



ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS DA RESINA ÉSTER-VINÍLICA

André C. Garay^{1*}, Fernando Sampert¹, Felipe H. de Oliveira¹, Jeferson A. Souza², Sandro C. Amico¹

1 - Caixa Postal 15010, 91501-970, Porto Alegre/RS, Brasil.
LACOMP/PPGEM/Escola de Engenharia - UFRGS
andrecechin@yahoo.com.br

2 - Av. Itália, Km/8, S/N, Rio Grande/RS, Brasil
Escola de Engenharia - FURG

Resumo: As resinas éster-vinílicas são muito utilizadas em compósitos reforçados com fibra de vidro ou carbono na indústria naval. Estes compósitos são normalmente manufacturados por processos de moldagem líquida, tais como RTM (*Resin Transfer Molding*), RTM *light* e infusão. Por se tratar de moldagem líquida, a viscosidade, o tempo de gel e de cura da resina são de extrema importância e por isso foram avaliados neste trabalho, juntamente com as suas características viscoelásticas. Nos experimentos realizados, o aumento da taxa de cisalhamento não influenciou de maneira importante a viscosidade da resina dentro da faixa estudada, e a calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrou a eficiência da pós-cura, com a diminuição da entalpia residual. Com a análise termo-dinâmico-mecânica (DTMA), foi possível determinar o tempo e temperatura de gel e assim comparar com os valores encontrados pelo método SPI, além de comprovar a eficiência da pós-cura.

Palavras-chave: Resina éster-vinílica, DTMA, DSC, RTM, RTM *light*

STUDIES OF THERMAL CHARACTERISTICS OF RESIN VINYL ESTER

Abstract: The vinyl ester resins are widely used in composites reinforced with glass or carbon fiber in the marine industry. These composites are typically manufactured by liquid molding processes such as RTM (*Resin Transfer Moulding*), RTM *light* and infusion. In these processes, viscosity, gel time and curing time of the resin are very importance and therefore they were evaluated in this study, along with their viscoelastic properties. In the experiments, the increase in shear rate did not significantly influence resin viscosity within the range studied, and differential scanning calorimetry (DSC) showed the efficiency of the post-cure stage, with the decrease in residual enthalpy. With thermo-dynamic-mechanical analysis (DTMA), it was possible to determine gel time and gel temperature, which compared well with the values found by the SPI method, proving the efficiency of post-cure.

Keywords: Resin vinyl Ester, DTMA, DSC, RTM, RTM *Light*

Introdução

Resinas éster-vinílicas são oligômeros resultados da reação entre bisfenol A à base de oligômeros epóxi e ácidos carboxílicos insaturados, tais como ácido acrílico e metacrílico. A reação de reticulação das resina éster-vinílicas é altamente exotérmica e ocorre por polimerização radicalar, tal reação pode ser facilmente controlada ajustando-se as condições de cura e conhecendo-se a cinética desta reação de cura [1, 2].

A viscosidade da resina varia com a sua massa molar e a quantidade de estireno dissolvido na mesma, sendo função também da temperatura [3]. Esta propriedade é de fundamental importância



quando se pretende usá-la para moldar um compósito usando alguma técnica da família da moldagem líquida, como RTM, RTM light e infusão. Compósitos poliméricos de matriz éster-vinílica reforçada com fibra de vidro ou carbono são frequentemente utilizados em aplicações marinhas, como barcos de pesca, canoas, iates e cúpulas de submarinhos [4].

A análise termo dinâmico-mecânica (DMA) tem se mostrado uma valiosa ferramenta para estudar a estrutura das cadeias moleculares de polímeros reticulados [5]. O estudo da região de transição vítrea por DMA envolve a medida do módulo de perda e armazenamento do material a uma dada oscilação de frequência da temperatura ambiente até acima da temperatura de transição vítrea (T_g). Durante a cura de polímeros termofixos, o número de ligações cruzadas aumenta, reduzindo com isto a mobilidade dos segmentos moleculares e elevando a T_g do material [6]. Uma vez que a T_g do material ultrapasse a temperatura de cura, o material vitrifica, congelando os grupos reacionais e impedindo mais reações [5].

