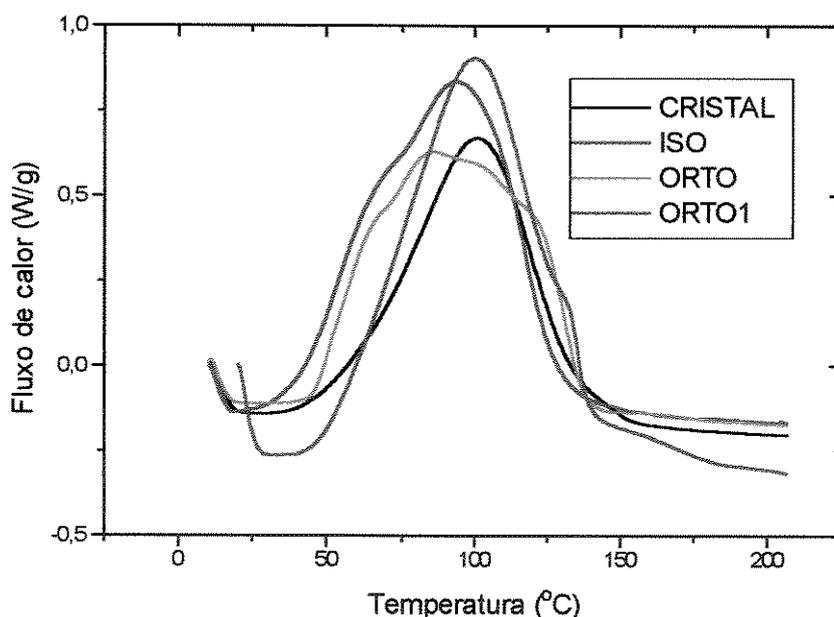


Figura 16: Curvas de DSC para a cura dinâmica das resinas utilizadas (Taxa de aquecimento: 10°C/min).

Na tabela 5 são apresentados o calor total de reação para cada resina, obtido pela integração da área sob a curva de DSC e as temperaturas inicial e final para cada cura.

Tabela 5: Calor de reação a partir da cura dinâmica.

Amostra	Calor total (J/g)	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)
CRISTAL	264	55	101
ORTO	309	45	86
ORTO1	354	51	101
ISO	351	40	94

Comparando-se as quatro resinas pode-se construir a seguinte ordem de maior calor de reação: ORTO1 , ISO, ORTO, CRISTAL. Comparando estes resultados com a composição das resinas (tabela 2), pode-se associar essa ordem dos calores de reação aos componentes das resinas. A razão principal se deve ao índice de insaturações da resina UP e ao teor de estireno, desde que a cura das resinas UP é resultado da copolimerização via radicais livres entre o poliéster e o estireno, sendo um processo exotérmico. Assim, a resina CRISTAL, que contém menor teor de ácido fumárico (segmento insaturado da cadeia da resina UP) e de estireno, apresenta menor calor de reação. Por outro lado as resinas ISO e ORTO1 por apresentarem maior teor de ácido fumárico e estireno também apresentam maior ΔH de reação.

Através das temperaturas de início e término da cura dinâmica, podemos avaliar a influência da composição da resina sobre a cinética de cura. Pela tabela 2 podemos ver as diferenças de composição, na T_g e na massa molar para as resinas em questão, implicando que as diferenças de cinética observadas devem refletir principalmente as diferenças composicionais das resinas. A resina ISO parece ser mais reativa que as demais, pois a cura se inicia a temperaturas menores. Novamente a linearidade e o menor impedimento estérico das cadeias ISO, comparativamente às cadeias das resinas ORTO, pode ser responsabilizado pela maior reatividade da primeira.

Observa-se nas curvas de DSC para as resinas ORTO e ISO, um ombro a aproximadamente 70°C, que está associado ao ponto de gel (Moze *et al* 1974, Malavasic *et al* 1986).

b) Poli(estireno-b-isopreno-b-estireno) (SIS)

A composição do copolímero SIS, determinada por $^1\text{H-RMN}$ confirmou a razão isopreno/estireno igual a 86:14 em massa. A estrutura do copolímero pode ser vista na figura 17. A massa molar numérica média e a massa molar ponderal média são 107494 e 142434 g/mol, respectivamente. A análise termogravimétrica forneceu a curva mostrada na figura 18. A TDM obtida é igual a 373°C, perdendo 99% em massa. Obteve-se 0,6% de resíduo a 1000°C.

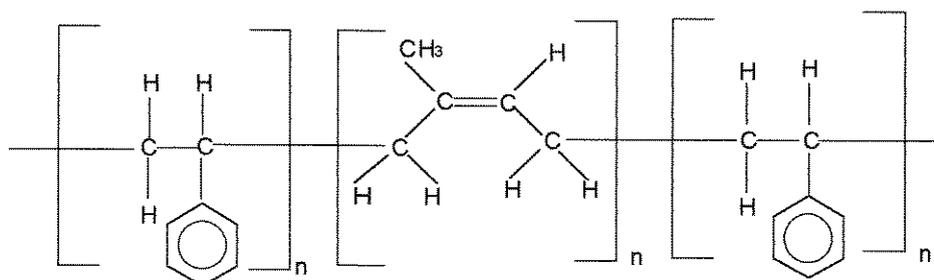


Figura 17: Estrutura do copolímero SIS.

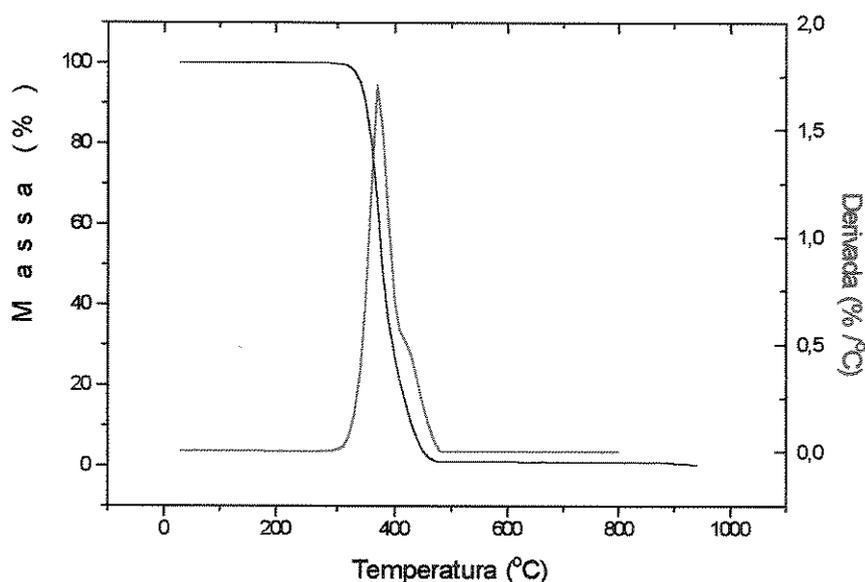


Figura 18: Curva termogravimétrica para o copolímero SIS.

Por análise dinâmico-mecânica foram observadas duas transições, como mostram as figuras 13, 14 e 15. A primeira corresponde ao bloco isopreno e a segunda ao estireno. As temperaturas de transição vítrea obtidas são mostradas na tabela 6.

Tabela 6: Temperaturas de transição vítrea (Tg) do copolímero SIS obtidas por DMA.

Amostra	Tg (°C) E''	Tg (°C) tanδ
SIS	-54; 119	-47; 116

Guo e Ashida (1993) observaram duas transições em curvas de módulo em função da temperatura para o copolímero SIS de mesma composição que o utilizado neste trabalho. A primeira queda no módulo se deu a - 50°C e a segunda a aproximadamente 120°C.

Resina ORTO1 com diferentes teores de estireno

O fato da resina ORTO1 apresentar maior segregação de fases que as demais nos resultados obtidos por DMA, nos levou a fazer uma avaliação do seu comportamento em relação ao teor de estireno, pois esta resina é a que aparentemente apresenta maior imiscibilidade com PS.

As curvas termogravimétricas da figura 19 mostram que as amostras com 6 e 38% em estireno são as que apresentam a menor e a maior estabilidade térmica, em atmosfera de nitrogênio, respectivamente. As derivadas das curvas da figura 19 fornecem a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (TDM), tabela 7. A TDM aumenta com o teor de ST até 38%, e depois diminui. Estas diferenças observadas refletem as mudanças de composição e de estrutura. O aumento do teor de ST acarreta o aumento da densidade de reticulação, diminuindo o teor de produtos voláteis a uma dada temperatura. No entanto, para as resinas UP curadas com ST, temos que considerar a microseparação de fases, a fração da fase ST e a estabilidade da mesma. O poliestireno (PS) começa a se decompor na faixa de 300°C através de depolimerização e cisão de cadeias (Turi 1981). Desta forma, a estabilidade térmica das resinas UP curadas com ST dependerá de um balanço entre a estabilidade térmica conferida pela reticulação e o grau de segregação de fases e, portanto, do teor de PS linear.

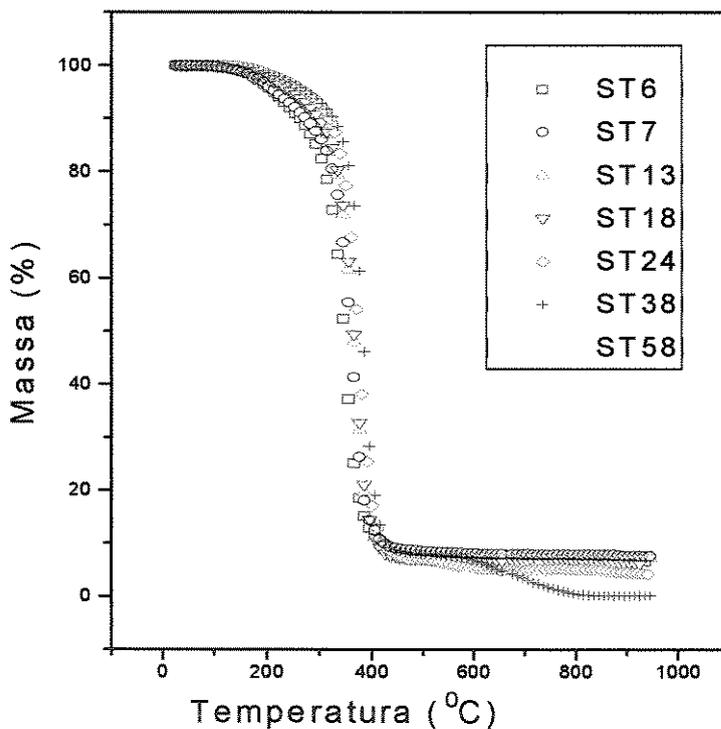


Figura 19: Curvas termogravimétricas para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.

Tabela 7: Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (TDM) e % de resíduo a 1000°C para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.

Estireno (%)	TDM (°C)	Resíduo (%)
58	370	3,3
38	387; 642	0,0
24	373	0,6
18	369	6,0
13	370	7,0
7	367	7,3
6	350	6,4

Amostras com diferentes teores de estireno foram submetidas a análise dinâmico-mecânica. Nas figuras 20, 21 e 22 são mostradas as curvas correspondentes ao módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda em função da temperatura. Na tabela 8 estão listadas as temperaturas de transição vítrea obtidas para essas composições a partir dos máximos das curvas de E'' e $\tan\delta \times$ temperatura.

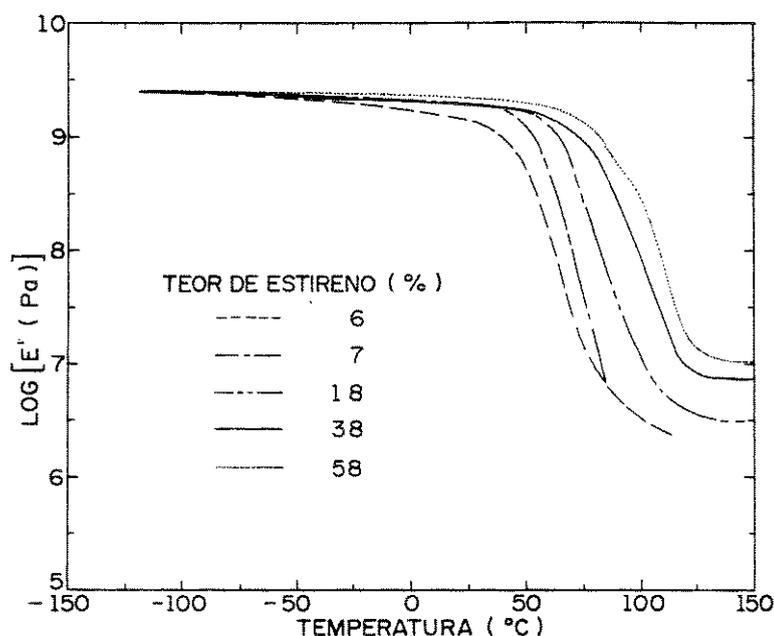


Figura 20: Curvas de $E' \times T$ para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.

Analisando-se as curvas referentes ao módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura, observa-se que o módulo na região elástica, nas temperaturas acima da T_g , aumenta com o aumento do teor de ST. A amostra com maior teor (58%) é a que apresenta maior valor de módulo e a com menos teor (6%) o menor módulo. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da amostra com maior teor de estireno apresentar maior densidade de reticulação, o que diminui a possibilidade da amostra fluir a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. A T_g também se desloca para temperaturas maiores com o aumento do teor de estireno.

Percebe-se uma clara mudança no comportamento da transição vítrea nas curvas correspondentes ao módulo de perda, E'' . À medida que a concentração de ST 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 66°C, 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 a relaxações secundárias do poliestireno.

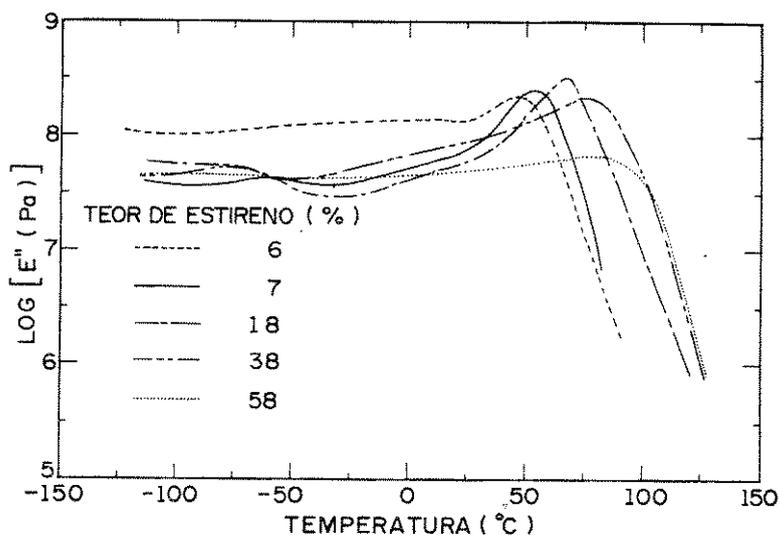


Figura 21: Curvas de $E'' \times T$ para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.

Nas curvas de $\tan\delta \times T$, que relacionam o módulo de perda com o de armazenamento, os picos máximos também sofrem um claro deslocamento para temperaturas maiores à medida que se aumenta o teor de ST. As amostras com 58 e 38% apresentam um ombro na região de 90°C, o que caracteriza uma maior separação de fases. São observadas também as transições próximas de -78°C para as composições mais ricas em ST, possivelmente referente à relaxações secundárias do PS linear.

A partir das temperaturas relativas à transição vítrea obtidas para as amostras com teores de estireno de 6, 7, 18, 38 e 58%, das curvas de E'' e de $\tan\delta$ em função da temperatura construiu-se o diagrama de fases, figura 23.

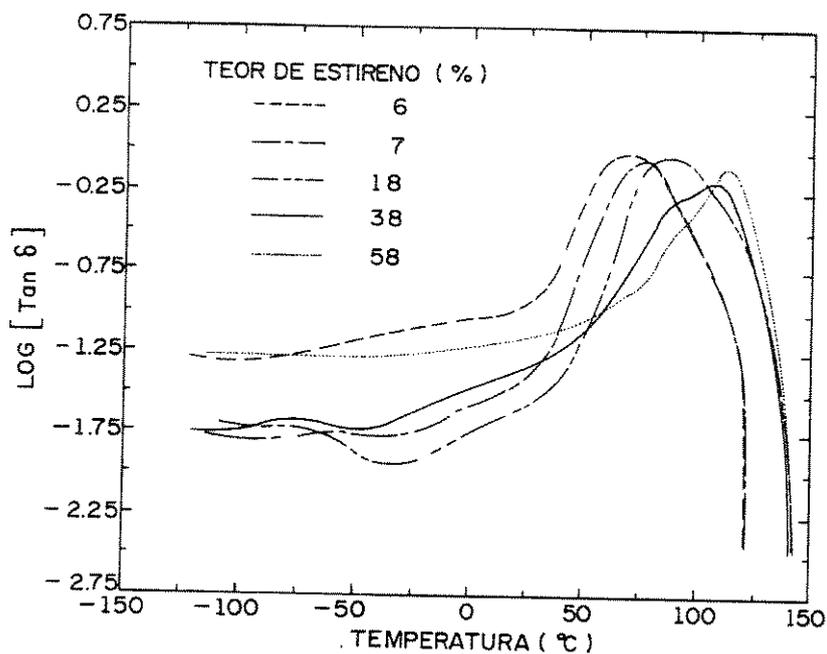


Figura 22: Curvas de $\tan\delta \times T$ para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.

Tabela 8: Temperatura de transição vítrea (T_g) e de relaxações secundárias para a resina ORTO1 curada com diferentes teores de estireno.

Estireno (%)	T_g (°C) E''	T_g (°C) $\tan\delta$
58	81	89; 113
38	-78; 0; 78	-77; 91; 106
18	-69; 66	-69; 87
7	-53; 54	-53; 76
6	47	69
0*	22	-

* Determinada por DSC.

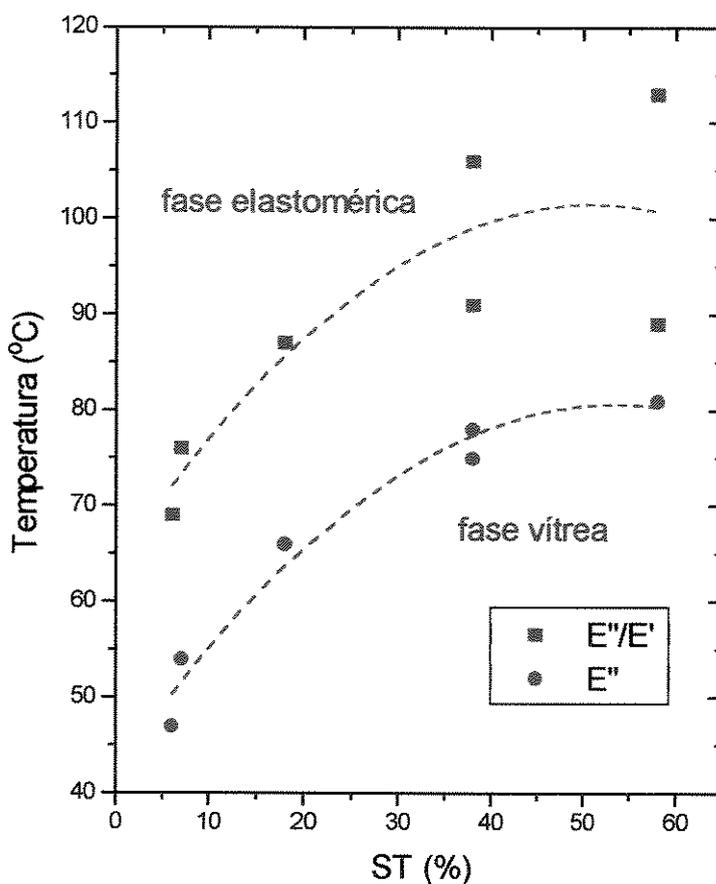


Figura 23: Diagrama de fases UP/ST, temperaturas correspondentes ao fator de perda ($\tan\delta = E''/E'$) e correspondentes ao módulo de perda (E'').

A figura 24 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 dúctil. 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.

