

LIVRO 6

CURA E PÓS-CURA

Antonio Carvalho

Julho 2022



PREFÁCIO DO AUTOR

Quando perguntado sobre a origem das ideias em sua magnífica obra sobre a Teoria da Gravitação Universal, Isaac Newton respondeu:

“Eu pensei no assunto”

Se me perguntassem de onde tirei as ideias para escrever esses livros eu diria essencialmente a mesma coisa. Desde o início de minha vida profissional, em 1971, sempre trabalhei como assistente técnico para compósitos. Nunca fiz outra coisa, e isso me fez pensar muito no assunto.

Estes anos focados em um único tema produziram seis livros.

- Durability of Industrial Composites
- Introdução aos compósitos Industriais
- Cura e pós-cura de resinas poliéster e vinil éster
- Propriedades mecânicas dos compósitos.
- Cálculo estrutural de tanques e tubos de compósitos
- Manual do usuário de compósitos industriais

Os seis livros estão recheados de conceitos, de explicações e de exemplos numéricos cuidadosamente escolhidos para guiar e formar especialistas. A abordagem profunda e detalhada procura atender as necessidades de projetistas, fabricantes, compradores e usuários de equipamentos industriais de compósitos.

Eu coloquei nestes livros praticamente tudo que os profissionais precisam saber para construir carreiras sólidas. O esforço foi grande. A atenção aos detalhes foi imensa. É minha esperança que os leitores encontrem nesses livros a inspiração para criar novos conhecimentos.

Mas, hábitos arraigados são difíceis de mudar. Eu sei que muitas das inovações aqui introduzidas não terão impacto imediato na tecnologia dos compósitos. Elas vão influenciar o futuro, quando os jovens leitores de hoje assumirem posições de comando.

Antonio Carvalho

Passos, Minas Gerais, 11 de dezembro de 2025.

Foto Carlos Marques

“Não há crescimento coletivo sem esforço individual”. Essa frase, com certeza, caracteriza bem a contribuição do autor à indústria dos compósitos, ao se dedicar durante meses, reunindo e ordenando informações na busca de desvendar e de abrir a “caixa preta” da cura das Resinas Termofixas Poliéster e Viniléster.

Pela primeira vez, alguém foi realmente fundo na determinação de encontrar as respostas e de propor explicações para o emaranhado de reações de ativação e inibição que comumente ocorrem nos processos de catálise e de cura dessas resinas.

Além da grande preocupação com a boa técnica, a busca pelo estado da Arte na Matéria, o autor dedicou grande parte do seu tempo à qualidade didática do livro. Talvez pelo hábito da leitura de livros técnicos (que normalmente são escritos por bons conhecedores de Temas Científicos, mas com pouco domínio da didática), o Eng^o Carvalho tenha se esmerado tanto em trabalhar a linguagem, a forma e o conteúdo para possibilitar a assimilação pelo leitor, de forma mais natural e espontânea.

Capítulos foram revistos inúmeras vezes e até reescritos buscando a manutenção da estrutura didática, mesmo nos temas mais complexos e teóricos.

A didática é, sem dúvida, um dos pontos fortes da obra, pois certamente possibilitará a assimilação e a fixação de conhecimentos, mesmo com uma só leitura. E mais, apesar de o tema ser tratado em elevado nível técnico, até leitores com pouco domínio da Química sentirão grande facilidade para compreender e aplicar os conhecimentos, aqui tão bem explicados. O texto serve para eliminar o trauma dos que possuem horror à química e aumentar a paixão dos que já a possuem.

Doravante a Indústria dos Compósitos, desde os Fabricantes da Linha Automotiva aos de Equipamentos Industriais e de Saneamento, da Indústria Náutica à de Produtos para Lazer e Construção Civil, do grande ao pequeno transformador, independente do processo de produção (laminação manual ou a pistola, filament winding, infusão com vácuo ou RTM), terá uma fonte de consulta indispensável ao bom desempenho de suas atividades.

O leitor desta obra não precisará ficar lendo e relendo os capítulos iniciais para decorar os conceitos de química necessários à compreensão do tema, pois, ao longo dos capítulos subseqüentes, o autor retoma a explicação desses conceitos e o faz de forma tão oportuna e clara que se torna desnecessária a preocupação de fixar o conhecimento passo a passo. Pode-se fazer uma leitura corrente, despreocupada, pois, ao longo do percurso, naturalmente o leitor estará familiarizando-se com os termos técnicos e os conceitos antes tão complicados.

Trata-se de uma obra para aplicação prática, fonte de pesquisa e consulta rotineira. Livro de manuseio da Turma do Laboratório e da Turma da Fábrica.

Para os especialistas, esta obra também reserva a oportunidade de enriquecedor exercício mental frente às propostas e às conclusões inovadoras nela apresentadas.

Muitos de nós, da Indústria de Compósitos, iremos concluir que sabíamos muito pouco sobre a ciência da Cura das Resinas Poliéster e Viniléster. Outros, talvez, poderão até mesmo sentir-se estimulados a debater as deduções mais ousadas e sem precedentes literários.

Certamente esta obra pioneira e sem similar será um divisor de águas na indústria dos compósitos, definindo o antes e o depois.

Belo Horizonte, outubro de 2002

Carlos Marques, diretor comercial da Polyplaster LTDA..

NOTA DO REVISOR



Gabriel Gonzalez é meu conhecido há anos, desde quando foi gerente de tecnologia da Flowtite na Argentina. Além das muitas sugestões para melhorar o texto deste livro, o Gabriel contribuiu também a maioria das imagens aqui usadas.

Después de 30 años de aquel clásico de la literatura técnica, “Fiberglass x Corrosão”, hoy la comunidad de los compósitos recibe con gran beneplácito esta nueva obra maestra del profesor Carvalho.

Esta nueva edición está colmada de nuevos conceptos y criterios, completamente ingeniosos e innovadores, cargados de utilidad práctica, y desarrollados por el propio autor, quien no deja de sorprendernos cotidianamente con su extrema lucidez. Estos nuevos conceptos y criterios están destinados a ser las nuevas bases para las normas de diseño, cuando la comunidad internacional de los plásticos reforzados se atreva a romper con los paradigmas clásicos.

La parte medular de esta obra se encuentra en los nuevos criterios de cálculo para tanques y tuberías, basados en los conceptos de vida funcional y vida estructural. Con estas nuevas tecnologías, el autor presenta un método cuantitativo para prever la vida residual de una barrera de corrosión, a partir de 2 parámetros medidos **en el equipo en tiempos distintos**.

En el capítulo 8 podemos encontrar una revalorización del papel de las resinas en el diseño estructural. **Aquí destaca el concepto de umbrales de falha como base para determinar el estiramiento admisible** para el cálculo.

Por supuesto, Carvalho nos ilustra con gran cantidad de ejemplos prácticos a lo largo de todo el texto. En todos ellos nos impregna de sus nuevos conceptos y criterios.

Esperemos agradecidos a que la inspiración continúe iluminando a nuestro profesor, para que la ciencia y tecnología de los compósitos evolucionen cada día, y nos sigan suministrando soluciones eficientes al impiadoso fenómeno de la corrosión.

Gabriel N. González
Consultor PRFV/Composites
Set-2012, Córdoba - Argentina

Apresentação

Esta monografia explica os mecanismos envolvidos na cura a frio de resinas poliéster e vinil éster. A experiência dá a impressão de que esses mecanismos são muito complexos e que a cura é regida por processos impossíveis de ser sistematizados. Isso parece ser assim, porque as imensas possibilidades de interação entre os sistemas de cura e as resinas levam a cura por caminhos difíceis de prever. Mas essa dificuldade é apenas aparente e pode ser superada com o auxílio de modelos que expliquem como as coisas acontecem. Uma vez desenvolvidos tais modelos, os mecanismos ficam fáceis de entender.

Os grandes obstáculos para o entendimento do processo de cura das resinas poliéster e vinil éster são a pobreza da literatura e a escassez das informações. Os poucos trabalhos publicados sobre este tema tratam mais de mostrar o efeito dos aditivos do que de explicar os mecanismos do processo. Como consequência, não existe um modelo abrangente capaz de explicar “como” e “porquê” as coisas acontecem como observadas

Este livro apresenta um modelo completo para explicar todas as fases do processo de cura a frio, do início até o fim. O texto foi cuidadosamente elaborado para evitar ambigüidades e má interpretação. Para facilitar a leitura e consolidar o conhecimento, os conceitos mais importantes são repetidos - em contextos diferentes - ao longo do livro. A abordagem é abrangente e os leitores que tiverem paciência vão encontrar aqui todas as informações necessárias para entender o processo de cura e tomar decisões bem-informadas.

Como todas as monografias, este livro trata unicamente de um tema. O leitor não vai encontrar aqui informações sobre os processos de fabricação, ou sobre as propriedades dos compósitos. Estes e outros tópicos são supostos conhecidos. Nosso único objetivo neste livro é abrir a caixa preta do processo de cura a frio. Para manter o foco, até mesmo o tema central é abordado sem discutir detalhes periféricos. Por exemplo, nada é dito neste livro sobre a segurança ou sobre os equipamentos e os procedimentos usados para fazer o manuseio, a dosagem e a mistura dos aditivos. Aliás, nem mesmo cito neste livro a clássica advertência que alerta o transformador para “nunca misturar os catalisadores diretamente com os aceleradores”. O livro é inteiramente focado na elucidação dos mecanismos da cura a frio.

Para desenvolver meu modelo eu tive que criar muitas hipóteses, e é justo que o leitor saiba disso. Por exemplo, mudei radicalmente a noção clássica do conceito de oxigênio ativo nas espécies do MEKP. Introduzi uma nova classificação para as resinas, baseada no índice de acidez, e expliquei porque e como isso afeta a cura. Expliquei a anomalia da pós-cura com BPO como resultado da dormência do DMA. Introduzi o conceito de saturação para o tempo de gel, neguei a regeneração do cobalto usado para acelerar o AAP. Algumas dessas hipóteses podem estar erradas ou incompletas. Mas elas são úteis, porque explicam os acontecimentos. Espero que minha atitude encoraje o debate e que o confronto de opiniões nos aproxime um pouco mais da verdade.

Espero também que o leitor consiga navegar bem pelo texto, e ao chegar ao fim concorde comigo sobre a importância dos modelos teóricos apresentados.

Passos, MG, 11 de dezembro de 2002.

Revisado em abril de 2020

Capítulo 1

Conceitos básicos

Introdução – Este capítulo relembra alguns conceitos básicos, necessários para entender o restante do livro. Vamos começar com os radicais livres.

1.1 - Radicais livres. Radicais são grupos de átomos arranjados de maneira característica na estrutura de moléculas. Alguns radicais definem funções químicas, como a hidroxila [OH] típica dos álcoois e o grupo éster [O–C=O] presente nos poliésteres. Outros, como os grupos metila [CH₃] e etila [CH₂–CH₃], apesar de muito comuns na arquitetura molecular dos polímeros, não caracterizam função química. O termo “radical livre” é aplicado aos grupos de átomos “livres”, isto é, desvinculados de moléculas. Assim, os grupos [OH] são chamados de “radicais hidroxila” se ligadas a moléculas e de “radicais livres hidroxila” se separados de moléculas.

Portanto, os radicais livres são átomos ou grupos de átomos que, por uma razão qualquer, se separaram e ficaram “livres” das moléculas. O que os distingue, além da liberdade, é o fato de eles terem pelo menos um elétron desemparelhado. Os elétrons detestam ficar nessa condição e imediatamente saem em busca de parceiros, tornando os radicais livres extremamente reativos. Essa extrema reatividade sustenta a cura das resinas insaturadas como as de poliéster e as de vinil éster. A figura 1-1 mostra um radical livre hidroperóxido se ligando às duplas ligações presentes nessas resinas. Note que o radical livre abre a dupla ligação da resina e se une a ela. Porém ao fazer isso ele gera outro radical livre, que por sua vez abre outra dupla ligação e assim sucessivamente, numa reação em cadeia.

Nota: Os radicais livres não devem ser confundidos com íons. Apesar de terem elétrons desemparelhados, os radicais livres são eletricamente neutros. Os íons, ao contrário, têm carga elétrica que pode ser positiva ou negativa. Os íons não servem para iniciar a cura de resinas insaturadas.

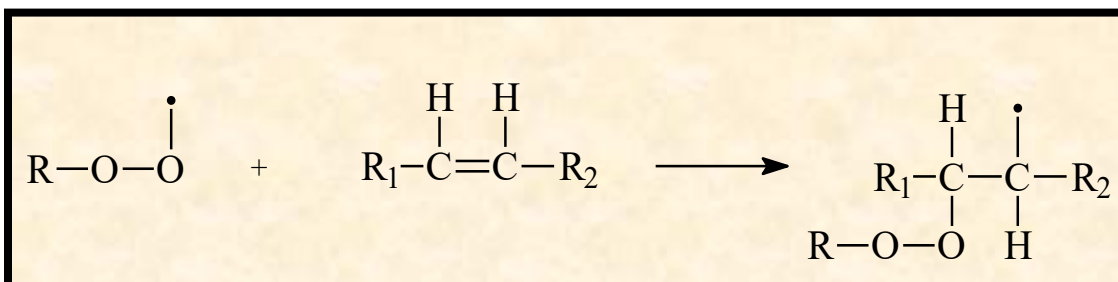


Figura 1-1

O radical livre hidroperóxido abre a insaturação e se liga à molécula do poliéster. Ao fazer isso ele gera outro radical, que faz o mesmo e propaga a cura numa reação em cadeia. Note que ao fazer isso o radical fica ligado à molécula da resina e deixa de ser livre.

1.2 - A cura. As resinas poliéster e viniléster são constituídas por polímeros insaturados, isto é, polímeros com duplas ligações ($C = C$) em suas moléculas. Os polímeros nesses casos têm alto peso molecular, de modo que suas resinas são geralmente sólidas na temperatura ambiente. Para que possam ser processadas no estado líquido, essas resinas devem ser diluídas em solventes, geralmente estireno. O estireno é um solvente insaturado, que não apenas dilui as resinas, mas também serve para interligar suas moléculas. O estireno permite que as resinas originalmente sólidas sejam processadas no estado líquido. No processo de cura o estireno reage com as insaturações das resinas tornando-as novamente sólidas.

A cura acontece através das insaturações presentes na resina e no estireno. As insaturações são grupos $[C = C]$ formados por dois átomos de carbono unidos por uma dupla ligação. Essas duplas ligações são muito reativas, podendo ser facilmente rompidas por radicais livres. Essa ruptura, como dito antes, inicia a reação em cadeia que interliga as moléculas transformando a resina originalmente líquida em massa sólida e infusível. Esse processo é conhecido como cura, ou polimerização, e é dele que vamos tratar neste livro.

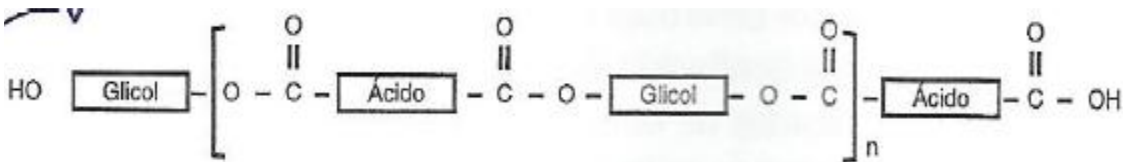
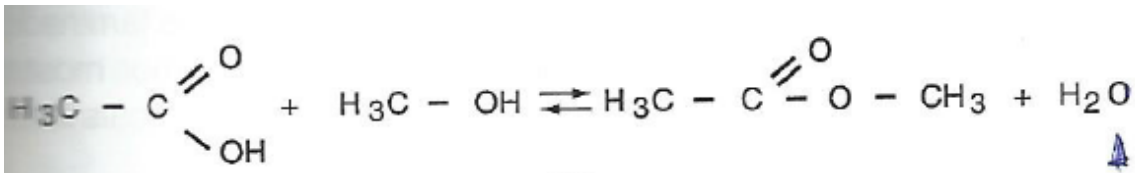
Nota: O termo resina pode designar tanto a mistura de polímero com estireno, como o polímero em si. Depois de moldadas e curadas, as resinas (polímeros) são chamadas de plástico. Mas a distinção entre esses termos é muito frouxa e as palavras polímero, resina e plástico são muitas vezes usadas como se fossem sinônimos.

Podemos definir a cura como um processo que destrói as insaturações presentes no polímero e no estireno. Essa destruição pode acontecer de três maneiras

- *Por reação entre insaturações, interligando as moléculas do polímero através de pontes de estireno.*
- *Por reação das insaturações com oxigênio do ar ou gerado no processo de cura. Nesse caso não há interligação*
- *Por reação das insaturações com radicais livres. Nesse caso não há interligação*

Este livro explica como essas coisas acontecem e sugere a melhor maneira de conduzir o processo para obter os resultados desejados.

Para entender o processo de cura é preciso conhecer a estrutura molecular das resinas. O estudo dessa estrutura foge do escopo deste livro, que trata apenas do mínimo necessário para facilitar o entendimento do assunto. Os poliésteres são obtidos reagindo bi-ácidos com bi-álcoois, também conhecidos como glicóis. Os grupos carboxila dos bi-ácidos reagem com os grupos hidroxilas dos glicóis para gerar os grupos éster. Veja abaixo a reação de esterificação.



Os poliésteres alternam moléculas de glicol e de bi-ácidos, unidas por grupos éster. O termo poliéster advém do fato de existirem muitos grupos éster em uma macromolécula. Os glicóis usados para fazer poliésteres são todos saturados. Os mais usados são o dietileno glicol, o propileno glicol e o bisfenol A. Os bi-ácidos podem ser saturados (ortoftálico ou isoftálico) ou insaturados (maleico). As insaturações do ácido maleico dão aos poliésteres a reatividade necessária para o processo de cura. A proporção entre bi-ácidos saturados e maleico pode ser variada para controlar a densidade de insaturações, densidade esta que tem grande influência na reatividade e na vitrificação das resinas. Os poliésteres feitos com grande proporção de bi-ácidos saturados em relação ao maleico (insaturado) são mais flexíveis, menos reativos, liberam menos calor na cura e são mais fáceis de interligar que os feitos com alta densidade de insaturações. Esses detalhes serão repetidos e discutidos no decorrer do livro.

As moléculas dos poliésteres sempre terminam em grupos hidroxila ou carboxila. Isso é evidente, porque elas são feitas reagindo bi-ácidos com glicóis. A síntese dessas resinas é controlada pelo índice de acidez, medido pela densidade de grupos ácidos nas extremidades das moléculas. Esses grupos podem ser neutralizados com KOH. O índice de acidez é expresso em miligramas de KOH necessários para neutralizar um grama de polímero. Veremos mais adiante que o número ácido inibe as atividades do cobalto e da água oxigenada, tendo efeito marcante no processo de cura. O índice de acidez é tão importante nas reações de cura que será usado neste livro como base para classificar as resinas.

A figura 1.2 mostra as posições do glicol e dos bi-ácidos saturados e insaturados nas moléculas esterificadas. Quando dissolvidas em estireno, antes de ser curadas, essas macromoléculas formam resinas líquidas. A figura 1.3 mostra a situação depois da cura. Note que as interligações acontecem quando as insaturações do ácido maleico são unidas por pontes de estireno. Observe que nem todas insaturações reagem, algumas ficando livres na massa sem participar do retículo. Essa interligação incompleta facilita a difusão de solventes e outros produtos agressivos, prejudicando a durabilidade química dos compósitos. Mais adiante vamos mostrar como maximizar as interligações pela oferta adequada de radicais livres no processo de cura.

A figura 1.2 mostra também algumas moléculas de estireno sem participar da interligação. Essas moléculas, conhecidas como estireno residual, devem ser minimizadas em aplicações que não admitem contaminações como, por exemplo, para armazenar produtos alimentícios. Mais adiante vamos mostrar como maximizar o grau de interligação e reduzir o estireno residual.

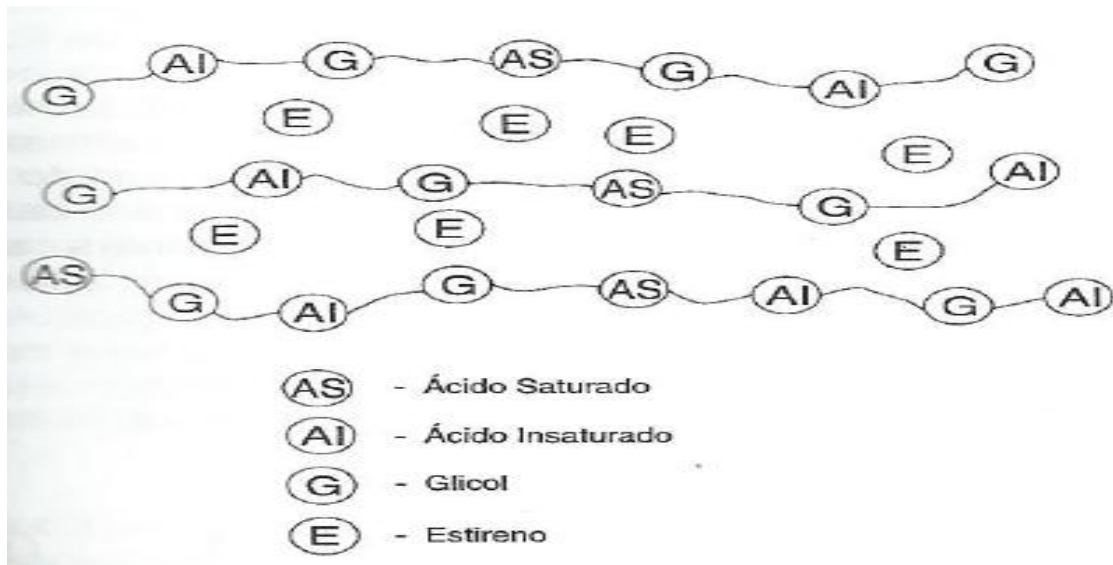


Figura 1.2
 Mostra as moléculas de estireno e de resina antes da cura. Note que nessa condição a massa ainda está líquida e as insaturações estão intactas. Para não complicar a figura, as moléculas do inibidor, do catalisador e do acelerador não foram incluídas.

A cura pode ser feita em altas ou em baixas temperaturas. A cura na temperatura do ambiente, conhecida como “cura a frio”, é iniciada por radicais livres gerados pela ação de aceleradores sobre catalisadores. Os radicais livres são muito reativos e imediatamente abrem as duplas ligações [C=C] da resina e do estireno, dando início à mencionada reação em cadeia. Como dissemos, cada insaturação aberta gera outro radical livre, que abre outra insaturação, e assim sucessivamente, até a resina atingir interligação suficiente para vitrificar e interromper o processo. Nesse ponto dizemos que a resina atingiu sua primeira vitrificação, medida pela temperatura de transição vítrea.

O aumento da densidade de interligações restringe as vibrações moleculares e reduz o avanço da cura. Quando a densidade de interligações atinge um determinado nível, as vibrações praticamente cessam e dizemos que a resina atingiu sua transição vítrea. Nesse ponto a cura é interrompida, sendo retomada apenas se a temperatura for elevada acima da transição vítrea. Isso explica por que as resinas flexíveis interligam melhor que as rígidas. As resinas flexíveis, ao contrário das rígidas, têm baixas densidades de insaturações, e mantêm a vibração molecular necessária para avançar a cura. Como regra geral, os

polímeros precisam ser aquecidos acima da temperatura de transição vítrea para que possam retomar as vibrações e a cura.

As interligações transformam a massa líquida em um retículo tridimensional sólido, onde o estireno forma pontes de ligação entre as insaturações do poliéster. Essa interligação acontece com grande liberação de energia e, dependendo da espessura do laminado, pode resultar em substancial aquecimento da massa polimerizada. As resinas poliéster muito rígidas, feitas unicamente com bi-ácido insaturado (maleico) e glicóis, têm densidade de duplas ligações muito alta e o calor liberado pode ser muito grande. Resinas assim, muito reativas, são usadas apenas em processos de prensagem a quente e com altos teores de carga para minimizar a liberação de calor.

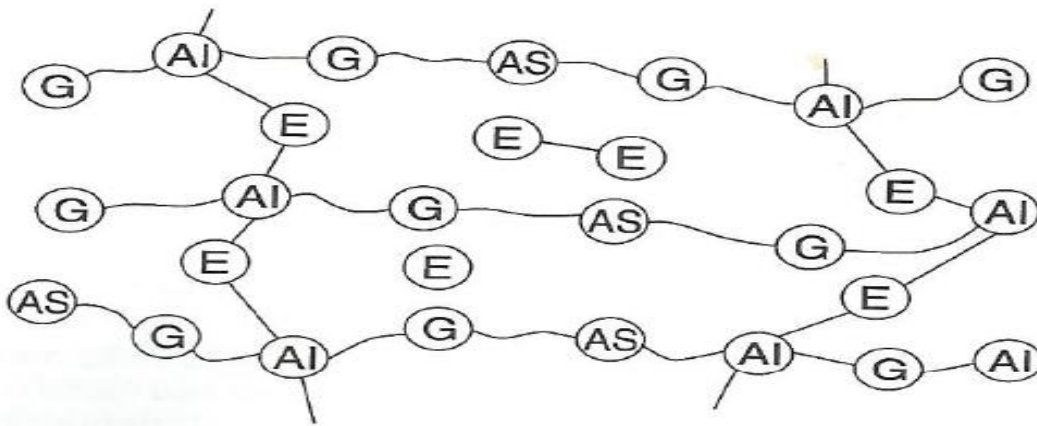


Figura 1.3

Mostra algumas insaturações interligadas por estireno. As propriedades da resina curada melhoram com o grau de interligação. A interligação é prejudicada por excesso de radicais livres.

As resinas curadas via interligação com estireno têm excelentes propriedades mecânicas e alta resistência química. A interligação é tão importante que a qualidade da cura é geralmente medida por ela. Os transformadores procuram otimizar a interligação e assegurar o melhor desempenho possível a seus produtos. A interligação pode ser inibida de três maneiras.

- *Destruição das insaturações por oxigênio. Isso é óbvio, porque as duplas ligações destruídas não podem interligar.*
- *Colisão de radicais livres. Nessa colisão um radical anula o outro, interrompendo a reticulação. É por isso que excesso de radicais livres bloqueia a interligação.*
- *Escassez de estireno. Isso também é óbvio, visto o papel do estireno nesse processo.*

Essas considerações nos levam a concluir que as resinas podem estar bem curadas e ter propriedades deficientes por estar mal interligadas. É importante reconhecer isso e saber distinguir entre os graus de cura e de interligação.

1.3 - Grau de cura e grau de interligação. Como dissemos, é importante identificar o grau de interligação da resina após a cura. Essa identificação não é normalmente feita na

literatura e pode causar desentendimentos e afirmações imprecisas do tipo “a resina deve estar bem curada para ter boa resistência a solventes”. Essa afirmação é no mínimo imprecisa, porque a resistência dos compósitos a solventes depende essencialmente do grau de interligação, e não do grau de cura. Este livro enfatiza essa distinção e chama a atenção do leitor para isso em várias ocasiões.

O grau de cura é obtido dividindo o número de insaturações convertidas pelo total de insaturações disponível na massa. Essa definição considera todas as conversões, sem levar em conta como elas podem ter ocorrido. Para determinar o grau de cura todas as conversões são válidas, inclusive aquelas em que as insaturações são destruídas por oxigênio. A equação abaixo mostra isso.

$$\text{Grau de cura} = \frac{[C=C] \text{ convertidas}}{[C=C] \text{ total}}$$

O grau de interligação inclui apenas as insaturações que interligam via estireno. Ele é determinado dividindo o número de insaturações interligadas pelo total delas.

$$\text{Grau de interligação} = \frac{[C=C] \text{ interligadas}}{[C=C] \text{ total}}$$

O grau de interligação é sempre menor que o grau de cura, visto que em todos os processos de cura algumas insaturações são sempre destruídas por oxigênio ou por colisões com radicais livres. A figura 1-4 mostra como os graus de cura e de interligação variam em função da oferta de radicais livres.