Este trabalho tem por objetivo estudar as características de interesse de uma resina éster-vinílica de forma a produzir um conjunto de dados que será usado em futuros trabalhos que envolvam o estudo teórico e experimental do fluxo de resina em processamento de compósito por RTM e RTM light. Estas avaliações incluem a variação da viscosidade da resina com a temperatura e a taxa de cisalhamento, o tempo de gel, a temperatura máxima de cura, a temperatura de transição vítrea e a eficiência da pós-cura da resina, além dos módulos de armazenamento e de perda.

Experimental

Os seguintes materiais foram usados: (a) Resina: Resina éster-vinílica, Derakane Momentum 470-300, (b) Iniciador: Peróxido de metil-etil-cetona (P-MEK) – 1, 1,5 ou 2% em relação ao volume da resina, (c) Catalisador: Naftenato de Cobalto (NafCO) a 0,6% Co em relação ao volume da resina. A pós-cura da resina foi realizada em uma estufa com circulação (e renovação) de ar forçada, modelo DLAF02-2. Durante 6 h com uma temperatura constante de 90°C.



As análises abaixo foram realizadas nos diferentes sistemas de resina estudados:

- Viscosidade: Medidas de viscosidade foram realizadas nas temperaturas de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40°C e em diferentes velocidades 20, 30, 50, 60 e 100 rpm. O viscosímetro usado foi o Brookfield HBDV-II+C/P e o *Spindle S51*.
- Tempo de gel e temperatura máxima de cura: Foram determinados conforme o método da *Society of the Plastics Industry (SPI)* em conjunto com a norma ASTM D2471. Neste ensaio, realizado a 25°C, a contagem do tempo começa a partir da adição do iniciador à resina.
- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): A avaliação do comportamento de cura da resina éster-vinílica com P-MEK foi analisada no equipamento DSC (modelo Q20 V24.2 Build 107), na faixa de temperatura de 20 a 250°C, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min.
- Dureza Shore D: Foram realizadas 10 medidas em cada amostra segundo a norma ASTM D2240-05 no Durômetro Shore D da WOLTEST, modelo SD300.
- Análise termo dinâmico-mecânica (DMA): Foi usada para avaliar as propriedades viscoelásticas da resina, a T_g , estimar o tempo de gel da resina e a eficiência da pós-cura. Foi usado o equipamento TA Instruments Modelo 2980 (até 600°C), nas frequências de 1, 3, 10 e 30 Hz.

Resultados e Discussão

Conforme pode ser visto na Fig. 1a, a viscosidade da resina não curada diminui com o aumento da temperatura, isso ocorre devido ao enfraquecimento gradativo das forças de interação (Van der Waals) existentes na resina. Esta estrutura ainda pode ser enfraquecida com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo facilmente recomposta quando esta taxa diminui [7].

A alta viscosidade é um agravante para processos de moldagem líquida, que se tornam inviáveis em baixas temperaturas (e.g. 0-5 °C). Quanto à taxa de cisalhamento, verificou-se que o aumento deste parâmetro não influenciou expressivamente a viscosidade da resina medida na temperatura de 15 °C (Fig. 1b), tendo um pequeno aumento de viscosidade.

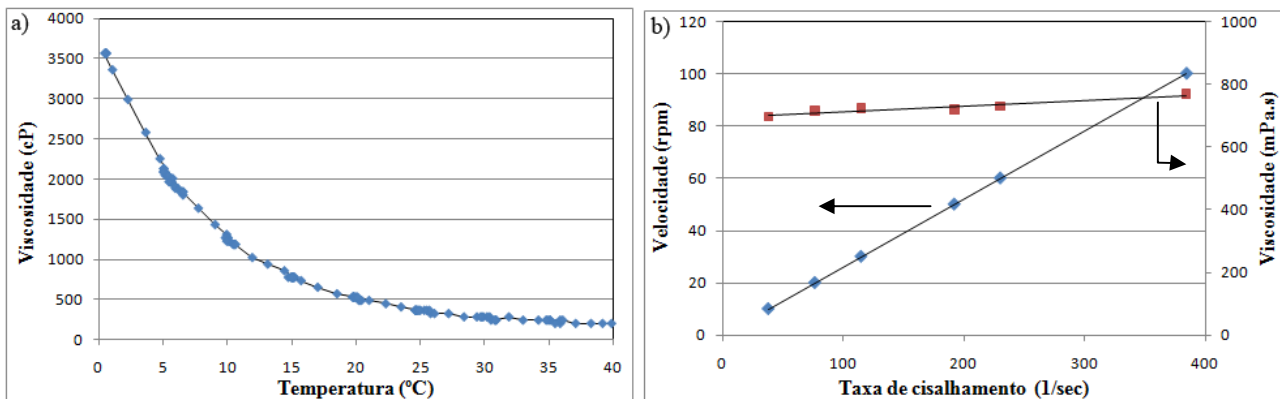


Figura 1 - Variação da viscosidade da resina com a temperatura (a) e com a taxa de cisalhamento (b).