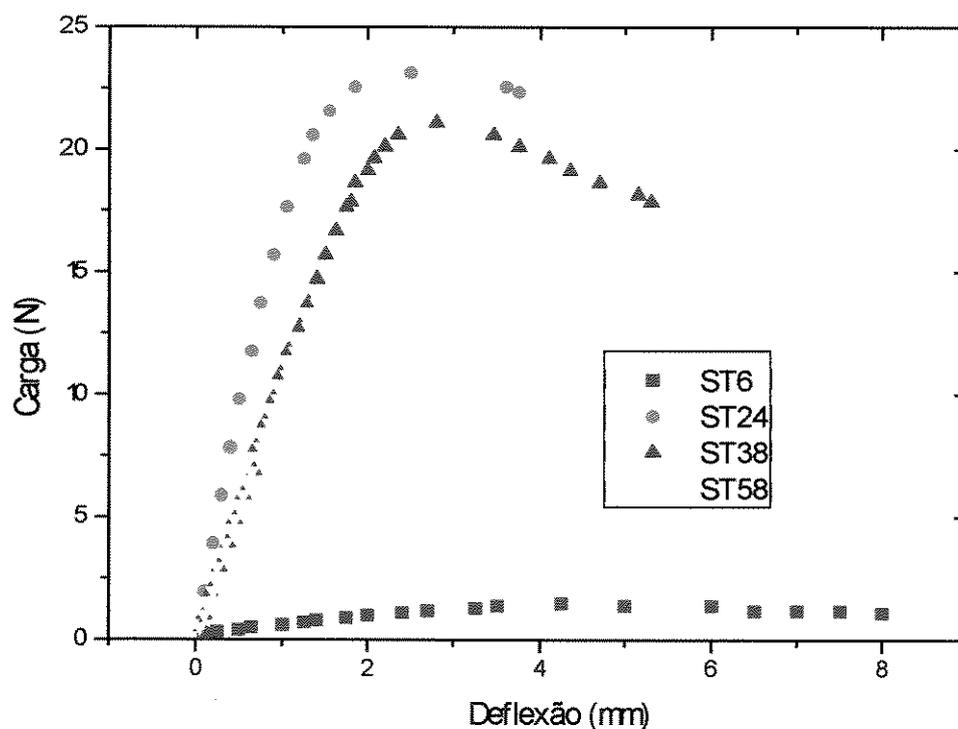


Figura 24: Curvas carga \times deflexão para a resina ORTO1 com diferentes teores de estireno.

O aumento do teor de estireno na resina ORTO1 acentua a separação de fases na resina curada, provavelmente devido à maior copolimerização do ST.

A estabilidade térmica e as propriedades mecânicas se mostraram dependentes do teor de estireno. Desta forma, os resultados sugerem que o teor do comonômero pode estabelecer propriedades em função da aplicação da resina curada.

Misturas UP/SIS

Influência das condições de cura

O tempo e a temperatura de cura e pós-cura foram variados com o objetivo de avaliar a influência destes parâmetros nas propriedades do produto final.

Compararam-se misturas da resina ISO com 7% em massa de SIS. Na tabela 9 são apresentadas as condições a que as amostras foram submetidas.

Tabela 9: Condições de cura para a mistura constituída de 93% de resina ISO e 7%SIS.

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

Na figura 25 são apresentadas as curvas de $\tan\delta$ em função da temperatura para estas misturas. Existe uma diferença bastante evidente entre as propriedades das duas amostras. A mistura que não foi pós-curada a 100°C (B) apresenta picos de $\tan\delta$ a -54°C e 107°C correspondentes às transições vítreas do bloco isopreno no copolímero SIS e da fase UP, respectivamente. A mistura pós-curada (amostra A) 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 a 100°C favoreceu a segregação de fases de maneira mais acentuada, comparativamente à que não foi pós-curada.

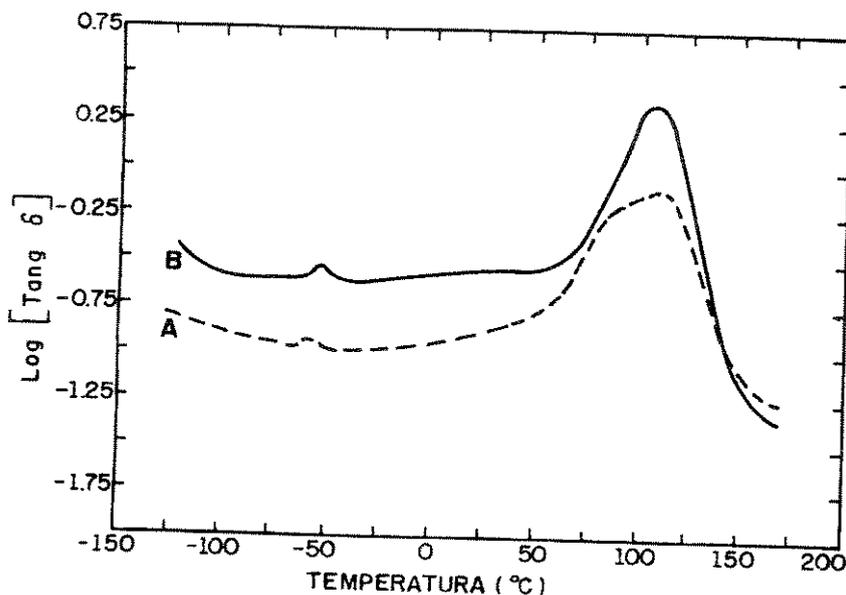


Figura 25: Curvas de $\tan \delta \times T$ para amostras A e B curadas em diferentes condições (tabela 9).

Influência da concentração de SIS nas misturas

Para avaliar a influência da dispersão do copolímero SIS nas propriedades das resinas UP utilizadas, estudaram-se misturas com 1, 3, 5, 7, 10, 15 e 20% em massa do copolímero, dependendo da facilidade de "solubilização" na resina, curadas nas condições padronizadas. Para a resina CRISTAL foram obtidas amostras para até 5% de SIS devido à sua maior viscosidade.

A análise termogravimétrica das misturas com SIS forneceu as curvas mostradas nas figuras de 26 a 29. Na tabela 10 são mostradas a TDM e porcentagem de resíduo obtidas.

Comparando-se com as resinas puras (tabela 3), a estabilidade térmica das misturas diminui em função do aumento da concentração de SIS. A TDM diminui em função do aumento da concentração de SIS, porém, não de maneira muito acentuada. As resinas puras apresentam um segundo processo de degradação entre 580-650°C que não é observado para as misturas.

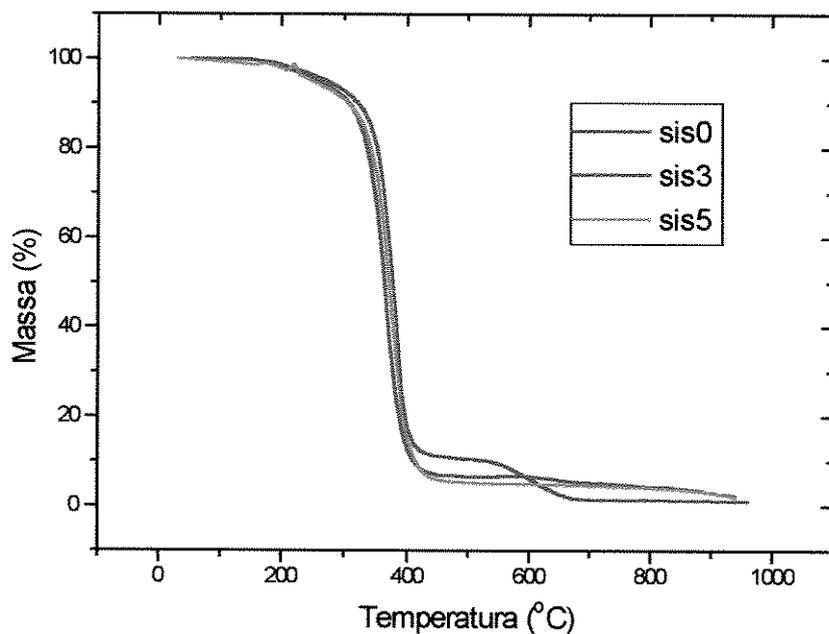


Figura 26: Curvas termogravimétricas para a resina CRISTAL pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3) e com 5% (SIS5).

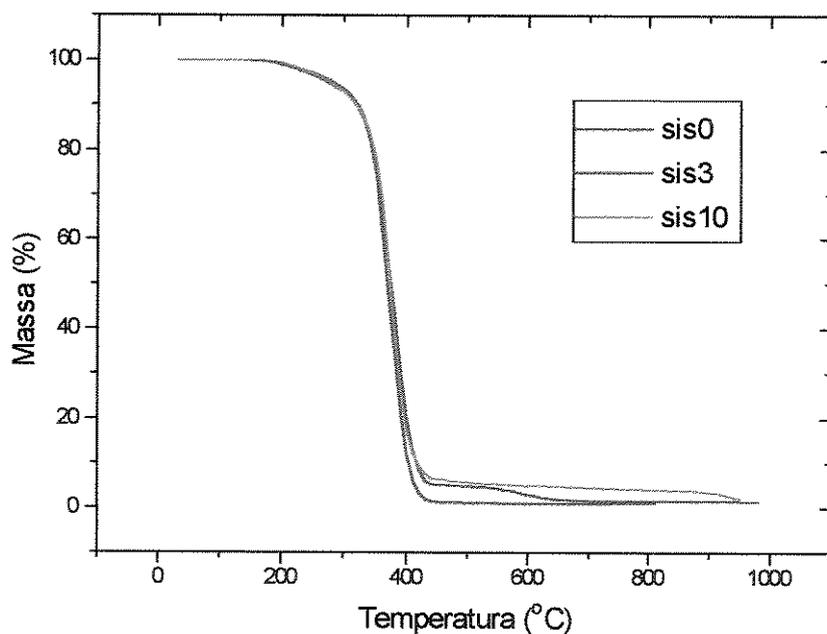


Figura 27: Curvas termogravimétricas para a resina ORTO pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3) e com 10% (SIS10).

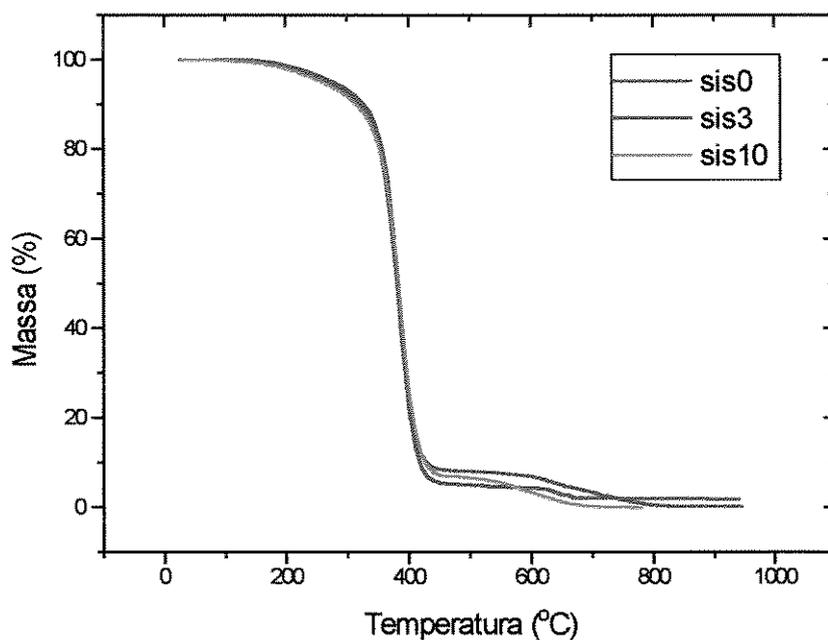


Figura 28: Curvas termogravimétricas para a resina ORTO1 pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3) e com 10% (SIS10).

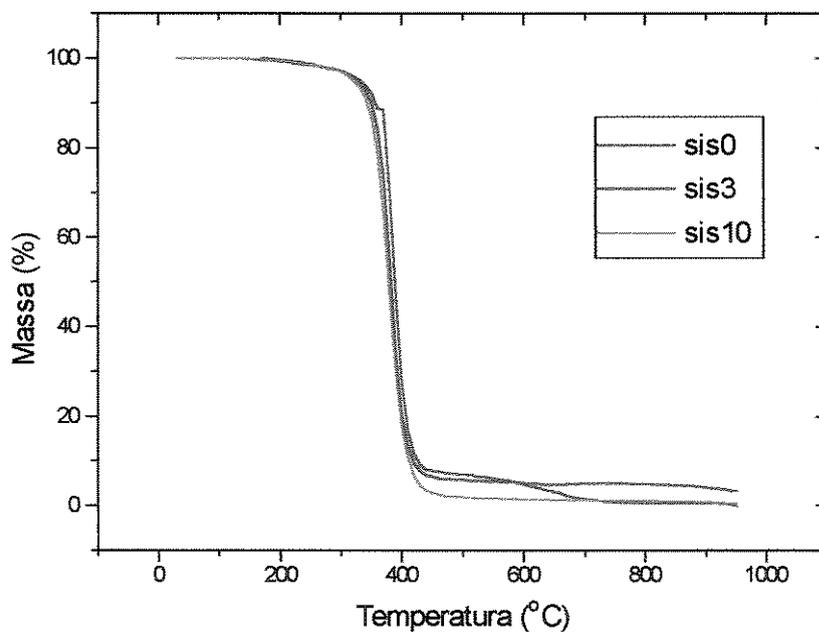


Figura 29: Curvas termogravimétricas para a resina ISO pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3) e com 10% (SIS10).

Tabela 10: Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima (TDM) e porcentagem de resíduo a 1000°C em função da composição.

UP	% SIS	TDM (°C)	Resíduo (%)
CRISTAL	3	365	2,5
	5	360	2,5
ORTO	3	370	0,0
	10	365	0,0
ORTO1	3	382	2,4
	10	373	2,0
ISO	3	380	1,8
	10	375	0,4

Nas figuras 30, 31 e 32 são mostradas as curvas correspondentes aos módulos de armazenamento e perda e ao fator de perda em função da temperatura, respectivamente, para a resina CRISTAL e suas misturas com SIS. As temperaturas obtidas a partir dos máximos dos picos de E'' e $\tan\delta$ são mostradas na tabela 11.

Na curva do módulo, E' , em função da temperatura analisando-se a região que corresponde ao comportamento elástico, por exemplo a 120°C, percebe-se que não há diferença significativa entre a resina e suas misturas com SIS. No entanto a sua T_g varia.

As curvas correspondentes a $\tan\delta$ nos permitem visualizar o deslocamento da T_g através dos picos máximos na ordem 3%, 5% e pura.

Nas curvas de E'' observamos que a máxima T_g ocorre a uma temperatura menor para a resina pura comparativamente às misturas. Para a mistura com 3% é observado um pico a -57°C , bastante definido, que corresponde às relaxações do bloco isopreno do copolímero SIS. Para a mistura com 5%, esse pico não é tão acentuado e se desloca para -39°C . Este comportamento não é esperado, mas se pensarmos que partimos de uma mistura homogênea e que a segregação de fases ocorre com a cura da resina, podemos supor que a alta viscosidade do meio reacional dificulte a difusão e conseqüentemente a separação das fases. Isto aconteceria em uma fase elastomérica intumescida com ST no início e após a cura com PS. Esta idéia é reforçada pelo fato da resina CRISTAL pura ser muito viscosa (viscosidade superior às demais resinas) e da conseqüente dificuldade em dissolver o copolímero SIS. Na região de 0°C , as três amostras em questão apresentam uma relaxação larga, sendo que para a resina pura é mais larga ainda, começando em aproximadamente -50°C .

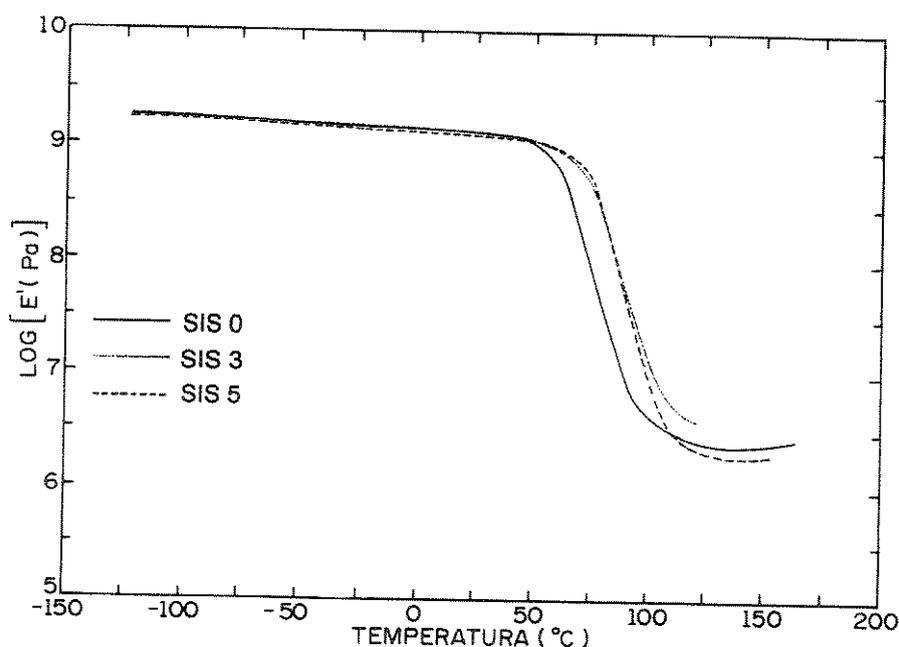


Figura 30: Curvas de $E' \times T$ para a resina CRISTAL pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3) e com 5% (SIS5).

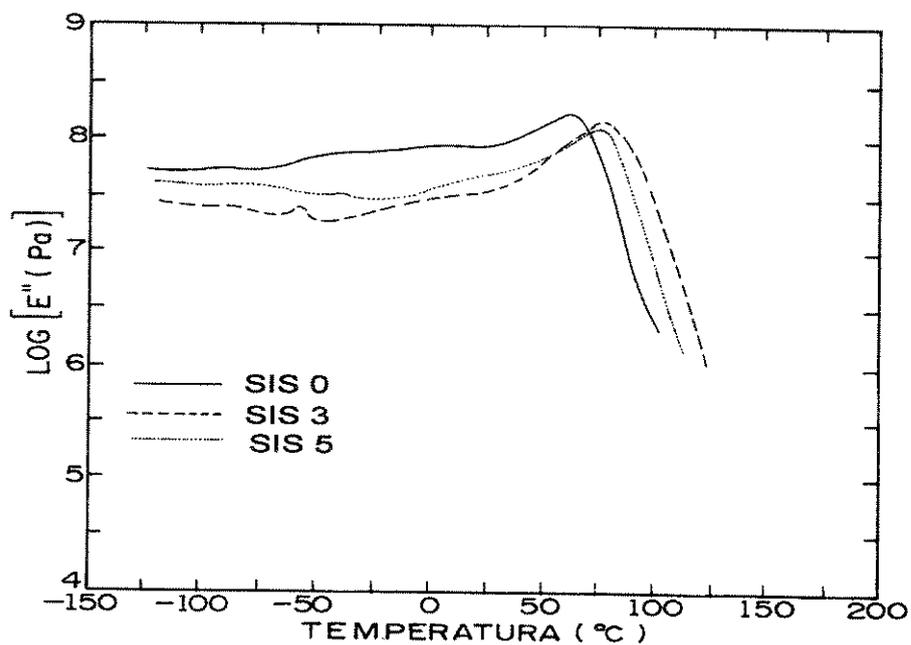


Figura 31: Curvas de $E'' \times T$ para a resina CRISTAL pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3) e com 5% de (SIS5).

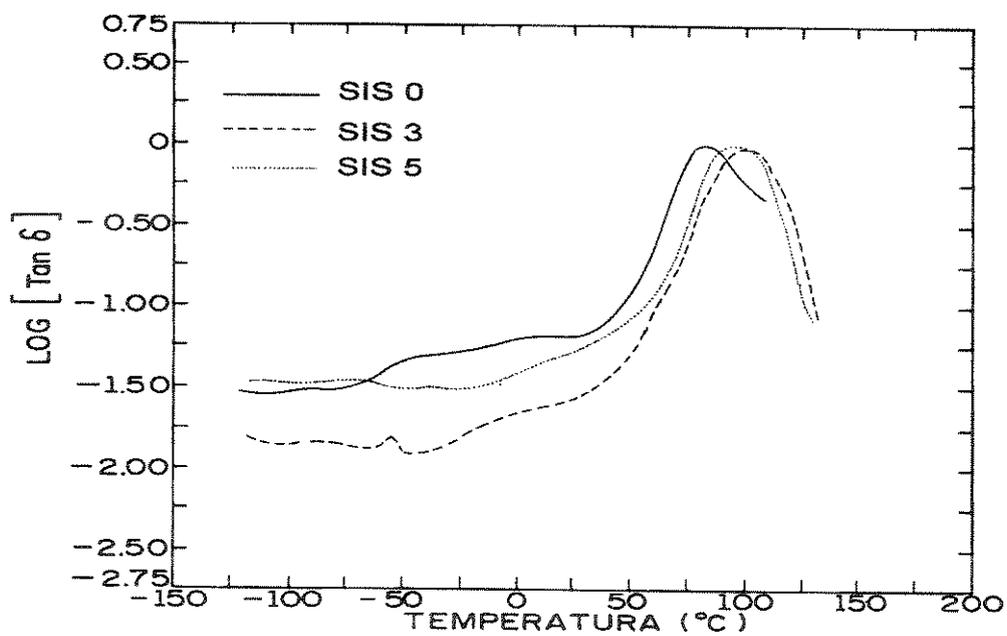


Figura 32: Curvas de $\tan \delta \times T$ para a resina CRISTAL pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3) e com 5% (SIS5).