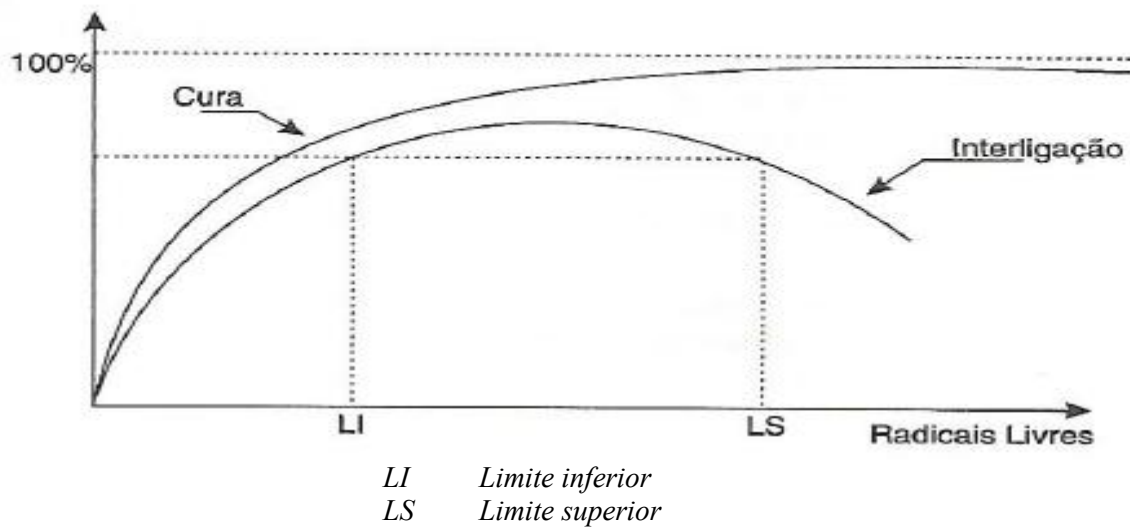


Figura 1-4

O grau de cura aumenta com a oferta de radicais livres. O gráfico indica que é possível obter cura plena usando altos teores de catalisador, mas o excesso de radicais livres prejudica a interligação. Quando disponibilizados em excesso, os radicais livres colidem uns com os outros e se auto aniquilam, bloqueando o avanço da interligação.

Observe como o grau de interligação varia com a disponibilidade de radicais livres, passando por um máximo e depois caindo. Isso quer dizer que, para otimizar a interligação, o transformador deve dosar o sistema de cura para liberar radicais livres dentro de intervalos aceitáveis, abaixo do limite superior e acima do inferior, como indicado na figura 1.4. A mesma figura mostra que o grau de cura aumenta com a quantidade de radicais livres sem qualquer restrição. Isso é óbvio e intuitivo e será mostrado outras vezes e com mais detalhes em outros capítulos neste livro. Nosso objetivo neste momento é deixar claro que excesso de radicais livres sempre dá altos graus de cura, mas pode dar má interligação. A experiência confirma que as resinas curadas com altas doses de catalisador liberam muito calor e desenvolvem boa cura, mas podem ficar borrachosas e ter baixa resistência a produtos agressivos, por causa da pouca interligação.

O que realmente interessa aos transformadores e aos usuários de compósitos são altos graus de interligação. Mais adiante vamos explicar melhor a importância disso. No momento nos damos por satisfeitos em entender a diferença entre cura e interligação.

1.4 - Cura a frio. A cura pode ser feita com ou sem fonte externa de calor. No primeiro caso dizemos que ela acontece a quente e no segundo que ela é feita a frio. As expressões “cura a quente” e “cura a frio” são usadas para indicar se o processo é feito com ou sem fonte externa de calor e não têm relação com a temperatura atingida pela massa. A cura a frio pode dar temperaturas muito altas, dependendo da espessura do laminado, da reatividade da resina e do sistema de ativação. A tabela 1-1 mostra alguns valores típicos para a temperatura de pico de laminados curados a frio. Observe como ela aumenta com a espessura, indicando que a cura a frio pode acontecer em altas temperaturas. Observe também que nos três exemplos a resina foi ativada para ter o mesmo tempo de gel. Mais adiante vamos explicar porque os sistemas de cura só podem ser comparados se tiverem o mesmo tempo de gel.

Este livro trata apenas da cura a frio, isto é, daquela que acontece sem fonte externa de calor.

<i>Espessura do laminado (mm)</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Pico exotérmico (°C)</i>
3,0	15	40
6,0	15	80
12,0	15	140

Tabela 1-1

A cura a frio acontece sem fonte externa de calor, mas pode dar altos picos de temperatura. Este livro trata apenas da cura a frio.

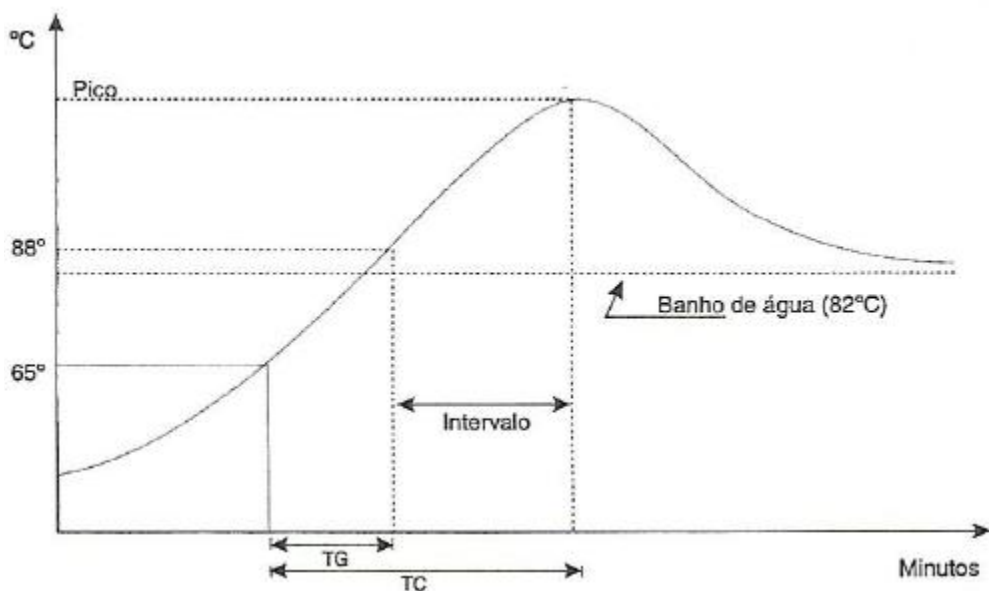
Os sistemas usados para fazer cura a frio são formados por substâncias de funções opostas, umas capazes de gerar e outras com a capacidade de matar, radicais livres. O controle do processo é feito pela escolha e dosagem dessas substâncias. Mais adiante vamos mostrar vários desses sistemas e descrever a função de cada um de seus integrantes.

1.5 - O ensaio SPI. A Society of the Plastics Industry, SPI, desenvolveu um ensaio muito usado para definir a reatividade de resinas. Em sua versão original o método mede a evolução da temperatura de uma pequena amostra (7,5 gramas) de resina catalisada com 1,0% de BPO-100 e imersa em banho de água mantida a 82C. Vamos ver os detalhes.

O ensaio é feito colocando a amostra catalisada no tubo de vidro que em seguida é imerso no banho de água. A cura é monitorada pela evolução da temperatura da massa de resina. A contagem do tempo é iniciada quando a amostra (inicialmente na temperatura ambiente) atinge 65C. Para a SPI, as coisas acontecem a partir dos 65C. A curva tempo x temperatura levantada nesse ensaio mede os três parâmetros que definem a cura. São eles:

- O **tempo de gel**, ou **geltime**, definido como o intervalo entre o início da cura (65C) e o momento quando a amostra atinge 88C. A SPI entende que a cura está bem encaminhada quando a temperatura ultrapassa os 82C do banho de água, e por isso define o ponto de gel quando ela atinge 88C. O tempo de gel depende da taxa de geração de radicais livres e da capacidade do inibidor consumi-los quando eles começam a surgir no sistema. O inibidor captura e anula os primeiros radicais livres, mas é aniquilado ao fazer isso. Eventualmente sua concentração fica muito baixa e ele não consegue resistir à avalanche de radicais livres. Nesse momento a resina gela, isto é, atinge o tempo de gel. O tempo de gel mede o tempo para consumir o inibidor.
- O **tempo de cura**, definido como o intervalo entre o início da cura (65C) e a ocorrência do pico exotérmico. Para a SPI, o espetáculo termina quando o pico é atingido. O tempo de cura depende da reatividade da resina, do teor de inibidores e da taxa de liberação de radicais livres.
- O **pico exotérmico** corresponde à temperatura máxima atingida pela amostra. O pico de temperatura indica o apogeu da cura. Depois dele o processo perde ímpeto e segue com velocidade cada vez menor. O tempo entre a gelação da amostra (88C) e o pico é conhecido como intervalo de cura.

O relatório deve citar a temperatura de pico e os tempos de gel e de cura. A figura 1.5 mostra uma curva exotérmica típica para o ensaio SPI. Note que todos os tempos são contados a partir do momento em que a amostra atinge 65C.



TG tempo de gel
TC tempo de cura
 $TC - TG = \text{Intervalo}$
Pico Pico exotérmico

Figura 1.5

Curva exotérmica típica do ensaio SPI, mostrando a evolução da temperatura da resina em função do tempo. Os diagramas tempo x temperatura definem os três parâmetros de cura. O ensaio SPI pode ser adaptado para medir a atividade dos sistemas de cura em qualquer resina e em qualquer temperatura.

A SPI define o tempo de cura como o intervalo entre o início do processo (quando a amostra atinge 65°C) e a ocorrência do pico exotérmico. Os transformadores brasileiros preferem trabalhar com o *intervalo* limitado pelos tempos de gel (quando a amostra atinge 88°C) e de pico. Isso é apenas uma questão de preferência. A figura 1.5 mostra que o tempo de cura é obtido somando o intervalo de cura com o tempo de gel.

$$(\text{tempo de cura}) = (\text{intervalo}) + (\text{tempo de gel})$$

O leitor precisa ficar atento para a diferença entre o tempo e o intervalo de cura. Muitas vezes isso não fica claro na literatura e pode causar confusão. Este livro segue a prática brasileira e fala apenas em intervalo de cura. Em momento algum faremos menção ao tempo de cura.

O ensaio proposto pela SPI define os três parâmetros de cura. São eles:

- *O tempo de gel*

- *O intervalo*
- *A temperatura de pico*

Esses três parâmetros definem a cura. Eles devem ser ajustados pelo transformador para atender as necessidades impostas pelos processos e para dar a interligação desejada.

Além desses três parâmetros os transformadores têm interesse em conhecer também o tempo que a resina necessita para desenvolver cura suficiente para permitir a desmoldagem. Esse tempo tem grande interesse comercial, mas não pode ser considerado como parâmetro de cura, porque ele não é propriedade intrínseca dos sistemas formados pelas resinas e os ativadores da cura. Explicando melhor, o tempo de desmoldagem depende da geometria da peça e da preferência do transformador. As peças de geometria complexa e desmoldagem difícil devem ficar mais tempo no molde. Da mesma maneira, os fabricantes que exigem alto grau de acabamento superficial, podem optar por deixar as peças no molde por tempo mais longo. Existe uma inegável correlação entre os intervalos de cura e os picos exotérmicos com os tempos de desmoldagem. Mas, mesmo assim, o tempo de desmoldagem não é considerado como parâmetro fundamental do processo de cura.

O tempo para desmoldagem tem grande influência na produtividade e muitas vezes serve de base para a escolha dos sistemas de cura. É o caso dos processos como RTM ou infusão que, para ter alta produtividade, usam sistemas rápidos como os de BPO/DMPT ou de AAP/Co. Tudo isso será detalhado em outros capítulos.

1.6 - O ensaio de copo. O ensaio SPI foi originalmente desenvolvido para medir reatividade de resinas. Tudo nele é fixo, desde a temperatura do banho de água até o teor e o tipo do catalisador. As diferentes resinas produzem os seus tempos de gel, intervalos e picos que definem as curvas exotérmicas para cada uma delas. O ensaio SPI é muito bom para quantificar resinas, mas não serve para avaliar sistemas de cura a frio. Para fazer isso ele deve ser modificado. As mudanças geraram o chamado ensaio de copo, que difere do ensaio SPI nos pontos seguintes:

- *As amostras de resina passaram a ter 50 ou 100 gramas em vez de 7,5 gramas*
- *O tubo de ensaio foi substituído por copo de papel, o que deu ao método o nome de ensaio de copo.*
- *O ensaio passou a ser feito na temperatura do ambiente, sem imersão em água a 82 C*
- *Os tempos passaram a ser contados a partir da ativação da resina e não quando a amostra chega a 65C.*
- *As amostras passaram a ser ativadas com sistemas de cura a frio, e não com 1,0% de BPO-100.*

Note que no ensaio de copo a contagem do tempo começa a partir da ativação da resina com o catalisador e com o acelerador. Isso está correto, porque a cura começa quando essas substâncias são adicionadas à resina. No ensaio SPI original a ativação era feita apenas com BPO (sem DMA) e era necessário que a amostra atingisse 65C para iniciar a contagem.

No início do ensaio de copo a temperatura e a viscosidade da amostra não mudam, porque os primeiros radicais livres são consumidos pelo inibidor. De repente o inibidor acaba e a

viscosidade começa a aumentar. Nesse momento dizemos que a resina atingiu o ponto de gel. No ensaio de copo o tempo de gel é anotado quando ocorre esse aumento brusco na viscosidade. O intervalo e a temperatura de pico são medidos da mesma maneira que no ensaio SPI original, exceto que – é bom repetir – os tempos são contados a partir da ativação da resina.

O ensaio de copo é muito versátil e pode ser feito para quaisquer resinas e sistemas de cura a frio. Ele serve para levantar as curvas tempo x temperatura, ou curvas exotérmicas, que aparecem nos catálogos dos fabricantes de resinas.

1.7 - Os parâmetros de cura na prática. Os parâmetros obtidos nos ensaios de copo servem para comparar resinas e sistemas de cura a frio. Mas, com exceção dos tempos de gel, eles têm pouca utilidade prática. Isso é assim porque as condições de laminação são muito diferentes das usadas nos ensaios. Por exemplo, as resinas curadas em copo retém o calor da cura e dão intervalos curtos e picos altos. O contrário acontece com os laminados de pequena espessura, que dissipam o calor da cura e dão intervalos mais longos e picos mais baixos. É por isso que os intervalos e os picos mencionados na literatura dos fabricantes de resina não têm muita utilidade.

Portanto, não podemos relacionar os intervalos e os picos medidos nos ensaios de copo com os observados nos laminados. Mas, e os tempos de gel? Será que para eles os valores dos ensaios de copo podem ser relacionados com os de processo?

Para responder essa pergunta é necessário conhecer a importância dos tempos de gel e como eles são entendidos pelos transformadores. Para aumentar a produtividade, os transformadores querem trabalhar com tempos de gel o mais curto possível. Mas, na prática esse tempo mínimo é imposto a eles pelo processo, que tem sua exigência para aplicar e laminar a resina, antes de ela gelar. O tempo de gel usado nos processos de cura a frio é ditado pelo processo e não pelo transformador. A seguir mostramos como são estabelecidos os tempos de gel para alguns processos.

- *Na laminação manual ele é determinado pelo tempo mínimo que a resina deve permanecer líquida no vasilhame antes de ser laminada. É por isso que, na laminação manual, o tempo de gel é muitas vezes chamado de “pot life”, termo que podemos traduzir como “vida de vasilhame”.*
- *Na laminação com pistola não existe vasilhame e o tempo de gel deve ser suficiente para permitir a rolagem do laminado. Os tempos de gel para laminação com pistola geralmente são curtos, para evitar escorrimento da resina e para ganhar produtividade.*
- *No processo de enrolamento o tempo de gel deve ser longo para a resina não gelar na banheira.*

Nos processos de laminação manual ou de enrolamento, a correlação entre o “gelttime” de laboratório e o “pot life” do processo é razoável, porque tanto no ensaio de copo como na prática a massa de resina permanece confinada (no vasilhame ou na banheira) e tem pouca troca de calor com o ambiente. Mas, na laminação com pistola, em que a resina é espalhada sobre moldes imediatamente após ser ativada, a troca de calor é grande e pode afetar o tempo de gel. Isso explica porque, dependendo da temperatura do molde, o tempo de gel

do ensaio de copo pode ser mais longo ou mais curto que o do processo. Se o molde estiver mais quente que a resina o tempo de gel encurta. Ou o contrário. Porém, apesar dessa imprecisão, o tempo de gel no processo de laminação com pistola não difere muito do medido em laboratório.

Portanto, ao contrário do intervalo e do pico, o tempo de gel medido em copo pode servir de referência e de ponto de partida para desenhar os sistemas de cura a frio. Na prática os teores de catalisador, de acelerador e de inibidor são definidos principalmente pelos tempos de gel. É por isso que os sistemas de cura devem ser comparados tomando como referência sempre o mesmo tempo de gel.

A afirmação anterior é muito importante e será repetida várias vezes neste livro.

Os sistemas de cura devem ser comparados tomando como referência sempre o mesmo tempo de gel.

1.8 - Exotermia e pico exotérmico. O pico exotérmico depende, entre outras coisas, da capacidade de a massa de resina trocar calor com o ambiente. Os picos obtidos nos processos têm forte correlação com as espessuras dos laminados. Os laminados finos dissipam calor com rapidez e são notórios por dar picos baixos, mesmo quando curados com sistemas rápidos e que produzem altas temperaturas no ensaio de copo.

Se o calor gerado na cura não for dissipado, ele eleva a temperatura da massa e dá picos muito altos. Um exemplo disso pode ser visto na tabela 1.2, que compara os picos desenvolvidos pela mesma resina fundida em placa de 3,0 mm e curada no ensaio de copo. No primeiro caso o calor é dissipado para o ambiente e a temperatura de pico é baixa. No segundo ele não é dissipado com a mesma facilidade e o pico é alto.

<i>Tempo de gel</i>	<i>Pico medido em placa de 3,0mm</i>	<i>Pico medido no ensaio de copo</i>
<i>15 minutos</i>	<i>60C</i>	<i>140C</i>

Tabela 1.2

Mostra os picos obtidos em ensaio de copo e em placas fundidas. A placa dissipa calor e não desenvolve altos picos.

1.9 - Catalisadores e aceleradores. Os catalisadores e os aceleradores são os protagonistas dos sistemas de cura a frio e como tal serão tratados com destaque neste livro. Nessa introdução vamos mencionar apenas alguns fatos básicos para facilitar a apresentação do tema.

Os radicais livres que iniciam a cura são gerados pela decomposição de substâncias que contém em suas moléculas um ou mais grupos peróxido [O-O] ou hidroperóxido [O-OH]. Essas substâncias são conhecidas como catalisadores, ou iniciadores, da cura. Os grupos hidroperóxidos se diferenciam dos peróxidos por terem um átomo de hidrogênio ligado a

um dos átomos de oxigênio. Essa pequena diferença tem enorme valor prático, pois é ela que torna os hidroperóxidos extremamente ativos em presença de aceleradores como o cobalto.

$R-O-O-R \Rightarrow$ *peróxido*

$R-O-O-H \Rightarrow$ *hidroperóxido*

Os principais hidroperóxidos usados para fazer cura a frio são o CHP e o MEKP. No capítulo seguinte veremos que o MEKP, apesar de ser tradicionalmente conhecido como peróxido, é de fato um hidroperóxido. Quanto aos peróxidos, os mais usados são o BPO e o AAP.

Os aceleradores servem para decompor os catalisadores na temperatura ambiente e, dessa maneira, iniciar a liberação de radicais livres.

Os metais de transição – cobre, cobalto e vanádio – são os principais aceleradores para hidroperóxidos. O cobre é muito lento e não é usado como acelerador. O vanádio é muito rápido e também é pouco usado. O cobalto tem a velocidade certa e por isso é o mais popular dos três.

As aminas terciárias são usadas como aceleradores de peróxidos. A tabela 1.3 explica melhor essas relações.

	<i>MEKP</i>	<i>CHP</i>	<i>AAP</i>	<i>BPO</i>	<i>Comentários</i>
<i>Cobre</i>	<i>Lento</i>	<i>Lento</i>	<i>Lento</i>	<i>Inerte</i>	<i>O cobre não é usado com hidroperóxidos por ser muito lento. É tão lento que funciona como inibidor quando usado junto com cobalto</i>
<i>Cobalto</i>	<i>Rápido</i>	<i>Lento</i>	<i>Rápido</i>	<i>Inerte</i>	<i>O cobalto é o mais usado dos metais para acelerar hidroperóxidos. É inerte com BPO.</i>
<i>Vanádio</i>	<i>Muito rápido</i>	<i>Rápido</i>	<i>Muito rápido</i>	<i>Lento</i>	<i>O vanádio é muito rápido para hidroperóxidos, sendo usado apenas com catalisadores lentos, como o CHP.</i>
<i>Aminas</i>	<i>Inerte</i>	<i>Inerte</i>	<i>Inerte</i>	<i>Rápido</i>	<i>As aminas terciárias são específicas para peróxidos, como o BPO. Elas são usadas também como co-aceleradores para ativar o cobalto</i>

Tabela 1.3

Mostra os principais aceleradores e os catalisadores com os quais eles são usados. A combinação de catalisadores com aceleradores forma os sistemas de cura a frio.

O peróxido de metil etil cetona, MEKP, é o mais usado de todos os catalisadores para fazer cura a frio. Em seguida vêm o peróxido de acetil acetona, AAP, e o peróxido de benzoila (BPO).

O hidroperóxido de cumeno (CHP) é usado para curar resinas viniléster.

Mais adiante vamos mostrar que o mecanismo de atuação das aminas terciárias é bem diferente do dos metais. As aminas são específicas para o BPO e não funcionam com

hidroperóxidos ou com outros peróxidos. Isso pode parecer estranho, visto que elas são muito usadas como co-aceleradores para o sistema MEKP/Cobalto. Mais adiante vamos explicar que nesse caso elas atuam no metal cobalto e não nos grupos hidroperóxido do MEKP.

A ação dos metais no peróxido de benzoíla é muito lenta e pode ser ignorada. Esses conceitos serão amplamente desenvolvidos nos capítulos seguintes.

Capítulo 2

OS MEKP'S

Introdução – O peróxido de metil etil cetona, mais conhecido como MEKP, é o catalisador mais usado para cura a frio. As razões para isso serão apresentadas mais adiante, quando fizermos a comparação entre os sistemas de cura usados comercialmente. Neste capítulo vamos destacar a ação das espécies ativas que entram na composição do MEKP e explicar como elas levam ao comportamento paradoxal observado quando resinas diferentes são ativadas com esse catalisador.

2.1 – As espécies ativas. O MEKP é obtido reagindo água oxigenada com metil etil cetona, um solvente muito popular conhecido pela sigla MEK. A reação seguinte mostra isso.



Dessa reação resultam as três espécies ativas mostradas na figura 2.1. Note que todas têm grupos hidropéroxido [O – OH] e apenas uma (o dímero) tem um grupo peróxido [O – O]. A figura mostra que o MEKP é de fato um hidropéroxido. No passado pensava-se erradamente que a reação da água oxigenada com o metil etil cetona produzisse apenas peróxidos, o que explica a letra “P” na sigla MEKP. Se tivéssemos na ocasião o conhecimento que temos hoje, é provável que o nome moderno desse produto fosse MEKHP, para deixar claro que ele é, de fato, um hidropéroxido.

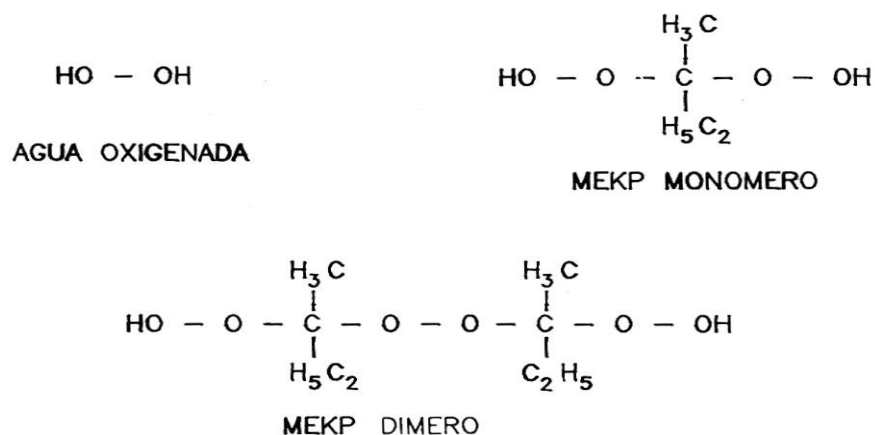


Figura 2.1

Essas são as três espécies ativas do MEKP. Observe que elas são de fato hidropéroxidos [R–O–OH]. A exceção é o dímero, que tem um grupo peróxido [R–O–O–R] na molécula. O dímero e o monômero têm dois grupos ativos por molécula, dos quais apenas um participa da cura. O outro fica de reserva, sendo útil para fazer a pós-cura. O dímero (peso molecular 210) é mais lento que o monômero (peso molecular 122), que por sua vez é mais lento que a água oxigenada (peso molecular 34).

A proporção dessas três espécies ativas nos produtos comerciais depende do processo de fabricação, mas varia também com o tempo e a temperatura de armazenagem. Mais adiante vamos mostrar como a composição do MEKP varia com a temperatura e com o tempo de armazenagem. No momento vamos focar nas diferenças de atividade entre essas três espécies ativas em presença de cobalto. Para isso é necessário entender como a atividade delas depende dos respectivos índices de oxigênio ativo e pesos moleculares.

2.2 – A atividade das espécies do MEKP. Vamos iniciar a discussão pelo peso molecular. As moléculas da espécie dímero são mais pesadas e lentas que as da espécie monômero, que por sua vez são mais pesadas e lentas que as da água oxigenada. O peso molecular das espécies afeta a atividade de duas maneiras. Primeiro, porque as moléculas pesadas são lentas e têm menor probabilidade de colidir e reagir com o cobalto. E segundo, porque elas geram radicais livres também pesados e lentos para propagar a cura. Sendo assim, podemos concluir que a água oxigenada deve ser mais ativa que o monômero, que por sua vez deve ser mais ativo que o dímero. E isso de fato acontece.

Vamos ver agora o efeito do índice de oxigênio ativo. A literatura publicada sobre o MEKP supõe erradamente que sua atividade depende diretamente do número de grupos peróxido [O – O] e hidroperóxido [O – OH] presentes nas espécies ativas. Esse erro é cometido por todos os autores ao tratar da atividade do MEKP. Dissemos no capítulo anterior que os grupos peróxido são inertes em presença do cobalto. Vamos complementar essa informação dizendo que apenas um dos dois grupos hidroperóxido de cada molécula participa da cura. Em outras palavras, quando o cobalto colide com as espécies ativas para iniciar a cura, os peróxidos são ignorados e apenas um dos dois hidroperóxidos de cada molécula é ativado. O outro grupo hidroperóxido fica sem reagir. Portanto, vincular a atividade das espécies com a quantidade de grupos ativos em suas moléculas é um erro que deve ser evitado.

Nota: Acho melhor evitar afirmações absolutas. Por exemplo, onde eu digo que depois do primeiro grupo hidroperóxido reagir o segundo fica sem efeito, eu deveria dizer

“... depois do primeiro grupo hidroperóxido reagir com o cobalto, a probabilidade do segundo fazer o mesmo fica muito pequena e tudo se passa como se apenas um grupo atuasse. Mas, de fato os segundos grupos podem reagir também, da mesma maneira que nem todos os primeiros reagem, sendo até possível encontrar moléculas de dímero e de monômero intactas na massa. Mas, a probabilidade de isso acontecer é pequena e pode ser ignorada”.

O índice de oxigênio ativo é calculado dividindo o peso dos átomos “extras” de oxigênio nos grupos [O-O] e [O-OH] pelo peso molecular da espécie. Considerando que o oxigênio tem peso atômico 16 e levando em conta os pesos moleculares mostrados na figura 2.1, obtemos os seguintes valores para os índices de oxigênio ativo das três espécies

- **Dímero.** A espécie ativa dímero tem peso molecular 210 e três átomos “extras” de oxigênio por molécula. Portanto, seu índice de oxigênio ativo é

$$[OA3] = 3 \times 16 / 210 = 0,23$$

Onde o símbolo [OA3] indica que foram considerados os três átomos de oxigênio “extras” presentes na molécula. Se levarmos em conta que os grupos peróxido são inertes o índice de oxigênio do dímero passa a ser

$$[OA2] = 2 \times 16 / 210 = 0,15$$

Onde [OA2] indica que consideramos como ativos apenas os átomos de oxigênio “extras” dos dois grupos hidroperóxido.