As curvas de fluxo de calor da resina curada e pós-curada são mostradas na Fig. 2a. Nota-se que o fluxo de calor medido para a resina sem pós-cura apresenta um grande pico, começando em $\sim 50^{\circ}\text{C}$ e terminando em 160°C . A entalpia da reação foi medida através do cálculo da área abaixo da curva entre as temperaturas de 50 e 160°C e o valor obtido foi de $327,3 \text{ J/g}$. Já para a resina após a pós-cura, o valor medido de entalpia residual foi proporcionalmente desprezível ($6,90 \text{ J/g}$).

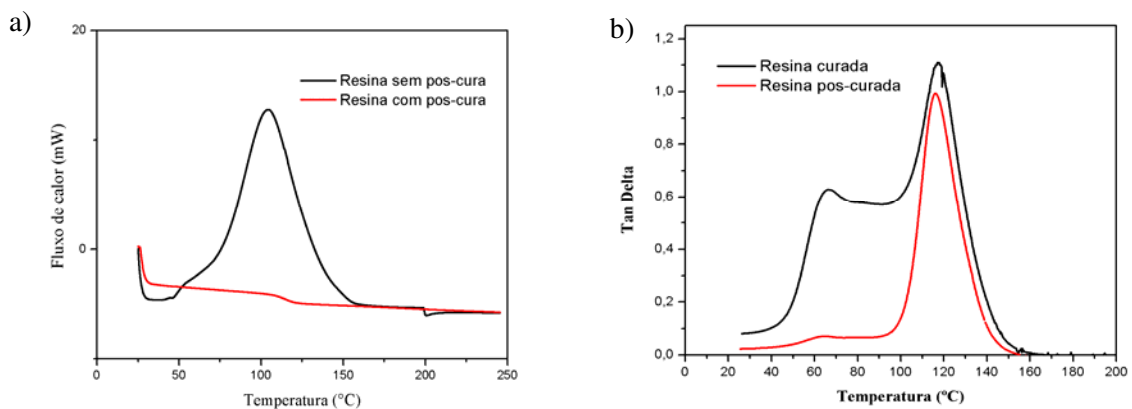


Figura 2 – Características da resina (1% de iniciador) curada e pós-curada por análise de: a) DSC e b) DMA.

Os valores de $\text{Tan } \delta$ da resina curada e pós-curada, para uma frequência de 3 Hz , são mostrados na Fig. 2b. A amostra curada mostra dois picos, um maior a $\sim 60^{\circ}\text{C}$ e outro a $\sim 120^{\circ}\text{C}$, sendo que o



primeiro praticamente desaparece com a pós-cura enquanto o segundo diminui e desloca-se para ~ 115 °C. A presença de dois picos de $\text{Tan } \delta$ pode ser atribuída à cura parcial da resina, pequeno número de ligações cruzadas, enquanto que a presença de um único pico, i.e. só uma transição vítrea (T_g) [8], sugere que a cura completa da resina.

Estes resultados ressaltam a importância e a necessidade da pós-cura da resina, com esta são eliminados quase que por completo as reações residuais, as quais podem interferir de modo negativo nas propriedades mecânicas dos materiais. Isso se comprovou também nas medidas de Dureza Shore D, para resina curada (1% de P-MEK) é de 1,55 ($\pm 0,13$) e para pós-curada 1,62 ($\pm 0,11$) Shore D. Pois, com a pós-cura a resina aumenta o número de ligações cruzadas, tornando o material mais rígido e duro.

Os resultados compilados na Tab. 1 indicam que o tempo de gel diminui e a temperatura máxima de cura aumenta com o teor de iniciador. De fato, um maior teor de iniciador acelera a reação de cura, porém, quando este teor está acima de 2%, acelera a cura da resina de forma excessiva, fazendo com que a mesma forme bolhas (“ferva”), impedindo a sua cura completa. A temperatura de gel, por outro lado, não mostrou uma tendência visível com o aumento do teor de iniciador.