Tabela 11: Temperaturas de transição vítrea e temperaturas correspondentes às relaxações secundárias das resinas e misturas com SIS.

UP	% SIS	Tg (°C) E''	Tg (°C) tanδ
CRISTAL	0	-75; -50; 63**	-75; -50; 84**
	3	-57*; 77**	-57*; 102**
	5	-75; -39*; 77**	-75; -39*; 97**
ORTO	0	-70; 84**	-68; 88; 110**
	3	-76; -38*; 87**	-76; -38*; 107**
	5	-81; -40*; 10; 84**	-76; -40*; 11; 104**
	10	-77; -40*; 85**	-77; -40*; 102**
	15	-85; -26*; 51**	-84; -26*; 78**
ORTO1	0	-78; 0; 78**	-77; 0; 91; 106**
	3	-100; -61*; -27; 65**	100; -61*; -27; 75; 92**
	5	-75; -41*; 80**	-75; -41*; 106**
	10	-44*; 77**	-42*; 95**
	15	-90; -4; 56**	-90; -4; 86**
	20	41**	16; 81**
ISO	0	-90; -65*; -25; 100**	-90; -65*; -25; 123**
	3	-64*; 88**	-63*; 94; 121**
	5	-39*; 100**	-39*; 110; 127**
	10	-70; -33*; 77**	-69; -30*; 100**

*Tg relativa à fase elastomérica; **Tg relativa à fase UP; as demais temperaturas referem-se às relaxações secundárias.

Nas figuras 33, 34 e 35 são apresentadas as curvas da análise dinâmico-mecânica para a resina ORTO e suas misturas com SIS. As Tgs são apresentadas na tabela 11.

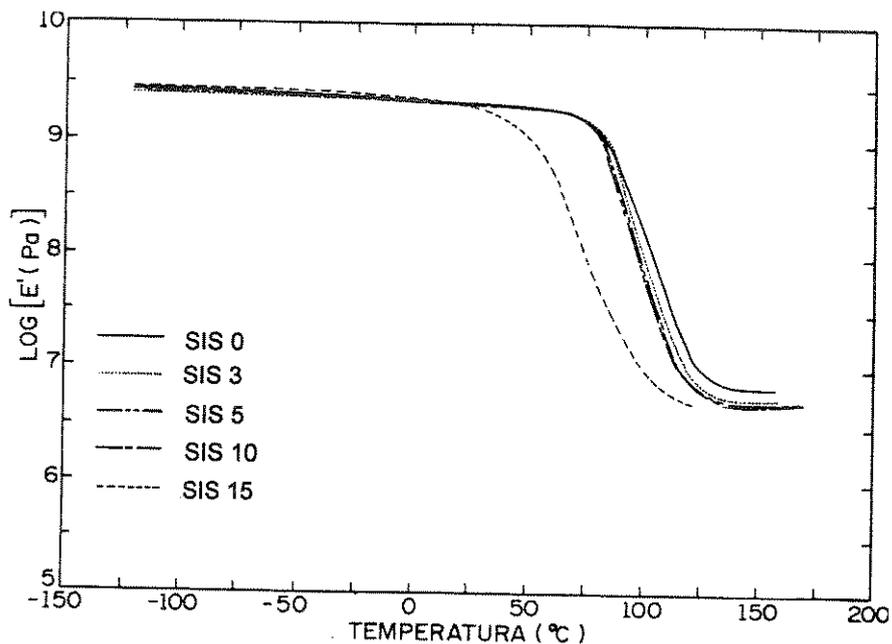


Figura 33: Curvas de $E' \times T$ para a resina ORTO pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10) e com 15% (SIS15).

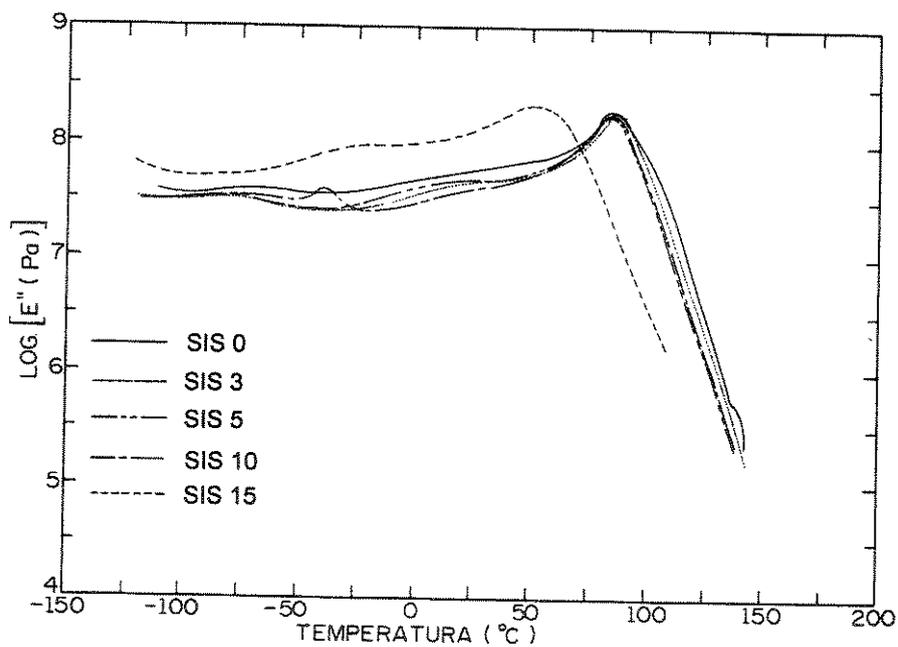


Figura 34: Curvas de $E'' \times T$ para a resina ORTO pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10) e com 15% (SIS15).

Analisando-se as curvas de módulo de armazenamento, E' , na região de comportamento elástico, da resina ORTO, contata-se que o aumento na concentração de SIS causa uma ligeira diminuição deste, ou seja, que a resina pura apresenta uma força elástica maior resultante possivelmente de uma maior densidade de reticulação. Nesse caso, supõe-se que o elastômero SIS interfere na densidade de reticulação durante a cura, como já foi descrito na literatura para outros aditivos (Kubota 1975, Avella *et al* 1988). A T_g da resina ORTO pura também é maior que a das misturas, porém, os máximos dos picos do módulo de perda, E'' , não revelam grande variação desta na região vítrea, apenas a amostra com 15% de SIS é a que apresenta uma transição a uma temperatura mais baixa e mais larga que as demais. A amostra com 10% de SIS apresenta um pico mais intenso que as demais na região de -40°C , que corresponde às relaxações do bloco isopreno do SIS. As curvas de $\tan\delta$ mostram comportamento semelhante. A amostra com 15% apresenta relaxações mais próximas entre si que a amostra com 10%. Todas as amostras apresentam uma relaxação larga e com pico pouco definido na região entre -70 e -85°C .

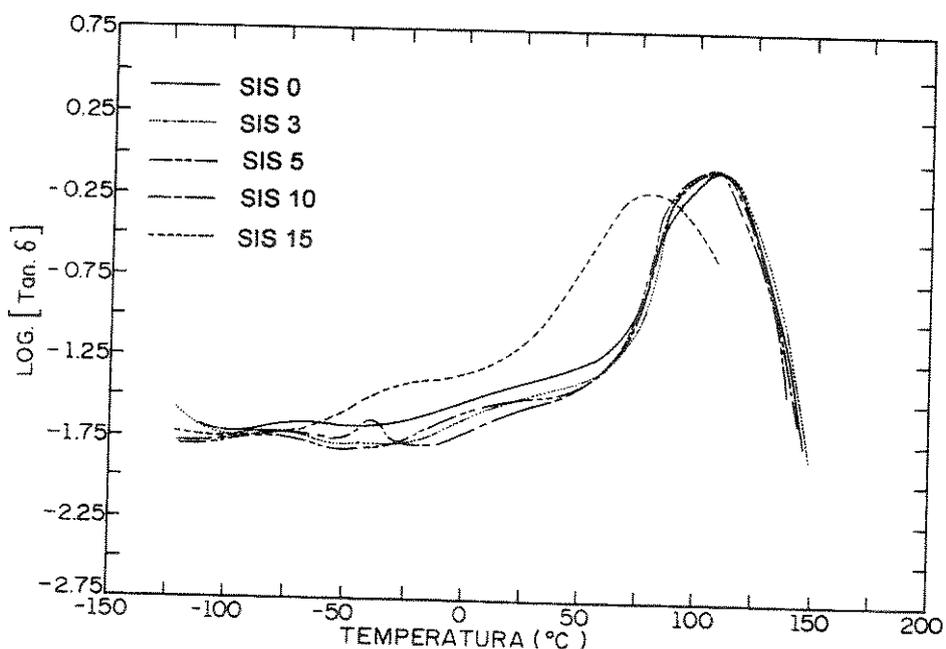


Figura 35: Curvas de $\tan\delta \times T$ para a resina ORTO pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10) e com 15% (SIS15).

As figuras 36, 37 e 38 correspondem às curvas de análise dinâmico-mecânica da resina ORTO1 e suas misturas com SIS e as figuras 39, 40 e 41 da resina ISO. As Tgs também são apresentadas na tabela 11.

A resina ORTO1 pura, como já comentado anteriormente na comparação entre as quatro resinas, é a mais heterogênea delas. Quando misturada com o copolímero SIS, também apresenta um comportamento não linear com o aumento da concentração do copolímero. Analisando-se as curvas correspondentes ao módulo de armazenamento, na região elástica, percebe-se que o módulo não varia muito para as misturas, com exceção da amostra com 10% de SIS, que apresenta menor valor. A dependência da Tg com o teor de SIS apresenta um comportamento complexo em função dos fatores que governam a separação de fases. O aumento da concentração de SIS certamente acarreta a diminuição da miscibilidade. Mas também acarreta o aumento da viscosidade do meio reacional dificultando a segregação de fases. Podemos perceber também um aumento na intensidade dos picos correspondentes ao bloco isopreno, com o aumento da concentração de SIS para as amostras com 3, 5 e 10%. Para amostras com 15 e 20% temos, tanto para as curvas de módulo de perda quanto para as de $\tan\delta$, transições bastante largas, com Tg bem menores que a da resina pura.

A análise do módulo de armazenamento para a resina ISO e suas misturas com SIS mostra que na região de comportamento elástico, não existem grandes variações para as composições estudadas. A amostra com 5%, da mesma maneira que para a resina ORTO1, tem um valor de módulo muito próximo ao da resina pura. A resina com 3% parece mais heterogênea, e a com 10% a mais afetada, com transição vítrea bem menor que as demais. Nas curvas de módulo de perda, percebe-se que o pico máximo, correspondente à Tg, é menor para 3 e 10%, com exceção da amostra com 5% de SIS, que é muito próxima da resina pura. Nas curvas de $\tan\delta$ na região próxima de -50°C , nota-se uma transição bem definida para a mistura com 5% de SIS e transições largas para as misturas com 3 e 10%. São observadas ainda transições na região de -75°C para todas amostras. As amostras com 3 e 5% apresentam um ombro próximo da transição a temperatura mais alta.

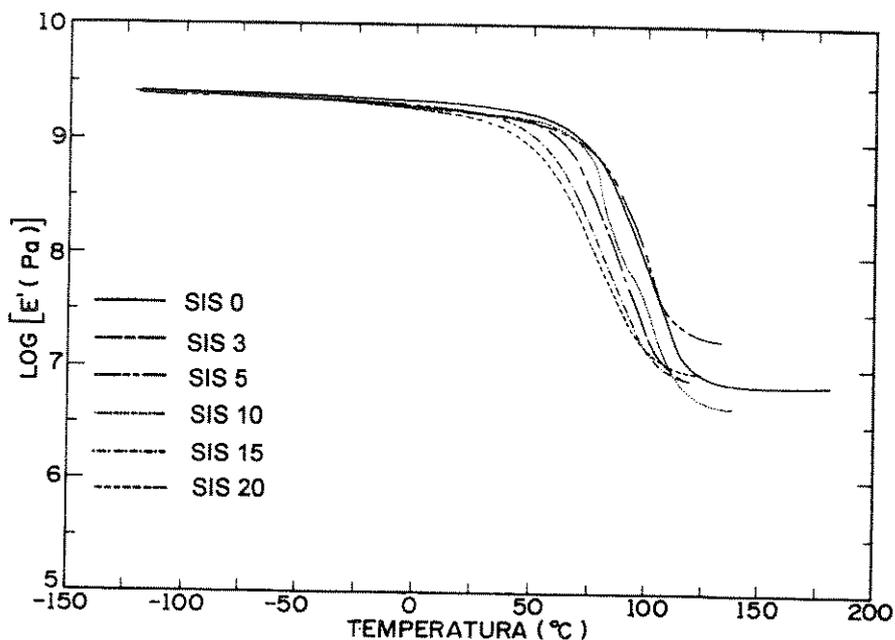


Figura 36: Curvas de $E' \times T$ para a resina ORTO1 pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10), com 15% (SIS15) e com 20% (SIS20).

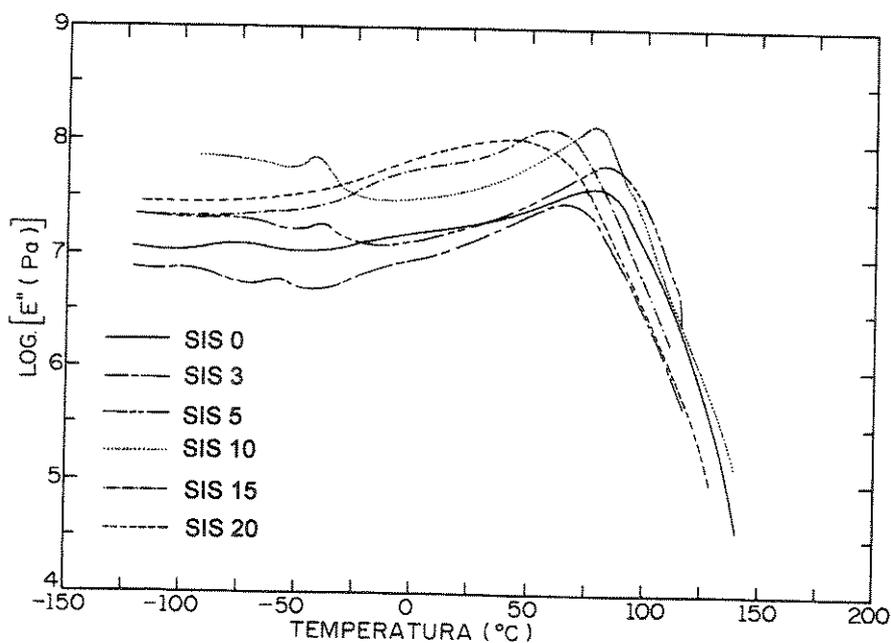


Figura 37: Curvas de $E'' \times T$ para a resina ORTO1 pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10), com 15% (SIS15) e com 20% (SIS20).

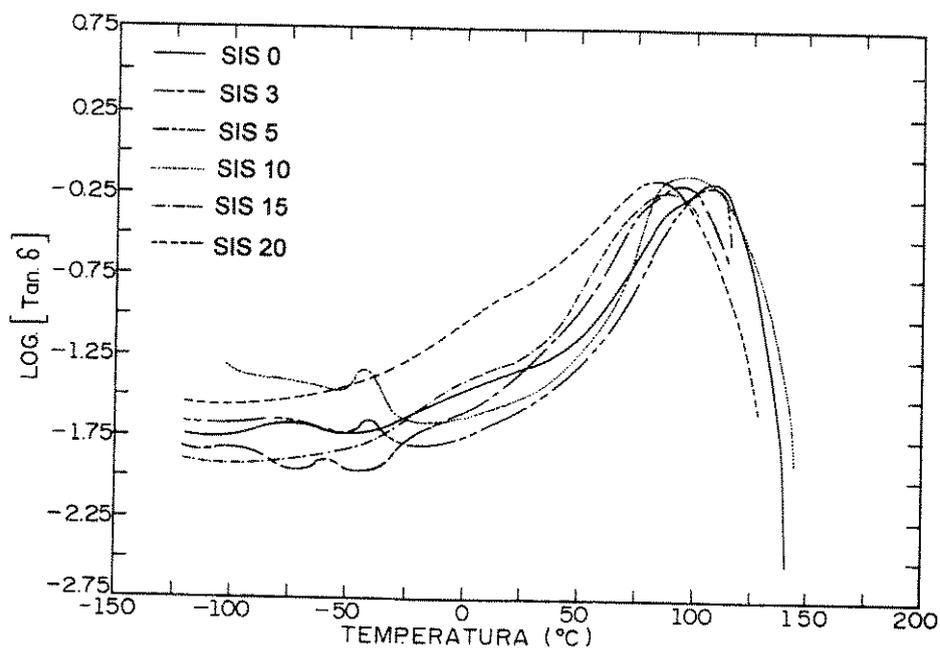


Figura 38: Curvas de $\text{tan } \delta \times T$ para a resina ORTO1 pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10), com 15% (SIS15) e com 20% (SIS20).

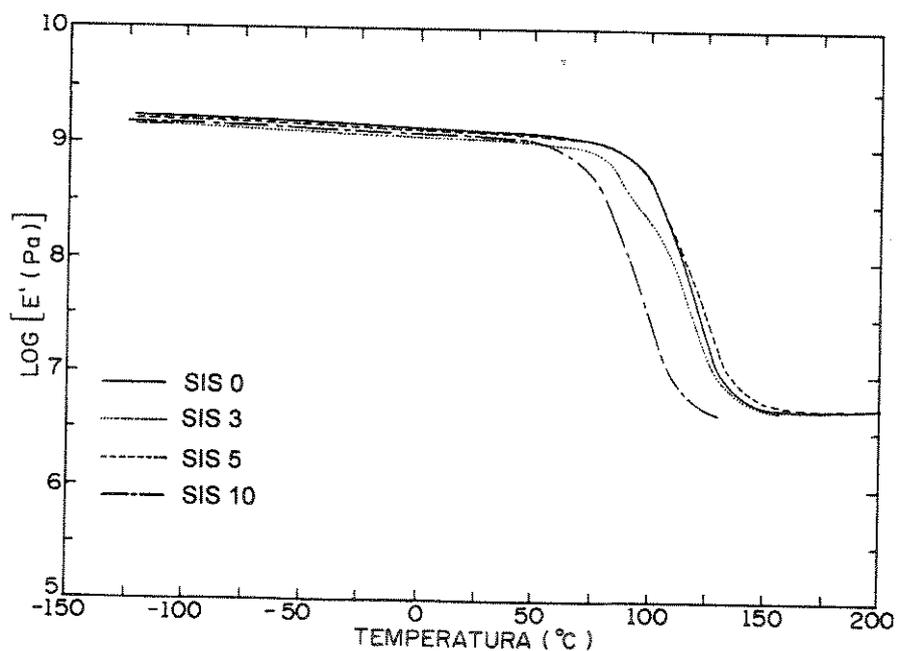


Figura 39: Curvas de $E' \times T$ para a resina ISO pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10).

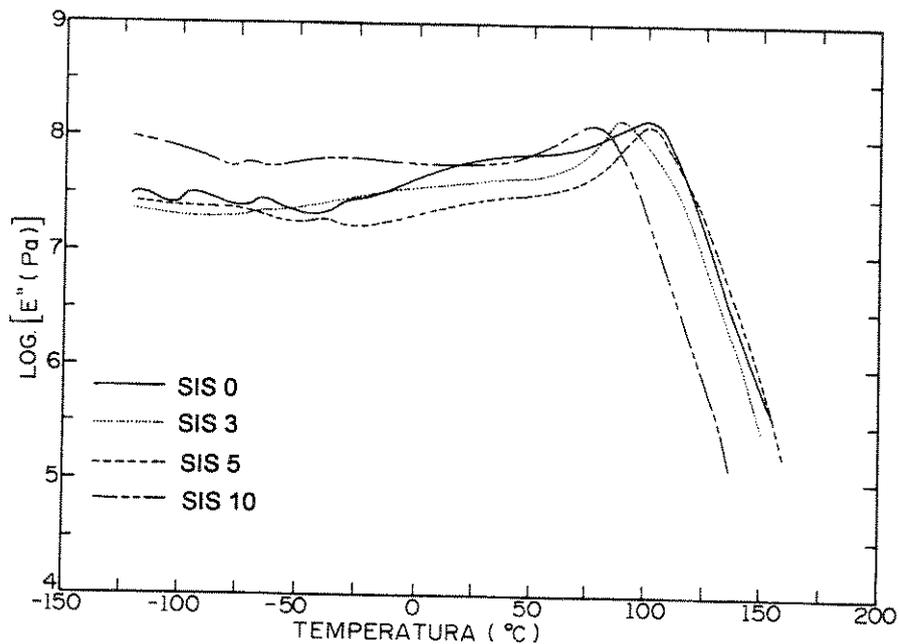


Figura 40: Curvas de $E'' \times T$ para a resina ISO pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10).