Finalmente vem a consideração mais interessante e que não é mencionada na literatura. Imagine que o cobalto quebre o primeiro grupo hidroperóxido do dímero. Quando isso acontece o radical livre resultante se liga à resina e o segundo grupo hidroperóxido passa a fazer parte de uma macromolécula extremamente pesada e de pouca mobilidade. Nessa condição ele fica imobilizado e praticamente sem chance de ser ativado para propagar a cura. Tudo se passa como se a molécula da espécie dímero tivesse apenas um, ao invés de dois, grupos hidroperóxido. Assim, o índice de oxigênio ativo real [OA1] do dímero é

$$[OA1] = 16 / 210 = 0,075$$

Portanto o dímero, que tem 23% de oxigênio ativo total, de fato tem apenas 7,5% de oxigênio ativo útil e realmente usado para fazer a cura. O alto peso molecular e o baixo índice de oxigênio ativo útil explicam a lentidão do dímero em relação às outras espécies ativas.

- **Monômero.** O mesmo raciocínio pode ser repetido para a espécie monômero e resulta nos seguintes índices de oxigênio ativo

$$[OA2] = 2 \times 16 / 122 = 0,26$$

$$[OA1] = 16 / 122 = 0,13$$

A espécie ativa monômero é mencionada na literatura como tendo 26% de oxigênio ativo. De fato, ela tem apenas 13% de oxigênio ativo útil. Por ter peso molecular médio, o monômero é mais ativo que o dímero e menos ativo que a água oxigenada.

- **Água oxigenada.** A água oxigenada só tem um átomo de oxigênio ativo e para ela

$$[OA1] = 16 / 34 = 0,47$$

A água oxigenada é muito ativa, porque além de ser leve e ágil ela facilita o acesso do cobalto ao seu oxigênio ativo. É ela que libera os primeiros radicais livres, aqueles que são consumidos para matar o inibidor e para gelar a resina. Mais adiante vamos mostrar o efeito devastador do excesso de água oxigenada na cura das resinas viniléster.

2.3 - Hierarquia de atividade. A seção anterior deixou clara uma importante hierarquia de atividade entre as três espécies ativas do MEKP. Vamos falar um pouco mais sobre a atividade de cada uma dessas espécies ativas.

A **água oxigenada** tem alto índice de oxigênio ativo – $[OA1] = 47\%$ – e baixo peso molecular – $PM = 34$. Ela é muito ativa e libera os primeiros radicais livres, aqueles que aniquilam o sistema inibidor e gelam a resina. A água oxigenada tem um efeito enorme no tempo de gel, mas é consumida com rapidez e quase não afeta o intervalo de cura e o pico exotérmico.

O **monômero** tem atividade média e assume o controle da cura depois de a água oxigenada ser consumida. No MEKP de uso geral, a espécie monômero tem efeito muito grande no intervalo e no pico. No MEKP de pouca H_2O_2 , como o usado para curar resinas viniléster, o monômero tem forte influência também no tempo de gel. Isso será amplamente detalhado mais adiante.

O **dímero** é muito lento e seu efeito pode ser ignorado em comparação ao da água oxigenada. Isso quer dizer que, para finalidades práticas, ele não afeta o tempo de gel das resinas curadas com MEKP de uso geral. Quando comparado com o monômero, ele dá intervalos mais longos e picos mais baixos. A grande lentidão da espécie dímero faz com que ela seja muito boa para completar a interligação da resina e para sustentar a pós-cura. Veremos mais adiante que a espécie dímero é excelente para curar resinas viniléster.

Essas considerações nos dizem que tanto do ponto de vista dos teores de oxigênio ativo como dos pesos moleculares, a água oxigenada é mais ativa que o monômero, que por sua vez é mais ativo que o dímero. Essa hierarquia de atividade, combinada com a inibição do cobalto a ser discutida mais adiante, explica o desempenho diferenciado dos vários tipos de MEKP's nos diferentes grupos de resina. Esses detalhes serão exhaustivamente discutidos ao longo deste livro. A figura 2.2 mostra as atividades relativas das três espécies ativas.

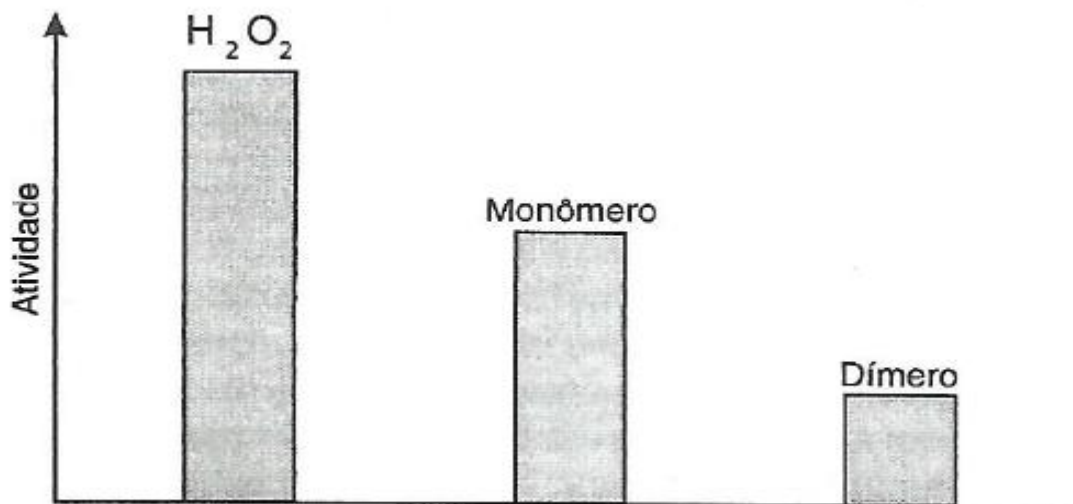


Figura 2.2

Mostra as atividades relativas das espécies ativas do MEKP. A água oxigenada é muito ativa porque é leve e tem o grupo hidroperóxido [HO–OH] facilmente acessado pelo cobalto. Além disso, ela gera radicais hidroxila também leves e ágeis. Essas diferenças de atividade explicam porque o MEKP usado para curar vinilésteres não serve para poliésteres e vice-versa.

2.4 - Dois tipos de MEKP's. A discussão anterior dá uma boa ideia do impacto das atividades e dos índices de oxigênio ativo das três espécies ativas do MEKP. Vamos ver agora em que proporção essas espécies estão presentes nos produtos comerciais, considerando que, por razões de segurança, eles não podem ter mais que 9% de oxigênio ativo total.

No capítulo 6 vamos explicar como a arquitetura molecular das resinas interage com as três espécies ativas. Nesta ocasião vamos deixar claro que as viniléster devem ser curadas por um tipo de MEKP especial e bem diferente do usado para curar os poliésteres. Antecipando um pouco nossa narrativa, vamos dizer que o MEKP para curar poliésteres deve ter alto teor de água oxigenada e pouco dímero. O MEKP usado para curar vinilésteres, ao contrário, deve ser pobre em água oxigenada e rico em dímero. As razões para essa composição diametralmente oposta serão discutidas com detalhes no capítulo 6.

A tabela 2.1 mostra as faixas de variação das espécies ativas na composição desses dois tipos de catalisador.

<i>Ingredientes e composição dos MEKP's comerciais</i>	<i>Uso geral (poliéster)</i>	<i>Especial (viniléster)</i>
Monômero. <i>A espécie monômero é muito eficiente para curar resinas de alta acidez, como as poliéster. Para curar resinas vinil éster, a concentração de monômero deve ser baixa.</i>	20% a 25%.	< 10 %
Dímero. <i>A espécie dímero é lenta para curar poliésteres e rápida para curar vinilésteres.</i>	6% a 12%	> 20 %
Água oxigenada. <i>A água oxigenada reduz o tempo de gel dos poliésteres. Para as VER ela causa espumação, alonga o tempo de gel e bloqueia a interligação.</i>	< 2 %	< 0,5 %
Ingredientes inertes. <i>Os mais comuns são os plastificantes, como dimetilftalato. Além do plastificante, são encontrados também resíduos de MEK, de água, de glicóis, e outros.</i>	> 60 %	> 60 %

Tabela 2.1

Mostra as faixas de variação das concentrações típicas para os MEKP's disponíveis comercialmente.

Os MEKP's comerciais têm diferentes concentrações de água, de água oxigenada, de monômero e de dímero. Alguns podem até ter a adição deliberada de álcoois ou de glicóis para ocultar o excesso de água residual. Esses detalhes são interessantes, mas não serão comentados aqui, porque fogem do escopo desta monografia. Nosso foco neste livro é abrir e explicar a caixa preta da cura a frio.

Para facilitar a exposição, vamos considerar apenas duas composições para os MEKP's, que definam dois produtos comerciais típicos muito usados para fazer cura a frio. Um desses produtos tem muita água oxigenada (2,0%) e pouco dímero (6,0%). O outro, ao contrário, tem pouca água oxigenada (0,5%) e muito dímero (25,5%). O primeiro é usado para curar as resinas do grupo A (ortoftálicas e bisfenólicas). O segundo cura as resinas vinilésteres do grupo B. A tabela 2.2 mostra as composições desses dois produtos típicos.

<i>Tipo de MEKP</i>	<i>H₂O₂</i>	<i>Monômero</i>	<i>Dímero</i>	<i>Oxigênio ativo total</i>	<i>Ingredientes ativos</i>	<i>Peso molecular médio*</i>
<i>MEKP-33 (poliéster)</i>	2,0%	25,0%	6,0%	8,82%	33,0%	132
<i>MEKP-36 (viniléster)</i>	0,5%	10,0%	25,5%	8,71%	36,0%	183

* média ponderada dos pesos moleculares das três espécies ativas

Tabela 2.2

Mostra a composição por peso dos dois MEKP's disponíveis comercialmente. O de uso geral tem 33% de ingredientes ativos e será chamado de MEKP-33. O especial será chamado de MEKP-36 pela mesma razão. A água oxigenada é muito ativa e pode espumar as resinas viniléster.

A tabela 2.2 mostra as composições desses MEKP's por peso. Podemos ter uma idéia melhor dos acontecimentos se essas composições forem expressas em relações molares, isto é, entre as quantidades de moléculas de cada espécie ativa. A tabela 2.3 mostra isso e evidencia a grande importância da água oxigenada. Observe como os 2,0% por peso de água oxigenada no MEKP-33 correspondem a 20,0% das moléculas ativas. É isso mesmo. No MEKP-33 a água oxigenada representa 20,0% das moléculas ativas, contra 7,0% no MEKP-36.

<i>Tipo de MEKP</i>	<i>H₂O₂</i>	<i>Monômero</i>	<i>Dímero</i>
<i>MEKP-33</i>	<i>20,0%</i>	<i>70,0%</i>	<i>10,0%</i>
<i>MEKP-36</i>	<i>7,0%</i>	<i>37,0%</i>	<i>56,0%</i>

Tabela 2.3

A tabela mostra as relações molares das espécies ativas nos dois tipos de MEKP's. Ela nos diz que 20,0% das moléculas ativas do MEKP-33 são de água oxigenada, 70,0% são de monômero e 10,0% são de dímero. A grande importância da água oxigenada fica evidente nesta tabela. No MEKP-33 os 2,0% de água oxigenada (por peso) correspondem a 20,0% das moléculas ativas.

As composições mostradas nas tabelas 2.2 e 2.3 são típicas dos produtos disponíveis no mercado, mas não representam nenhum em particular. O MEKP de uso geral na tabela 2.2 tem 33,0% de ingredientes ativos e a partir daqui será identificado como MEKP-33. O MEKP especial usado para curar resinas viniléster tem 36,0% de ingredientes ativos e doravante será referido como MEKP-36. Por razões de segurança, o índice de oxigênio ativo total [OAT] deve ser menor que 9,0% para qualquer tipo de MEKP. Esse índice pode ser calculado a partir das concentrações de cada espécie. Vamos ver como isso é feito.

Para o MEKP-33 o índice de oxigênio ativo total [OAT] é

$$[OAT] = (\% \text{ dímero}) \cdot (0,23) + (\% \text{ monômero}) \cdot (0,26) + (\% H_2O_2) \cdot (0,47)$$

$$[OAT] = 6 \times 0,23 + 25 \times 0,26 + 2 \times 0,47$$

$$[OAT] = 1,38\% + 6,50\% + 0,94\%$$

$$[OAT] = 8,82\%$$

O MEKP-33 tem 8,82% de oxigênio ativo total, dos quais 0,94% vêm da água oxigenada, 6,50% vêm do monômero e 1,38% vêm da espécie dímero. Lembrando que o grupo peróxido do dímero é inerte e que apenas um dos dois grupos hidroperóxido é ativo durante a cura, o índice de oxigênio útil desse produto é

$$[OAI] = 6 \times 0,075 + 25 \times 0,13 + 2 \times 0,47$$

$$[OAI] = 0,45\% + 3,25\% + 0,94\%$$

$$[OAI] = 4,64\%$$

Do ponto de vista prático o MEKP-33 tem apenas 4,64% de oxigênio ativo útil, dos quais 0,45% vêm da espécie dímero, 3,25% vêm do monômero e 0,94% vêm da água oxigenada.

Observe como a importância da água oxigenada fica salientada quando consideramos o índice de oxigênio útil. Observe também que as proporções acima concordam com as relações molares mostradas na tabela 2.3, isto é, 20% do oxigênio útil vêm da água oxigenada, 70% vêm do monômero e 10% vêm do dímero. A tabela 2.3 e os índices de oxigênio úteis dizem a mesma coisa de maneira diferente. Lembrando que a água oxigenada e seus radicais livres são mais leves e mais ágeis que seus correspondentes das espécies monômero e dímero, podemos entender a grande influência dela no início da cura. O tempo de gel das resinas curadas com MEKP-33 é definido pela água oxigenada.

Para o MEKP-36, os índices de oxigênio ativo total e útil são calculados da mesma maneira.

$$[OAT] = (0,5).(0,47) + (10).(0,26) + (25,5).(0,23)$$

$$[OAT] = 0,24 + 2,60 + 5,87$$

$$[OAT] = 8,71\%$$

$$[OAI] = (0,5).(0,47) + (10).(0,13) + (25,5).(0,075)$$

$$[OAI] = 0,24 + 1,30 + 1,91$$

$$[OAI] = 3,45\%$$

Note que os índices de oxigênio ativo contribuídos pelas três espécies ativas do MEKP-36 mantém a mesma proporção que as relações molares da tabela 2.3.

As proporções entre as espécies ativas explicam porque o MEKP-36 é mais lento que o MEKP-33. Observe como o pesado e lento dímero corresponde a 56,0% das moléculas ativas do MEKP-36 contra apenas 10% das do MEKP-33.

2.5 - Comparando as três espécies ativas. Vamos agora mostrar os resultados de um estudo muito interessante publicado pela Akzo Nobel comparando a atividade das três espécies ativas na cura de resinas poliéster ortoftálicas. O estudo foi feito usando três MEKP's identificados como A, B e C e com as composições mostradas na tabela 2.4. Todos têm 10,0% de oxigênio ativo total.

Vamos começar comentando os tempos de gel.

	MEKP A	MEKP B	MEKP C
H ₂ O ₂	0	0	1,1 %
Monômero	0	19,2 %	0
Dímero	43,5 %	21,7 %	41,3 %
[OAI]	3,26%	4,12%	3,61%
[OAT]	10 %	10 %	10 %
<hr/>			
Tempo de gel (minutos)	400	40	40
Horas para atingir dureza Persoz 30	12	2	10
Horas para atingir dureza Persoz 60	15	3,5	15
Horas para atingir dureza Persoz 120	36	11	35

Tabela 2.4 (Fonte: referência 6)

Mostra o efeito das três espécies ativas na cura de resinas ortoftálicas. O ensaio foi feito a 20C em placa de 1,0 mm, fundida com resina ortoftálica de alta reatividade ativada com 2% de catalisador e 50 ppm de cobalto (0,5% de octoato de cobalto com 1% de metal).

O MEKP A - composto exclusivamente por dímero - é muito lento e demora 400 minutos (quase 7 horas) para gelar a resina. Isso confirma o que dissemos sobre ele.

O MEKP B tem 19,2% de monômero, que é mais ágil que o dímero e encurta o tempo de gel para 40 minutos. Isso confirma que o dímero pode ser ignorado no que diz respeito ao tempo de gel. Quando ele começa a atuar, 7 horas depois de ser adicionado, o monômero já fez o serviço.

Agora observe o MEKP C. Nele os 19,2% de monômero do produto B foram substituídos por 1,1% de água oxigenada. A tabela mostra que o MEKP C dá o mesmo tempo de gel do produto B. Isso quer dizer que 1,1% de água oxigenada têm o mesmo efeito no tempo de gel que 19,2% de monômero.

Isso para os tempos de gel. Vamos ver como fica a cura, que nesse caso foi monitorada pela dureza Persoz, e não pela dureza Barcol como é usual. Note que o dímero é muito lento. O MEKP A (43,5% de dímero) requer 12 horas para dar dureza Persoz 30, contra 2 horas para o produto B que tem 19,2% de monômero. Isso mostra que o monômero é mais rápido que o dímero para propagar a cura. O MEKP C tem efeito igual ao do MEKP A, o que nos leva a concluir que a grande maioria da água oxigenada contida nele (1,1%) foi consumida para gelar a resina. Depois da água oxigenada ser consumida, a cura segue por conta dos 41,3% de dímero e o tempo para atingir dureza Persoz 30 é de 10 horas,

contra 12 horas para o MEKP A. Isso nos permite concluir que para as resinas ortoftálicas:

- *A água oxigenada controla o tempo de gel, tem pouca influência no intervalo e nenhuma influência no arremate da cura.*
- *O monômero tem pouco efeito no tempo de gel e grande influência no intervalo e no arremate da cura.*
- *O dímero não influi no tempo de gel nem no intervalo e tem pouca influência no arremate. Isso fica claro quando observamos que os MEKP's A e C, ambos ricos em dímero, levam 36 a 35 horas para dar dureza 120, contra 11 horas para o produto B que tem 19,2% de monômero.*

Mas não devemos confundir lentidão com inação. A tartaruga pode demorar mais tempo que o coelho para percorrer a distância de 100 metros, mas ela também chega lá. A espécie dímero demora, mas cura muito bem a resina. Aliás, como vamos mostrar mais adiante, os MEKP's ricos em dímero são muitas vezes usados em poliésteres para baixar os picos de temperatura de laminados espessos sem prejudicar a cura.

O dito acima vale para resinas ortoftálicas. Para as viniléster essa hierarquia é subvertida e o dímero dá altos picos e tempos de gel curtos. Mais adiante vamos explicar como isso acontece.

2.6 - Envelhecimento dos MEKP's. A composição dos MEKP's varia com o tempo e com a temperatura de armazenagem. A tabela 2.5 mostra o efeito da temperatura e do tempo de armazenagem na atividade e na composição de um produto típico.

	<i>Inicial</i>	<i>1 ano a 20C</i>	<i>1 ano a 30C</i>	<i>2 meses a 40C</i>
<i>H₂O₂</i>	<i>2,1 %</i>	<i>2,1 %</i>	<i>2,6 %</i>	<i>3,0 %</i>
<i>Monômero</i>	<i>26,5 %</i>	<i>23,8 %</i>	<i>20,0 %</i>	<i>20,3 %</i>
<i>Dímero</i>	<i>8,3 %</i>	<i>10,9 %</i>	<i>13,5 %</i>	<i>13,1 %</i>
<i>[OAT]</i>	<i>9,8 %</i>	<i>9,7 %</i>	<i>9,5 %</i>	<i>9,5 %</i>
<i>Tempo de gel @ 20C</i>	<i>19 min</i>	<i>19 min</i>	<i>17 min</i>	<i>16 min</i>

Tabela 2.5 (Fonte: referência 6)

Mostra a variação de composição e de atividade para um MEKP típico. Os tempos de gel foram medidos em resina ortoftálica de alta reatividade, em ensaio de copo @ 20C com 2% de catalisador e 25 ppm de cobalto. A temperatura parece ter influência maior que o tempo de armazenagem na variação da composição. Observe como o tempo de gel encurta com o aumento do teor de água oxigenada.

A tabela 2.5 mostra que a concentração da água oxigenada aumenta com a temperatura e com o tempo de armazenagem. Isso explica o encurtamento do tempo de gel. Observe como a concentração de dímero também aumenta. Se não fosse o incremento no teor de

água oxigenada, poderíamos dizer que os MEKP's velhos são melhores que os novos para curar resinas viniléster.

Capítulo 3

OUTROS CATALISADORES

Introdução – Os MEKP disponíveis comercialmente atendem quase todas as necessidades da cura a frio. Eles são fáceis de dosar e de misturar nas resinas e suas três espécies ativas liberam as quantidades corretas de radicais livres na hora certa. Os MEKP são muito bons para otimizar as reações da cura. Mas, mesmo assim, existem situações que podem ser melhor atendidas por outros catalisadores. Por exemplo. Para algumas aplicações o MEKP pode ser muito rápido e dar picos muito altos. Para outras ele pode ser muito lento e dar intervalos muito longos. Algumas vezes o MEKP deve ser substituído por outro catalisador para melhorar a interligação e outras para evitar o uso de cobalto. Essas são algumas razões para substituir o MEKP por outros catalisadores. Existem outras. Este capítulo faz uma rápida apresentação de outros catalisadores usados para substituir o MEKP e fazer cura a frio.

Para melhor entender as semelhanças e diferenças entre eles, vamos abrir a discussão mostrando a maneira correta de comparar sistemas de cura a frio.

3.1 - Como comparar sistemas de cura a frio. Os sistemas de cura a frio serão discutidos em detalhes mais adiante, no capítulo 6. Neste momento estamos interessados apenas em comparar suas formulações.

As dosagens de espécies ativas para fazer a cura a frio devem ser comparadas tomando como referência um parâmetro universal e aplicável a todos os sistemas. Em minha opinião o tempo de gel é o melhor ponto de referência para fazer essa comparação, porque além de ser universal ele é determinado pelo processo e não pela vontade do transformador. Neste livro as dosagens dos sistemas de cura serão comparadas tomando como referência o tempo de gel. Mais especificamente, duas formulações serão consideradas equivalentes se tiverem o mesmo tempo de gel para a mesma resina e na mesma temperatura. Satisfeita essa condição, suas eficiências podem ser decididas usando os critérios tradicionais de avaliação da cura, como o teor de estireno residual, o tempo de desmoldagem, a temperatura de pico, o Tg, etc.

Uma coisa que não podemos fazer é comparar formulações de cura usando resinas ou temperaturas diferentes. A tabela 3.1 mostra as respostas de resinas viniléster e bisfenólica a quatro formulações de MEKP/Cobalto e de BPO/DMA na temperatura ambiente. As duas formulações usadas na cura da resina VER podem ser comparadas, porque dão o mesmo tempo de gel para a mesma resina e na mesma temperatura. Deles, o que der intervalo mais curto será declarado mais rápido. O mesmo raciocínio se aplica às duas formulações usadas para curar a resina bisfenólica. O que não podemos fazer é comparar as quatro formulações, porque elas se aplicam a resinas diferentes.

Tipo de resina	Tempo de gel	Formulação de cura
Viniléster	25 minutos	0,10% DMA-100 + 2,0% BPO-50
	25 minutos	0,10% DMA-100 + 1,25% MEKP-36 + 0,3% Co-6
Bisfenólica	25 minutos	0,5% DMA-100 + 2,0% BPO-50
	25 minutos	0,1% DMA-100 + 1,25% MEKP-33 + 0,5% Co-6

Tabela 3.1

Mostra quatro formulações de sistemas de cura para duas resinas, todas com o mesmo tempo de gel e usadas na mesma temperatura, nesse caso a do ambiente. Não podemos fazer comparações entre essas formulações, porque as resinas são diferentes. A tabela mostra que a resina bisfenólica é mais difícil de curar que a VER. Observe que para os mesmos teores de MEKP e de BPO, elas precisam de mais cobalto e DMA para dar o mesmo tempo de gel.

Passamos agora a discutir as propriedades especiais de alguns catalisadores usados para fazer cura a frio.

3.1 – BPO – A figura 3.2 mostra que o peróxido de benzoíla, mais conhecido como BPO, tem apenas um grupo peróxido [O – O] por molécula. A ausência de grupos hidroperóxidos [O – OH] torna este catalisador imune à ação de metais como o cobalto. O BPO precisa de aceleradores especiais para ser ativado. Mais adiante veremos que as aminas terciárias, como o DMA e o DEA, são excelentes para isso. O BPO pode ser fornecido em pó, com pureza de 98%, ou em pasta com 50% de espécie ativa. Neste livro vamos considerar apenas o produto em pasta e que pela razão já explicada para o MEKP, vamos designar como BPO-50.

O peróxido de benzoíla tem peso molecular 242 e na forma de pasta com concentração de 50% (BPO-50) tem índice de oxigênio ativo igual a

$$[OAT] = [OAI] = (0,50) \times (16/242) = 3,25\%$$

O BPO tem só um grupo ativo [O–O] por molécula e por isso tem o índice de oxigênio ativo total igual ao índice de oxigênio útil.



Peróxido de Benzoíla (BPO)

Figura 3.2

Ao contrário do MEKP, o BPO não tem grupos hidroperóxido ou água oxigenada em sua composição. Por isso ele pode ser usado indistintamente para curar resinas poliéster e viniléster. Por ser inerte em presença de cobalto, o BPO deve ser acelerado com aminas terciárias.

A tabela 3.2 mostra o intervalo, o pico e a dureza de uma resina curada com MEKP e com BPO. Observe que - para iguais tempos de gel - a dupla BPO/DMA dá intervalo mais curto, pico mais alto e dureza maior que o sistema MEKP/Cobalto. Isso atíça nossa curiosidade para comparar esses dois sistemas de cura. Qual dos dois é o melhor?

Este livro faz essa comparação muitas vezes, nos mais variados contextos. Veremos mais adiante que o BPO supera o MEKP em baixas temperaturas e em presença de umidade, e que ele é melhor também para avançar a cura na temperatura do ambiente. Além disso, ele dá resposta uniforme e previsível – desde que bem disperso - com poliésteres e com vinilésteres, o que definitivamente não acontece com o MEKP. Essas afirmações parecem indicar uma irresistível e arrasadora superioridade do peróxido de benzoíla sobre o peróxido de metil etil cetona. Será isso verdade?

De fato, podemos concordar com tudo o que foi dito acima, mas não devemos esquecer que existem outros critérios para avaliar os sistemas de cura. Vamos mencionar quatro que favorecem o MEKP. Quando comparado ao BPO podemos dizer que o MEKP

- *É mais fácil de misturar na resina*
- *É mais lento e por isso não bloqueia a interligação.*
- *É melhor para fazer pós-cura.*
- *É melhor para curar laminados de pequenas espessuras.*

Vamos detalhar um pouco mais essas comparações e esclarecer as dificuldades de comparar sistemas de cura fora de contexto.

	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Intervalo (minutos)</i>	<i>Pico exotérmico C</i>	<i>Dureza Barcol</i>
<i>MEKP/Cobalto</i>	15	15	102	25
<i>BPO/DMA</i>	15	8	142	30

Tabela 3.2

Os ensaios em copo mostram que a dupla BPO/DMA é muito ativa e, para iguais tempos de gel, dá intervalos mais curtos e picos mais altos que os sistemas de MEKP/Co. Isso leva a cura por um caminho muito rápido e dá altos graus de interligação sem pós-cura. Os sistemas de MEKP/Co, ao contrário, levam a cura por um caminho mais brando, que resulta em graus de interligação menores na temperatura ambiente. Porém, se for feita pós-cura, o sistema MKP + Cobalto dá melhores resultados que a dupla BPO + DMA.