Tabela 1 - Tempo e temperatura de gel e temperatura máxima de cura para os diferentes sistemas.

	Tempo de gel (min)	T gel (°C)	T máxima de cura (°C)
Resina - 1,0%	36,9	93,8	138,4
Resina - 1,5%	24,0	106,7	154,8
Resina - 2,0%	19,7	104,9	156,5

A variação da curva de $\text{Tan } \delta$ com a frequência de análise no DMA (1, 3, 10 e 30 Hz), para a amostra Resina - 1,5%, pode ser vista na Fig. 3. Os valores de G' (módulo de armazenamento) são inferiores a G'' (módulo de perda), confirmando que as características de um sólido elástico não são atingidas antes da região de gel, o que pode ser visto nas curvas de $\text{Tan } \delta$. Como esperado, o aumento da frequência aumenta o módulo de armazenamento do material e diminui o $\text{Tan } \delta$, aumentando a rigidez aparente. O tempo de gel da resina pode ser determinado pelo critério do pico máximo de $\text{Tan } \delta$ e este critério corresponde ao cruzamento entre as curvas de G' e G'' [9]. Os valores do tempo de gel estão dentro da faixa de 32 a 35 min e a temperatura de gel entre 115 e



125°C. Estes valores são próximos aos encontrados pelo método SPI, e a pequena diferença deve-se à perda de calor excessiva do presente método.

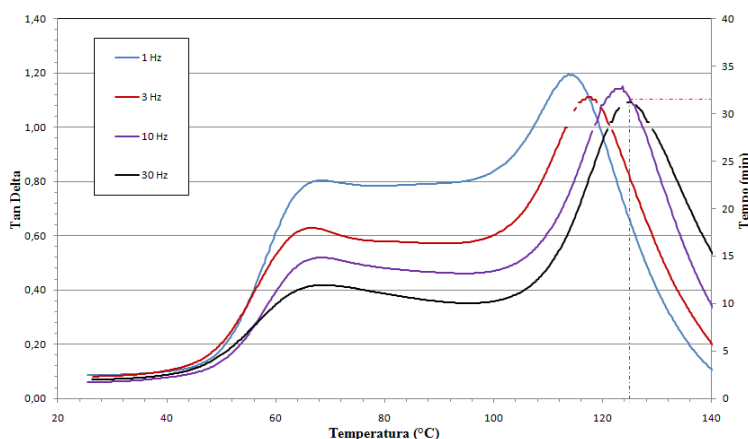


Figura 3 – Variação da curva de Tan δ para diferentes frequências.

Conclusões

O estudo das características térmicas da resina éster-vinílica mostrou-se necessário, sendo possível verificar a eficiência da pós-cura pelas técnicas de DSC, DMA e Dureza Shore D. O tempo de gel da resina não curada foi determinado pelo método da *Society of the Plastics Industry* (SPI) e validado com os resultados de DMA pelo critério de pico máximo de Tan δ .

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] J.S.P. Rai; B. Gaur. *Polym.* 1992, 19, 4214.
- [2] C.A.I. Mazali; M.I. Felisbert. *J Appl Polym Sci.* 2006, 99, 2279.
- [3] A. Cristiana; I. Mazali; M. Isabel *Eur Polym J.* 2009, 45, 2233.
- [4] A.M. Visco; N. Campo; P. Cianciafara *Composites: Part A* 2010, xx, xx.
- [5] W.D. Cook; T.F. Scott, S. Quay-Thevenon, JS. Forsythe *J Appl Polym Sci* 2004, 93, 1359.
- [6] T.F. Cott; W.D. Cook, JS. Forsythe *Polym.* 2002, 43, 716.
- [7] M. Cerqueira, M. Leali, E. Cocchieri. *Compósitos Estruturais, Tecnologia e Prática*, São Paulo, 2011.
- [8] T.F. Scott; W.D. Cook, J.S. Forsythe. *European Polym. J* 2008, 44, 3212.
- [9] J.M. Laza; C.A. Julian; E. Larrauri; M. Rodriguez; L.M. Leon *Polym.* 1998, 40, 45.