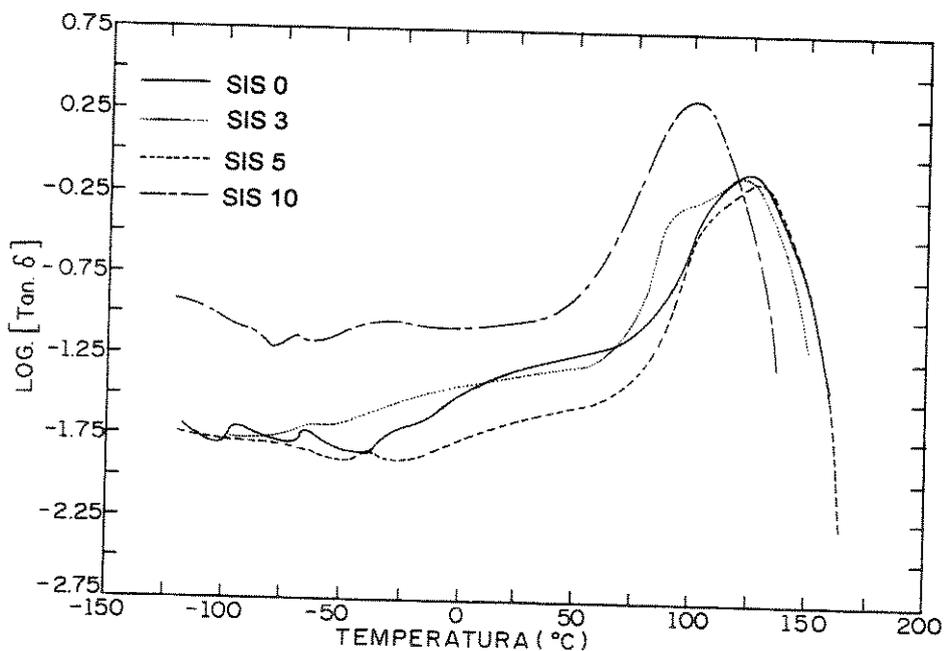


Figura 41: Curvas de $\tan \delta \times T$ para a resina ISO pura (SIS0), com 3% de SIS (SIS3), com 5% (SIS5), com 10% (SIS10).

O fato de algumas misturas apresentarem módulo elástico e Tg maior que da resina pura, pode ser indício de que aconteça ataque dos radicais livres durante a cura na dupla ligação do bloco isopreno de SIS, promovendo assim uma maior densidade de reticulação nas misturas.

A cura dinâmica das misturas das resinas com 5% de SIS revelou uma diminuição no calor total da reação em relação às resinas puras (tabela 5). As curvas correspondentes são mostradas nas figuras de 42 a 45. Na tabela 12 são apresentados os calores de reação teórico e experimental e as temperaturas iniciais e finais para as reações de cura.

Tabela 12: Calor da reação de cura das misturas UP/SIS.

UP	% SIS	Calor exp. (J/g)	Calor teor. (J/g)*	T _{inicial} (°C)	T _{pico} (°C)
CRISTAL	5	245	251	58	100
ORTO	5	298	294	47	81
ORTO1	5	308	336	57	100
ISO	5	306	333	50	103

*Calculado considerando a % real das resinas na mistura e com base nos dados da tabela 5.

Comparando-se as curvas para a cura dinâmica das resinas e suas misturas com o copolímero SIS, podemos concluir que a adição do elastômero afeta a cinética de cura de todas as resinas utilizadas. Em todos os casos o início da cura das misturas é retardado em relação ao início da cura das resinas puras (tabelas 5 e 12).

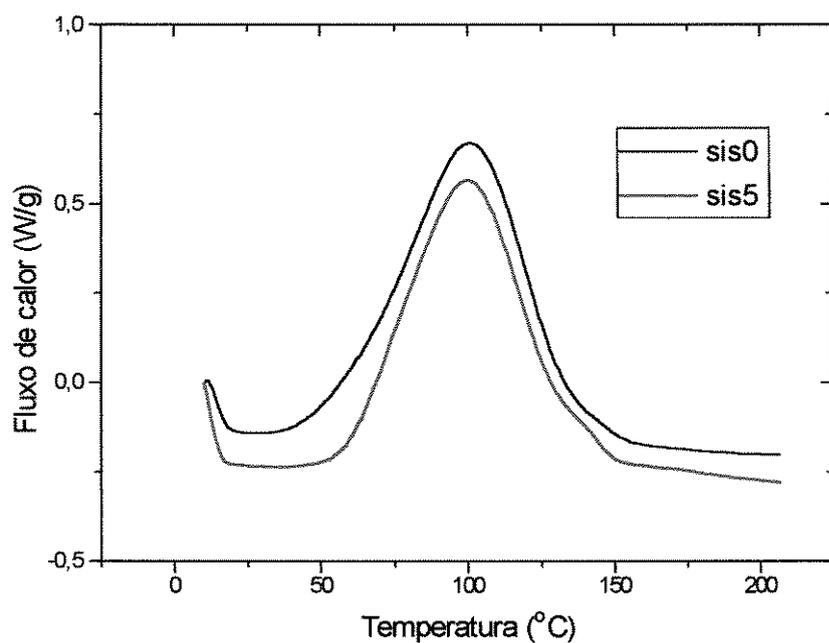


Figura 42: Cura dinâmica para a resina CRISTAL pura (SIS0) e com 5% de SIS (SIS5).

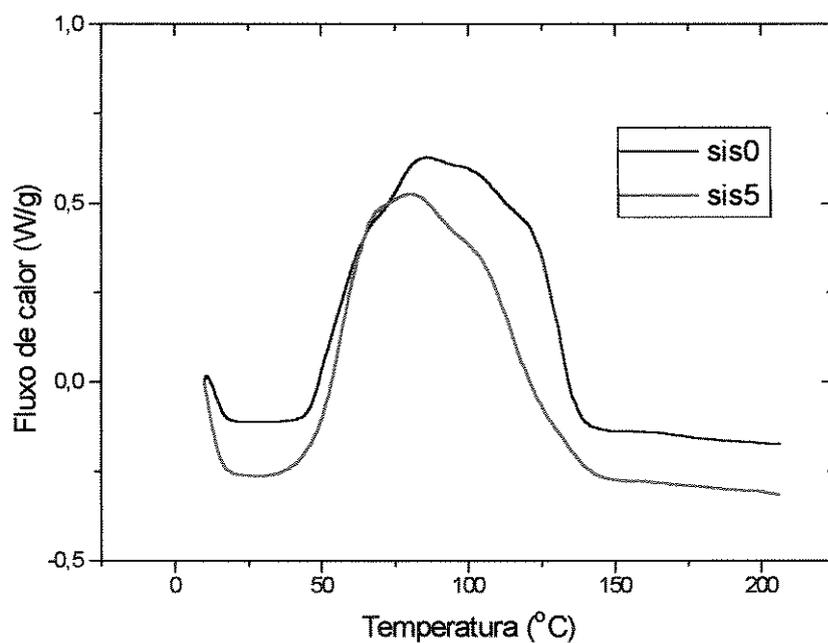


Figura 43: Cura dinâmica para a resina ORTO pura (SIS0) e com 5% de SIS (SIS5).

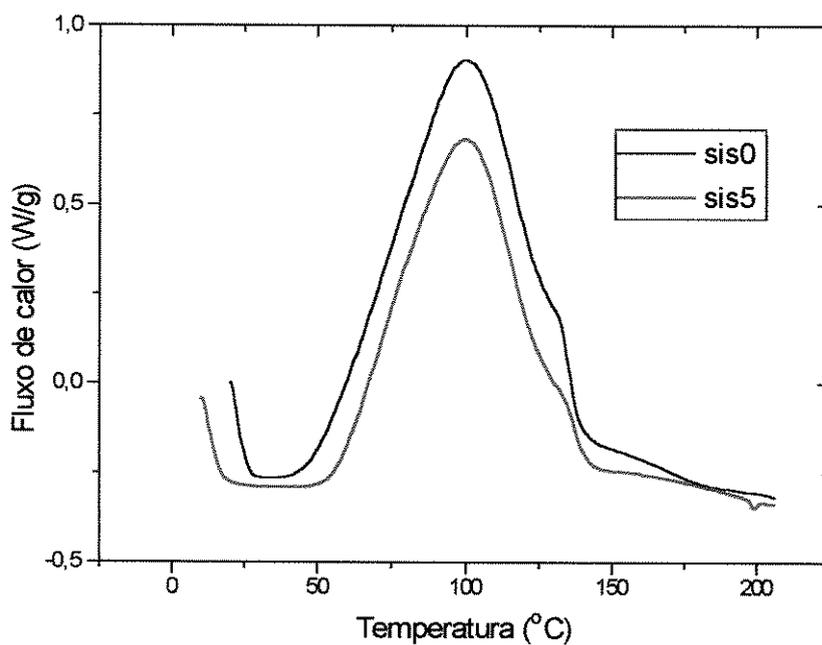


Figura 44: Cura dinâmica para a resina ORTO1 pura (SIS0) e com 5% de SIS (SIS5).

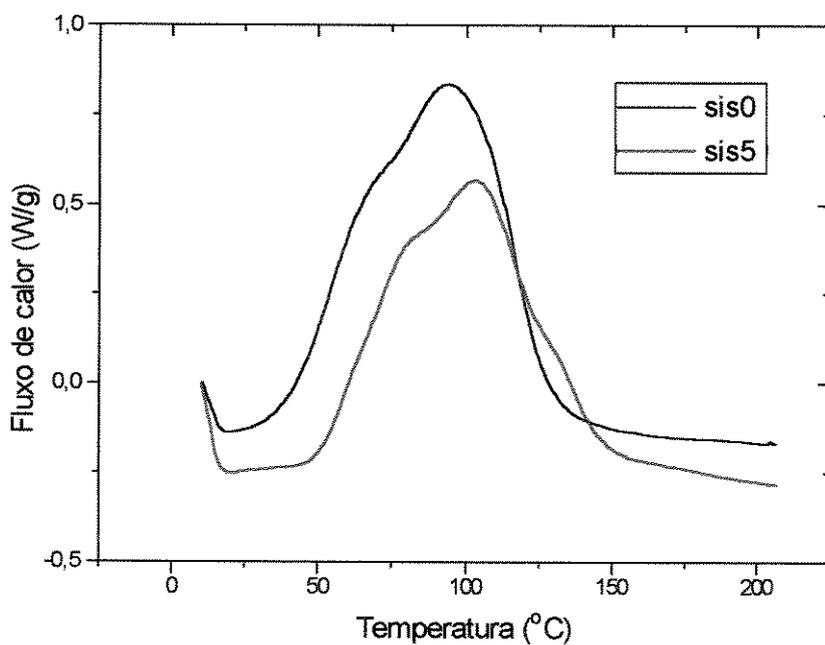


Figura 45: Cura dinâmica para a resina ISO pura (SIS0) e com 5% de SIS (SIS5).

Comportamento Mecânico

Ensaio de tração

Foram submetidas a ensaios de tração as resinas ORTO e ISO e suas misturas com 1, 2 e 5% de SIS, curadas nas condições padronizadas.

Na tabela 13 são apresentados os dados de tensão de ruptura (σ_R) e alongamento na ruptura (ϵ_R) para as resinas ORTO e ISO e suas misturas com SIS. Estes dados podem ser visualizados nos gráficos das figuras 46 e 47.

Tabela 13: Propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração.

UP	% SIS	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
ORTO	0	18,9 ± 4,8	1,3 ± 0,
	1	23,5 ± 5,7	1,4 ± 0,3
	2	20,7 ± 3,1	1,0 ± 0,2
	5	30,2 ± 4,6	0,9 ± 0,0
ISO	0	31,1 ± 11,5	1,6 ± 0,4
	1	26,5 ± 3,8	1,5 ± 0,3
	2	17,4 ± 6,7	0,9 ± 0,4
	5	14,6 ± 4,1	0,9 ± 0,2

Os ensaios de tração confirmam que tanto as resinas ORTO e ISO como as misturas possuem características diferentes, que refletem a composição química destas resinas. É interessante observar, para as misturas, que o aumento da concentração de SIS causa a diminuição na tensão de ruptura para a resina ISO, enquanto que para a resina ORTO o efeito é contrário. Esse comportamento não pode ser explicado somente em função da miscibilidade e adesão de fases, devem ser consideradas a cinética de cura das resinas e a segregação de fases. A resina ISO por ter maior probabilidade de alcançar uma maior densidade de

reticulação (apresenta maior teor de ácido fumárico - tabela 2) acaba por resultar em misturas com maior grau de segregação de fases. Como a adesão entre as diferentes fases é muito baixa (ver Morfologia, página 81) o material resultante apresenta uma menor resistência mecânica comparativamente à resina pura.

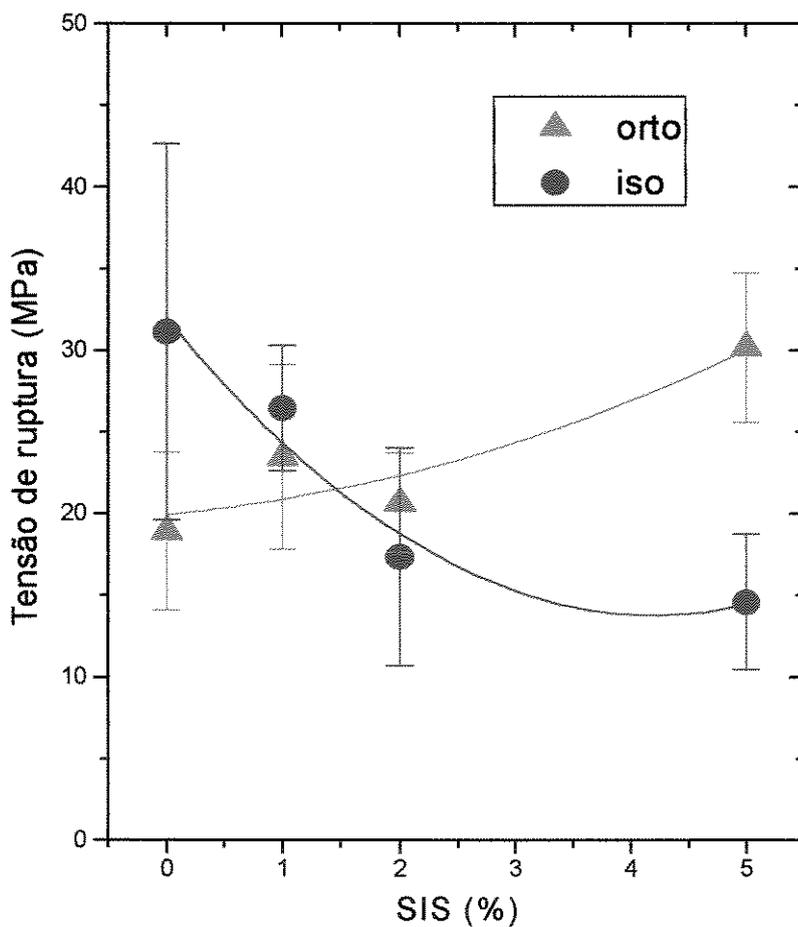


Figura 46: Tensão de ruptura para as resinas ORTO e ISO, em ensaios de tração.

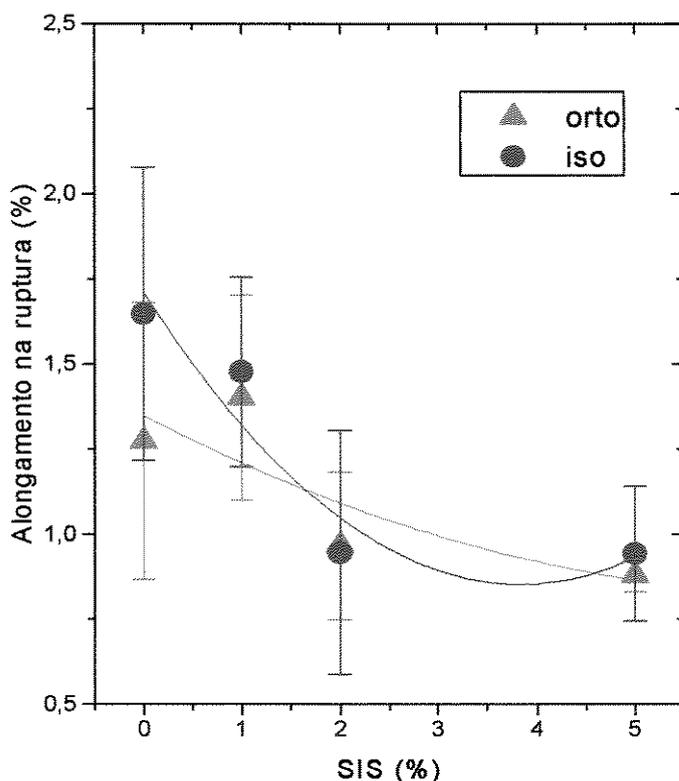


Figura 47: Alongamento na ruptura para as resina ORTO e ISO, em ensaios de tração.

Ensaio de flexão

Amostras das quatro resinas puras mostraram o comportamento ilustrado na figura 48, para as curvas de carga \times deflexão, obtidas nos ensaios de flexão. A resina CRISTAL mostrou leve tendência a sofrer escoamento antes da ruptura. A resina ORTO1 mostrou-se mais dúctil que as demais. O comportamento da resina ORTO1 está relacionado à presença de microheterogeneidades, como verificado nos ensaios dinâmico-mecânicos.

As misturas das resinas CRISTAL, ORTO e ISO com SIS apresentaram comportamento semelhante ao ilustrado para as resinas ISO e ORTO. As misturas da resina ORTO1

mantiveram a característica dúctil, apresentando comportamento semelhante ao ilustrado para a resina CRISTAL.

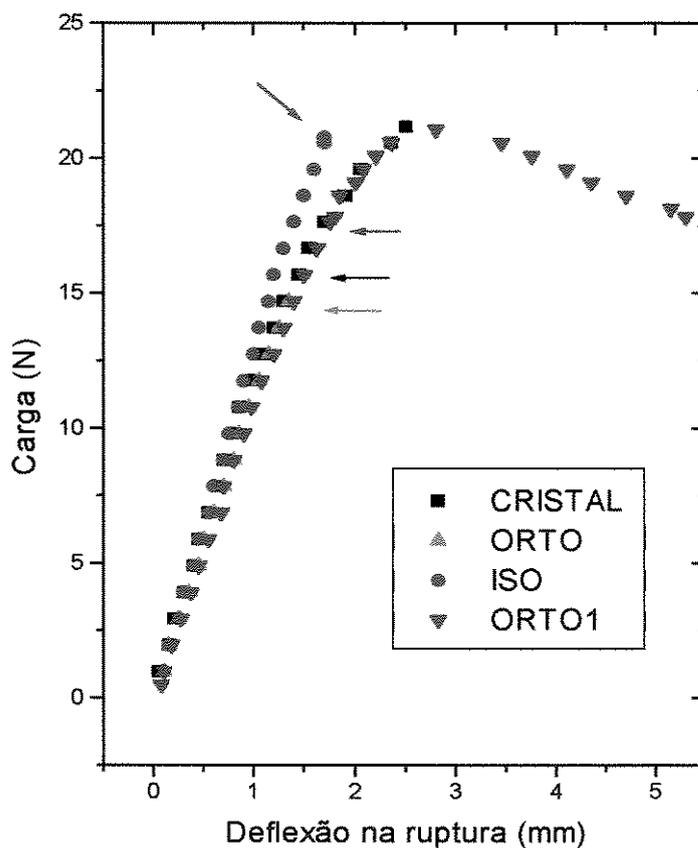


Figura 48: Curvas ilustrativas de carga \times deflexão para as resinas, em ensaios de flexão.

A partir dos ensaios de flexão foram obtidos o módulo de elasticidade em flexão (calculado na região linear das curvas de carga \times deflexão, conforme indicado na figura 48 pelas setas), a resistência à flexão e a deformação na ruptura por flexão (r), para amostras cilíndricas (Nielsen 1974). Estes resultados são mostrados nas figuras de 49 a 51 e tabela 14, para as diversas composições das quatro resinas com o elastômero SIS.

Tabela 14: Propriedades mecânicas obtidas em ensaios de flexão.