A grande rapidez dos sistemas de BPO/DMA tem vantagens e desvantagens. Do lado positivo, ela dá alto pico exotérmico que facilita o avanço da cura na temperatura do ambiente. Isso significa que, para o mesmo tempo de gel, o rápido BPO/DMA dá

interligação melhor que o lento MEKP/Cobalto. Do lado negativo, o excesso de radicais livres liberado pelos sistemas muito rápidos impede a interligação máxima na pós-cura. É por isso que, depois da pós-cura, as resinas curadas com BPO têm temperaturas de transição vítreas (T_{gp}) mais baixas que as ativadas com MEKP.

Outra desvantagem do BPO em relação ao MEKP é que ele só tem um grupo ativo [O–O] por molécula. Quando esse grupo é consumido, o BPO perde a capacidade de gerar radicais livres e obriga a execução da pós-cura imediatamente após o término da laminação, enquanto existem radicais livres disponíveis. Se o intervalo entre a laminação e a execução da pós-cura for muito longa, os grupos [O – O] são consumidos e a pós-cura não tem efeito. Nos sistemas curados com MEKP isso não acontece, porque as espécies ativas monômero e dímero sempre deixam grupos hidroperóxido sem reagir, que ficam disponíveis para fazer a pós-cura a qualquer hora, sem preocupação com o tempo de espera.

Mas, estamos atropelando nossa narrativa. Esses detalhes serão apresentados mais adiante, em outro capítulo. De qualquer maneira, fica claro que a escolha entre o MEKP e o BPO depende de vários critérios e não pode ser decidida fora de contexto.

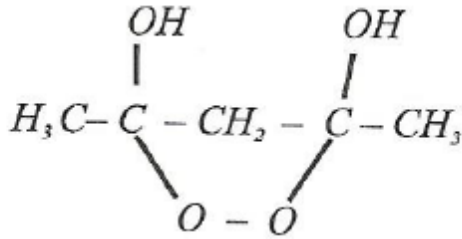
3.3 - AAP – O peróxido de acetil acetona, mais conhecido como AAP, é obtido reagindo acetil acetona (conhecido como 2,4-P ou pentanodiona) com água oxigenada.



Essa reação produz a espécie ativa AAP, cuja molécula é mostrada na figura 3.2. Observe que ela tem só um grupo peróxido [O – O] por molécula e – ao contrário do monômero e do dímero - nenhum grupo hidroperóxido. Além da espécie mostrada na figura 3.2 o AAP tem também resíduos das matérias primas que são usadas em sua síntese, ou seja, resíduos de água oxigenada e de 2,4-P. O AAP é conhecido como o “*iniciador que dá tempos de gel longos e intervalos curtos*”. Os longos tempos de gel nos levam a concluir que o resíduo de água oxigenada deve ser muito pequeno. Mas o resíduo de 2,4-P deve ser grande para explicar os intervalos curtos. Vamos mostrar mais adiante que o 2,4-P (pentanodiona) é um notório “*encurtador de intervalo*” para resinas poliéster aceleradas com cobalto.

O AAP é fornecido com 35% de ingredientes ativos e por isso é representado neste livro como AAP-35. Considerando o peso molecular 134 e desprezando o resíduo de água oxigenada, o índice de oxigênio ativo do AAP-35 é

$$[OAT] = [OAI] = (0,35) \times (16/134) = 0,041$$



AAP – Peróxido de acetil acetona

Figura 3.2

Mostra a molécula da espécie ativa do peróxido de acetil acetona, AAP. Observe que ela é um peróxido cíclico. O AAP tem só uma espécie ativa, e por isso tem desempenho mais previsível que o MEKP. Por razões de segurança ele é fornecido com 10% de água. Essa água é aceitável para curar lâminas estruturais, mas pode causar porosidade em gelcoats. O AAP-35 é usado em processos como RTM e infusão, que exigem tempo de gel longo e cura rápida.

É difícil explicar a cura rápida - intervalo curto – do AAP-35 acelerado com cobalto. Como sabemos, o cobalto é muito ativo com grupos hidroperóxido e quase inerte com peróxidos. Essa regra parece não valer para o AAP que - para iguais tempos de gel - dá intervalos mais curtos que o MEKP. Como o intervalo é controlado pelos grupos hidroperóxido, precisamos explicar como o AAP, que não tem esses grupos, pode dar intervalos curtos. Talvez isso se deva à estrutura cíclica do AAP, que expõe o grupo [O–O] e facilita o acesso do cobalto. Ou, quem sabe, os peróxidos cíclicos são mais reativos que os grupos hidroperóxido. Ou talvez por causa do resíduo de acetil acetona (o nosso conhecido 2,4-P), que é um notório acelerador de cura para poliésteres ativados com cobalto. Tudo isso pode acontecer e talvez até aconteça. Mas, de fato eu não sei explicar como o sistema AAP/Co dá tempos de gel longos e intervalos curtos, sendo o AAP um peróxido.

Fica então registrado que o AAP difere do MEKP nos seguintes pontos:

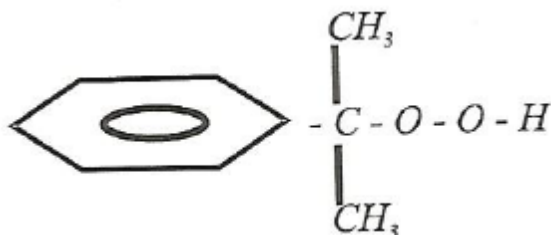
- Para iguais tempos de gel ele dá intervalos mais curtos.
- Ele tem apenas uma espécie ativa e dá cura consistente com qualquer resina.
- Os sistemas de AAP não são usados para curar resinas bisfenólicas ou viniléster, nem gelcoats. A razão para isso eu desconheço. Pode ser que essa restrição seja devida ao alto resíduo (10%) de água, mas eu realmente não sei.

A dupla AAP/Cobalto tem desempenho parecido com o do sistema BPO/DMA. Ambos dão intervalos curtos e cura rápida.

3.4 - CHP – A molécula do hidroperóxido de cumeno tem apenas uma espécie ativa, como mostra a figura 3.3. O CHP tem peso molecular 152, sendo fornecido com 20% de plastificante e 80% de espécies ativas. O índice de oxigênio ativo do CHP-80 é

$$[OAT] = [OAI] = (0,80)(16/152) = 8,4\%$$

O CHP-80 é um catalisador lento como o dímero, o mais lerdo das três espécies ativas do MEKP. Comparado as moléculas dessas espécies ativas, observamos o CHP-80 tem índice de oxigênio ativo menor e apenas um grupo hidroperóxido por molécula, contra dois do dímero. Talvez isso ajude a explicar a extrema lentidão do CHP-80, que é considerado um catalisador para cura em estufa e inadequado para a temperatura ambiente.



CHP – Hidroperóxido de Cumeno

Figura 3.3.

O CHP-80 tem apenas um grupo hidroperóxido [O-OH] por molécula, contra dois das espécies monômero e dímero. Ele é muito lento e requer o uso de estufa para curar poliésteres. Na temperatura ambiente ele é usado para curar resinas de alta reatividade, como as viniléster novolac. Veremos depois que as VER de bisfenol A podem ser curadas com blendas de CHP + dímero.

A figura 3.4 compara as atividades do CHP-80 e do dímero. O gráfico deixa claro que os sistemas CHP/cobalto são muito lentos e por isso não servem para curar poliésteres na temperatura do ambiente.

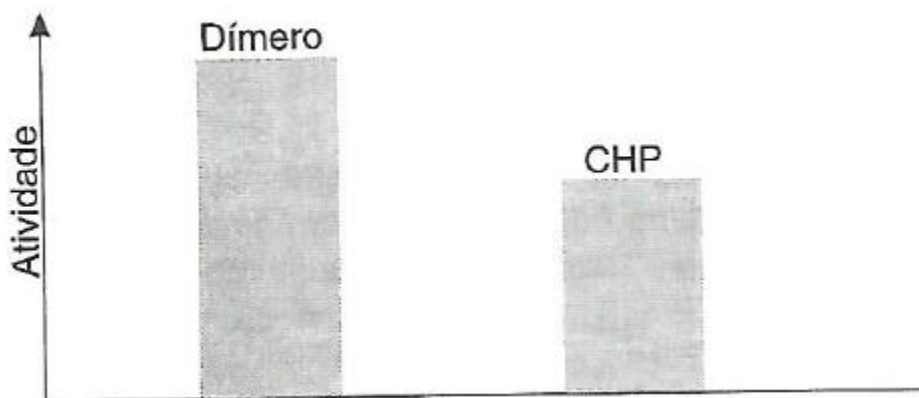


Figura 3.4

O gráfico compara as atividades do CHP-80 e da espécie dímero. A extrema lentidão do CHP impede seu uso para curar resinas poliéster na temperatura ambiente. Ele é usado em resinas muito reativas, como as VER novolac. O CHP pode ser misturado com dímero para curar resinas VER de bisfenol A.

Vamos mostrar mais adiante que laminados feitos com resinas de alta reatividade, como as viniléster novolac, podem desenvolver picos muito altos quando curados com MEKP ou com BPO. Para esses laminados, o uso de um catalisador lento pode ser útil. Para iguais tempos de gel, as resinas VER novolac curadas com CHP-80 dão picos mais baixos que as ativadas com MEKP ou com BPO.

Outra particularidade do CHP-80 é que ele não tem água oxigenada e por isso cura resinas viniléster sem gerar espuma. Mas, por ser muito lento, o CHP precisa ser modificado para curar as VER de bisfenol A. Essa modificação não é revelada pelos fabricantes de catalisadores, mas eu suspeito que ela seja feita misturando CHP com outras espécies de maior atividade, como o dímero do MEKP. Os CHP's modificados são usados para curar resinas viniléster de bisfenol A sem gerar espuma e com baixo pico exotérmico. As VER novolac são muito reativas e devem ser curadas com CHP-80 sem modificação.

3.5 - Combinando catalisadores. As combinações, ou blendas, de catalisadores podem ser úteis para obter sistemas especiais que aproveitam as propriedades desejáveis de cada componente. Como vimos no capítulo 2, o MEKP é de fato uma blenda de três catalisadores, água oxigenada, espécie monômero e espécie dímero. Outras blendas populares são as formadas por MEKP + AAP e por CHP + dímero.

As blendas de CHP + dímero são usadas para curar resinas viniléster de bisfenol A na temperatura ambiente. Quando comparadas com o MEKP-33 essas blendas dão picos mais baixos e não espumam a resina. Não existe muita informação publicada sobre essas blendas e os fornecedores de catalisadores se referem a ela simplesmente como “CHP modificado”, mas sem especificar a modificação.

A tabela 3.3 mostra os benefícios da combinação MEKP + AAP. A mistura desses dois catalisadores pode resultar em sistemas que oferecem amplas possibilidades para controlar o intervalo e a evolução da cura. Essas possibilidades não podem ser obtidas com nenhum dos catalisadores atuando sozinhos.

	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Intervalo (minutos)</i>	<i>Dureza Barcol após 5 horas</i>	<i>Dureza Barcol após 24 horas</i>
<i>MEKP</i>	<i>14,8</i>	<i>76</i>	<i>8</i>	<i>26</i>
<i>AAP</i>	<i>10,5</i>	<i>16</i>	<i>20</i>	<i>30</i>
<i>MEKP/AAP 1:1</i>	<i>11,8</i>	<i>32</i>	<i>15</i>	<i>30</i>
<i>MEKP/AAP 3:1</i>	<i>13,1</i>	<i>53</i>	<i>12</i>	<i>30</i>

Tabela 3.3 (Fonte: referência 25)

Ensaio de copo com 20 g de resina ortoftálica de reatividade média curada com 1,0% de catalisador a 25C. O teor de acelerador não foi informado. A tabela mostra as vantagens das blendas de catalisadores. Observe que elas possibilitam, para iguais tempos de gel, amplo controle no intervalo e na evolução da cura.

O BPO também pode ser misturado com MEKP. Se a espessura do laminado for muito grande, as blendas de BPO + MEKP/Co podem ser usadas para baixar a temperatura de pico, dar cura rápida e tempo de gel longo. A explicação para isso é fácil de ser entendida. O cobalto atua apenas no MEKP e o tempo de gel não é alterado pela presença do BPO. Mas se a temperatura da cura aumentar a ponto de ultrapassar o ponto de decomposição do BPO, ele entra em cena para completar o processo. Dessa maneira, como nas blendas de AAP com MEKP que vimos acima, é possível reduzir o intervalo sem interferir no tempo de gel. Mas isso acontece apenas se o laminado tiver espessura suficiente para dar o pico de temperatura necessário para ativar o BPO.

As blendas de catalisadores oferecem muitas possibilidades e oportunidades para controlar o processo de cura.

CAPÍTULO 4

OS ACELERADORES

Introdução - Os aceleradores rompem os grupos ativos [O–O] e [O–OH] dos catalisadores para gerar os radicais livres que iniciam a cura. Os mais usados comercialmente são as aminas terciárias e alguns sais de metais como o cobre, o cobalto e o vanádio. As aminas terciárias atuam especificamente nos grupos peróxido [O–O] do BPO, enquanto os metais reagem preferencialmente com os grupos hidroperóxidos [O–OH] do MEKP e do CHP. Este capítulo mostra como esses aceleradores são usados para ativar catalisadores e liberar radicais livres necessários para iniciar e completar a cura de resinas insaturadas na temperatura do ambiente.

Vamos iniciar pelas aminas.

4.1 - As aminas terciárias. As aminas terciárias usadas comercialmente são mostradas na figura 4.1. A figura 4.2 mostra a atividade relativa delas, quando usadas para acelerar BPO-50. O DMA tem atividade média, sendo o mais usado nas formulações básicas. O DEA é um pouco mais lento e serve para substituir o DMA quando for desejado alongar o tempo de gel ou baixar a temperatura de pico sem mexer na relação molar BPO/Amina. Da mesma maneira, e com o mesmo objetivo, o rápido DMPT é usado para encurtar o tempo de gel e aumentar a temperatura do pico no processo de cura.

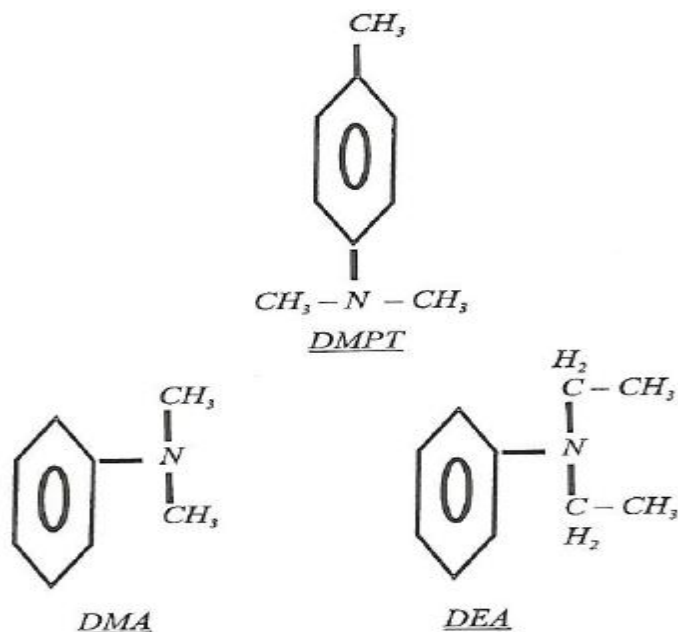


Figura 4.1

Essas são as moléculas das aminas usadas para ativar o peróxido de benzoíla. Depois de romper o grupo [O–O] do BPO e iniciar a interligação, elas se ligam à resina, ficando lentas e ineficientes. Mas, continuam presentes no sistema.

A decomposição do grupo peróxido do BPO libera dois radicais livres, um dos quais é formado pela amina e o outro pelo BPO. Como acontece com todos os radicais livres, esses dois também são muito reativos e imediatamente rompem as insaturações [C=C] presentes na resina e no estireno. Ao fazer isso eles perdem a mobilidade inicial, porque ficam permanentemente ligados à resina. Os grupos peróxido do BPO são consumidos à medida que a cura avança e eventualmente acabam. Os grupos amina são preservados e permanecem ativos no sistema. Mas, ligados à resina, eles perdem mobilidade e deixam de ter parte ativa no processo de cura. Para efeitos práticos é como se eles também fossem consumidos. Esses detalhes aparentemente irrelevantes são fundamentais para entender duas particularidades interessantes no comportamento dos sistemas de cura formados pela dupla BPO/aminas. Vamos explicar isso.

Se a dosagem de amina for pequena em relação à de catalisador, sobram muitas moléculas de BPO sem ser imediatamente aproveitadas. Porém as aminas, apesar de lentas quando ligadas às moléculas da resina, eventualmente consomem todo o BPO. Portanto, depois de um certo tempo, que discutiremos em outra ocasião, o BPO presente no sistema é totalmente consumido. Isso explica porque a pós-cura dos laminados feitos com BPO/DMA deve ser feita imediatamente após a laminação.

Por outro lado, se a dosagem de amina for muito grande em relação à do BPO, o excesso de radicais liberados pode bloquear a interligação. É por isso que as relações molares [catalisador/accelerador] são importantes para a dupla BPO/amina. Mais adiante vamos retomar esse tópico e mostrar as relações molares ótimas dessas substâncias para curar resinas vinil éster e poliéster. Vamos mostrar também - mais adiante - que se a cura for feita com MEKP/cobalto essas relações molares deixam de ter importância, porque o cobalto não é capturado pelas moléculas da resina, mantendo sua mobilidade e atividade.

Vamos retomar o caso de alta relação molar [BPO/DMA], isto é, muito BPO e pouco DMA. Como dissemos acima, os grupos amina ligados às moléculas da resina perdem eficiência e não afetam a cura imediata, mas permanecem ativos e com capacidade de romper os grupos [O-O] do BPO. Assim, eles continuam, lentamente, a queimar os grupos peróxido presentes no sistema até consumi-los todos. Mas, os radicais livres gerados assim, na temperatura do ambiente, não avançam a cura da resina vitrificada. Em outras palavras, o DMA queima o estoque residual de BPO sem avançar a cura. Para a cura ser retomada, é necessário pós-curar o laminado antes da queima do estoque de BPO. Isso explica a razão para pós-curar laminados curados com BPO/DMA imediatamente após a laminação. Esses detalhes serão retomados mais adiante, quando tratarmos da pós-cura. No momento estamos interessados apenas em explicar o que acontece com os grupos amina depois que eles se ligam às moléculas da resina.

A discussão anterior explica a grande influência dos grupos amina – mesmo depois de ligados à resina – na temperatura e no tempo de espera para fazer a pós-cura. Se a espera for longa esses grupos reagem com o BPO, eventualmente esgotando a fonte de radicais livres. Quando isso acontece a pós-cura não tem efeito. Mas, se a pós-cura for executada antes do esgotamento do BPO, os grupos amina atrelados à resina permitem fazer pós-cura em temperaturas menores que aquela em que o BPO sofre decomposição térmica. Isso é

muito importante. A presença de aminas, mesmo se atreladas à resina, permite fazer a pós-cura em baixas temperaturas. Mais uma vez estamos atropelando nossa narrativa. Este é um tópico para ser discutido mais adiante.

A necessidade de respeitar as relações molares reduz a liberdade de fazer ajustes nas doses do BPO ou da amina. Para um dado teor de qualquer um deles o do outro fica limitado a valores dentro de intervalos pré-estabelecidos. É claro que pequenos ajustes podem ser feitos para acertar o tempo de gel. Mas, as possibilidades são limitadas e se for necessário fazer grandes alterações no perfil da cura as aminas mais reativas devem ser trocadas por outras de menor reatividade, ou o contrário, mas sempre respeitando os intervalos estabelecidos para as relações molares. Essa é a razão para o uso de aminas de diferentes atividades, como a DEA e o DMPT em algumas aplicações.

A figura 4.2 mostra as atividades das aminas usadas comercialmente para ativar BPO-50

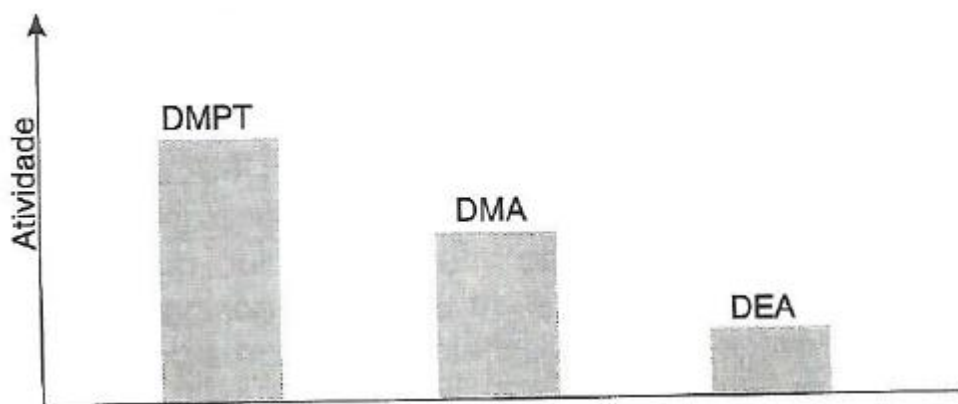


Figura 4.2

O diagrama compara as atividades das aminas mais usadas para fazer cura a frio. O DMA é o produto padrão, usado para acelerar BPO e como co-acelerador para “rejuvenescer” o cobalto. O DEA e o DMPT são usados para fazer mudanças drásticas no tempo de gel sem alterar a relação molar BPO/amina.

Além de desempenhar o importante papel de acelerador primário para o BPO-50, as aminas servem também de co-acelerador para os sistemas de MEKP/Co. Isso parece estranho, porque as aminas não atuam nos grupos hidroperóxido. Vamos mostrar mais adiante que nesse caso elas ativam o cobalto sem ter ação direta nesses grupos. Isso será explicado melhor quando tratarmos das reações que ocorrem durante a cura.

As tabelas 4.1 e 4.2 mostram as atividades do DMA e do DMPT como acelerador primário do BPO-50 e como co-acelerador do cobalto. Podemos ver que o DMPT é de fato mais rápido que o DMA para acelerar o BPO-50. Porém, no papel de co-acelerador, parece não haver diferença apreciável entre essas aminas, exceto se os teores de cobalto forem muito baixos (50 ppm). Observando a tabela 4.1, notamos que são necessários grandes incrementos na dose das aminas para dar variações perceptíveis nos tempos de gel dos sistemas ativados com MEKP/co. Essa baixa sensibilidade permite fazer ajustes finos no

tempo de gel sem muita preocupação com a precisão da dosagem. Isso pode ser explicado considerando que o Co^{+3} é escasso no início da cura e requer grandes quantidades de amina para ser transformado de volta a Co^{+2} . Mas, à medida que a cura avança e a quantidade de cobalto trivalente aumenta, as aminas ficam mais eficientes. Em decorrência disso, as aminas têm efeitos maiores no intervalo e no pico que no tempo de gel dos sistemas MEKP/Co. Note também que parece não existir grande diferença entre o DMA e o DMPT quando usados como co-acelerador, exceto se o teor de cobalto for muito baixo (50 ppm, ou 0,08% de cobalto-6).

MEKP-33 (%)	Cobalto (ppm)	DMA (ppm)	DMPT (ppm)	Tempo de gel (minuto)
2	100	----	----	19,0
2	100	50	----	14,5
2	100	----	50	13,0
2	100	250	----	9,5
2	100	----	250	7,5
2	50	----	----	39,0
2	50	1000	----	9,0
2	50	----	1000	4,7

Tabela 4.1 (Fonte: referência 26)

Mostra as atividades do DMA e do DMPT como co-aceleradores nos sistemas MEKP/Co. Os tempos de gel foram medidos em ensaio de copo a 25C.

BPO-50 (%)	DMA (ppm)	DMPT (ppm)	Tempo de gel (minutos)
2	500	----	200
2	----	500	45
2	750	----	108
2	----	750	16
2	1000	----	66
2	----	1000	14
2	1250	----	42
2	----	1250	11
2	1500	----	39
2	----	1500	9

Tabela 4.2 (Fonte: referência 26)

Mostra que o DMPT é mais ativo que o DMA para acelerar BPO-50. Mostra também que os tempos de gel diminuem em taxas cada vez menores com incrementos nos teores de amina. Isso confirma a lei dos retornos decrescentes a ser discutida em outro capítulo.

As tabelas 4.1 e 4.2 mostram que os teores de amina necessários para acelerar BPO-50 são maiores (acima de 500 ppm) que os usados para co-acelerar sistemas de MEKP/Co (abaixo de 500 ppm). No caso do MEKP, isso indica que as aminas rejuvenescem o Co^{+3} mantendo sua atividade original, sem entrar em estado de dormência ou de alguma maneira ter sua atividade diminuída. Na ativação do BPO, como sabemos, as aminas se ligam à resina, perdem mobilidade e entram em estado de dormência. A literatura que consultei nada fala

sobre isso, mas parece ser esta a explicação correta. O exemplo 9.4.1 do capítulo 9 concorda que o teor de DMA-100 nos sistemas de cura MEKP + Co + DMA não deve exceder 0,05% (500 ppm).

As aril dietanol aminas são excepcionais para fazer cura a frio. Elas são particularmente notáveis quando usadas para curar laminados finos em baixas temperaturas. Infelizmente, e sem que eu saiba a razão, essas aminas desapareceram do mercado e nem são mencionadas na literatura recente sobre cura a frio. Somente as publicações antigas, de muitos anos atrás, falam sobre elas. Seria interessante saber a razão pela qual essa família de aminas foi esquecida ou retirada do mercado. Elas parecem ter grandes vantagens em relação aos tradicionais DMA, DEA e DMPT, e talvez tenham sido abandonadas por ser sólidas e possivelmente difíceis de ser dosadas e misturadas. Ou, quem sabe, elas eram obtidas como subproduto de algum processo que foi desativado. O fato lamentável é que elas desapareceram do mercado.

As aril dietanol aminas podem ser usadas como acelerador primário do BPO-50 e como co-acelerador do cobalto. As três tabelas que seguem mostram a ação de duas delas quando usadas nessas funções. A tabela 4.3 compara o PDEA (fenil dietanol amina) e o MTDEA (meta-tolueno dietanol amina) com o DEA (dietil anilina) e com o DMA (dimetil anilina) quando usados como acelerador primário do BPO-50. Note que dos quatro produtos – e para tempo de gel de 30 minutos - o MTDEA é o mais rápido e o DEA é o mais lento.

<i>Amina</i>	<i>Teor</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Intervalo (minutos)</i>	<i>Pico</i>
<i>PDEA-100</i>	<i>0,20%</i>	<i>27,3</i>	<i>4,60</i>	<i>≈ 150C</i>
<i>MTDEA-100</i>	<i>0,10%</i>	<i>27,0</i>	<i>7,50</i>	<i>≈ 150C</i>
<i>DMA-100</i>	<i>0,15%</i>	<i>30,0</i>	<i>----</i>	<i>≈ 150C</i>
<i>DEA-100</i>	<i>0,60%</i>	<i>30,0</i>	<i>----</i>	<i>≈ 150C</i>

Tabela 4.3 (Fonte: referência 17)

Mostra o efeito de quatro aminas na cura de resinas ortoftálicas de atividade média, catalisada com 2,0% de BPO-50. Os ensaios foram feitos em copo a 25C. O DMA tem eficiência média, entre a do MTDEA e a do PDEA. O pico de temperatura é o mesmo em todos os casos, porque ele mede a reatividade da resina e não a eficiência do sistema de cura.

A tabela 4.4 compara duas aril dietanol aminas e o DEA como co-aceleradores para o sistema MEKP/Co. A cura foi feita em copo com 1,0% de MEKP-33 e 0,4% de cobalto-6, usando a mesma resina ortoftálica de reatividade média citada na tabela anterior. O interessante desta tabela é que praticamente nada muda quando os teores de amina passam de 0,1% para 0,2%. Isso deve ser esperado em sistemas que usam altos teores de cobalto, como é o caso nessa tabela. O efeito das aminas como co-acelerador é mais intenso quando os teores de cobalto são baixos. Veremos em outro capítulo deste livro que na maioria das vezes toda amina excedente a 0,05% é desperdiçada quando usada como co-acelerador de

MEKP/Co. Note também que o pico exotérmico (ensaio realizado em copo a 25C) é maior (160C contra 150C) que os citados na tabela anterior, apesar da nossa fonte indicar que a mesma resina foi usada nos dois casos.