UP	% SIS	σ_R (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
CRISTAL	0	107,4 ± 23,2	6,8 ± 3,5	2082,4 ± 109,6
	1	88,1 ± 14,7	4,0 ± 0,7	2208,7 ± 68,4
	3	88,6 ± 18,8	5,0 ± 1,3	1819,6 ± 413,4
	5	34,6 ± 11,4	2,0 ± 0,7	1741,1 ± 167,7
	ORTO	0	87,7 ± 7,3	4,2 ± 0,4
	1	60,4 ± 19,6	2,4 ± 0,7	2558,1 ± 170,7
	3	55,4 ± 14,1	2,2 ± 0,6	2529,5 ± 143,1
	5	56,4 ± 15,8	2,5 ± 0,7	2283,9 ± 166,1
	7	45,7 ± 15,0	1,9 ± 0,6	2363,2 ± 58,1
	10	53,0 ± 8,2	2,2 ± 0,5	2409,5 ± 238,7
ORTO1	0	113,3 ± 11,2	13,7 ± 7,9	2140,6 ± 288,3
	1	86,4 ± 24,0	5,8 ± 2,4	1794,3 ± 157,9
	3	76,9 ± 16,8	4,2 ± 1,0	2016,0 ± 248,2
	5	69,0 ± 11,9	5,1 ± 1,0	1338,5 ± 371,1
	7	78,9 ± 10,4	5,9 ± 1,8	1602,4 ± 219,6
	10	73,5 ± 15,1	7,8 ± 1,6	1252,7 ± 215,9
ISO	0	114,5 ± 13,3	5,1 ± 0,7	2240,3 ± 142,6
	1	88,2 ± 16,4	4,9 ± 0,8	1822,5 ± 251,9
	3	82,7 ± 8,4	3,9 ± 0,4	2102,7 ± 52,5
	5	45,4 ± 16,4	2,4 ± 0,9	1868,2 ± 159,4
	7	58,6 ± 3,6	2,9 ± 0,3	2024,5 ± 91,0
	10	60,5 ± 14,9	2,6 ± 0,6	2376,5 ± 269,0

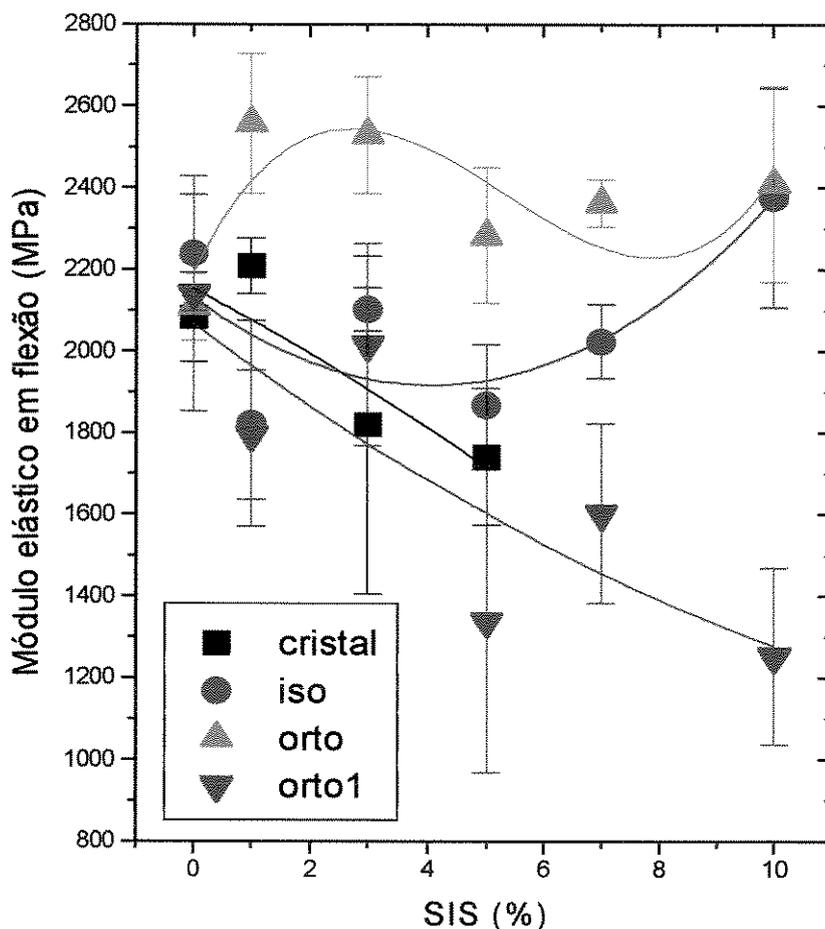


Figura 49: Módulo de elasticidade em flexão para as resinas e suas misturas com SIS.

O módulo elástico em flexão para as resinas ORTO e ISO não foi consideravelmente afetado dentro da faixa de erro experimental, com o aumento da concentração de SIS. Já as resinas CRISTAL e ORTO1 mostraram uma queda acentuada no módulo com o aumento da concentração do elastômero. Essas diferenças podem ser relacionadas ao grau de segregação de fases e à extensão da reticulação durante a cura. Comparando os resultados das tabelas 5 e 12 verifica-se que a presença de SIS diminuiu o calor de reação, indicando uma menor extensão da reação.

A resistência à flexão obtida nos ensaios de flexão diminuiu com o aumento da concentração de SIS para as quatro resinas estudadas.

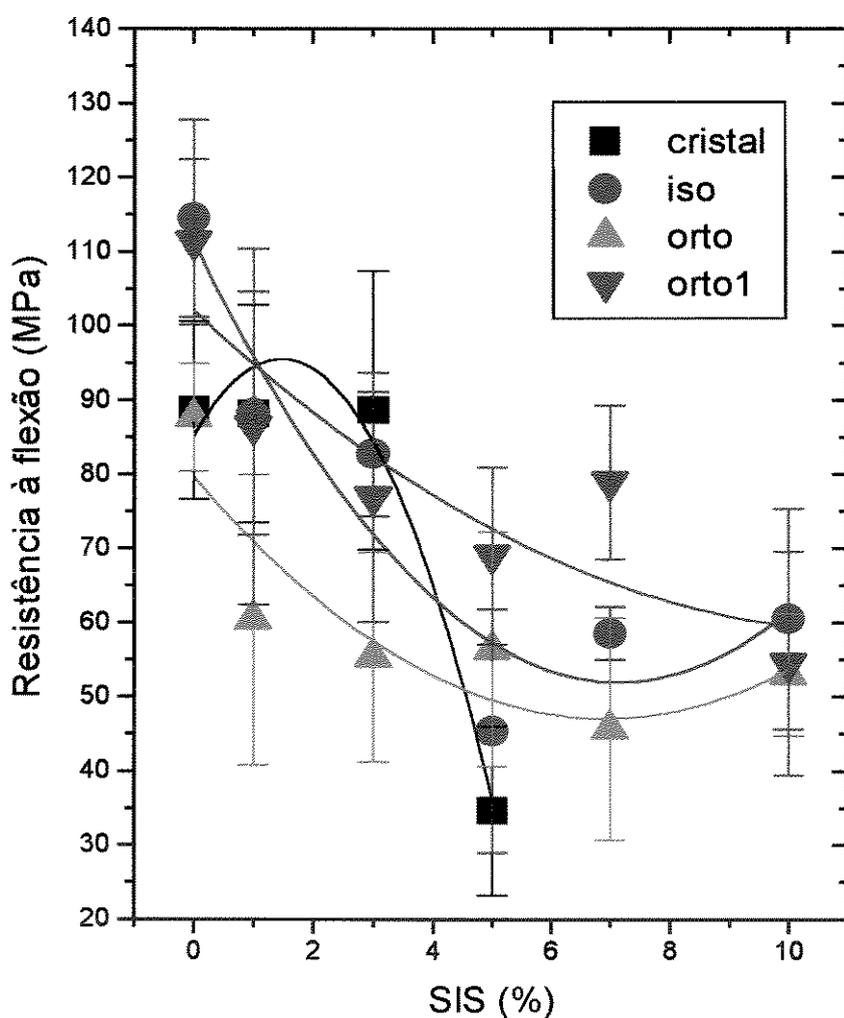


Figura 50: Resistência à flexão para as resinas e suas misturas com SIS.

A deformação na ruptura por flexão diminuiu para as resinas ORTO1, ORTO e ISO em função do aumento da concentração de SIS, enquanto que a CRISTAL mostra um valor máximo para a concentração igual a 3% de SIS, porém é uma medida com maior erro experimental.

As diferenças de comportamento mecânico observadas para as misturas de SIS com as resinas podem ser entendidas em termos de grau de segregação de fases, como já discutido anteriormente.

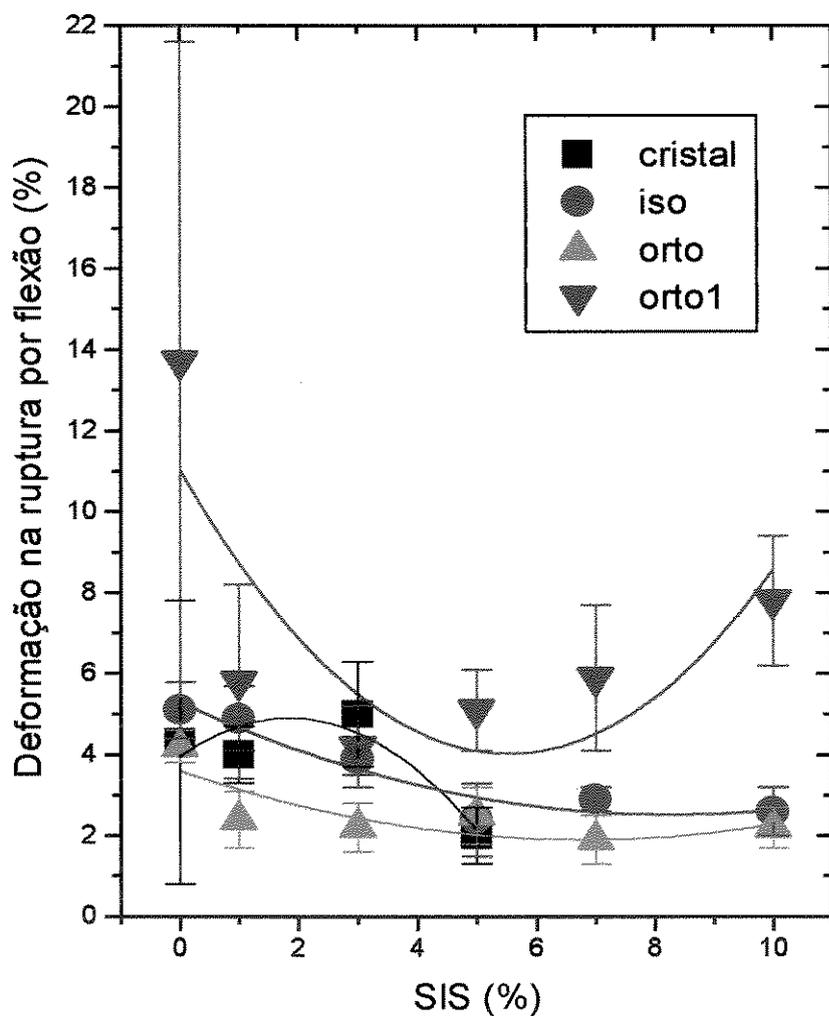


Figura 51: Deformação na ruptura por flexão para as resinas e suas misturas com SIS.

A resistência ao impacto é um dos principais requisitos em polímeros para a maioria das aplicações de engenharia. Os valores obtidos em ensaios de resistência ao impacto dependem

da geometria da amostra, da presença de trincas naturais ou artificiais e das condições de teste. Uma interpretação rigorosa e fundamental da resistência ao impacto nem sempre é possível e nem sempre podem ser esperados valores consistentes com outros parâmetros relacionados com tenacidade. Porém, em alguns casos, é possível fazer correlações com fatores como a presença de picos de módulo de perda a baixas temperaturas ou a um volume livre anormalmente alto, que permitem relaxações localizadas de tensões aplicadas com alta velocidade (Manson e Sperling 1976).

A hipótese de que sistemas poliméricos constituídos por duas fases, como por exemplo polímeros rígidos modificados por elastômeros, apresentam melhora na tenacidade porque possuem muitos mecanismos de deformação que podem dissipar a energia de impacto através de falhas ou trincas, tem sido geralmente aceita. A inclusão de elastômeros pode induzir a uma combinação de cisalhamento e múltiplas trincas. Entretanto, a natureza do elastômero e sua interação com a matriz são importantes para se determinar a sua eficiência. Os fatores mais importantes são: a extensão da mistura entre os dois componentes, a concentração e tamanho das partículas da fase elastomérica dispersa, a estrutura da fase das partículas elastoméricas e a temperatura de transição vítrea do elastômero.

Amostras das resinas ORTO1 e ISO e misturas com 3 e 10%, submetidas a ensaios de impacto, mostraram que as misturas absorveram uma menor energia que as resinas puras, como se vê na figura 52. A resina ISO absorveu mais energia quando comparada com a resina ORTO1.

No caso de resinas epoxi, a adição de elastômeros com ligação interfacial pobre resultou numa diminuição da resistência ao impacto. Comparando vários sistemas, Morales (1987) afirma que a escolha da borracha é fundamental no processo de aumento da tenacidade de resinas epoxi, porém, mesmo uma borracha com boa adesão não é muito efetiva para sistemas com Tg muito alta, com alta densidade de reticulação.

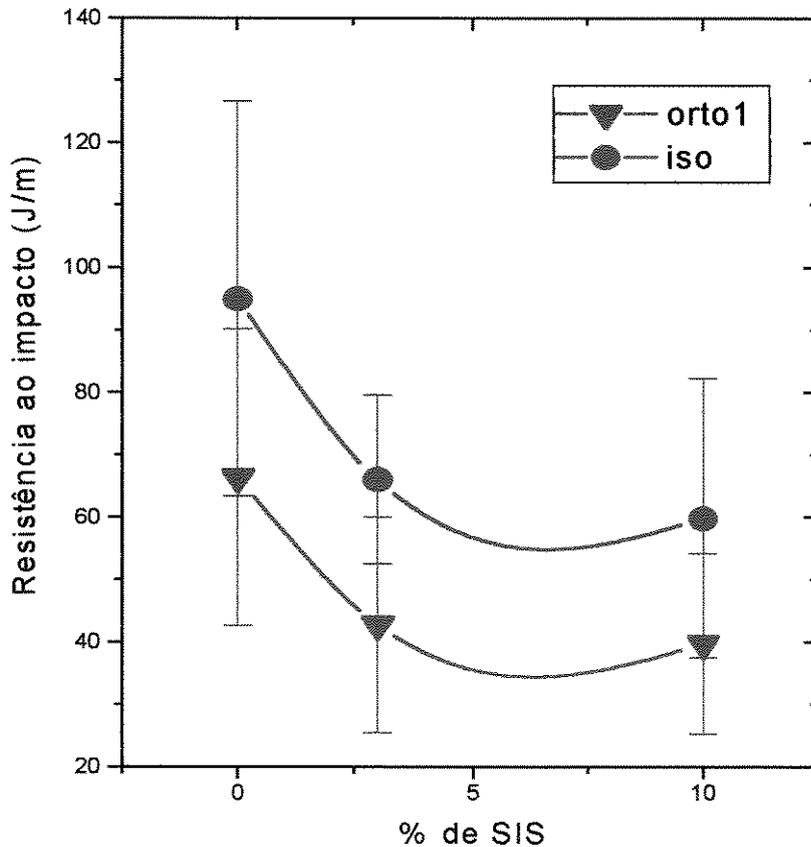


Figura 52: Resistência ao impacto para as resinas ORTO1 e ISO e suas misturas com SIS.

Morfologia

As micrografias obtidas para as fraturas das resinas ISO e ORTO1 puras (a), com 3% (b) e com 10% (c) de SIS são mostradas na figura 53. 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 percebem-se os vazios de 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.

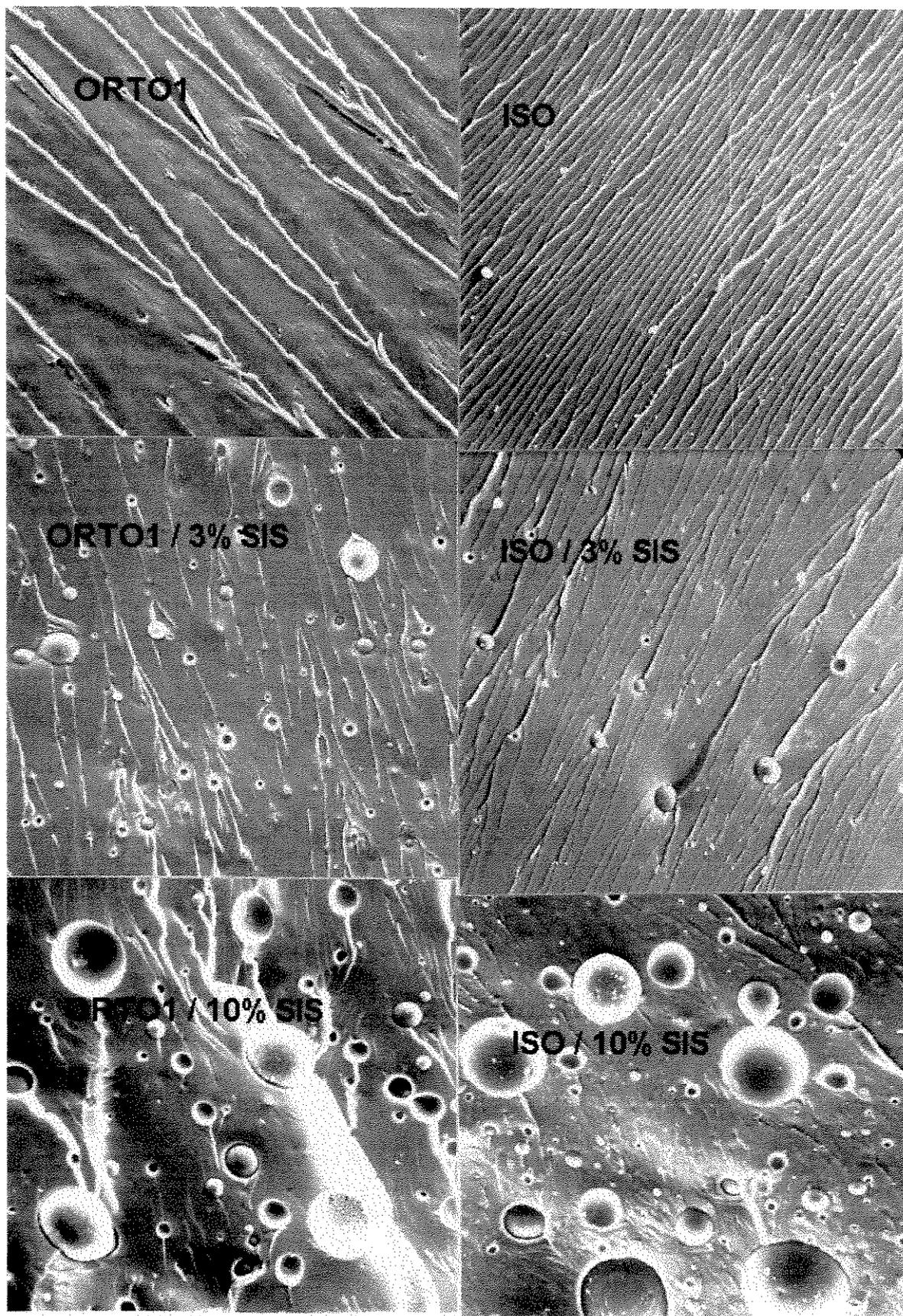


Figura 53: Micrografias das fraturas das resinas ISO e ORTO1 e com SIS (Aumento 150 ×).

Micrografias de amostras cilíndricas obtidas por fratura criogênica para as quatro resinas utilizadas e suas misturas com SIS mostram diferenças nos padrões morfológicos.

As micrografias aumentadas em cerca de 40 vezes dão uma visão geral da fratura. Com um aumento de cerca de 400 vezes podemos avaliar o padrão morfológico da superfície fraturada.

Cantwell e Roulin-Moloney (1989) apresentam diagramas esquemáticos das regiões das superfícies de fratura de uma resina epoxi com e sem aditivos particulados (figuras 54 e 55) que mostram semelhanças com a visão geral das fraturas obtidas para as resinas UP utilizadas.

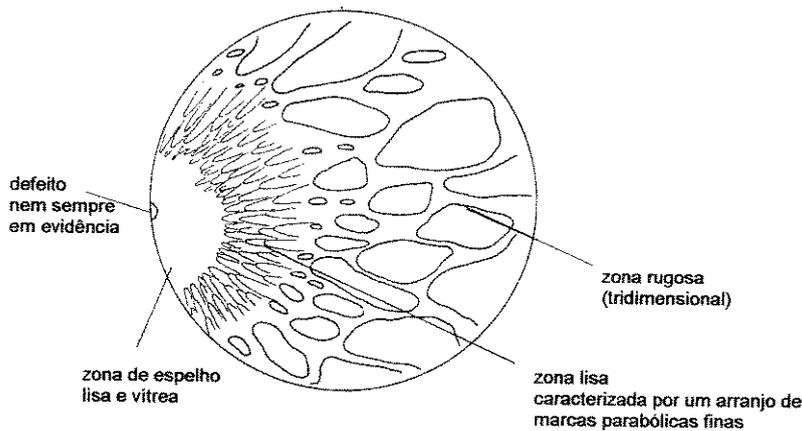


Figura 54: Diagrama esquemático das regiões na superfície de fratura de uma resina epoxi.