A tabela 4.4 indica que as aril dietanol aminas são mais rápidas que o DEA, mas as diferenças são pequenas. Como foi dito, isso deve ser esperado nos sistemas que usam altos teores de cobalto. Além disso, para co-acelerar a cura de sistemas MEKP/Co, o teor de aminas que exceder 0,05% é desperdiçado.

<i>Amina</i>	<i>Teor</i>	<i>Tempo de gel (minuto)</i>	<i>Intervalo (minuto)</i>	<i>Pico (°C)</i>
<i>PDEA-100</i>	<i>0,10%</i>	<i>5,0</i>	<i>5,0</i>	<i>≈ 160C</i>
	<i>0,20%</i>	<i>4,2</i>	<i>5,0</i>	
<i>MTDEA-100</i>	<i>0,10%</i>	<i>5,3</i>	<i>6,4</i>	<i>≈ 160C</i>
	<i>0,20%</i>	<i>4,8</i>	<i>6,8</i>	
<i>DEA-100</i>	<i>0,10%</i>	<i>7,6</i>	<i>8,5</i>	<i>≈ 160C</i>
	<i>0,20%</i>	<i>6,2</i>	<i>6,4</i>	

Tabela 4.4 (Fonte: referência 17)

Mostra o efeito das aminas quando usadas como co-acelerador de sistemas curados com MEKP/Co. Os ensaios foram feitos em copo a 25C. Os teores de amina acima de 0,05% são simplesmente desperdiçados.

A tabela 4.5 mostra os tempos de gel e a evolução da interligação para duas aril dietanol aminas (PDEA e MTDEA) e para o DMA, quando usados para ativar BPO. A resina isoftálica usada nesse caso foi feita com um glicol especial, TMPD, sendo por isso difícil de ser curada. A tabela mostra com clareza a superioridade das aril dietanol aminas em relação ao DMA. Note que o DMA não foi capaz de desenvolver dureza adequada para esta resina, mesmo depois de 72 horas, ao contrário do PDEA e do MTDEA, que deram cura satisfatória (dureza entre 36 e 40) em 24 horas. Mais adiante vamos mostrar que as aril dietanol aminas são superiores ao DMA para curar laminados finos em baixas temperaturas.

<i>Amina</i>	<i>Teor (%)</i>	<i>Geltime (min)</i>	<i>Dureza medida após as horas indicadas abaixo</i>						<i>Dureza máxima</i>
			<i>3 horas</i>	<i>5 horas</i>	<i>8 horas</i>	<i>24 horas</i>	<i>48 horas</i>	<i>72 horas</i>	
<i>PDEA-100</i>	<i>0,4</i>	<i>34</i>	<i>8</i>	<i>24</i>	<i>30</i>	<i>40</i>	<i>40</i>	<i>40</i>	<i>45</i>
	<i>0,3</i>	<i>42</i>	<i>2</i>	<i>13</i>	<i>28</i>	<i>38</i>	<i>40</i>	<i>40</i>	
<i>MTDEA-100</i>	<i>0,3</i>	<i>21</i>	<i>10</i>	<i>18</i>	<i>25</i>	<i>40</i>	<i>40</i>	<i>40</i>	<i>45</i>
	<i>0,2</i>	<i>27</i>	<i>2</i>	<i>10</i>	<i>28</i>	<i>36</i>	<i>38</i>	<i>38</i>	
<i>DMA-100</i>	<i>Vários</i>	<i>Vários</i>	<i>A resina não desenvolveu dureza mensurável</i>						

Tabela 4.5 (Fonte: referência 17)

Mostra o efeito de várias aminas na cura de laminado de 3,0 mm, feito com resina isoftálica e glicol TMPD. A cura foi feita a 22C com 4,0% de BPO-50. Essas resinas têm bom desempenho, mas são difíceis de curar.

4.2 - Os sabões de metais. Passamos agora à discussão dos metais de transição. Os mais usados para decompor grupos hidroperóxido e iniciar a cura a frio são o cobre, o cobalto e

o vanádio, todos fornecidos como sabões de ácidos orgânicos. O cobalto, por exemplo, é encontrado comercialmente como octoato de cobalto. O princípio ativo desses sabões é o metal cobalto. A parte orgânica não influi na atividade e serve apenas de veículo para facilitar a dosagem e a dispersão.

Os aceleradores metálicos são disponíveis comercialmente com vários teores de metal. O octoato de cobalto é fornecido com 1,0%, 6,0% ou 12,0% de metal. As concentrações menores são usadas para minimizar erros de dosagem ao fazer pequenas adições. A existência de aceleradores com vários teores de metal pode confundir o usuário. Para evitar má interpretação, a dosagem do metal deve ser mencionada em todas as formulações, como octoato de cobalto com 1,0%, ou com 6,0%, ou com 12,0% de metal ativo. Isso deve ser bem entendido, porque uma formulação com 0,2% de cobalto @ 6% contém 6 vezes mais metal que outra com 0,2% de cobalto @ 1%. Neste livro falamos apenas de octoato de cobalto com 6% de metal e deixaremos isso bem claro ao escrever cobalto-6 todas as vezes que nos referirmos a ele.

Como regra geral, os metais de transição são rápidos para quebrar grupos hidroperóxido e lentos para atuar em grupos peróxido. Isso fica evidente quando observamos a tabela 4.6, que mostra os efeitos do cobre, do cobalto e do vanádio no tempo de gel de uma resina poliéster ativada com diferentes catalisadores.

	<i>Nenhum Metal</i>	<i>Cobre</i>	<i>Cobalto</i>	<i>Vanádio</i>
<i>Resina + BPO</i>	<i>6 dias</i>	<i>6 dias</i>	<i>6 dias</i>	<i>8 horas</i>
<i>Resina + CHP</i>	<i>3 dias</i>	<i>24 horas</i>	<i>7 horas</i>	<i>30 min</i>
<i>Resina + MEKP</i>	<i>12 horas</i>	<i>7 horas</i>	<i>20 min</i>	<i>3 min</i>

Tabela 4.6 (Fonte: referência 26)

Mostra os tempos de gel para cobalto, cobre e vanádio em resinas poliéster catalisadas com MEKP, CHP e BPO a 30C. Os ensaios foram feitos com resina de reatividade média, ativada com 1% de catalisador e 200 ppm de metal.

Observando a tabela 4.6 notamos que a resina catalisada com BPO tem o mesmo tempo de gel (6 dias) quando acelerada com cobre ou com cobalto. Este tempo de gel é muito longo e na prática o cobre e o cobalto são considerados inertes em presença de BPO. O vanádio é muito ativo e dá tempo de gel de 8 horas em presença de BPO. Este tempo de gel também é longo e irrelevante do ponto de vista prático. Isso é esperado, porque o BPO contém apenas grupos peróxido que são relativamente imunes à ação dos aceleradores metálicos.

Os aceleradores metálicos têm influência marcante nos tempos de gel das resinas curadas com catalisadores ricos em hidroperóxidos. A tabela 4.6 mostra o efeito de 200 ppm de cobre, de cobalto e de vanádio nos tempos de gel de uma resina poliéster de reatividade média catalisada com 1% de MEKP-33. O cobre é muito lento e dá tempo de gel de 7 horas (420 minutos), contra 20 minutos para o cobalto e 3 minutos para o vanádio. O vanádio é

rápido demais. O cobre é lento demais. O cobalto tem a atividade exata para acelerar resinas catalisadas com MEKP. A figura 4.3 mostra a atividade relativa desses três aceleradores.

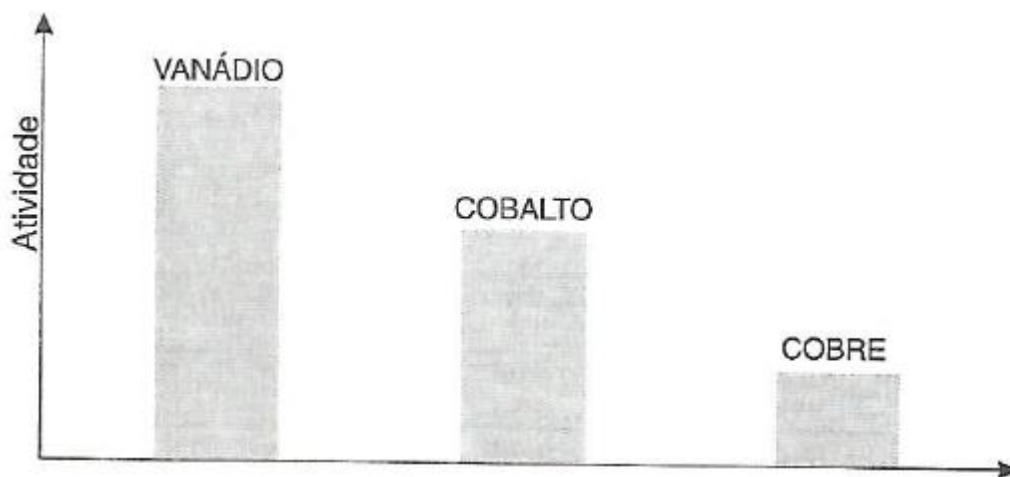


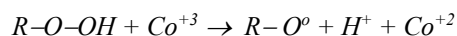
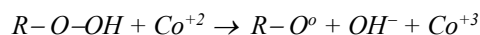
Figura 4.3
Mostra a atividade relativa dos aceleradores metálicos.

Observando a tabela 4.6 notamos que o CHP-80 ativado com cobalto ou com cobre é muito lento e não serve para curar resinas poliéster na temperatura ambiente. Somente as resinas muito reativas, como a viniléster novolac, podem ser curadas com sistemas de CHP/Co na temperatura ambiente. A lentidão do CHP-80 ativado com cobalto pode ser aproveitada para baixar o pico exotérmico em três situações:

- Para curar poliéster em estufa.
- Para curar VER de bisfenol A na temperatura ambiente. Nesse caso é usada uma blenda de CHP com dímero.
- Para curar VER novolac na temperatura ambiente. A alta reatividade dessa resina permite o uso de CHP-80 sem modificação.

Em outras palavras, as resinas poliéster precisam de altas temperaturas (estufa) para curar com CHP-80. As viniléster de bisfenol A curam na temperatura ambiente com CHP-80 modificado, isto é, em blenda com a espécie dímero. As resinas VER novolac curam na temperatura ambiente com CHP-80 sem modificação. Em todos os casos a lentidão desse catalisador dá baixos picos.

4.3 - Como os metais funcionam. O cobalto atua nos grupos hidroperóxido como mostrado abaixo

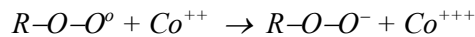


A geração dos radicais livres $R-O^\bullet$ tem início quando o Co^{+2} quebra o grupo hidroperóxido e é oxidado para Co^{+3} , que por sua vez atua em outro grupo hidroperóxido e retorna à condição de Co^{+2} . Os pontos importantes dessas reações são:

- *A regeneração plena do cobalto*
- *A liberação de apenas um radical livre por grupo hidroperóxido.*
- *Os íons $[OH^-]$ e $[H^+]$ reagem para formar água sem afetar a evolução da cura.*

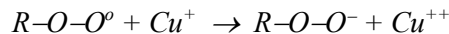
Vemos que o cobalto é totalmente regenerado no processo. Vimos que o DMA do sistema BPO/DMA também é preservado no processo de cura, mas ao contrário do cobalto, ele entra em estado de dormência ao se ligar às moléculas da resina. Essa é uma diferença interessante entre esses dois aceleradores. O DMA perde eficiência e tudo se passa como se ele fosse consumido durante a cura. Mas o cobalto mantém sua atividade intacta. Essa diferença será muito útil para explicar alguns acontecimentos que vamos discutir mais adiante.

O cobalto é produzido e fornecido na forma reduzida Co^{+2} , que é mais ativa que a oxidada Co^{+3} . Isso quer dizer que ele é mais ativo no início da cura, quando a concentração de Co^{+2} é maior que a de Co^{+3} . Como mostrado na reação abaixo, o Co^{+2} também tem a capacidade de transformar radicais livres em íons inúteis para a cura



Esta reação mostra que o Co^{+2} transforma radicais livres em íons e ao fazer isso ele inibe a cura. Portanto, o cobalto em excesso atua como inibidor. Esse tópico será retomado mais tarde quando tratarmos da dosagem dos sistemas de cura.

O cobre também tem essa capacidade



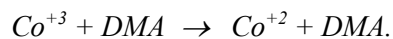
Portanto, o cobre também mata radicais livres e retarda a cura. A diferença é que o cobalto mata e ao mesmo tempo gera radicais livres, ao passo que o cobre é muito lento na geração e somente mata. Essa é uma das causas do interessante paradoxo do cobre discutido no item 4.4.

Vamos fechar este capítulo esclarecendo mais dois fatos interessantes que acontecem quando a cura é feita com cobalto. O primeiro é o alongamento do tempo de gel – geltime drift - que acontece quando o cobalto é pré-misturado na resina. Isso ocorre por três razões.

- *O cobalto passa lentamente da forma mais ativa Co^{+2} para a menos ativa Co^{+3} .*
- *O cobalto forma complexos de baixa atividade com os grupos ácido da resina.*
- *O cobalto é adsorvido pelo aerossil.*

Quando isso acontece, o cobalto fica lento e perde eficiência. Isso alonga o tempo de gel. O “drift” do tempo de gel é um problema que os fabricantes de resina têm de resolver para vender produtos pré-acelerados.

O segundo fato interessante diz respeito ao DMA, que apesar de ser um acelerador específico para BPO e não atuar nos grupos hidroperóxido, é muito eficiente para co-acelerar a cura de sistemas ativados com MEKP/Cobalto. Como pode ser isso? Será que o DMA, de alguma maneira, consegue atuar nos grupos hidroperóxido? Não..... Ele não atua nos hidroperóxidos. Ele atua no cobalto, transformando a forma menos ativa Co^{+3} na mais ativa Co^{+2} .



A reação acima indica que o DMA pode ser considerado “rejuvenescedor” do cobalto. Uma consequência lógica interessante desse rejuvenescimento é:

Se o DMA retorna o Co^{+3} a Co^{+2} e se o Co^{+2} destrói radicais livres, então podemos esperar que excesso de DMA pode inibir a cura de sistemas ativados com MEKP/Co.

Como veremos mais adiante, essa inibição realmente acontece. O exemplo 9.4.1 do capítulo 9 indica que o teor de DMA-100 nos sistemas MKP + Cobalto + DMA não deve exceder 0,05% (500 ppm). No início da cura, os íons Co^{+2} têm alta concentração, indicando que o DMA tem pequeno efeito no tempo de gel. O efeito dele é observado no pico e no intervalo.

4.4 - O paradoxo do cobre. O bom senso indica que a adição de cobre nas resinas aceleradas com cobalto deve encurtar o tempo de gel e aumentar o pico. Afinal, o cobre também é acelerador do MEKP e deve fazer exatamente isso. Isso é o que diz o bom senso. A experiência diz o contrário. O tempo de gel das resinas ativadas com cobre e cobalto é maior que o medido quando o cobalto atua sozinho. Isso é muito interessante.... A presença do cobre deveria encurtar e não alongar o tempo de gel.

Mais surpreendente ainda é o que acontece com a temperatura de pico quando cobre é usado junto com cobalto. Ela fica menor que se o cobalto atuasse sozinho. Parece que o cobre age como inibidor, alongando o tempo de gel e reduzindo a temperatura de pico. Esse é o muito conhecido paradoxo do cobre que, sendo acelerador, em presença de cobalto funciona como inibidor.

A explicação completa para esse paradoxo será dada quando tratarmos das reações que acontecem durante a cura. No momento vamos adiantar que tanto o cobre como o cobalto têm a tendência perversa de destruir radicais livres. Isso é quase uma heresia para quem está acostumado a ouvir que esses metais servem para gerar, não para destruir, radicais livres. A análise que segue explica o paradoxo do cobre levando em conta essa informação e a diferença entre as atividades do cobre e do cobalto.

A explicação do paradoxo do cobre é corriqueira e banal. O lento cobre não reduz o tempo de gel, porque o cobalto é muito rápido e gela a resina antes dele atuar. Veja a tabela 4.6. O tempo de gel da resina curada com cobalto é 20 minutos, contra 420 minutos para o do cobre. Isso quer dizer que quando o cobre “acorda” para gelar a resina o cobalto já fez o serviço. É como se ele entrasse em campo depois do jogo ter acabado. Isso explica por que

o cobre não reduz o tempo de gel, mas como ele o alonga? E como ele reduz o pico exotérmico? A explicação é que o cobre, da mesma maneira que o cobalto, não apenas gera, mas também mata radicais livres. E ao fazer isso ele retarda a cura, alonga o tempo de gel e abate a temperatura de pico. Simples e lógico. Não poderia ser diferente.

O mesmo paradoxo é observado combinando cobalto com vanádio, com a diferença que nesse caso o cobalto é o metal mais lento e é ele que inibe a ação do vanádio.

Nota: O cobre funciona assim apenas com sistemas de MEKP/cobalto. Se usado com BPO/DMA ele não tem efeito nem no tempo de gel nem no pico.

Temos mais coisas a falar sobre o cobre e seu efeito no tempo de gel e na temperatura de pico. Esse tópico será retomado em outro capítulo.

4.5 – Substitutos do cobalto. Discussões recentes na literatura levantam suspeitas que o cobalto possa ser carcinogênico. Na eventualidade dessa suspeita ser confirmada, e se o uso do cobalto for restringido ou até proibido, ele pode ser substituído por outros metais como cobre, ferro e manganês.

A empresa Akzo Nobel avaliou o desempenho de sais de cobre em laminados de 4,0 mm feitos com resina poliéster de reatividade média na temperatura 20C. Os resultados são listados na tabela 4.7.

<i>Resina</i>	<i>100</i>	<i>100</i>	<i>100</i>
<i>MEKP – 33</i>	<i>2,0</i>	<i>2,0</i>	<i>2,0</i>
<i>Octoato de cobalto</i>	<i>0,50</i>		
<i>Sal de cobre I</i>		<i>0,7</i>	
<i>Sal de cobre II</i>			<i>0,8</i>
<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>19</i>	<i>32</i>	<i>29</i>
<i>Tempo de pico (minutos)</i>	<i>46</i>	<i>57</i>	<i>54</i>
<i>Temperatura de pico (C)</i>	<i>38</i>	<i>47</i>	<i>55</i>
<i>Dureza Barcol após 3 horas</i>	<i>20</i>	<i>38</i>	<i>50</i>
<i>Dureza Barcol após 6 horas</i>	<i>34</i>	<i>40</i>	<i>51</i>
<i>Dureza Barcol após 24 horas</i>	<i>45</i>	<i>47</i>	<i>52</i>

Tabela 4.7

A tabela mostra que os tempos de gel de resinas ativadas com cobre são mais longos que os das mesmas resinas ativadas com cobalto. Porém, o cobre produz cura adequada. Infelizmente os ensaios foram feitos para diferentes tempos de gel e não podemos comparar as eficiências desses metais.

4.6 – Co-aceleradores para cobalto na cura de gelcoats. Os gelcoats usados para dar acabamento aos produtos de consumo, como piscinas, barcos e muitos outros, são particularmente sensíveis à coloração inerente aos sais de cobalto. Por isso esses gelcoats são muitas vezes curados com co-aceleradores que permitem reduzir o teor e o efeito indesejável do cobalto na coloração. Os co-aceleradores mais usados para essa finalidade são os octoatos de potássio e de cálcio, ambos fornecidos pré-misturados com o cobalto.

O octoato de potássio tem grande influência no tempo de gel, mas pouco afeta a completção da cura. Por isso, ele é sempre acompanhado pelo cobalto.

O octoato de cálcio é usado em gelcoats pigmentados. Ele atua impedindo a adsorção de cobalto pelos pigmentos, permitindo seu uso em menores quantidades.

Capítulo 5

OS INIBIDORES

Introdução – Os inibidores atenuam o processo de cura aniquilando os radicais livres liberados na decomposição dos catalisadores. Eles são usados para aumentar o tempo de armazenagem das resinas, para alongar o tempo de gel e para abater o pico de temperatura. O aumento do tempo de armazenagem (shelf-life) será mencionado de passagem e sem muito detalhamento, porque os problemas de estabilidade são exclusivos dos fabricantes de resina e fora da área de interesse dos transformadores. Nesta monografia nosso objetivo é abrir a caixa preta do processo de cura sem perder foco discutindo assuntos paralelos.

A evolução da cura pode ser controlada administrando a oferta de radicais livres nas várias fases do processo. Os inibidores são muito eficientes para fazer isso, porque têm ação contrária à dos catalisadores. Eles podem ser dosados para reduzir ofertas excessivas e disponibilizar as quantidades exatas de radicais livres necessárias nas várias fases do processo. Os inibidores são decisivos para conduzir a cura pela rota mais favorável.

Todas as resinas são fornecidas pré-inibidas e prontas para atender as necessidades do processo de transformação. São raras as ocasiões em que o transformador precisa adicionar inibidor. Isso pode acontecer uma vez ou outra, para alongar o tempo de gel em dias muito quentes, ou para abrandar o pico de laminados muito espessos. Mas na grande maioria das vezes a inibição original feita pelo fabricante da resina é suficiente para atender as necessidades quotidianas e o transformador não precisa se preocupar com isso.

A literatura que trata da ação e do efeito dos inibidores é muito escassa. É provável que isso se deva ao fato de as resinas serem fornecidas pré-inibidas e prontas para uso. Os transformadores em geral têm pouco interesse em conhecer os detalhes da inibição. Afinal, esse é um problema a ser resolvido pelos fabricantes e não pelos usuários das resinas. O que segue é um resumo da escassa literatura publicada sobre os inibidores usados para controlar a cura a frio. Como veremos, eles são fascinantes. Alguns alongam o tempo de gel sem interferir no pico e outros abrandam o pico sem alterar o tempo de gel.

5.1 - Funcionamento dos inibidores. Os radicais livres são gerados espontaneamente nos sistemas resina-estireno, mesmo na ausência de catalisadores e de aceleradores. Os inibidores neutralizam esses radicais assim que eles se formam, evitando a interligação prematura e preservando a viscosidade da resina durante o período de armazenagem. Para ter longa vida de armazenagem, todas as resinas são inibidas imediatamente após sua fabricação. Os primeiros poliésteres, usados na Inglaterra na segunda guerra mundial, não eram pré-inibidos e precisavam ser armazenados em câmaras frias para evitar gelação precoce.

A quantidade de radicais livres liberada espontaneamente é pequena e não tem efeito apreciável na população do inibidor. Isso quer dizer que ele pode dar longa proteção contra gelação precoce, mesmo se usado em doses pequenas. Mas, na hora de fazer a cura, quando os catalisadores entram em cena e inundam a resina com seus radicais livres, o inibidor é consumido rapidamente, sem interferir no curso normal da cura.

5.2 - Duas categorias. Os inibidores usados para controlar o processo de cura a frio podem ser classificados em duas categorias:

- *Uso geral* - São aqueles que neutralizam qualquer radical livre, independente de sua origem e natureza. Eles são excelentes para controlar a vida de armazenagem (shelf-life) e o tempo de gel, mas têm pouco efeito no intervalo e na temperatura de pico. Os mais usados dessa categoria são a hidroquinona (HQ) e o terc-butil catecol (TBC).
- *Seletivos* – São aqueles que atuam de maneira específica e seletiva em relação aos diferentes sistemas de cura. Um exemplo é o cobre, que mata os radicais livres liberados pelas espécies monômero e dímero, mas não têm efeito nos que são gerados pelo BPO. Outro exemplo é o 2,4-P, que retarda a cura das resinas vinil éster e acelera a cura dos poliésteres.

O que segue é uma breve descrição do efeito desses inibidores. Vamos começar com o cobre.

5.3 - O octoato de cobre. O octoato de cobre é usado para baixar o pico exotérmico de resinas curadas com MEKP/Co. Como vimos no capítulo anterior, o Cu^{+1} captura e transforma em íons inertes os radicais livres que promovem a cura. Ao fazer isso ele inibe o processo de cura e reduz o pico exotérmico. Parece, porém, que o cobre captura apenas os radicais lentos e pesados do monômero e do dímero, mas não consegue fazer isso com as leves e ágeis radicais hidroxila da água oxigenada. Lembrando que a água oxigenada afeta apenas o tempo de gel, e que o pico de temperatura é controlado pelo monômero e pelo dímero, concluímos que o cobre deve ter efeito diferente nos dois tipos de MEKP's disponíveis comercialmente. Vamos analisar isso.

- *O MEKP-33 tem muita água oxigenada e é ela que controla o tempo de gel. O pico é determinado principalmente pelo monômero e um pouco menos pelo dímero. O cobre não tem efeito no tempo de gel quando usado com MEKP-33, porque ele não consegue capturar o dilúvio de radicais livres OH^0 liberados no sistema. Mas, ele reduz o pico, porque a oferta de radicais livres provenientes do monômero e do dímero é baixa quando comparada à oferta de OH^0 .*
- *O MEKP-36 tem pouca água oxigenada e não inundam o sistema com excesso de OH^0 . Nesses casos, o tempo de gel, o pico e o intervalo são controlados pelo monômero e pelo dímero, que são capturados pelo cobre. Isso explica porque o cobre reduz os três parâmetros de cura quando usado com catalisadores pobres em água oxigenada, como o MEKP-36.*

A tabela 5.1 deixa claro que, quando usado com MEKP-36, o cobre reduz o pico, alonga o tempo de gel e alonga o intervalo.

<i>Tipo de MEKP</i>	<i>Tempo de gel</i>	<i>Intervalo</i>	<i>Pico</i>
<i>MEKP-33</i>	<i>Não afeta</i>	<i>Longa</i>	<i>Reduz</i>
<i>MEKP-36</i>	<i>Longa</i>	<i>Longa</i>	<i>Reduz</i>

Tabela 5.1

Influência do cobre nos parâmetros de cura de resinas ativadas com dois tipos de MEKP's.

A tabela 5.2 mostra o efeito do cobre nos parâmetros de cura de resinas viniléster de bisfenol A curadas com MEKP-33. É realmente impressionante como o cobre reduz o pico sem afetar o tempo de gel. Note que a cura foi feita com MEKP-33, que é rico em água oxigenada. Se a cura fosse feita com MEKP-36, o cobre reduziria o pico, mas alongaria o tempo de gel.

O teor de cobre não deve exceder 40 ppm de metal, que corresponde a 0,05% de octoato de cobre-8.

<i>Teor de cobre (ppm)</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Intervalo (minutos)</i>	<i>Pico (°C)</i>
<i>-----</i>	<i>16</i>	<i>9</i>	<i>320</i>
<i>8</i>	<i>16</i>	<i>8</i>	<i>285</i>
<i>16</i>	<i>16</i>	<i>11</i>	<i>280</i>
<i>24</i>	<i>16</i>	<i>11</i>	<i>230</i>
<i>32</i>	<i>16</i>	<i>13</i>	<i>210</i>

Tabela 5.2 (Fonte: referência 32)

Mostra o efeito do octoato de cobre-8 nos parâmetros de cura de resinas viniléster de bisfenol A curadas com 0,3% de cobalto-6, 0,075% de DMA-100 e 1,25% de MEKP-33. Ensaio feitos em copo na temperatura ambiente. É impressionante como o cobre reduz o pico sem afetar o tempo de gel.

5.5 - A hidroquinona e o TBC. A hidroquinona é usada pelos fabricantes de resina para aumentar a vida de armazenagem de seus produtos. O terc-butil catecol, TBC, é usado pelos transformadores para alongar o tempo de gel. A tabela 5.3 mostra as principais diferenças entre esses dois inibidores.

	<i>Teor (ppm)</i>	<i>Resina de média reatividade</i>				<i>Resina de alta reatividade</i>			
		<i>Shelf-life (dias)</i>	<i>Geltime (min)</i>	<i>Intervalo (min)</i>	<i>Pico (°C)</i>	<i>Shelf-life (dias)</i>	<i>Geltime (min)</i>	<i>Intervalo (min)</i>	<i>Pico (°C)</i>
<i>----</i>	<i>---</i>	<i>26</i>	<i>3,25</i>	<i>7,5</i>	<i>167</i>	<i>7</i>	<i>2,0</i>	<i>5,00</i>	<i>195</i>

<i>HQ</i>	100	351	7,75	10,0	154	146	6,5	6,25	182
	300	>659	19,50	34,0	133	>659	29,0	8,00	181
	500	>659	37,00	57,0	124	>659	53,0	8,00	171
<i>TBC</i>	100	35	3,50	7,0	132	20	2,5	7,0	176
	300	38	5,50	10,5	127	37	4,0	7,25	176
	500	68	6,00	13,0	129	45	5,0	8,25	175

Tabela 5.3 (Fonte: Referência 17)

Efeito da hidroquinona e do TBC na vida de armazenagem e nos parâmetros de cura de resinas ortoftálicas de alta e de média reatividade. Os ensaios foram feitos em copo e na temperatura ambiente.