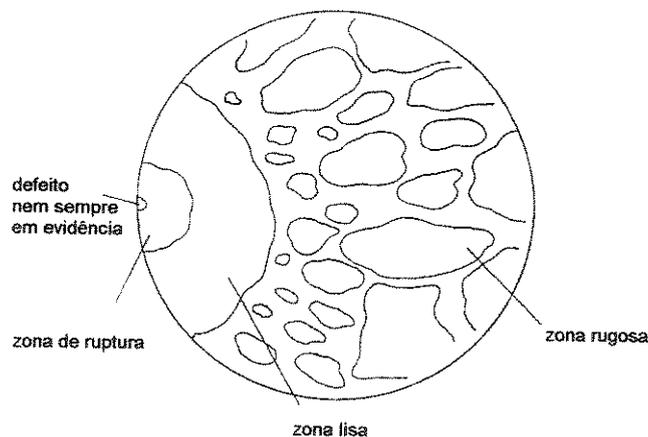


Figura 55: Diagrama esquemático das regiões na superfície de fratura de uma resina epoxi modificada com sílica.

Para a resina CRISTAL (figura 56) observa-se uma mudança bastante significativa no padrão morfológico da amostra pura em relação às com 1 e 3% de SIS (aumento de 400 vezes). Com 5% de SIS o padrão é semelhante ao da resina pura. Quanto às partículas do elastômero SIS, estas estão distribuídas ao acaso e apresentam diâmetros bastante variáveis.

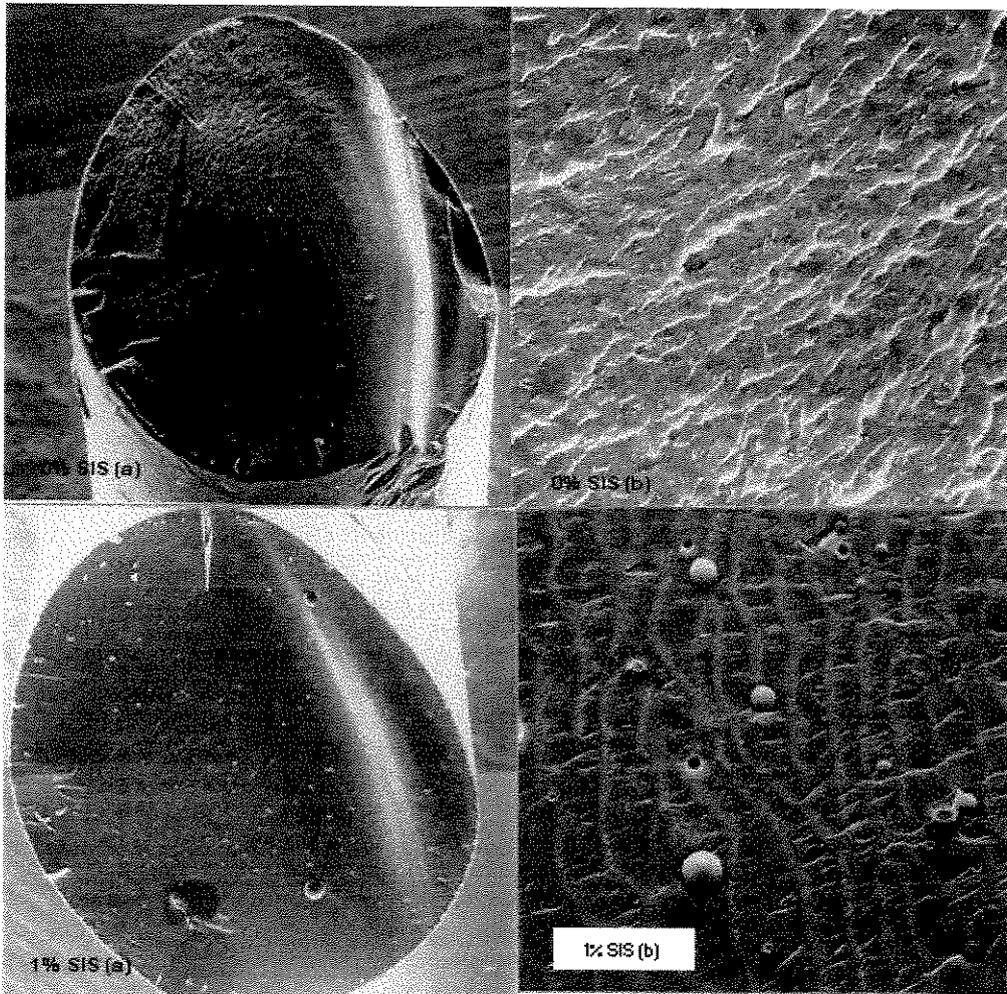


Figura 56: Micrografias da superfície de fratura da resina CRISTAL e misturas com SIS
(a) Aumento de 40 ×, (b) Aumento de 400 ×.

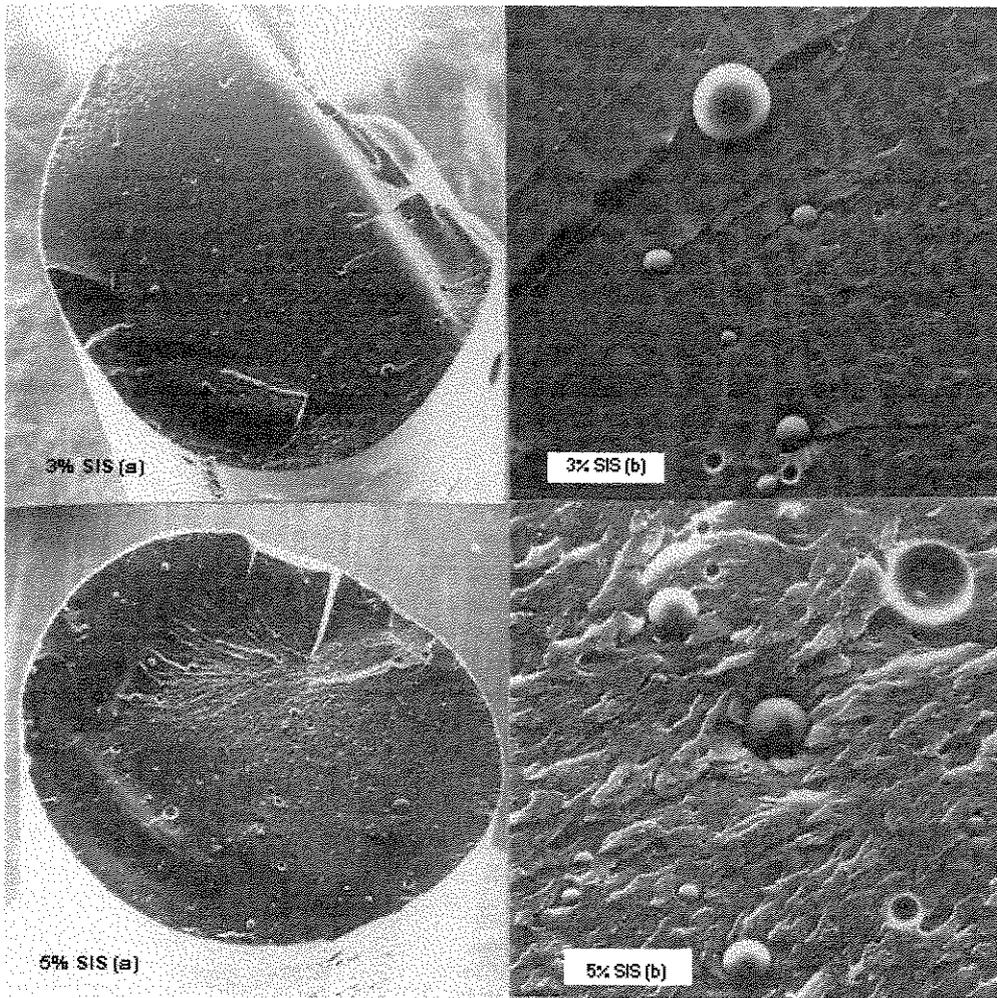


Figura 56 a: Micrografias da superfície de fratura da resina CRISTAL e misturas com SIS
 (a) Aumento de 40 ×, (b) Aumento de 400 ×.

A resina ISO (figura 57) apresenta um padrão morfológico bem diferente das demais resinas. Até a concentração de 3% de SIS as fraturas apresentam um padrão morfológico semelhante com marcas de forma parabólica. A amostra com 5% de SIS apresenta um padrão mais liso alternado com regiões de estrias finas. A amostra com 10% apresenta marcas com geometria menos definida. Também para a resina ISO as partículas do elastômero estão distribuídas ao acaso e possuem diâmetros variáveis.

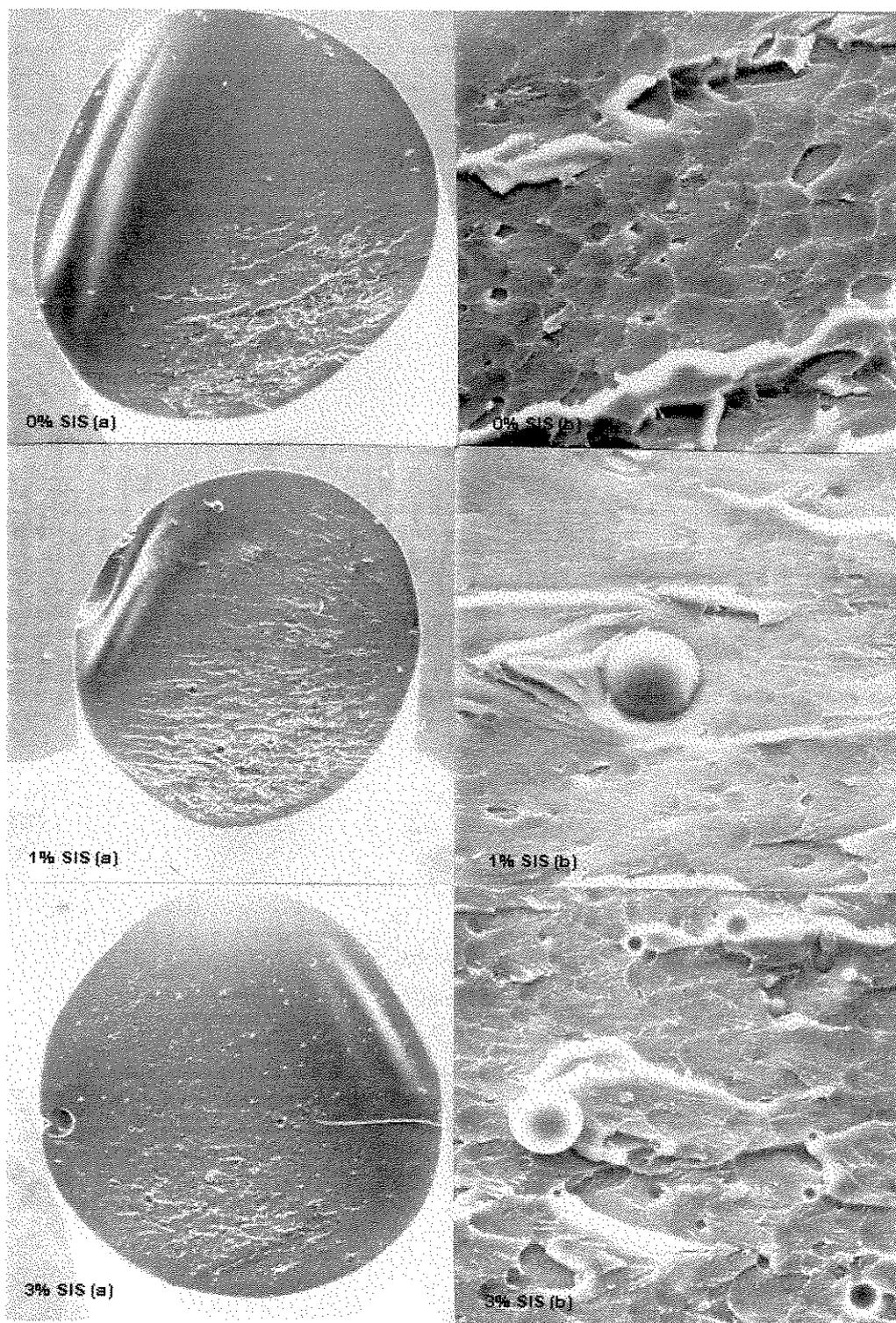


Figura 57: Micrografias da superfície de fratura da resina ISO e misturas com SIS
(a) Aumento 40 ×, (b) Aumento 400 ×.

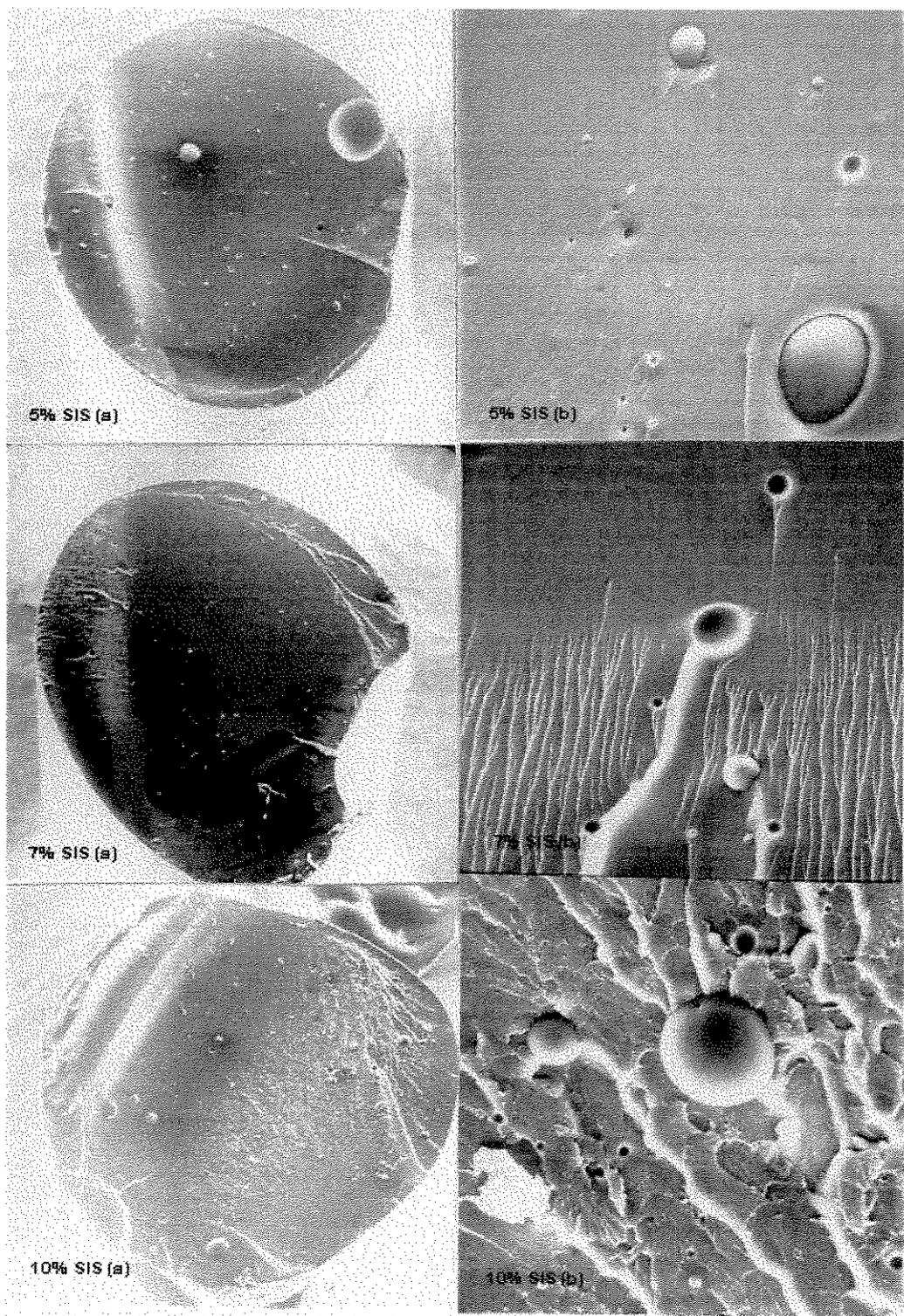


Figura 57 a: Micrografias da superfície de fratura da resina ISO e misturas com SIS

(a) Aumento 40 ×, (b) Aumento 400 ×.

A resina ORTO1 (figura 58) apresenta no caso da amostra pura um padrão morfológico característico, que se torna menos acentuado com o aumento da concentração de SIS. As partículas de SIS a partir de 3% em massa parecem estar menos aderidas à matriz. A distribuição é semelhante às demais resinas.

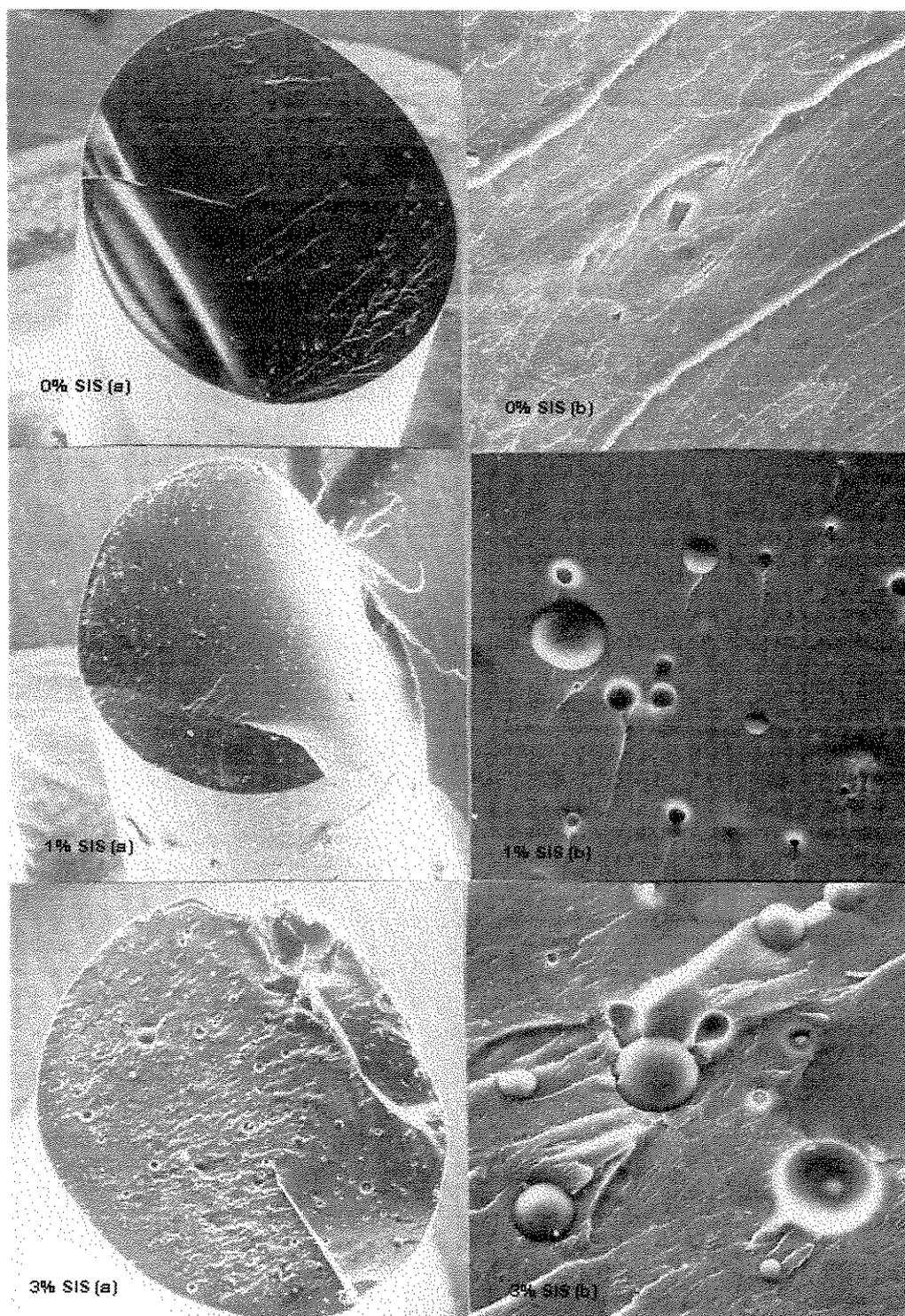


Figura 58: Micrografias da superfície de fratura da resina ORTO1 e misturas com SIS
(a) Aumento de 40 ×, (b) Aumento de 400 ×.