Observando a tabela 5.3 notamos que a hidroquinona é mais eficiente que o TBC para aumentar a estabilidade (shelf-life) e para alongar o tempo de gel. Mas, se usada em excesso (acima de 100 ppm) ela pode alongar o intervalo das resinas de reatividade média. A tabela mostra também que o TBC não serve para estabilizar a resina, mas pode ser usado para alongar o tempo de gel e retardar a cura.

5.6 - O 2,4-P. Esse é o mais misterioso dos inibidores. Para começar, ele tem vários nomes, como pentanodiona, 2,4-P e acetil acetona. Para terminar, ele é cheio de exceções. A tabela 5.4 mostra que ele tem efeitos opostos quando usado em resinas poliéster ou VER.

	<i>MEKP/Co</i>	<i>MEKP/Co + DMA</i>	<i>BPO/DMA</i>
<i>Viniléster</i>	<i>Alonga o tempo de gel sem afetar o intervalo</i>	<i>Alonga o tempo de gel e o intervalo</i>	<i>Sem efeito</i>
<i>Poliéster</i>	<i>Encurta o tempo de gel sem afetar o intervalo</i>	<i>Encurta o tempo de gel e o intervalo</i>	<i>Sem efeito</i>

Tabela 5.4

Mostra o efeito do 2,4-P no tempo de gel e no intervalo. Observe que ele alonga o tempo de gel sem afetar o intervalo apenas para as resinas VER que são curadas com sistema MEKP/Co sem aminas. Ele não funciona com sistemas BPO/DMA. Quando usado com resinas poliéster, o 2,4-P tem efeito oposto ao que tem nas VER.

A tabela 5.5 mostra alguns resultados obtidos com 2,4-P em resinas vinil éster. Na ausência de DMA ele alonga o tempo de gel sem interferir no intervalo. Na presença de DMA ele alonga o intervalo e o tempo de gel.

<i>MEKP-36 (%)</i>	<i>Co-6 (%)</i>	<i>DMA-100 (%)</i>	<i>2,4-P-100 (%)</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Intervalo (minutos)</i>
1,0	0,25	---	0,00	21	16
1,0	0,25	---	0,05	23	16
1,0	0,25	---	0,10	60	14
1,0	0,25	---	0,20	180	11
1,0	0,25	---	0,30	265	15

1,0	0,25	0,10	0,00	15	5
1,0	0,25	0,10	0,05	28	15
1,0	0,25	0,10	0,10	72	31
1,0	0,25	0,10	0,20	171	62
1,0	0,25	0,10	0,30	225	92

Tabela 5.5 (Fonte: referência 35)

Mostra o efeito do 2,4-P na cura de resinas VER de bisfenol A. Observe que em presença de DMA o 2,4-P alonga o intervalo e o tempo de gel.

5.6 - Inibição superficial da cura. Nos processos de laminação com molde aberto uma das superfícies do laminado cura exposta ao ar. A resina dessa superfície tem a interligação diminuída pela evaporação do estireno e pela ação inibidora do oxigênio atmosférico. Essa inibição da cura explica porque as superfícies de laminados que curam expostos ao ar ficam pegajosas ou quando esfregadas com solventes. Explica também porque equipamentos como tubos, tanques, etc, perdem a camada externa de resina quando trabalham expostos ao sol.

Essa inibição superficial pode ser evitada isolando a superfície que cura exposta ao ar, antes do estireno evaporar e antes do oxigênio penetrar na resina e inibir a polimerização. Esse isolamento pode ser feito de várias maneiras.

- *As superfícies planas podem ser cobertas com filme de celofane ou de poliéster.*
- *As superfícies de geometria complexa podem ser protegidas com resina parafinada. Durante a cura a parafina migra para a superfície onde forma uma barreira que reduz a entrada do oxigênio e a saída do estireno.*
- *A proteção pode ser feita também com solução de álcool polivinílico aplicada com pistola. O álcool, da mesma maneira que a parafina, forma uma barreira que dificulta a evaporação do estireno e a penetração do oxigênio.*

O álcool polivinílico usado para essa finalidade deve ter alto teor de sólidos e de preferência deve ser diluído em solução de água e acetona para secar com rapidez. A parafina com ponto de fusão entre 50° C e 60° C deve ser diluída em estireno antes de adicionada na resina.

Para parafinar a resina faça o seguinte:

- *Aqueça o estireno em banho-maria. Não aplique chama direta no vasilhame com estireno.*
- *Adicione 10% de parafina ao estireno aquecido.*
- *Adicione na resina 5% dessa solução estireno + parafina.*

O teor de parafina expresso em percentagem e em ppm é calculado pelas expressões

$$\% \text{ parafina} = [(5\%) \times (10\%)]/100 = 0,5\%$$

$$[\text{ppm}] = 100.(5).(10) = 5000 \text{ ppm}$$

A resina parafinada geralmente é ativada para tempo de gel curto, sendo usada apenas nas superfícies que curam expostas ao ar. O mecanismo de inibição da cura superficial e o ensaio de sensibilidade à acetona são discutidos em outras partes deste livro.

Capítulo 6

Sistemas de cura a frio

Introdução - Os principais integrantes dos sistemas de cura a frio são o catalisador, o acelerador e o inibidor. Os dois primeiros atuam em conjunto para iniciar e promover o processo. O último retarda e modera o avanço da cura. A combinação adequada dessas três substâncias resulta em sistemas de excepcional flexibilidade para controlar os tempos de gel, os intervalos e as temperaturas de pico.

Os aceleradores e os catalisadores funcionam em dupla. A escolha deles é influenciada pela facilidade de eles serem dosados e misturados na resina, e pela qualidade final desejada para a cura. Na maioria das vezes os sistemas de cura são definidos pelo catalisador. Por exemplo: a escolha do BPO implica na adoção do DMA como acelerador e do TBC como inibidor. Se a opção for pelo MEKP, a promoção deve ser feita com cobalto e a inibição com TBC ou com cobre.

Considerando que os sistemas de cura são definidos pelos catalisadores, podemos dizer que os mais populares são os baseados no MEKP, no BPO e no AAP. O sistema baseado no CHP é usado com resinas viniléster novolac e em blendas (misturas), que servem para produzir efeitos especiais. Neste capítulo vamos mostrar a aplicação desses sistemas, começando com os derivados do MEKP.

6.1 - Os sistemas de MEKP. Existem dois tipos de MEKP no mercado, um dos quais tem muita água oxigenada e pouco dímero, e o outro tem muito dímero e pouca água oxigenada. O primeiro tem aproximadamente 33% de espécies ativas e por isso adotamos para ele o nome genérico de MEKP-33. O segundo, pelo mesmo motivo, nós estamos chamando de MEKP-36. O MEKP-33 é usado para curar resinas poliésteres de alto número ácido, como as ortoftálicas, as clorêndicas e as bisfenólicas. O MEKP-36 é usado para curar resinas de baixa acidez, como as viniléster. Esses catalisadores são usados em combinação com cobalto, DMA, TBC e outros aditivos para compor os excepcionais sistemas de cura a frio conhecidos genericamente como sistemas de MEKP.

A grande versatilidade dos sistemas de MEKP resulta deles serem misturas (blendas) de três espécies ativas distintas, que liberam as quantidades certas de radicais livres em cada estágio do processo de cura. Os sistemas de MEKP dão ao transformador a necessária flexibilidade para controlar e otimizar a interligação, o que não é fácil de fazer com outros catalisadores. Vamos ilustrar essa versatilidade citando o uso do MEKP-36 para curar laminados de grande espessura feitos com resinas bisfenólicas ou ortoftálicas. O MEKP-36 geralmente não é usado nessas resinas, porque ele tem pouca água oxigenada e dá tempos de gel muito longos. Mas, como veremos em seguida, essa aparente desvantagem pode ser bem aproveitada para abater o pico de laminados de grande espessura.

A tabela 6.1 mostra a curva exotérmica de um laminado de 20 mm de espessura, feito com 30% de fibras de vidro e 70% de resina ortoftálica, curado com 1,4% de MEKP-36 e 50 ppm de cobalto. A laminação foi feita em estágios, primeiro 5 mm, espera de 3 horas, depois mais 5 mm, outra espera de 3 horas, e finalmente os últimos 10 mm. Lembrar que a resina é ortoftálica e que a cura foi feita com baixo teor de cobalto (50 ppm). A temperatura foi medida com termopar inserido no laminado.

<i>Tempo (horas)</i>	0	5	6	7	8	8,2	12	17
<i>Temperatura °C</i>	20	26	31	34	61	78	34	20

Tabela 6.1 (Fonte: Manoel de Almeida)

Curva exotérmica de laminado com espessura 20 mm, feito em três estágios e curado a 20C. O laminado tem 30% de fibras de vidro e foi feito com resina ortoftálica de alta reatividade, curada com 1,4 % de MEKP-36 e 0,5% de cobalto-1 (50 ppm de cobalto). Note o baixo teor de cobalto (50 ppm). Se a cura fosse feita com MEKP-33, ou com muito cobalto, o pico teria sido mais alto.

A tabela 6.1 deixa claro que o MEKP-36 acelerado com pouco cobalto abate o pico de resinas de alta acidez, como as bisfenólicas, as clorêndicas e as ortoftálicas. O problema é que, por ter pouca água oxigenada, esse MEKP dá tempos de gel muito longos. Isso pode ser melhorado adicionando DMA ou aumentando a dose de cobalto. A resposta ao aumento do teor de cobalto é grande nesse caso, porque a dosagem dele (50 ppm) está muito abaixo da zona de saturação. Mas, mesmo aumentado o cobalto o tempo de gel continua longo, porque o MEKP-36 tem pouca água oxigenada.

Observando a tabela 6.1 notamos que o MEKP-36 acelerado com cobalto pode ser útil para curar resinas do grupo A (detalhes mais adiante) nos processos que precisem de geltime longo e de picos baixos. Essa situação é encontrada na fabricação de laminados espessos pelo processo de enrolamento. O processo de enrolamento exige sistemas que dão tempos de gel longos e picos baixos. Para esses casos o MEKP-36 acelerado com cobalto pode ser uma excelente opção para as resinas do grupo A. Para as resinas do grupo B (aquelas que têm baixa acidez. Mais adiante isso será explicado) esse sistema funciona ao contrário, isto é, dá tempos de gel curtos e picos altos.

Os sistemas de MEKP são acelerados com metais de transição, como vanádio, cobre e cobalto. O vanádio é muito rápido e o cobre é muito lento. O cobalto tem a velocidade certa e é o único metal usado comercialmente nesse sistema. A velocidade da cura pode ser aumentada com a dição de co-aceleradores como DEA ou DMA. Esses co-aceleradores são particularmente eficientes se o teor de cobalto for baixo.

A seguir resumimos as principais propriedades dos sistemas de MEKP usados comercialmente.

6.1.1 - MEKP-33 + Cobalto. Esse sistema é usado para curar resinas do grupo A, como as ortoftálicas, isoftálicas, tereftálicas e clorêndicas. Ele é muito lento para as

bisfenólicas, sendo usado nelas apenas se a temperatura do ambiente for superior a 30C. Suas principais propriedades são:

- *Reduz a inibição da cura na superfície exposta ao ar. Isso será explicado com detalhes em outra parte deste livro.*
- *É universalmente usado para curar gelcoats ortoftálicos. Ele é ótimo para fazer isso, porque não interfere na cor nem na resistência do gelcoat aos raios UV.*
- *Se usado em dosagem excessiva esse sistema pode gerar porosidade em gelcoats isoftálicos. Esse problema pode ser resolvido usando blendas de MEKP-36 com MEKP-33.*
- *É lento para curar resinas bisfenólicas na temperatura ambiente. Nesses casos a cura deve ser feita adicionando DMA como co-acelerador.*
- *É ótimo para fazer pós-cura. As espécies monômero e dímero presentes nesse catalisador usam apenas um dos seus dois grupos hidroperóxido no processo de cura, deixando o outro de reserva para entrar em cena nas altas temperaturas da pós-cura.*
- *O MEKP é líquido e pode ser misturado com a resina “online”, como é feito no processo de laminação com pistola. Isso facilita o processo e assegura a homogeneidade da cura.*
- *O alto teor de água oxigenada do MEKP-33 espuma e bloqueia a interligação das resinas viniléster. Esse efeito é observado também, mas muito moderado, nas resinas isoftálicas. Nessas resinas, a cura com MEKP-33 causa uma ligeira porosidade que pode ser objetável em aplicações críticas, como gelcoats para banheiras, piscinas e embarcações.*
- *Esse sistema permite a adição de 10 a 40 ppm de cobre para reduzir a temperatura de pico sem alongar o tempo de gel.*

O sistema MEKP-33 + cobalto é usado para curar gelcoats do grupo A (resinas ortoftálicas) e laminados estruturais. As únicas restrições ao seu uso são na cura de gelcoats isoftálicos (podem gerar porosidade) e de resinas viniléster. Isso será detalhado mais adiante.

6.1.2 - MEKP-33 + Cobalto + DMA. A presença do DMA ativa o cobalto e o torna mais eficiente para gerar radicais livres. Sendo assim, este sistema é muito usado para curar resinas bisfenólicas ou laminados finos, ou quando a temperatura for muito baixa. Ele é usado também em aplicações que exigem baixos teores de cobalto. Suas propriedades são similares às do sistema anterior.

- *Baixa inibição da cura superficial. O efeito “secativo” do cobalto será explicado mais adiante. Essa propriedade é importante para curar laminados finos.*
- *Não serve para curar gelcoats, porque o DMA transfere a ele uma coloração amarela que fica mais intensa por exposição ao sol.*
- *Ótimo para fazer pós-cura.*
- *Excelente para laminação com pistola.*
- *Espuma resinas viniléster.*
- *É muito rápido e pode bloquear o progresso da interligação.*
- *Usado para curar resinas bisfenólicas em temperaturas abaixo de 30C.*
- *Permite a adição de 10 a 40 ppm de cobre para reduzir o pico sem alongar o tempo de gel*

6.1.3 - MEKP-36 + Cobalto. Esse sistema é usado principalmente para curar resinas viniléster de bisfenol A em temperaturas acima de 25C. Como vimos, ele pode ser usado

também para alongar o tempo de gel e baixar o pico dos poliésteres do grupo A no processo de enrolamento. Suas principais propriedades são:

- *Baixa inibição da cura superficial. Isso resulta do efeito secativo do cobalto.*
- *Ótimo para fazer pós-cura. Isso acontece porque alguns grupos hidroperóxido do monômero e do dímero ficam de reserva para entrar em cena na pós-cura*
- *Excelente para laminação com pistola. Isso resulta do MEKP-36 ser líquido e fácil de misturar na resina.*
- *Não espuma nem bloqueia a interligação de resinas viniléster. Isso acontece porque o MEKP-36 tem baixa concentração de água oxigenada.*
- *Ótimo para curar resinas viniléster quando a temperatura do ambiente for maior que 25C. Se a temperatura for baixa pode ser necessário adicionar um co-acelerador, como o DMA.*
- *Quando usado com resina vinil éster, a adição de octoato de cobre-8 reduz o pico e alonga o tempo de gel. O tempo de gel é alongado porque esse sistema tem pouca água oxigenada e libera poucos radicais livres de hidroxila OH^0 . A baixa oferta de radicais hidroxila, combinada com a grande presença de radicais monômero e dímero, permite que o cobre alongue o tempo de gel. Isso não acontece com as resinas do grupo A.*
- *Pode ser usado para abater o pico de laminados espessos feitos com resinas do grupo A.*
- *Pode ser usado para alongar o tempo de gel das resinas do grupo A. Esse alongamento decorre da baixa concentração de água oxigenada presente no MEKP-36.*

6.1.4 - MEKP-36 + Co + DMA. Esse sistema é usado para curar resinas viniléster em temperaturas abaixo de 25C, ou aplicadas em laminados finos, ou quando o teor de cobalto for baixo. A seguir suas propriedades:

- *A presença de cobalto resulta em baixa inibição da cura superficial. Essa propriedade é importante para curar laminados finos.*
- *O DMA torna os laminados amarelos e com baixa estabilidade em presença de raios UV.*
- *Ótimo para fazer pós-cura.*
- *Excelente para laminação com pistola*
- *Não espuma nem bloqueia a interligação de resinas vinil éster*
- *Existe uma crença generalizada que responsabiliza o cobalto pelo fraco desempenho das resinas em presença de hipoclorito de sódio. Os defensores dessa proposta alegam que os laminados para uso em hipoclorito de sódio devem ser curados sem cobalto, usando o sistema BPO/DMA*
- *Ótimo para curar resinas viniléster quando a temperatura for menor que 25C. O DMA avança a cura dessas resinas em temperaturas amenas.*
- *Altos teores desse sistema podem ser muito rápidos e prejudicar a interligação*

6.2 – BPO – 50 + Aminas. Esses sistemas são menos usados que os de MEKP, provavelmente porque o BPO é sólido e difícil de misturar na resina. A dificuldade de dispersar o BPO pode afetar a homogeneidade da cura e dar resultados insatisfatórios em obras feitas no campo e sem supervisão. Esse é um dos muitos argumentos contra o uso dos sistemas BPO + Aminas.

O sistema BPO/DMA é rápido e dá intervalos mais curtos e picos mais altos que os da dupla MEKP/Co. Isso é mostrado na figura 6.1.

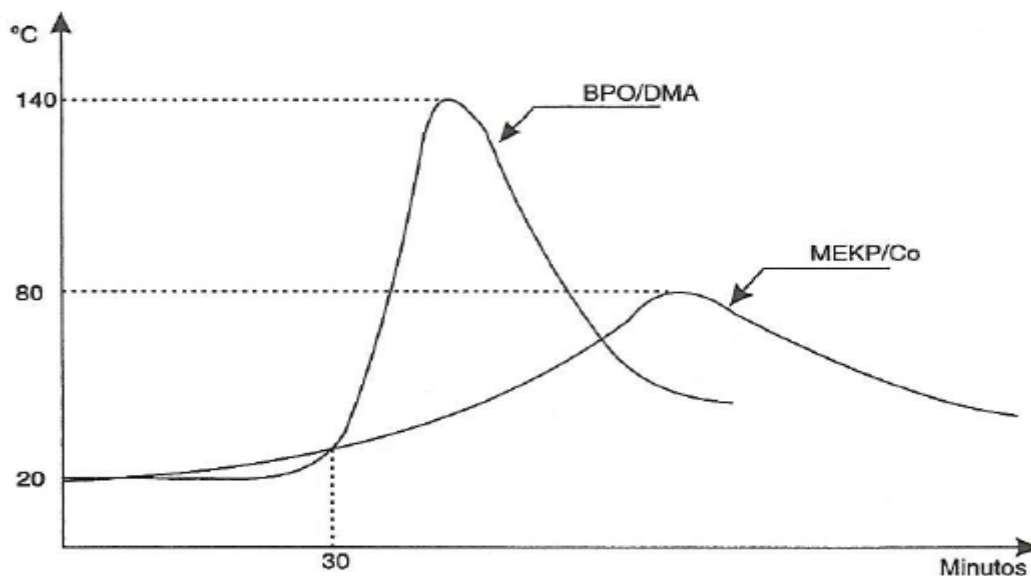


Figura 6.1 (Fonte: referência 3)

Mostra as curvas exotérmicas para laminados de 6,4 mm, feitos com resina viniléster novolac curada com MEKP-36 + cobalto e com BPO/DMA. Observe que para iguais tempos de gel o BPO/DMA dá intervalo mais curto e pico mais alto que o MEKP/Co.

A grande rapidez do sistema BPO/DMA pode conduzir a cura por um caminho desfavorável e produzir laminados com má interligação. Essa má interligação é irreversível e permanece mesmo depois de feita a pós-cura. Mas, se a cura for feita apenas na temperatura ambiente e sem pós-cura, a grande rapidez do sistema BPO/DMA dá interligação melhor que o sistema MEKP/Co. Este é um tópico sobre o qual existem muitos testemunhos e opiniões conflitantes. Tudo depende do que é esperado e desejado. Vamos ver um exemplo.

O transformador **A** faz peças para ônibus e caminhões, moldadas por RTM. Ele precisa de tempo de gel longo e intervalo curto. A cura deve ser boa, mas não necessariamente ótima, porque o produto não será usado em ambiente agressivo. O transformador **A** experimenta os sistemas de cura com BPO e com MEKP e dá o seguinte depoimento.

“O sistema BPO/DMA é melhor que o MEKP/Co, porque para o mesmo tempo de gel ele dá ciclo de moldagem mais curto e a dureza é maior”.

O transformador **B** faz tanques sem pós-cura para armazenar produtos agressivos e não está preocupado com cura rápida. Depois de usar os dois sistemas ele afirma que

“O sistema BPO/DMA é melhor, porque dá dureza maior que o sistema MEKP/Co”.

Os transformadores **A** e **B** estão corretos ao afirmar que, para igual tempo de gel e sem pós-cura, o sistema BPO/DMA dá interligação melhor que o MEKP/Co.

Suponhamos agora que os tanques feitos por **B** devam ser pós-curados para obter o máximo grau de interligação. E suponhamos também que as peças feitas por **A** precisem ter o grau de interligação aumentado para não deformar na estufa de pintura. Os dois transformadores têm que fazer pós-cura para aumentar o grau de interligação de seus produtos. Ao fazer a pós-cura eles percebem que:

- *O sistema BPO/DMA não é capaz de dar interligação máxima. Ele é muito rápido e bloqueia a interligação de modo permanente e irreparável. A alta interligação que ele dá quando a cura é feita na temperatura ambiente pouco aumenta depois da pós-cura.*
- *O sistema MEKP/Co, ao contrário, dá interligação máxima depois da pós-cura. Isso acontece porque ele avança a cura lentamente e sem bloqueio.*

Resumindo, se a cura for feita apenas na temperatura ambiente e sem pós-cura, o sistema BPO/DMA dá melhores resultados. Mas, se for necessário fazer pós-cura, o sistema MEKP/Co é melhor para aumentar a interligação. Perguntados por que mudaram de opinião sobre os sistemas de cura, os dois transformadores dirão que

O sistema MEKP/Co é melhor para pós-curar laminados que o BPO/DMA.

Em outras palavras, se a cura for feita na temperatura ambiente e sem pós-cura, o BPO/DMA é melhor que o MEKP/Co. Mas se o laminado precisar ser pós-curado, a situação inverte e o MEKP/Co é melhor.

Uma observação interessante, e que precisa ser feita quando comparamos esses dois sistemas, é que a amina do sistema BPO/DMA entra em estado de dormência depois de iniciar a interligação e se ligar à resina. Nessa condição ela perde eficiência e praticamente sai de cena. O cobalto, ao contrário, é plenamente regenerado no processo de cura e permanece ativo no sistema. Uma consequência disso é que as relações molares BPO/Aminas devem ser mantidas dentro de intervalos estreitos e, para fazer mudanças drásticas na taxa de cura, é preciso trocar as aminas. Por exemplo, o DMA pode ser trocado por aminas mais lentas (DEA) ou mais rápidas (DMPT). Mas, sempre respeitando as relações molares BPO/amina. Esse tipo de cuidado não é tão crítico se a cura for feita com MEKP, porque o cobalto é integralmente regenerado. Essa diferença entre as aminas e o cobalto é crucial para explicar outros acontecimentos observados na cura feita com esses sistemas. Mais adiante vamos voltar a esse assunto.

Outro ponto interessante é que o BPO só tem um grupo ativo [O–O] por molécula e por isso perde a função depois de ser ativado. Agora imagine os grupos dormentes do DMA que citamos antes. Apesar de lentos para participar da cura, eles têm atividade suficiente para eventualmente destruir todos os grupos peróxido do BPO. Quando isso acontece, a fonte de radicais livres esgota e a cura não pode avançar. É por isso que os laminados ativados com BPO devem ser pós-curados logo após a laminação, sem muita demora. Esse assunto será tratado com mais detalhes em outro capítulo.

As principais propriedades do sistema BPO/DMA são:

- *Os laminados feitos com DMA tem cor ligeiramente amarela.*
- *O DMA tem pouca estabilidade em presença de radiação UV, reduzindo a estabilidade da cor dos laminados expostos aos raios solares*
- *A superfície que cura exposta ao ar sofre acentuada inibição da interligação. Isso pode ser atenuado adicionando 100 ppm a 200 ppm de cobalto. A explicação para isso será dada mais adiante.*
- *Bom para baixas temperaturas. Os sistemas rápidos liberam muitos radicais livres e são bons para avançar a cura nessa condição.*
- *O BPO e o DMA não formam complexos com água, ou ácido ou glicol. Essa propriedade torna os sistemas de BPO igualmente eficientes para todas as resinas. Isso é muito interessante. Ao contrário dos sistemas de MEKP, os de BPO têm desempenho independente do tipo de resina. A baixa sensibilidade à água e a pouca tendência a formar complexos resulta em ausência de “drift” nas aplicações com altos teores de carga mineral.*
- *Bom para aplicações onde a cura é feita apenas na temperatura ambiente, sem pós-cura.*
- *Requer muita atenção para fazer pós-cura. Esse tópico será explorado exaustivamente mais adiante.*
- *Têm igual desempenho em todas as resinas, poliéster ou viniléster.*
- *A forte inibição pelo oxigênio do ar dificulta a cura de laminados finos. Como dissemos, isso pode ser melhorado acrescentado 100 a 200 ppm de cobalto.*
- *O BPO é difícil de misturar na resina e por isso não é usado nos processos que exigem mistura do catalisador “online”, como laminação com pistola. Para ser usado nesses casos o BPO deve ser fornecido em dispersão aquosa. Isso é muitas vezes citado como um grande negativo para o BPO. A alegação é que a dificuldade para dispersar o BPO pode dar resultados insatisfatórios se o trabalho for feito sem supervisão.*
- *Não espuma resinas viniléster. Mais adiante veremos que isso é assim porque o BPO não tem água oxigenada.*
- *Não causa porosidade em resinas isoftálicas pela mesma razão citada acima, isto é, pela ausência de água oxigenada.*
- *O BPO é muito usado em aplicações que não admitem o uso de cobalto, como nos equipamentos para hipoclorito de sódio. Esse tópico é muito controverso. Alguns especialistas alegam que os sistemas de BPO têm melhor desempenho que os de MEKP em hipoclorito de sódio. Outros dizem que a única vantagem do BPO é o melhor aspecto visual do laminado e que o desempenho final é definido pelo grau de interligação da resina. E aí eles excluem o BPO alegando (com razão) que o MEKP dá interligação melhor depois da pós-cura.*

6.3 – AAP-35 + Cobalto. Esse sistema dá tempos de gel longos e cura rápida, sendo atraente para processos como prensagem a frio, RTM, ou infusão de resina. Os laminados curados com AAP amarelam quando expostos ao sol e por isso esse catalisador não é usado em gelcoats. Também ele não é usado para curar resinas de alto desempenho, como as bisfenólicas e as viniléster. A razão para isso eu não sei. Talvez por ter 10% de água residual.

6.4 – CHP-80 + Co + DMA. O CHP-80 é um hidroperóxido muito lento, usado para curar poliésteres em temperaturas elevadas. Ele pode ser usado também para curar laminados de grande espessura, porque gera baixo pico exotérmico. Na temperatura

ambiente, o CHP-80 só funciona com resinas de alta reatividade, como as VER novolac. A seguir suas propriedades:

- Usado para curar resinas de alta reatividade, como as viniléster novolac. Esse sistema cura essas resinas sem espumar e com baixo pico exotérmico.
- É muito lento e não serve para curar poliésteres na temperatura ambiente.
- Pode curar resinas viniléster de bisfenol A na temperatura ambiente, desde que usando vanádio em lugar do cobalto.

6.5 – AAP-35 + MEKP + Co. Essas blendas retêm as principais propriedades dos sistemas AAP/Co e MEKP/Co que foram citadas antes. São elas:

- Cura rápida (intervalo curto). Essa propriedade é conferida ao sistema pelo AAP e depende da proporção dele na mistura.
- Os laminados podem amarelar quando expostos ao sol. Esse é um problema de todas as peças curadas com AAP.
- Impróprio para curar gelcoats. Isso se deve à cor amarela citada antes e talvez ao alto teor de água residual do AAP.
- Não tem história de uso em resinas viniléster ou bisfenólica.
- Permite o máximo de flexibilidade para ajustar os tempos de gel, os intervalos e os tempos de desmoldagem. Variando as proporções de MEKP e de AAP, o transformador consegue um excelente controle dos parâmetros da cura, suficiente para atender as necessidades de qualquer processo de cura a frio.

Para evitar “drift” e perda de controle do processo, o MEKP e o AAP não devem ser pré-misturados. A blenda deve ser feita na hora da aplicação.

6.6 - CHP + MEKP + Co + DMA. Esse sistema é conhecido como “CHP modificado”. Ele é muito usado para evitar espumação e baixar o pico exotérmico na cura de laminados espessos de resinas viniléster de bisfenol A. A blenda de CHP com MEKP dá a esse sistema atividade suficiente para curar vinilésteres de bisfenol A, o que não é possível com CHP puro. Os fornecedores de catalisadores nada dizem sobre isso, mas eu suspeito que essa blenda seja feita misturando CHP com a espécie dímero do MEKP.

6.7 - Exemplo. A tabela 6.2 exemplifica a ação de alguns sistemas citados neste capítulo. Os ensaios foram feitos com resina viniléster de bisfenol A curada na temperatura ambiente em copo ou em laminados de 4,0 mm e 10,0 mm de espessura.

	MEKP-36 2,0%		MEKP-33 2,0%		BPO-50 3,0%		CHP modificado 2,0%	
Cobalto-6%	0,3	0,2	0,17	0,17	---	----	1,0	0,5
DMA-100%	0,2	0,1	0,10	----	0,15	0,07	0,4	----
Ensaio de copo								

<i>Geltime</i>	15	30	14	33	14	28	13	30
<i>Intervalo</i>	7	12	27	57	15	66	11	29
<i>Pico</i>	160	154	116	58	158	112	143	83
Laminado 4 mm								
<i>Tempo de gel</i>	21	63	26	68	24	109(?)	21	83
<i>Intervalo</i>	39	63	50	51	22	49	36	74
<i>Pico</i>	41	29	30	28	80	32	51	29
Laminado 10 mm								
<i>Tempo de gel</i>	9	28	16	41	17	41	8	23
<i>Intervalo</i>	22	51	30	74	20	90(?)	24	71
<i>Pico</i>	142	103	87	42	136	56	120	96

Tabela 6.2 (Fonte: referência 5)

Mostra o desempenho de vários sistemas na cura de resina VER de bisfenol A em copo e em laminados. Note que os sistemas foram escolhidos para dar tempos de gel de 15 ou 30 minutos nos ensaios de copo.

A tabela 6.2 confirma que o MEKP-36 é mais rápido que o MEKP-33 para curar resinas viniléster. Observe os resultados dos ensaios em copo e veja como, para iguais tempos de gel, ele dá intervalos mais curtos e picos mais altos.

A tabela mostra que nos laminados de 4,0 mm o sistema de BPO/DMA ajustado para tempo de gel de 15 minutos é o que dá melhor cura na temperatura ambiente, como indicado pelo pico de 80C. Porém, depois da pós-cura essa situação inverte e ele passa a ser o pior.

Nos laminados de 10,0 mm o MEKP-33 é o único que não dá bons resultados. Isso é consequência do alto teor de água oxigenada que, como veremos em outro capítulo, bloqueia a interligação das resinas viniléster. Observe como o CHP modificado dá pico mais baixo que o MEKP-36 e o BPO-50.

A tabela 6.2 discorda em um ponto do que dissemos neste capítulo sobre os sistemas de BPO-50 e de MEKP-36. Para iguais tempos de gel, ela mostra intervalos mais longos para o BPO-50 que para o MEKP-36. Isso contraria o que dissemos sobre esses catalisadores. O BPO deve dar intervalos mais curtos que o MEKP.

A tabela 6.2 tem outros resultados estranhos. Note que ela mostra corretamente tempos de gel mais longos para os laminados que para os ensaios de copo. Mas, isso não acontece em todos os casos. Os sistemas de MEKP-36 e de CHP modificado têm tempos de gel mais curtos nos laminados de 10 mm que em copo. Isso é estranho. Observe agora

a terceira coluna da direita para a esquerda, onde é mostrado o intervalo de 90 minutos para o laminado de 10 mm, contra 49 minutos para o de 4 mm. Isso deve estar errado. Como é possível um laminado de 4 mm dar intervalo 41 minutos mais curto que outro de 10 mm curado com o mesmo sistema? Outro resultado estranho, e que também deve estar errado, é o tempo de gel de 109 minutos anotado para o laminado de 4 mm curado com BPO/DMA. No ensaio de copo esse mesmo sistema dá tempo de gel de 28 minutos. Fora isso, o resto da tabela concorda com o que dissemos sobre esses sistemas de cura.

Assim terminamos o que tínhamos a dizer sobre os sistemas de cura a frio. A influência da resina e as doses com que eles devem ser usados ainda não foram mencionadas. Isso será feito nos capítulos que seguem.

Capítulo 7

Teores

Introdução – Os radicais livres liberados no processo de cura podem ter vários destinos. Alguns rompem as insaturações [C=C] da resina e do estireno, outros são destruídos por moléculas de oxigênio, outros são capturados pelo inibidor e alguns são aniquilados por colisão com outros radicais livres. No primeiro caso eles iniciam a reação em cadeia característica da resina. No segundo e no terceiro eles não tem efeito. E no quarto eles interrompem a reação em cadeia, bloqueando a cura.

É interessante saber que os radicais livres são destruídos quando colidem entre si. Isso implica que, quando presentes em excesso eles pode bloquear a interligação das moléculas, deixando a resina borrachosa e suscetível ao ataque de produtos químicos. Por outro lado, é óbvio que a mesma coisa acontece quando a cura é feita com escassez de radicais livres. É sabido que os poucos radicais livres liberados por baixos teores de catalisador não conseguem completar a cura. Portanto, o excesso ou a escassez de radicais livres podem prejudicar a interligação e deixar a resina borrachosa e sem resistência química.

Os sistemas de cura devem ser dosados para conduzir o processo de maneira lenta e gradual, sem excesso ou escassez de radicais livres. Para isso os teores de catalisador e de acelerador devem ficar dentro de limites que não podem ser nem muito altos nem muito baixos. Esses limites podem ser determinados usando qualquer indicador para o grau de interligação, como a dureza Barcol, o teor de estireno residual ou a temperatura de transição vítrea.

Este capítulo mostra os intervalos recomendados para os principais agentes de cura usados na prática. Esses intervalos dependem da resina, da temperatura do ambiente, da espessura do laminado e do que se espera da cura. Infelizmente não existem estudos abrangentes e sistemáticos que cubram todas as situações. Alertamos o leitor que os limites mostrados neste capítulo não valem para todas as resinas em todas as situações, mas servem de referência e ponto de partida para dimensionar sistemas de cura a frio.

7.1 - A janela do cobalto. A tabela 7.1 mostra a dureza Barcol desenvolvida na cura de resinas ortoftálicas de reatividade média em função dos teores de MEKP-33 e de cobalto. Os ensaios foram feitos em copo a 30C, o que explica os altos valores da dureza. Esta tabela mostra muitas coisas interessantes. A lei dos retornos decrescentes fica clara quando observamos a variação do tempo de gel em função das doses de cobalto e de MEKP. Por exemplo, mantendo o teor de MEKP em 1,5% observamos que os aumentos na dose do cobalto acima de 120 ppm (0,2% de cobalto-6) resultam em pouca redução nos tempos de gel. Da mesma maneira, se fixarmos o cobalto em 120 ppm e aumentarmos o MEKP de 1,0% para 1,5%, o tempo de gel tem uma modesta redução de apenas 2,2 minutos.

A lei dos retornos decrescentes diz que os agentes de cura têm uma zona de saturação onde grandes alterações na sua dose geram pequenas variações no tempo de gel. A tabela 7.1 indica que, para resinas ortoftálicas de reatividade média, as zonas de saturação começam em 1,5% para o teor de MEKP-33 e em 0,2% para o cobalto-6. Isso quer dizer que se os teores de cobalto-6 e de MEKP-33 forem menores que respectivamente 0,2% e 1,5%, o tempo de gel responde bem a alterações nas doses dessas substâncias. Mas, acima desses valores é preciso fazer grandes alterações nas doses para obter pequenas variações no tempo de gel.

Os transformadores gostam de trabalhar na zona de saturação, porque nela os tempos de gel são estáveis e pouco variam com erros de dosagem. As resinas ortoftálicas curadas nominalmente com 1,5% de MEKP-33 e com 0,3% de cobalto-6 aceitam erros e abusos de dosagem que são inimagináveis. Não é raro encontrar laminadores apressados, ou menos informados, que usam teores acima de 5,0% de MEKP-33 e 1,0% de cobalto-6 para acelerar a cura. Quando alertados para a cura deficiente resultante desse erro, eles respondem que o tempo de gel está bom. É claro que está bom, porque o tempo de gel não responde bem às variações de doses na zona de saturação. Mas, as conseqüências do erro aparecem na qualidade da interligação, quando a peça deforma quando exposta ao sol, ou o gelcoat enruga na laminação.

	0,5% de MEKP-33		1,0% de MEKP-33		1,5% de MEKP-33	
Cobalto-6 (ppm)	Tempo de gel (minutos)	Dureza Barcol	Tempo de gel (minutos)	Dureza Barcol	Tempo de gel (minutos)	Dureza Barcol
15	79,4	45	39,2	45	27,5	45
30	46,0	45	19,9	45	14,3	45
60	22,1	45	12,0	45	8,9	45
120	15,7	45	8,6	45	6,4	45
600	8,3	45	4,2	45	3,4	45
1200	7,2	40	4,0	40	3,3	40
1800	6,0	35	3,6	35	2,9	35

Tabela 7.1 (Fonte: referência 14)

Mostra os tempos de gel e a dureza de resina ortoftálica de reatividade média curada em copo a 30C com vários teores de MEKP-33 e de cobalto-6. O cobalto satura com 120 ppm (0,2% de Co-6) e inibe a interligação (aqui medida pela dureza) a partir de 600 ppm (1,0% de Co-6). Os teores seguros para o cobalto devem ficar entre 60 ppm e 600 ppm.

A tabela 7.1 mostra que as resinas ortoftálicas curam com baixos teores de cobalto, como 15 ppm. Isso pode ser explicado considerando que esse metal é regenerado – e não

destruído - no processo de cura. Na prática, para evitar tempos de gel e intervalos muito longos, as doses de cobalto nunca são tão baixas assim. Acreditamos que 60 ppm, que corresponde a 0,1% de cobalto-6, seja um bom limite inferior para esse acelerador.

Quanto ao limite superior, observamos na tabela 7.1 que a dureza começa a cair quando os teores excedem 600 ppm, que corresponde a 1,0% de cobalto-6. Esse parece ser o limite superior para o cobalto em resinas ortoftálicas de reatividade média. Note que ele é 5 vezes superior aos 0,2% onde começa a zona de saturação. A folga entre o início da zona de saturação (120 ppm) e o limite superior (600 ppm) é tão ampla que o risco de prejudicar a cura por excesso de cobalto é muito pequeno. Na prática ninguém deveria trabalhar próximo ao limite superior. Mas, alguns transformadores fazem isso. O mecanismo que explica como o cobalto inibe a cura será discutido com detalhes no capítulo que trata das reações que ocorrem no processo de cura.

Os números que acabamos de mostrar valem para resinas ortoftálicas. Infelizmente não existem estudos similares para determinar os teores máximos de cobalto para as resinas viniléster e para as bisfenólicas. Porém, sabendo que essas resinas saturam respectivamente com 240 ppm (0,4% de Co-6) e 360 ppm (0,6% de Co-6) de cobalto, podemos aceitar para elas o mesmo limite superior de 1,0% de Co-6 estabelecido para as ortoftálicas. O limite inferior (0,1% de Co-6) também parece razoável para essas resinas.

A tabela 7.2 mostra as zonas de saturação e os teores máximos e mínimos para o cobalto em várias resinas.

<i>Tipo de resina</i>	<i>Início da zona de saturação</i>	<i>Teor mínimo</i>	<i>Teor máximo</i>
<i>Ortoftálica</i>	<i>120 ppm (0,2% de cobalto-6)</i>	<i>60 ppm (0,1% de cobalto-6)</i>	<i>600 ppm (1,0% de cobalto-6)</i>
<i>Viniléster</i>	<i>240 ppm (0,4% de cobalto-6)</i>	<i>60 ppm (0,1% de cobalto-6)</i>	<i>600 ppm (1,0% de cobalto-6)</i>
<i>Bisfenólica</i>	<i>360 ppm (0,6% de cobalto-6)</i>	<i>60 ppm (0,1% de cobalto-6)</i>	<i>600 ppm (1,0% de cobalto-6)</i>

Tabela 7.2

Mostra as zonas de saturação e os teores máximos e mínimos para o cobalto

7.2 - A janela do MEKP. A tabela 7.1 mostra que as resinas ortoftálicas curam com até 0,5% de MEKP-33. Mas, não devemos esquecer que esses números foram gerados em ensaios de copo, que facilitam a retenção do calor liberado na cura. Mais adiante vamos justificar que, para laminados curados na temperatura ambiente e sem pós-cura, o teor de MEKP deve ficar entre 1,0% e 3,0%. As doses menores que 1,0% podem dar tempos de gel muito longos e cura insuficiente. E as maiores que 3,0% podem afogar o sistema com excesso de radicais e bloquear a interligação. Isso para os laminados curados apenas na temperatura ambiente. Para os que são pós-curados, as altas temperaturas permitem um

melhor aproveitamento dos grupos hidroperóxido residuais e o teor de MEKP pode ser reduzido para até 0,4%.

A tabela 7.3 mostra a janela do MEKP para cura na temperatura do ambiente e sem pós-cura.

<i>Início da zona de saturação</i>	<i>Limite inferior</i>	<i>Limite superior</i>
1,5%	1,0%	3,0%

Tabela 7.3

Mostra o início da zona de saturação e o intervalo de dosagem para o MEKP-33 usado na cura de resinas ortoftálicas. Para laminados pós-curados o limite inferior pode ser reduzido a 0,4%. Este intervalo pode ser adotado também para as resinas viniléster e bisfenólicas.

7.3 - A janela do DMA. Nos sistemas catalisados com BPO, a janela do DMA é determinada da mesma maneira que a do cobalto. A tabela 7.4 mostra a dureza e os tempos de gel obtidos com a mesma resina ortoftálica de reatividade média usada antes, mas agora curada com BPO + DMA.

	<i>1,0% de BPO-50</i>		<i>2,0% de BPO-50</i>		<i>3,0% de BPO-50</i>	
<i>DMA (ppm)</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Dureza Barcol</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Dureza Barcol</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Dureza Barcol</i>
500	23,7	45	13,5	45	3,9	45
1000	14,7	45	8,6	45	3,2	45
2000	11,1	45	5,9	45	2,8	45
5000	---	---	---	---	---	---
10 000	2,5	25	1,6	25	1,4	25
20 000	2,1	10	1,0	10	0,8	10
30 000	1,6	5	0,9	5	0,6	5

Tabela 7.4 (Fonte: referência 14)

Mostra o efeito dos teores de BPO-50 e de DMA-100 no tempo de gel e na interligação de resinas ortoftálicas de reatividade média. Os tempos de gel foram medidos em ensaios de copo na temperatura de 30C. A dureza Barcol cai de 45 para 25 quando o teor de DMA passa de 2000 ppm para 10000 ppm, indicando que a interligação é inibida para teores de DMA entre esses valores. Estudos mais precisos indicam que nessas resinas a inibição começa com 5000 ppm (referência 20) ou 8000 ppm (referência 8) de DMA.

Os ensaios para gerar a tabela 7.4 foram feitos em copo, a 30C. A tabela confirma a lei dos retornos decrescentes e mostra que a zona de saturação para o DMA-100 deve ficar

entre 0,2% e 1,0%. É interessante notar que, para 3,0% de BPO-50, o tempo de gel responde pouco aos aumentos de DMA. Isso parece indicar que se o teor de BPO for alto, a maior parte do excesso de radicais livres liberados pelo incremento de DMA é gasta por auto-aniquilamento e não para gelar a resina. Infelizmente os pesquisadores que geraram a tabela 7.4 não fizeram ensaios usando doses de DMA-100 entre 0,2% e 1,0% e assim ficamos sem conhecer o início da zona de saturação para esse acelerador.

Observando a variação da dureza, concluímos que a interligação começa a ser inibida para teores de DMA-100 entre 0,2% e 1,0%. Observe como a dureza passa de 45 para 25 quando a dose de DMA-100 passa de 0,2% para 1,0%. Infelizmente a referência 14 não estudou o efeito dos teores intermediários e por isso não podemos precisar o início da inibição. Porém, outro estudo mais detalhado (tabela 7.5) mostra que o DMA começa a inibir a interligação em doses acima de 8000 ppm.

Combinando as tabelas 7.4 e 7.5 concluímos que as doses de DMA-100 para resinas ortoftálicas de reatividade média devem ficar entre 0,05% (500 ppm) e 0,8% (8000 ppm). Outro autor (referência 20) fixa esses limites em 500 ppm e 5000 ppm. Nesse intervalo o DMA pode ser usado com segurança. Infelizmente não temos dados para informar o início da zona de saturação para o DMA. A única informação que temos é que ela deve ser maior que 2000 ppm.

<i>DMA em ppm</i>	<i>Tempo de gel em minutos</i>	<i>Dureza Barcol</i>
1000	35	40
2000	15	50
3000	12	48
4000	10	47
5000	9	46
6000	8	45
7000	7	42
8000	6	40
9000	6	38
10000	6	32

Tabela 7.5 (Fonte: referência 8)

Mostra a variação da dureza e do tempo de gel para resina ortoftálica de reatividade média, curada com 2,0% de BPO-50 e vários teores de DMA. Os tempos de gel foram medidos em ensaio de copo. A dureza foi medida em placas fundidas com 3,0 mm de espessura. Nos dois casos a cura aconteceu na temperatura do ambiente. A tabela indica que o teor de DMA deve ser menor que 8000 ppm. O limite inferior não é mostrado na tabela, mas outro estudo indica que ele não deve ser menor que 500 ppm. A dureza foi medida 24 horas depois da ativação da resina.

A tabela 7.6 mostra o efeito do DMA-100 em resinas isoftálicas de reatividade média e deixa claro que para elas as doses devem ficar entre 0,2% e 0,9%.

<i>DMA (ppm)</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Dureza Barcol</i>
1000	80	5
2000	30	25
3000	22	26
4000	17	26
5000	15	26
6000	13	25
7000	11	25
8000	10	25
9000	9	25
10000	8	18

Tabela 7.6 (Fonte: referência 8)

Efeito do DMA-100 no tempo de gel e na dureza de resina isoftálica de reatividade média. Para essa resina o teor de DMA-100 deve ficar entre 0,2% (2000 ppm) e 0,9% (9000 ppm). A dureza foi medida em placa de 3,0 mm de espessura 24 horas depois da ativação.

A tabela 7.7 mostra a mesma coisa para resinas viniléster. Observe que para essas resinas a janela do DMA-100 varia entre 0,1% e 0,3% e é mais estreita do que a válida para as resinas ortoftálicas e isoftálicas. Esse fato interessante é confirmado na figura 7.1 para VER novolac. Esse intervalo estreito para os teores de DMA-100 deve ser cuidadosamente considerado ao curar VER com BPO. Para essas resinas o teor de DMA deve ficar entre 1000 ppm e 3000 ppm.

<i>DMA (ppm)</i>	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>Dureza Barcol</i>
1000	25	25
2000	13	25
3000	10	15
4000	8	10
5000	7	3
6000	6	0
7000	5	0
8000	5	0
9000	5	0
10000	5	0

Tabela 7.7 (Fonte: referência 8)

Efeito dos teores de DMA em resinas VER curadas com BPO. A janela de DMA é mais estreita para as resinas VER que para as ortoftálicas e as isoftálicas. Para elas o teor de DMA deve ficar entre 1000 ppm e 3000 ppm.

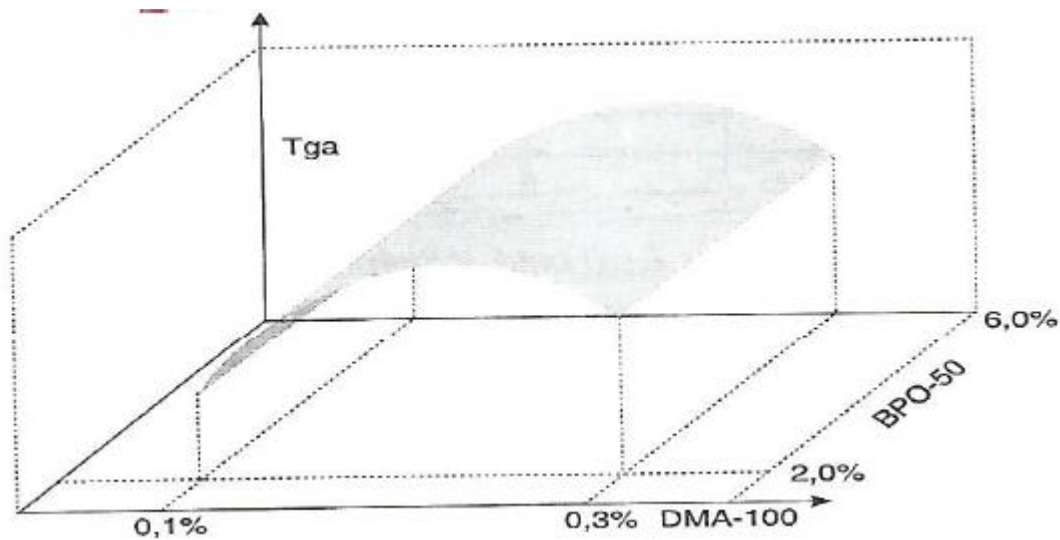


Figura 7.1 (Fonte: referência 3)

Mostra a variação do grau de interligação (medido pela temperatura de transição vítrea) de laminados de espessura 6,0 mm feitos com resina viniléster novolac. A janela do DMA-100 fica evidente, entre 0,1% e 0,3%. É interessante notar que o Tga (temperatura de pico) não depende do teor de BPO. A explicação para isso será dada em outro capítulo.

A tabela 7.8 mostra os intervalos para o DMA-100 quando usado com BPO para curar várias resinas. Esses limites são válidos apenas para cura na temperatura do ambiente, isto é, sem pós-cura. Se o laminado for pós-curado, o teor de DMA-100 deve ser menor que os limites inferiores mostrados na tabela 7.8. Detalhes sobre isso serão apresentados no capítulo sobre pós-cura.

	Início da zona de saturação	Limite inferior	Limite superior
Ortoftálica	> 2000 ppm	500 ppm 0,05% de DMA-100	8000 ppm 0,8% de DMA-100
Isoftálica	> 2000 ppm	2000 ppm 0,2% de DMA-100	9000 ppm 0,9% de DMA-100
VER	Não definido	1000 ppm 0,1% de DMA-100	3000 ppm 0,3% de DMA-100

Tabela 7.8

Mostra as janelas para o DMA-100 em várias resinas. Infelizmente os resultados publicados pelas fontes consultadas não permitem determinar o início das zonas de saturação.

7.4 - A janela do BPO. Da mesma maneira que para o MEKP, as doses máximas e mínimas de BPO serão justificadas em outras partes deste livro. Vamos adiantar que elas devem ficar entre 10 000 ppm e 30 000 ppm, que correspondem respectivamente a 2,0%

e 6,0% de BPO-50. Esses limites são determinados observando a variação do grau de interligação em função dos teores de catalisador. Os estudos indicam que doses menores que 2,0% ou maiores que 6,0% de BPO-50 podem dar cura de qualidade insatisfatória.

7.5 - Resumo. A tabela 7.9 mostra os limites dos intervalos para os teores de catalisadores e de aceleradores. Esses limites estão sujeitos a muitas qualificações. Por exemplo, para pós-curar laminados ativados com BPO as doses de DMA devem ser menores que essas. Da mesma maneira, para fazer laminados de grande espessura o teor de catalisador pode ser menor que os limites mínimos citados. O quadro nos dá uma boa idéia dos limites, mas existem as exceções. Nos capítulos seguintes vamos refinar esses números para situações específicas.

Terminamos aqui nossos comentários sobre os teores máximos e mínimos de catalisadores e de aceleradores que devem ser usados para dar boa interligação na temperatura do ambiente. Existem muitas exceções para esses limites, principalmente para cura em condições extremas (temperaturas muito altas, ou muito baixas), ou para fazer pós-cura. Apesar dessas exceções, os intervalos mostrados na tabela 7.9 servem para balizar o ponto de partida quando for preciso tomar decisões sobre os teores que podem ser usados com segurança.

Deve ser lembrado que os valores citados na tabela 7.9 não têm relação com os tempos de gel ou com as zonas de saturação. Eles indicam apenas a faixa de trabalho que assegura boa qualidade para a cura.

	<i>Teor mínimo</i>	<i>Teor máximo</i>
<i>DMA-100</i>	<i>500 ppm (ortoftálicas) 2000 ppm (isoftálicas) 1000 ppm (vinilésteres)</i>	<i>8000 ppm (ortoftálicas) 9000 ppm (isoftálicas) 3000 ppm (vinilésteres)</i>
<i>BPO-50</i>	<i>10.000 ppm</i>	<i>30.000 ppm</i>
<i>Cobalto-6</i>	<i>60 ppm</i>	<i>600 ppm</i>
<i>MEKP-33</i>	<i>3300 ppm</i>	<i>10.000 ppm</i>

Tabela 7.9

Mostra os teores máximos e mínimos dos principais catalisadores e aceleradores usados para fazer cura a frio. Os limites mostrados são considerados seguros para dar boa interligação sem pós-cura.

Capítulo 8

Os grupos de resinas

Introdução – A experiência indica a existência de forte interação entre as estruturas das resinas e das espécies ativas do sistema de cura MEKP/Co. Isso pode ser confirmado pela enorme diversidade de respostas obtidas quando diferentes tipos de MEKP são usados para ativar resinas de estruturas moleculares distintas. Tal fato não deve nos surpreender, tendo em vista a possibilidade de diferentes atividades do cobalto e das três espécies ativas do MEKP em presença de moléculas de resina. O que surpreende é a omissão da literatura, que ignora esse tópico tão importante.

Apesar da forte evidência experimental, os trabalhos publicados sobre a cura com MEKP ignoram a interação dele com a resina. Tal timidez é surpreendente e nos leva a indagar se realmente ninguém conseguiu explicar o mecanismo da cura, ou se tal explicação é conhecida, mas não foi publicada por falta de interesse. Falta de interesse é pouco provável, tendo em vista a grande importância do processo de cura na tecnologia dos compósitos. O fato é que, até hoje, ninguém publicou um modelo capaz de explicar os fatos estranhos que acontecem na cura das resinas ativadas com sistemas de MEKP.

A diversidade de respostas é tão grande que à primeira vista temos a impressão que a cura feita com MEKP/Co é um processo aleatório e imprevisível. A experiência mostra resultados inesperados, que muitas vezes contrariam o bom senso e causam grande frustração ou perplexidade. Por que incrementos no teor de alguns MEKP alongam o tempo de gel de certas resinas? O normal seria que tais incrementos encurtassem o tempo de gel. Ou por que algumas resinas espumam quando ativadas com MEKP/Co e outras não? E por que nada disso acontece quando a cura é feita com BPO/DMA?

Este livro responde essas perguntas. Para fazer isso, e colocar ordem nas caóticas respostas obtidas na prática, temos que lançar algumas hipóteses sobre as interações entre os participantes da cura. Este livro sugere muitas hipóteses, todas necessárias para explicar esse processo. Uma delas já foi apresentada. Lembrem-se da sugestão, feita nos capítulos anteriores, que apenas um dos grupos hidroperóxido participa da cura? Pois é. Essa é uma das hipóteses que ajudam a explicar a cura iniciada por MEKP. Muitas outras serão sugeridas nos momentos apropriados para explicar os eventos. Estou ciente que estas hipóteses podem estar incompletas ou até incorretas, mas é inegável que elas servem para clarear os resultados aparentemente inexplicáveis.