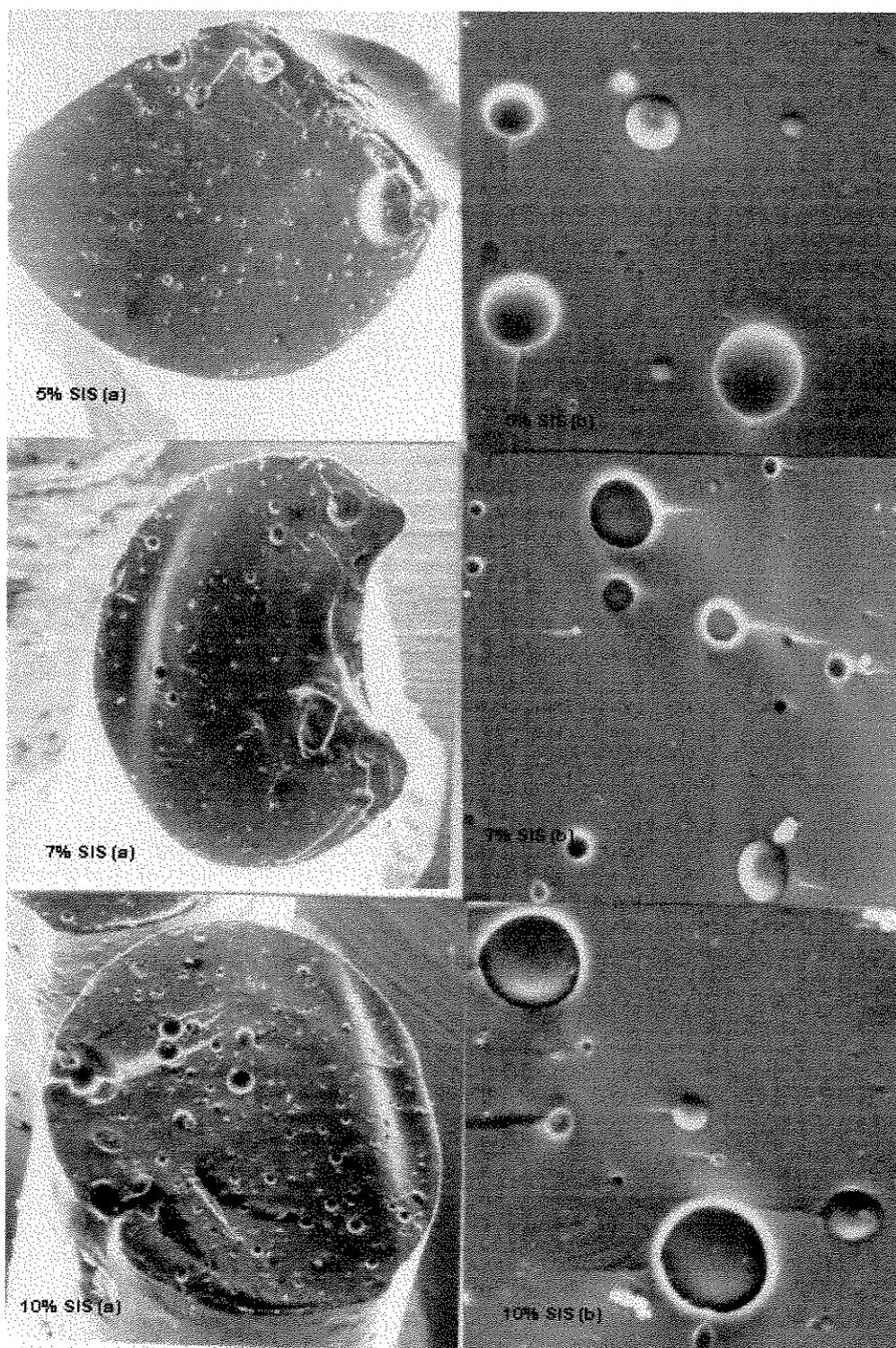


Figura 58 a: Micrografias da superfície de fratura da resina ORTO1 e misturas com SIS
(a) Aumento de 40 ×, (b) Aumento de 400 ×.

A resina ORTO (figura 59) é a que sofreu menos modificações no padrão morfológico com o aumento da concentração de SIS. A distribuição das partículas também é aleatória e a amostra com 10% de SIS parece possuir menor adesão de SIS com a matriz que as amostras de menores concentrações e superfície de fratura com padrão morfológico menos definido.

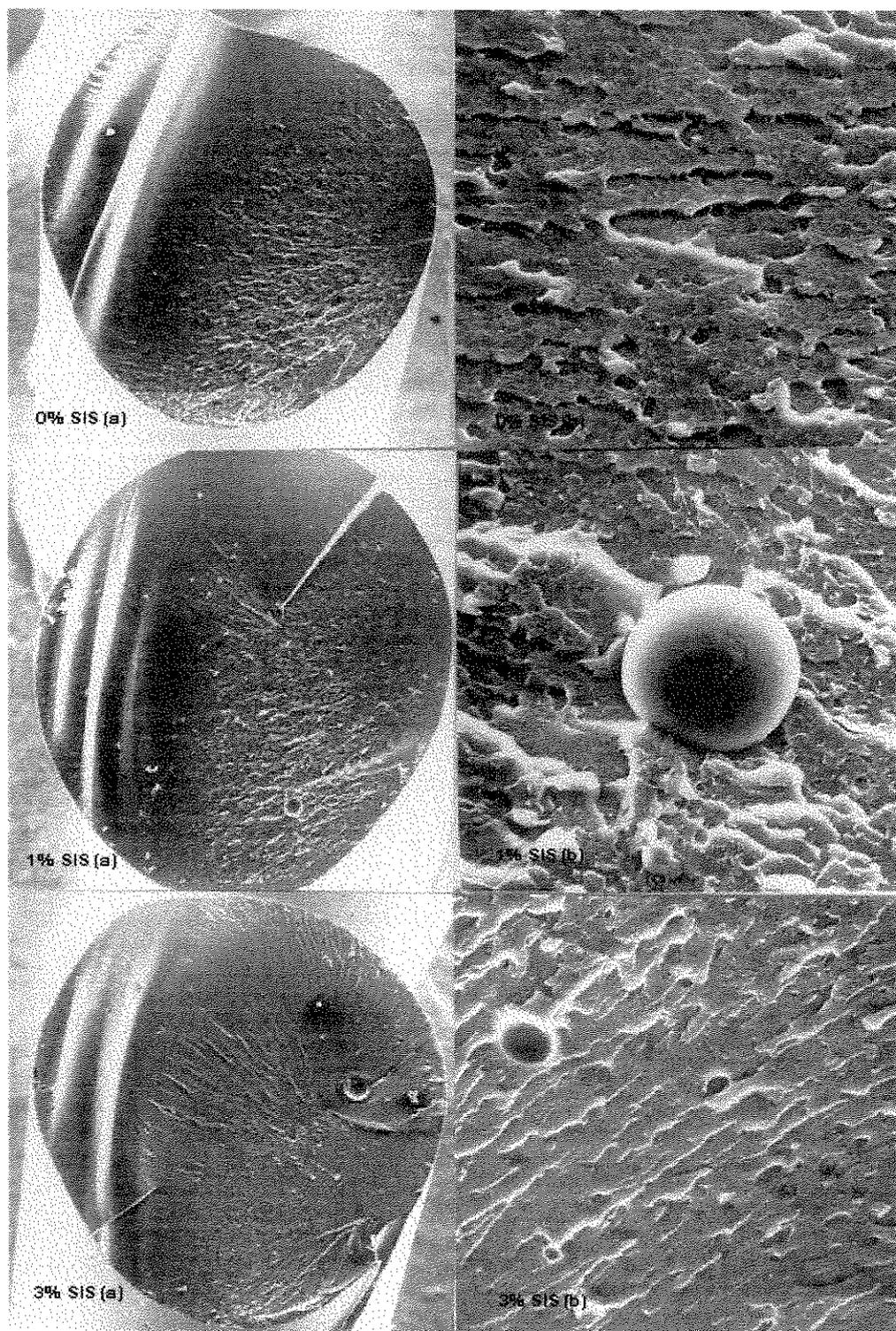


Figura 59: Micrografias da superfície de fratura da resina ORTO e misturas com SIS

(a) Aumento de 40 \times , (b) Aumento de 400 \times .

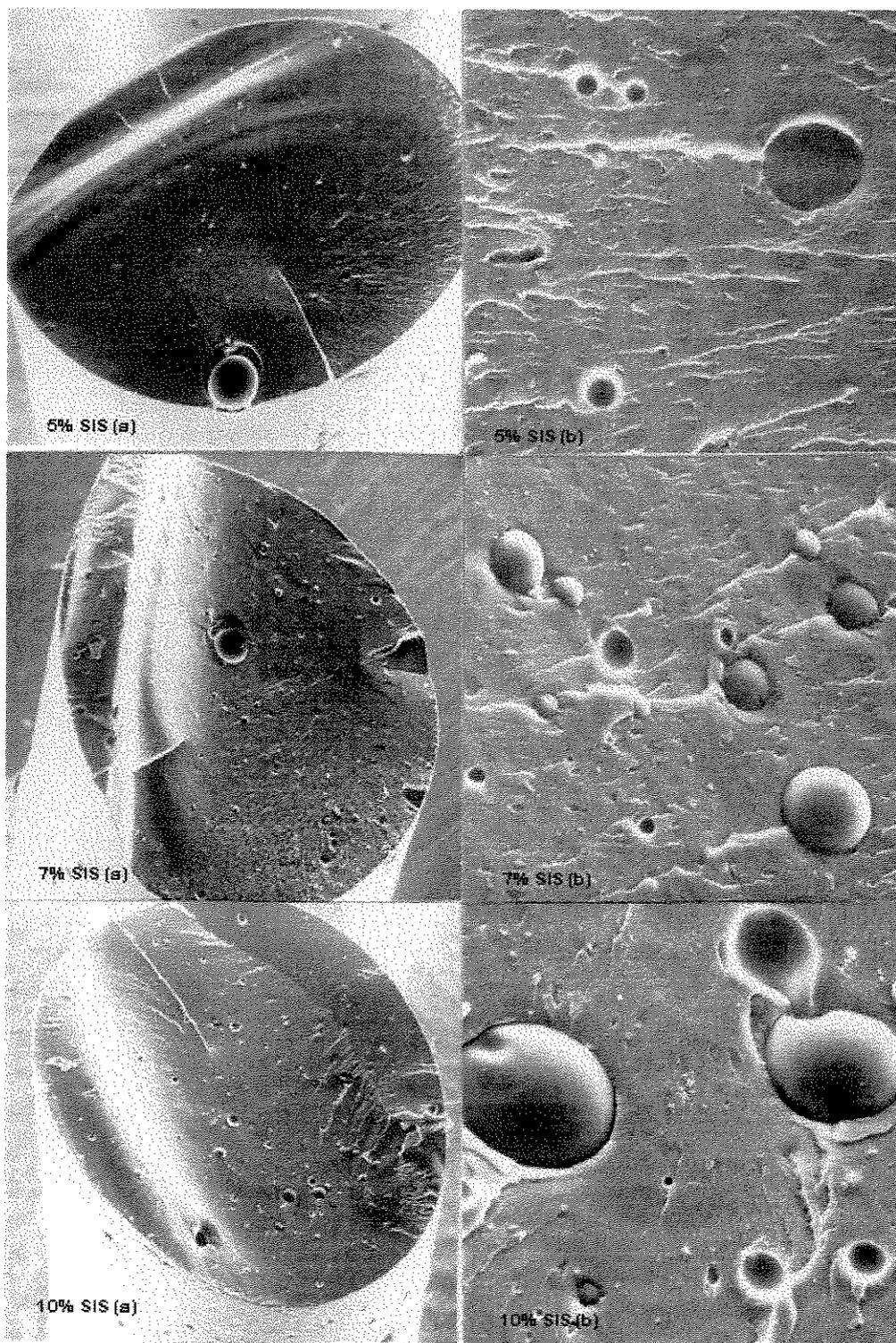


Figura 59 a: Micrografias da superfície de fratura da resina ORTO e misturas com SIS

(a) Aumento de 40 ×, (b) Aumento de 400 ×.

A modificação das resinas UP com o elastômero SIS provocou mudanças morfológicas significativas nas superfícies de fratura que podem ser relacionadas às propriedades estudadas pelas demais técnicas utilizadas. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura comprovam a separação de fases entre a matriz UP e o elastômero SIS. O padrão morfológico das quatro resinas são distintos e de certa maneira característicos. A resina ISO é a que apresenta o padrão mais diferenciado.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para próximos trabalhos

Conclusões

As resinas UP estudadas são constituídas por diferentes concentrações de ácido fumárico, propilenoglicol, dietilenoglicol, ácido orto ou isoftálico e estireno. O ácido fumárico é o componente que confere insaturações à resina, sendo que a sua maior concentração resulta em materiais curados com maior densidade de reticulação e maior temperatura de transição vítrea (Tg). Estes fatores por sua vez determinam as propriedades mecânicas das resinas. Os ensaios de DSC e DMA mostraram que o tipo e a concentração de cadeias flexíveis de glicóis na composição da resina determinam a maior ou menor heterogeneidade desta. O ácido isoftálico, por sua vez, com substituição nas posições 1,3 no anel aromático resulta resinas com cadeias lineares e de maior massa molar, que quando curadas apresentam maior empacotamento e conseqüentemente maior Tg e resistência mecânica.

A concentração de estireno na resina UP determina não só as propriedades macroscópicas (Tg e propriedades mecânicas) mas o comportamento de fases do sistema. O aumento do teor de estireno aumenta a densidade de reticulação, a Tg e o grau de segregação de fases. A presença de microheterogeneidades em função de uma maior homopolimerização do estireno, leva a amostras com menor resistência mecânica, porém mais dúcteis. Verificou-se uma concentração limite de estireno para um valor máximo de estabilidade térmica.

A adição do copolímero SIS mostra diferentes influências no comportamento das resinas em função da composição. A Tg das misturas é governada pelo comportamento de fases da mistura UP + ST + SIS. Foi observado tanto o aumento como a diminuição da Tg em função do aumento da concentração de SIS. Tal comportamento depende de fatores como miscibilidade da resina e do PS e a cinética de cura, a qual é fortemente influenciada pela densidade do meio. Para todas as resinas se verificou separação de fases em diferentes extensões, com pobre adesão interfacial entre a matriz UP e o elastômero SIS, resultando em materiais com menor capacidade de absorção de energia mecânica e mais frágeis em comparação às resinas puras.

Sugestões para próximos trabalhos

Para próximos trabalhos sugerimos o estudo da modificação de resinas de poliéster insaturado com os modificadores de impacto conhecidos como *core-shell*. Estes modificadores consistem de um núcleo elastomérico (*core*) geralmente butadieno ou acrilato de *n*-butila, envolvido por cadeias enxertadas (*shell*) que irão promover a interação com a matriz a ser modificada. Vários modificadores deste tipo são disponíveis comercialmente e têm sido utilizados para melhorar a tenacidade de poliamidas, PVC, etc. (Lu *et al* 1993). A vantagem destes modificadores, produzidos por emulsão, é que o tamanho das partículas pode ser predeterminado. O *shell* escolhido no caso de resinas termofixas deve ser miscível com estas e/ou possuir grupos químicos capazes de reagir com a matriz.

Copolímeros tribloco SIS com maior teor do bloco estireno ou funcionalizados, com a possibilidade de melhorar a adesão entre a fase vítrea e a elastomérica, também poderiam ser testados.

Referências Bibliográficas

- AVELLA, M., MARTUSCELLI, E., VOLPE, M. G. Influence of Functional Rubbers on the Curing Process of Unsaturated Polyester Resins. *J. Therm. Anal.*, v.34, p.441-450, 1988.
- AZIM, A. A. A., MAHMOUD, B. H., FARHAT, M. S. Synthesis of Unsaturated Polyester Resins for Large Sized Composites. *Polymers for Advanced Technologies*, v.5, p.269-274, 1994.
- BUCKANALL, C. B., PARTRIDGE, I. K., PHILLIPS, M. J. Mechanism of Shrinkage Control in Polyester Resins Containing Low-Profile Additives. *Polymer*, v.32, p.636-640, 1991.
- BUFFÁ, F., BORRAJO, J. Miscibility and Interaction of Unsaturated Polyester - Styrene Solutions: Influence of Copolymer Composition. In: 2° SIAP/4°SLAP/6°IMC, 10, 1994, Gramado, RS. *Anais*, 1994. v.1, p.434-438.
- CANTWELL, W. J., ROULIN-MOLONEY, A. C. Fractography, and Failure Mechanisms of Unfilled and Particulate Filled Epoxy Resins. In: ROULIN-MOLONEY, A. C. (Ed.). *Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites*. NY: Elsevier Applied Science, 1989, p.233-290.
- CASTILLO, A. A., CASTAÑO, V. M., AVENDAÑO, R. G., VÁZQUEZ, C., MACIEL, A. Modification of Polyester Resin with Nylon 66 Oligomers. In: 2° SIAP/4°SLAP/6°IMC, 10, 1994, Gramado, RS. *Anais*, 1994. v.1, p.90-94.

- CUADRADO, T. R., BORRAJO, J., WILLIAMS, R. J. J. On the Curing Kinetics of Unsaturated Polyesters with Styrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.28, p.485-499, 1983.
- CUADRADO, T. R., BORRAJO, J., WILLIAMS, R. J. J. Analysis of the Thermodynamic Compatibility of Interpenetrating Networks During Their Synthesis. *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics.* v.26, p.1735-1749, 1988.
- DAS, B., GANGOPADHYAY, T., SINHA, S. Studies on Polyester-Poly(Ethyl Acrylate-Co-Styrene) Interpenetrating Polymer Networks. *Eur. Polym. J.*, v.29, p.1059-1064, 1993.
- EISELE, U. *Introduction to Polymer Physics.* NY: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1990, p.158-190.
- ELVERS, B., HAUKINS, S., SCHULZ, G. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1992, v.A21, Unsaturated polyester, p.217-225.
- FLAMMER, U., HIRSCH, M., FUNKE, W. Particle Growth in Copolymerization of Self-Emulsifying, Unsaturated Polyesters and Styrene. *Macromol. Rapid. Commun.*, v.15, p.343-349, 1994.
- GETLICHERMANN, M., DAVID, C. Morphology of Polyethylene blends: 3. Blend Films of Polyethylene with Styrene-Butadiene or Styrene-Isoprene Copolymers Obtained by Extrusion-Blowing. *Polymer*, v.35, p.2542-2547, 1994.
- GUO, W., ASHIDA, M. Dynamic Viscoelasticities for Short Fiber-Thermoplastics Elastomer Composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.50, p.1435-1443, 1993.
- HAN, C. D., LEM, K. W. Chemorheology of Thermosetting Resins. I. The Chemorheology and Curing Kinetics of Unsaturated Polyester Resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.28, p.3155-3183, 1983.

- HAN, C. D., LEM, K. W. Chemorheology of Thermosetting Resins. II. Effect of Particulates on the Chemorheology and Curing Kinetics of Unsaturated Polyester Resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.28, p.3185-3206, 1983a.
- HAN, C. D., LEM, K. W. 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.3207-3225, 1983b.
- HASLAM, J., WILLIS, H. A., SQUIRREL, D. C. M. *Identification and Analysis of Plastics*, London: Butterworth, 1972, p.283-286.
- HERTZBERG, R. W. *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*. 3.ed. John Wiley & Sons, 1989. Cap. 6: Deformation Response of Engineering Plastics, p.193-234.
- HSU, C. P., LEE, L. J., Free-radical Crosslinking Copolymerization of Styrene/ Unsaturated Polyester Resins: 1. Separation and Microgel Formation. *Polymer*, v.34, p.4496-4505, 1993.
- HSU, C. P., LEE, L. J., Structure Formation During the Copolymerization of Styrene and Unsaturated Polyester Resin. *Polymer*, v.32, p.2263-2271, 1991.
- 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.1573-1601, 1992.
- HUANG, Y. J., CHEN, C. J. Curing of Unsaturated Polyester Resins - Effects of Comonomer Composition. III. Medium-Temperature Reactions. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.48, p.151-165, 1993.
- HUANG, Y. J., LEU, J. S. Curing of Unsaturated Polyester Resins - Effects of Temperature and Initiator. 1. Low-Temperature Reactions. *Polymer*, v.34, p.295-304, 1993.

- HUANG, Y. J., SU, C. C. Effects of Poly(Vinyl Acetate) and Poly(Methyl Methacrylate) Low-Profile Additives on the Curing of Unsaturated Polyester Resins: Rheokinetics and Morphological Changes Up to Gelation. *Polymer*, v.35, p.2397-2410, 1994
- HUANG, Y. J., SU, C. C. Effects of Poly(Vinyl Acetate) and Poly(Methyl Methacrylate) Low-Profile Additives on the Curing of Unsaturated Polyester Resins. II. Morphological Changes During Cure. *Appl. Polym. Sci*, v.55, p.323-342, 1995.
- HUANG, Y. J., WEN, Y. S. Curing of Unsaturated Polyester Resins: Effects of Thickening Agent. *Polymer*, v.35, p.5259-5268, 1994.
- JACOBS, P. M., JONES, F. R., The Influence of Heterogeneous Crosslinking on the Thermomechanical and Hygrothermal Properties of an Unsaturated Polyester Resin: 1. Thermomechanical response. *Polymer*, v.33, p.1418-1422, 1992.
- KENNY, J. M. Determination of Autocatalytic Kinetic Model Parameters Describing Thermoset Cure. *J. Appl. Polym. Sci*, v.51, p.761-764, 1994.
- KINKELAAR, M., WANG, B., LEE, L. J. Shrinkage Behaviour of Low-Profile Unsaturated Polyester Resins. *Polymer*, v.35, p.3011-3022, 1994.
- KUBOTA, H. Curing of Highly Reactive Polyester Resin under Pressure: Kinetic Studies by Differential Scanning Calorimetry. *J. Appl. Polym. Sci*, v.19, p.2279-2297, 1975.
- LAM, P. W., PLAUMANN, H. P., TRAN, T. An Improved Kinetic Model for the Autocatalytic Curing of Styrene-Based Thermoset Resins. *J. Appl. Polym. Sci*, v.41, p.3043-3057, 1990.
- LU, M., KESKULA, H., PAUL, D. R. Reactive Coupling of Core-Shell Impact Modifiers to Polyamide Matrices Using Styrene-Maleic Anhydride Copolymers. *Polymer*, v.34, p.1874-1885, 1993.

- LUCAS, J. C., BORRAJO, J., WILLIAMS, R. J. J. Cure of Unsaturated Polyester Resins: 1. Heat of Copolymerization and Glass Transition Temperature. *Polymer*, v.34, p.3216-3219, 1993.
- MALAVAZIC, T., OSREDKAR, U., ANZUR, I., VIZOVIZEK, I. Study of Isothermal Bulk Polymerization of Methacrylic Acid and Some Methacrylic Acid Esters by Differential Scanning Calorimetry. *J. Macromol. Sci. Chem.*, v.A23, p.853-860, 1986.
- MANSON, J. A., SPERLING, L. H. *Polymer Blends and Composites*. NY: Plenum Press, 1976, 513p.
- MARON, S. H., LANDO, J. B. *Fundamentals of Physical Chemistry*. NY: Macmillan Publishing Co., Inc., 1974, p.653-654.
- MORALES, A. R. *Relatório de pesquisa e Dissertação a Propriedades Dinâmico-Mecânicas e Morfologia de Resinas Epoxi Modificadas com Elastômeros*. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1987, p.74-79.
- MOORE, G. R., KLINE, D. E. *Properties and Processing of Polymers for Engineers*. NY: Society of Plastics Engineers, Inc., 1984, p.61-96.
- MOZE, A., VIZOVISEK, I., MALAVASIC, T., CERNEC, F., LAPANJE, S. Study of the Isothermal Bulk Polymerization of Vinyl Acetate by Differential Scanning Calorimetry. *Die Makromol. Chem.*, v.175, p.1507-1511, 1974.
- NAVARRO, R. F., RABELLO, M. S., CARVALHO, L. H. Influence of Talc Concentration on Impact Strength of Polyester Composites. In: 2° SIAP/4°SLAP/6°IMC, 10, 1994, Gramado, RS. Anais, 1994. v.1, p.105-109.
- NIELSEN, L. E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1974, p.44-46.

- PAAUW, M., PIZZI, A., A FT-IR Analysis Method for Simple Unsaturated Polyesters. *Appl. Polym. Sci*, v.42, p.1377-1384, 1991.
- PAAUW, M., PIZZI, A., Some Filler Effects on Cross-Linking of Unsaturated Polyester. *J. Appl. Polym. Sci*, v.50, p.1287-1293, 1993.
- PANDIT, S. B., NADKARNI, V. M. Toughening of Unsaturated Polyesters by Reactive Liquid Polymers. 1. Synthesis and Characterization of the Modifiers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.3089-3099, 1993.
- PANDIT, S. B., NADKARNI, V. M. Toughening of Unsaturated Polyesters by Reactive Liquid Polymers. 2. Processibility and Mechanical Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.33, p.2778-2788, 1994.
- PARKIN, P. Historical Background. In: PARKIN, P. (Ed.). *Glass Reinforced Plastics*. London: Ilife Books, 1970, p.3-7.
- PATTISON, V. A., HINDERSINN, R. R., SCWARTZ, W. T. Mechanism of Low-Profile Behaviour in Single-Phase Unsaturated Polyester Systems. *J. Appl. Polym. Sci*, v.19, p.3045-3050, 1975.
- PAUL, D. R., BARLOW, J. W., KESKKULA, H. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. John Wiley & Sons Inc., 1986, v.12: Polymer Blends, p.399-403.
- PAUL, D. R., NEWMAN, S. *Polymer Blends*. Orlando: Academic Press, Inc., 1978, p.272-273.
- PUSATCIOGLU, S. Y., FRICKE, A. L. , HASSLER, J. C. Heats of Reaction and Kinetics of a Thermoset Polyester, *J. Appl. Polym. Sci*, v. 24, p.937-946, 1979.
- RAMIS, X., SALLA, J. M. Effect of the Inibitor on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin. *Polymer*, v.36, p.3511-3521, 1995.

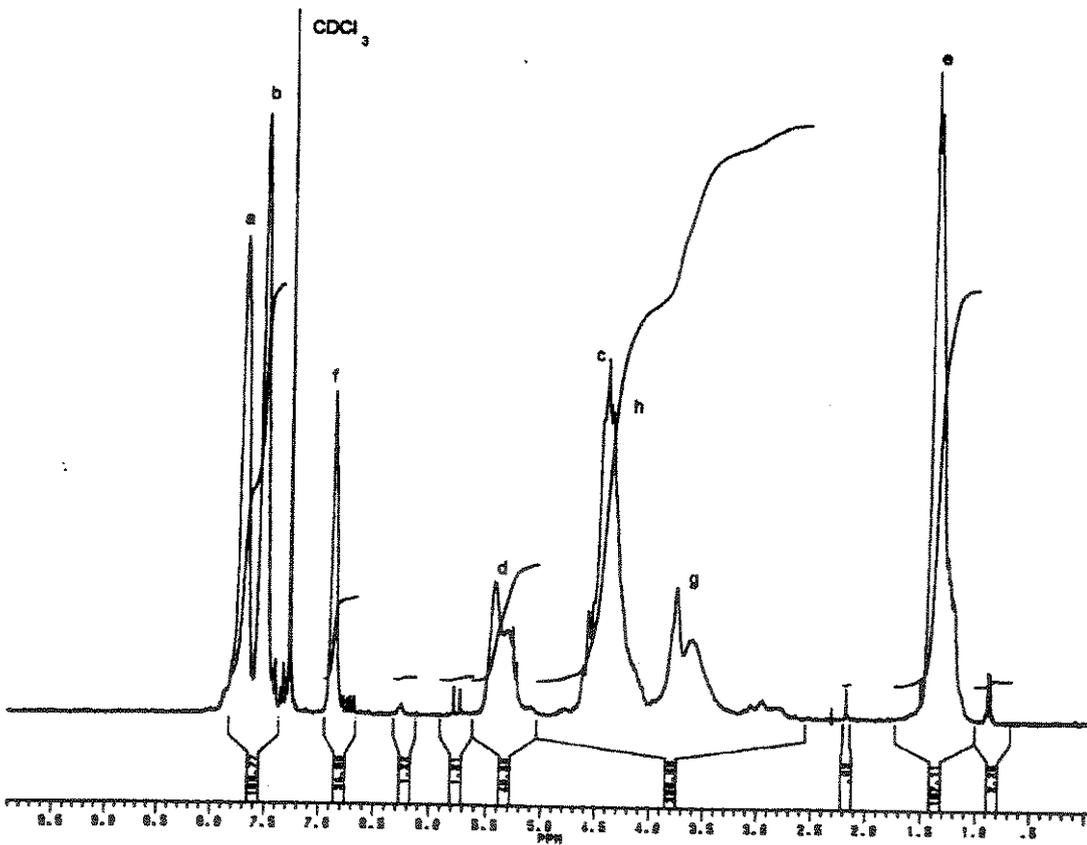
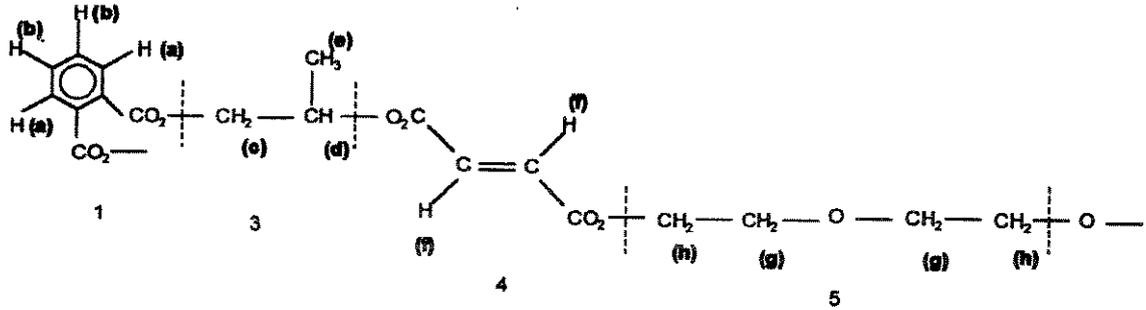
- RAMIS, X., SALLA, J. M. Theoretical and Experimental Conversion in the Curing of Unsaturated Polyester Resins with Styrene as a Crosslinking Agent. *J. Appl. Polym. Sci*, v.45, p.227-236, 1992.
- REBEIZ, K. S., BANKO, A. S., NESBIT, S. M., CRAFT, A. P. Thermomechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin Based on Recycled Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci*, v.56, P.757-760, 1995.
- REBEIZ, K. S., FOWLER, D. W., PAUL, D. R., Polymer Concrete and Polymer Mortar Using Resins Based on Recycled Poly(Ethylene Terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci*, v.44, p.1649-1655, 1992.
- REBEIZ, K. S., FOWLER, D. W., PAUL, D.R. Making Polymer Concrete with Recycled PET. *Plast. Engin*, feb., p.33-34, 1991.
- SIBILIA, J. P. *A Guide to Materials Characterization an Chemical Analysis*. New York: VHC Publishers, Inc., 1988. 318p.
- SUN, B., YU, T. L. Effects of Low-Profile Additives on the Curing Reaction of Unsaturated Polyester Resins *J. Appl. Polym. Sci*, v.57, p.7-23, 1995.
- SUSPÈNE, L., FOURQUIER, D., YANG, Y. S. Application of Phase Diagrams in the Curing of Unsaturated Polyester Resins with Low-Profile Additives. *Polymer*, v.32, p.1593-1604, 1991.
- SUSPÈNE, L., PASCAULT, J. P. Incompatible Ternary Blends on Unsaturated Polyester Resins .I. Phase Diagrams. *J. Appl. Polym. Sci*, v.41, p.2665-2675, 1990.
- SUSPÈNE, L., PASCAULT, J. P., SAGE, D. Incompatible Ternary Blends Containing Unsaturated Polyester Resins. II. Interfacial Properties. *J. Appl. Polym. Sci*, v.41, p.2677-2689, 1990.

- TIEGHI, G., LEVI, M., FALLINI, A., DANUSSO, F. Non-Linear Stress Relaxation Behaviour of Crosslinked Polyester Resins in Simple Extension. *Polymer*, v.32, p.39-43, 1991.
- TOLLENS, F. R., LEE, L. J. Cure Analysis of Unsaturated Polyester Resins Using Electron Spin Resonance Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry and Rheometry. *Polymer*, v.34, p.27-37, 1993.
- TURI, E. A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Orlando: Academic Press., Inc., 1981, p.629-629.
- UTRACKI, L. A. Thermodynamics and Kinetics of Phase Separation. In: KLEMPNER, D., SPERLING, L. H., UTRACKI, L. A. (Eds.). *Advances in Chemistry Series 239: Interpenetrating Polymer Networks*. Washington: American Chemical Society, 1991, p.77-123.
- WARD, I. M. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. UK: John Wiley & Sons, 1990, p. 439-442.
- WETTON, R. E. Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems. In: DAWKINS, J. V. (Ed.). *Development in Polymer Characterization*. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1986, v.5, p.179-221.
- WOODWARD, A. E. *Atlas of Polymer Morphology*. Munich: Hanser, 1988, 531 p.
- YANG, Y. W., LEE, L. J. Microstructure Formation in the Cure of Unsaturated Polyester Resins. *Polymer*, v.29, p.1793-1800, 1988.
- 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 Behaviour of the Cured Polymers. *J. Macromol. Sci-Chem*, v. A25, p.1-26, 1988.

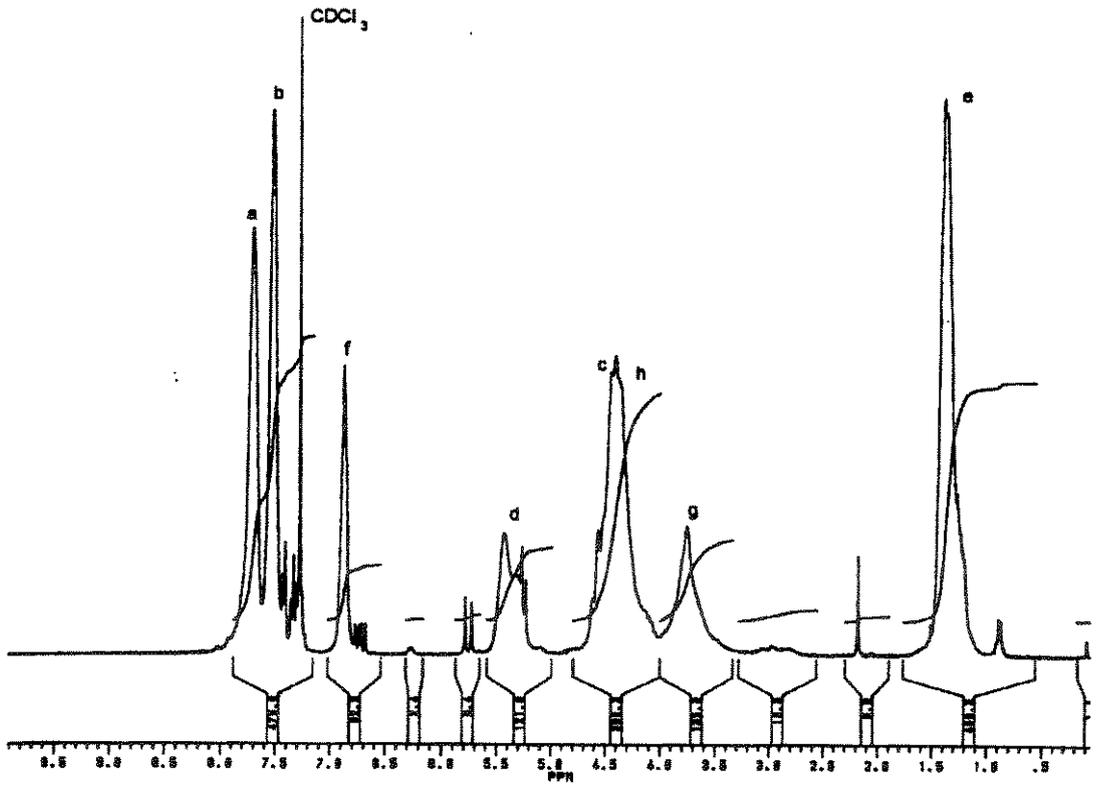
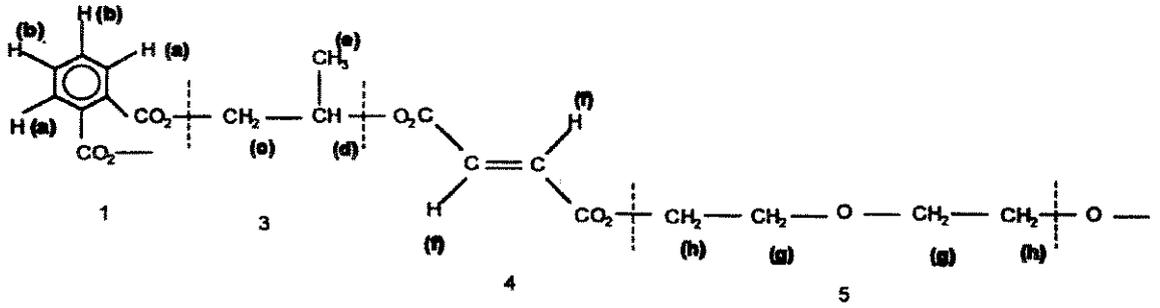
Anexos

Espectros de ^1H -RMN

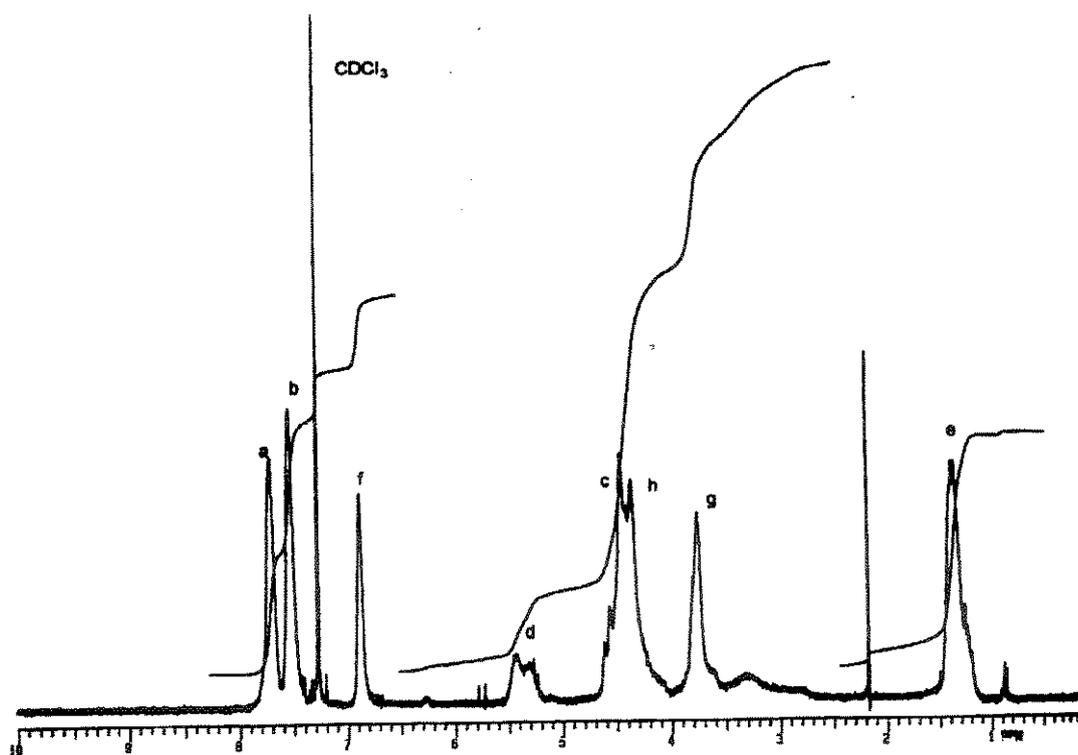
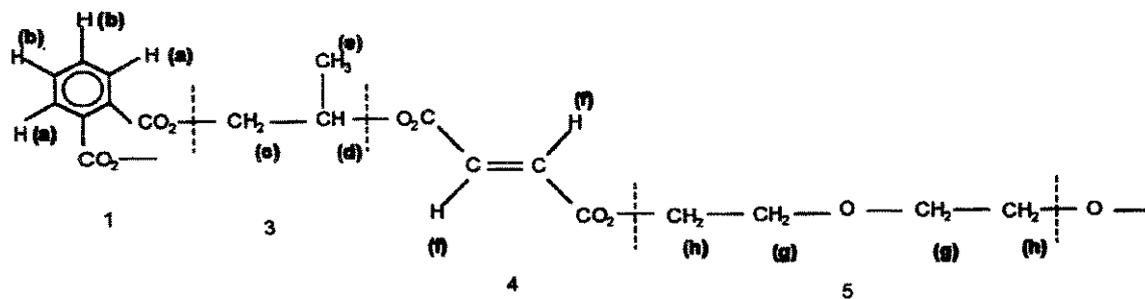
CRISTAL



ORTO



ORTO1



ISO