Neste capítulo vamos mostrar como a arquitetura molecular da resina pode afetar o processo de cura.

8.1 - Influência da arquitetura molecular. A grande diferença na arquitetura das resinas poliéster e vinil éster está nas extremidades, ou pontas, das moléculas. Os ácidos maleico e ftálico têm dois grupos carboxila cada, que reagem com glicóis para formar as moléculas lineares das resinas poliéster. Nesse processo, um dos grupos ácidos fica sem reagir na ponta das moléculas. Isso explica o alto índice de acidez dessas resinas. Os

grupos carboxila presentes nas pontas das moléculas de poliéster têm dois efeitos no processo de cura.

- *Eles atenuam e inibem a ação do cobalto*
- *Eles destroem algumas das muitas moléculas de água oxigenada presentes no MEKP*

As resinas viniléster são feitas combinando epóxi com ácido metacrílico. O ácido metacrílico tem apenas um grupo carboxila, que é consumido ao combinar com a resina epóxi. Assim, as resinas VER não têm carboxilas nas extremidades das moléculas e isso explica seu baixo índice de acidez. A ausência de grupos terminais carboxilas impede que as resinas vinil éster inibam o cobalto e atenuem a água oxigenada presente no MEKP.

Nota. Os poliésteres são obtidos reagindo glicóis com biácidos e suas moléculas terminam em grupos carboxila ou hidroxila. Nesse processo sobram algumas moléculas de água e de glicol que ficam sem reagir. A experiência mostra que as resinas com muita água ou muito glicol residual, ou com alto índice de hidroxila, têm cura mais lenta que as similares onde essas características estão ausentes. Apesar de também inibirem a ação do cobalto, as hidroxilas não destroem a água oxigenada presente no MEKP e por isso não têm o mesmo efeito que as carboxilas.

As combinações de ácidos, epóxies e glicóis resultam em polímeros de estruturas distintas, com diferentes reatividades, índices de acidez, viscosidades e teores de glicóis e de ácidos residuais. Essas diferenças afetam a oferta de radicais livres e a propagação da interligação. A seguir citamos algumas das possíveis maneiras como a estrutura molecular das resinas pode afetar a cura.

- *As resinas de alta acidez formam complexos com o cobalto que inibem sua habilidade de iniciar a geração de radicais livres. Esses complexos tornam o cobalto pesado e ineficiente. O cobalto também forma complexos com grupos hidroxila, água, ácidos livres e glicóis livres. Existem muitas referências na literatura descrevendo o efeito inibidor da água e dos glicóis na cura de resinas ativadas com cobalto.*
- *As resinas de alta acidez podem anular parte da água oxigenada e dos grupos hidroperóxido do dímero e do monômero. Nesse caso trata-se de aniquilação pura e simples, onde as moléculas capturadas ficam permanentemente fora de combate. Portanto, quando curadas com MEKP, as resinas poliéster – de alta acidez – devem seguir um caminho bem diferente do seguido pelas viniléster, que não têm grupos ácidos para atenuar o cobalto e destruir parte das moléculas de água oxigenada.*
- *Algumas resinas podem ter excesso de grupos hidroxila ou de glicóis residuais, que também complexam com o cobalto para retardar o tempo de gel e alongar o intervalo. Uma das causas da dificuldade de curar resinas bisfenólicas é o alto resíduo de bisfenol A monopropoxilado presente nelas. O bisfenol A monopropoxilado tem um grupo terminal hidroxila que inibe a ação do cobalto.*
- *A estrutura molecular das resinas pode também formar um escudo protetor que esconde os grupos insaturados [C=C] e dificulta o acesso dos radicais livres a eles. Esse efeito é especialmente notável nas resinas bisfenólicas, que são lentas para curar, porque têm as insaturações [C=C] escondidas nas moléculas.*
- *As insaturações metacrílicas das resinas vinil éster são mais reativas com oxigênio que as maleicas dos poliésteres. Isso explica porque as resinas VER sofrem forte inibição quando*

curam expostas ao ar, ou quando são catalisadas com MEKP-33. No primeiro caso a interligação é inibida pelo oxigênio do ar e no segundo pelo que é liberado no processo de cura. Por ser rico em água oxigenada, o MEKP-33 libera grande quantidade de oxigênio quando ativado por cobalto.

- *Finalmente temos que levar em conta as diferenças de reatividade entre os polímeros. A grande densidade de insaturações das resinas de alta reatividade faz com que elas vitrifiquem com baixo grau de interligação e cessem prematuramente o progresso da cura. É por isso que essas resinas têm altos teores de estireno residual quando curadas na temperatura ambiente, e geralmente necessitam de pós-cura para atingir cura completa.*

8.2 - Os três grupos de resina. Os modos de interação citados acima explicam como a estrutura da resina pode afetar a cura. Eles são reconhecidos e citados na literatura para esclarecer alguns acontecimentos isolados, mas nunca foram ajuntados de maneira sistemática para modelar o mecanismo da cura. Este livro faz isso e apresenta um modelo completo, que explica o funcionamento de todo o processo e mostra como as três espécies ativas do MEKP interagem com a estrutura molecular das resinas. Nosso modelo facilita o entendimento do mecanismo da cura e explica comportamentos que à primeira vista parecem caóticos ou no mínimo bizarros.

O modelo de cura proposto neste livro classifica as resinas em três grupos, conforme seu índice de acidez seja baixo (≈ 5), médio (≈ 15) ou alto (≈ 30). Para entender essa classificação é necessário conhecer um pouco da arquitetura molecular dos polímeros. Vamos descrever rapidamente o processo de formação dessa arquitetura e ver como os produtos comerciais encaixam nos três grupos propostos.

As resinas ortoftálicas são feitas em um estágio, alimentando o reator com os ácidos ortoftálico e maleico, simultaneamente com o glicol. O ácido maleico é mais reativo e reage primeiro com o glicol, deixando o ácido ftálico por último. É por isso que a maioria dos grupos terminais das resinas ortoftálicas é constituída por monoftalatos. Portanto, o índice de acidez, ou número ácido, das resinas ortoftálicas indica a quantidade de grupos terminais monoftalato presente nelas. Essas resinas têm moléculas curtas e número ácido alto, em torno de 30 mg de KOH por grama de resina. Para facilitar, vamos expressar os números ácidos sem fazer referência à unidade.

As resinas isoftálicas são feitas em dois estágios. No primeiro, o reator é alimentado apenas com ácido isoftálico e glicol. Após a reação desses dois ingredientes, temos o segundo estágio, quando o ácido maleico é adicionado para completar a síntese do polímero. Portanto, essas resinas têm grupos terminais monomaleato. As resinas isoftálicas têm moléculas longas e número ácido médio, em torno de 15.

As resinas bisfenólicas também são feitas em dois estágios. No primeiro, o bisfenol A reage com óxido de propileno para dar um glicol pesado, conhecido como bisfenol A propoxilado. No segundo estágio, o bisfenol A propoxilado reage com ácido maleico. Como o maleico é o único ácido usado para fazer essas resinas, elas terminam em grupos monomaleato. As resinas bisfenólicas têm número ácido alto, em torno de 30.

Concluimos que o índice de acidez, ou número ácido, das resinas poliéster indica a densidade de grupos terminais monoftalato ou monomaleato presentes nelas.

Nota: A propoxilação deixa resíduos de bisfenol A na resina, que inibem a cura e ajudam a explicar porque os poliésteres bisfenólicos são difíceis de curar com cobalto.

Finalmente temos as resinas vinil éster que, como as bisfenólicas, também são feitas modificando bisfenol A em reação separada. No caso de resinas VER, essa modificação é feita usando epicloridrina em lugar do óxido de propileno. O bisfenol A reage com a epicloridrina para produzir a base epóxi que é colocada para reagir com ácido metacrílico. Ao contrário dos ácidos ftálico e maleico, o metacrílico tem apenas um grupo ácido que é consumido quando ele reage com a base epóxi. É por isso que as resinas viniléster têm número ácido baixo, aproximadamente igual a 5.

A figura 8.1 mostra as diferenças entre os grupos terminais das resinas poliéster e viniléster.

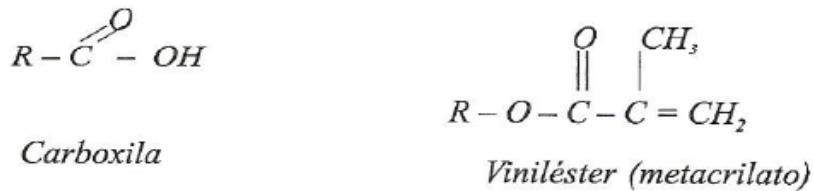


Figura 8.1

Os grupos carboxila presentes nas extremidades das resinas poliéster anulam parcialmente a água oxigenada e inibem a ação do cobalto. As resinas VER não têm esses grupos terminais. Isso explica a grande diferença de comportamento observado na cura dessas resinas com MEKP/Co.

Vamos fazer uma rápida digressão e mostrar com dois exemplos como o resíduo de bisfenol A monopropoxilado das resinas bisfenólicas pode afetar a cura. As tabelas 8.1 e 8.2 mostram as dosagens dos agentes de cura para dar tempos de gel não exatamente iguais, mas bem próximos, em resinas vinil éster, bisfenólica e clorêndica. Podemos notar que as resinas bisfenólicas exigem maior dosagem que as viniléster e as clorêndicas, o que pode ser explicado em parte pelo resíduo de bisfenol A monopropoxilado presente nelas.

	Tempo de gel (minutos)	Cobalto-6	DMA-100	MEKP
Bisfenólica	20 a 30	0,50	0,10	1,25
Viniléster	10 a 20	0,30	0,10	1,25
Clorêndica	20 a 25	0,40	-----	1,25

Tabela 8.1

As resinas bisfenólicas são difíceis de curar e exigem maiores teores de cobalto que as outras. Essa dificuldade pode ser explicada pela arquitetura molecular da resina, que “esconde” as insaturações [C=C] e dificulta o acesso dos radicais livres a elas. Além disso, a inibição do cobalto e a presença de resíduos de bisfenol A monopropoxilado também contribuem para dificultar a interligação das resinas bisfenólicas.

	<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>DMA-100</i>	<i>BPO-50</i>
<i>Bisfenólica</i>	<i>20 a 30</i>	<i>0,50</i>	<i>2,0</i>
<i>Viniléster</i>	<i>15 a 20</i>	<i>0,10</i>	<i>2,0</i>
<i>Clorêndica</i>	<i>25 a 30</i>	<i>0,25</i>	<i>2,0</i>

Tabela 8.2

Esta tabela confirma que as resinas bisfenólicas são mais difíceis de curar que as viniléster e as clorêndicas. Note que para iguais teores de BPO elas exigem 5 vezes mais DMA que as viniléster e 2 vezes mais que as clorêndicas.

Voltando à nossa narrativa, estamos propondo que as resinas sejam classificadas em três grupos conforme seu número ácido seja baixo, médio ou alto. Os três grupos e seus principais integrantes são mostrados a seguir.

Grupo A. Nesse grupo ficam as resinas de número ácido alto, como as ortoftálicas, as bisfenólicas e as clorêndicas, que têm índice de acidez em torno de 30.

Grupo B. Nesse grupo ficam as resinas de baixa acidez, como as viniléster, que têm número ácido em torno de 5.

Grupo M. Nesse grupo ficam as resinas de número ácido médio, como as isoftálicas e as tereftálicas, que têm índice de acidez em torno de 15.

A tabela 8.3 resume as características de interesse desses três grupos.

	<i>Grupo B (Baixo número ácido)</i>	<i>Grupo M (Médio número ácido)</i>	<i>Grupo A (Alto número ácido)</i>
<i>Grupos terminais monomaleato e monoftalato</i>	-----	<i>Isoftálicas e tereftálicas</i>	<i>Ortoftálicas, bisfenólicas e clorêndicas</i>
<i>Grupos terminais metacrilato</i>	<i>Vinil éster</i>	-----	-----

Tabela 8.3

Mostra os integrantes dos três grupos de resina. Essa classificação serve para explicar a cura delas com MEKP/Co.

A classificação das resinas pelo índice de acidez tem papel central no nosso modelo de cura. A experiência mostra que as respostas das resinas ativadas com MEKP variam conforme os números ácidos. Esse é um fato experimental e quanto a isso não há dúvidas. As resinas ortoftálicas e bisfenólicas têm índice de acidez 30 e não espumam quando catalisadas com MEKP-33. As viniléster, que têm acidez 5, espumam imediatamente após a adição desse catalisador. Resta explicar se isso realmente ocorre em virtude do número ácido ou de algum outro mecanismo.

Nossa hipótese é que as resinas de alta acidez não espumam, porque as carboxilas terminais presentes nelas anulam parte da água oxigenada e atenuam a evolução de oxigênio. Mas, essa hipótese precisa ser comprovada experimentalmente. Para fazer essa verificação, nosso colega Fernando Guará executou a experiência que segue.

8.3 - A experiência do Guará. O Fernando Guará foi durante anos gerente técnico do laboratório da Resana, posteriormente Reichhold. Ele fez a experiência fundamental para testar a influência do número ácido na evolução da cura de resinas com MEKP/Co.

É sabido que:

- *As resinas de número ácido 30 não espumam quando curadas com MEKP-33.*
- *As resinas VER de número ácido 5 apresentam forte espumação quando curadas com MEKP-33.*

A experiência consistiu em colocar 100 gramas de resina viniléster acelerada com 240 ppm de cobalto e 500 ppm de DMA em três frascos de vidro.

- *Em um dos frascos a acidez foi aumentada para 30 com adição de ácido maleico.*
- *No segundo frasco a acidez foi aumentada para 30 com adição de ácido ortoftálico.*
- *No terceiro frasco a acidez não foi corrigida, permanecendo com o valor original 5.*

A hipótese sendo testada é que a resina vinil éster com índice de acidez igual a 30 não espuma quando ativada com MEKP-33. Se isso for confirmado, podemos aceitar como verdadeira a hipótese que os grupos terminais carboxila destroem grande parte das moléculas de água oxigenada e atenuam a evolução de oxigênio que leva à formação da espuma.

Levando em conta que as resinas VER têm índice de acidez igual a 5, o Guará adicionou 3,6% de ácido ortoftálico em um frasco e 2,7% de ácido maleico no outro. Essa adição elevou o número ácido para valores próximos a 30. No terceiro frasco nada foi acrescentado e o índice de acidez permaneceu igual a 5.

Os três frascos foram colocados lado a lado e em seguida catalisados com 2,0% de MEKP-33. A resina de controle, sem adição de maleico ou ftálico e com índice acidez

igual a 5, espumou imediatamente após a adição do catalisador. Isso acontece porque o cobalto decompõe a água oxigenada do MEKP-33, liberando oxigênio. As amostras dos dois outros frascos não desenvolveram uma única bolha de espuma, confirmando que de fato os grupos carboxila dos ácidos maleico e ftálico anulam a água oxigenada.

Essa experiência confirma nossa hipótese e explica porque as resinas ortoftálicas e bisfenólicas não espumam quando catalisadas com MEKP-33. Essa experiência não exclui a possibilidade de existirem outros mecanismos que evitem a espumação de resinas viniléster curadas com sistemas de MEKP. Ela apenas confirma que as carboxilas podem fazer isso e nos dá a necessária confiança em nosso modelo.

8.4 - A cura dos três grupos de resina. Os grupos terminais carboxila afetam a cura de duas maneiras. Primeiro, pela formação do já citado complexo que inibe a atividade do cobalto. Depois, pela destruição de parte da água oxigenada. Vamos detalhar isso.

No que diz respeito à inibição do cobalto, os grupos carboxila têm o mesmo efeito que a água residual e as hidroxilas. Eles formam complexos com o cobalto e inibem sua atividade. Esse fato é muito conhecido e é frequentemente citado na literatura. São muitas as evidências comprovando que a água, os álcoois e os glicóis retardam a cura dos sistemas ativados com cobalto e MEKP. Agora estamos complementando essa informação dizendo que os grupos terminais carboxila também fazem isso. Observando a figura 8.2 vemos como fica a atividade relativa do cobalto em resinas representativas dos três grupos.

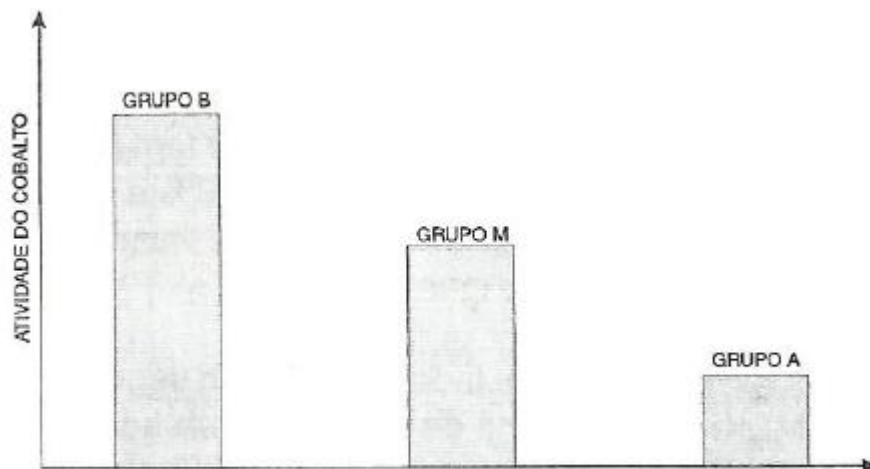


Figura 8.2

Mostra a atividade relativa do cobalto em resinas de baixo, médio e alto índice de acidez. A atividade do cobalto depende não apenas do número ácido, mas também do índice de hidroxilas, da água residual, dos glicóis livres e do agente tixotrópico. Essas espécies também podem formar complexos que retardam a ação do cobalto, de modo que esse gráfico dá apenas uma idéia qualitativa do que ocorre nesses sistemas.

Além de inibir a ação do cobalto, estamos propondo também que os grupos terminais carboxila reagem com água oxigenada como mostrado abaixo.



As carboxilas neutralizam parte da água oxigenada presente no catalisador. E quanto maior o índice de acidez da resina, mais acentuada é essa neutralização. As resinas do grupo B (viniléster) têm acidez baixa e pouco efeito têm na água oxigenada. As do grupo A, ao contrário, têm grande efeito e conduzem a cura por trilhas mais favoráveis. A figura 8.3 mostra a concentração relativa final de água oxigenada em resinas representativas dos três grupos.

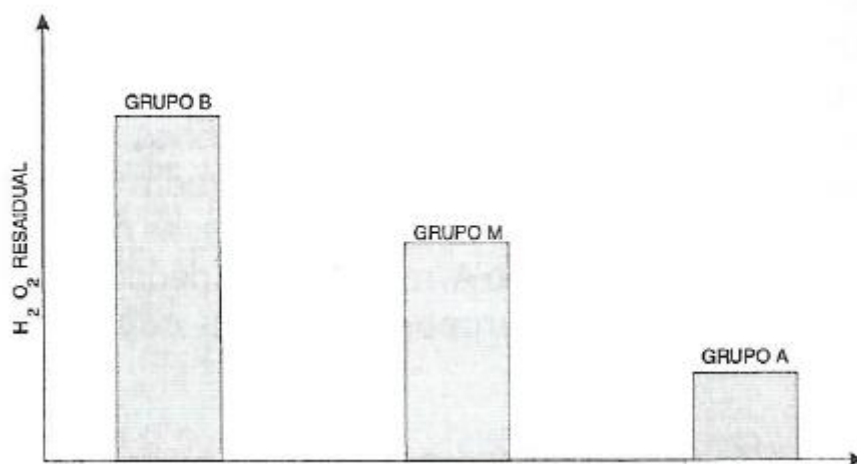


Figura 8.3

Mostra as concentrações relativas de água oxigenada nas resinas dos grupos A, B e M depois da ação dos grupos carboxila. As resinas de baixa acidez, como as viniléster, mantêm o teor original de água oxigenada, ao contrário das bisfenólicas. Nas resinas isoftálicas, de número ácido médio, a neutralização fica entre esses extremos.

As resinas viniléster curadas com MEKP/Co sofrem a combinação perversa de muita água oxigenada, cobalto desinibido e insaturações metacrílicas muito propensas a reagir com oxigênio. Essa combinação não ocorre nas resinas poliéster. A interação de cobalto desinibido com excesso de água oxigenada libera grande quantidade de radicais livres OH⁰. Esses radicais são muito ágeis e, em quantidades excessivas, podem causar danos irreparáveis à qualidade da cura. Além disso, eles reagem entre si e liberam oxigênio gasoso que forma espuma na resina e destrói as insaturações metacrílicas.

Esses detalhes explicam as dramáticas diferenças entre as respostas das resinas viniléster e poliéster quando curadas com o sistema MEKP/Co. No momento vamos citar duas

diferenças. Outras serão apresentadas mais adiante, à medida que desenvolvermos o assunto.

- *Vamos à primeira diferença. Para iguais teores de MEKP e de DMA, as resinas viniléster exigem menos cobalto. Isso pode ser explicado em parte pela inibição do cobalto, que é mais intensa nos poliésteres.*
- *A segunda diferença é a intensa espumação das resinas VER imediatamente após a adição do MEKP. Essa espumação resulta do oxigênio liberado quando os radicais OH^0 reagem entre si. Esse oxigênio destrói as insaturações da resina e inibe a interligação. Além disso, como dissemos, ele forma grande quantidade de espuma.*

As resinas isoftálicas e tereftálicas têm número ácido médio, que neutraliza parcialmente o cobalto e a água oxigenada. Nelas, a intensa espumação observada nas resinas viniléster se manifesta apenas como porosidade. Essas coisas acontecem também nas resinas do grupo A, mas nelas a liberação de oxigênio é muito pequena e passa despercebida.

8.5 - Água oxigenada. Um mal necessário? A água oxigenada é muito ativa em presença de cobalto, liberando com rapidez uma enorme quantidade de radicais livres OH^0 muito ágeis e eficientes para consumir o inibidor e iniciar a cura. Mas, eles também reagem com outros radicais livres e ao fazer isso bloqueiam a interligação. As resinas do grupo A moderam a taxa de liberação de radicais livres OH^0 e reduzem seu efeito danoso. Porém, se o MEKP tiver excesso de água oxigenada, a quantidade de hidroxilas pode ser suficiente para bloquear a interligação de qualquer resina. Os MEKP disponíveis comercialmente têm a concentração de água oxigenada controlada para evitar essa condição.

Para as resinas do grupo B a coisa complica. Nelas, o excesso de OH^0 pode bloquear a interligação e alongar (ao invés de encurtar) o tempo de gel. Em casos extremos – altos teores de água oxigenada - as resinas viniléster podem não interligar de maneira adequada e ficar borrachosas

Existem pelo menos três razões para limitar a concentração de água oxigenada nos MEKP.

- *Excesso de água oxigenada encurta demais o tempo de gel das resinas do grupo A.*
- *O oxigênio liberado na decomposição da água oxigenada pode espumar a resina. A geração de gases é um problema sério nas resinas viniléster, como já mencionado.*
- *Os radicais livres do tipo hidroxila (OH^0) são muito eficientes para bloquear a interligação. Os MEKP com altas concentrações de água oxigenada podem deixar a resina borrachosa e com pouca interligação.*

As tabelas 8.4 e 8.5 mostram os efeitos das três espécies ativas presentes nos MEKP (água oxigenada, monômero e dímero) nos três grupos de resina. É interessante notar como esses efeitos são diferentes e como eles podem ser facilmente explicados pelo modelo de cura sugerido neste livro.

Resinas do grupo A	
<i>Água oxigenada</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Grande efeito no tempo de gel. • Bloqueia a interligação • Pequeno efeito no intervalo • Nenhum efeito no pico
<i>Monômero</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Pequeno efeito no tempo de gel • Grande efeito no intervalo • Aumenta o pico • Ótimo para interligação • Ótimo para pós-cura
<i>Dímero</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Não afeta o tempo de gel. • Pequeno efeito no intervalo • Pequeno efeito no pico • Ótimo para pós-cura

Tabela 8.4

Mostra o efeito das espécies ativas do MEKP nas resinas ortoftálicas, clorêndicas e bisfenólicas. Nessas resinas a inibição do cobalto, combinada com a ação dos grupos terminais carboxila, permitem que os MEKP possam ter até 2,0% de água oxigenada sem causar espumação ou afetar a interligação de maneira significativa.

Resinas do grupo B	
<i>Água oxigenada</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Alonga o tempo de gel. • Não afeta o intervalo • Reduz o pico • Reduz a interligação • Gera espuma
<i>Monômero</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Efeito moderado no tempo de gel • Efeito moderado no intervalo • Efeito moderado no pico • Pode gerar porosidade • Ótimo para pós-cura
<i>Dímero</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Grande efeito no tempo de gel • Grande efeito no intervalo • Grande efeito no pico • Excelente interligação • Não gera espuma • Ótimo para pós-cura

Tabela 8.5

Mostra o efeito das espécies ativas do MEKP nas resinas viniléster. Nessas resinas o cobalto desinibido e a água oxigenada em excesso podem bloquear a interligação e alongar (ao invés de encurtar) o tempo de gel. As espécies pesadas, como o monômero e principalmente o dímero, que são lentas quando ativadas por cobalto inibido têm rapidez na medida certa para curar vinilésteres. Isso explica a excelente interligação e o grande efeito que o dímero tem nos parâmetros de cura dessas resinas.

A tabela 8.6 mostra a composição ideal dos MEKP para curar os três grupos de resina citados neste livro. Os fabricantes de catalisador podem fornecer MEKP especiais para curar resinas diferentes. Como vimos no capítulo 2, as resinas VER devem ser curadas

com um produto com pouca água oxigenada, que estamos tratando pelo nome genérico de MEKP-36. As resinas clorêndias, ortoftálicas e bisfenólicas devem ser curadas com um produto de uso geral, que estamos identificando como MEKP-33.

<i>Resinas do grupo B (VER)</i>	<i>Resinas do grupo A (Orto, HET e bisfenólicas)</i>	<i>Resinas do grupo M (Isoftálicas e tereftálicas)</i>
<p>MEKP-36</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Baixo teor de H₂O₂</i> • <i>Médio teor de monômero</i> • <i>Alto teor de dímero</i> 	<p>MEKP-33</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Alto teor de H₂O₂</i> • <i>Alto teor de monômero</i> • <i>Baixo teor de dímero</i> 	<p>-----</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Médio teor de H₂O₂</i> • <i>Alto teor de monômero</i> • <i>Médio teor de dímero</i>

Tabela 8.6

Mostra a composição dos MEKP usados para curar os três grupos de resina. Este livro trata os produtos para viniléster pelo nome genérico de MEKP-36. Os de uso geral, para resinas ortoftálicas, clorêndicas e bisfenólicas são tratados como MEKP-33. Não existe no mercado um catalisador específico para resinas isoftálicas ou tereftálicas.

A tabela 8.7 relaciona o mecanismo de interação das três espécies ativas do MEKP com os três grupos de resina.

	<i>MEKP com excesso de água oxigenada</i>	<i>MEKP com excesso de monômero</i>	<i>MEKP com excesso de dímero</i>
<i>Grupo A. (Poliésteres ortoftálico, clorêndico e bisfenólico)</i>	<i>O alto índice de acidez destrói parte da H₂O₂, inibe o cobalto e permite a cura sem espumação. Excesso de água oxigenada reduz o tempo de gel e bloqueia a interligação.</i>	<i>A resina cura sem espumar. O tempo de gel é longo, mas a cura é satisfatória.</i>	<i>O cobalto é pouco reativo com dímeros. Isso, combinado com a inibição do cobalto, resulta em cura lenta, com longo tempo de gel e baixo pico.</i>
<i>Grupo M (Poliéster isoftálico e tereftálico).</i>	<i>O baixo número ácido pode ser insuficiente para destruir a água oxigenada e por isso essas resinas podem desenvolver porosidade. A interligação pode ser bloqueada.</i>	<i>A cura acontece sem porosidade. Os radicais pesados iniciam a cura sem problemas. A baixa acidez explica a maior reatividade das resinas iso em comparação às orto.</i>	<i>A inibição ácida, apesar de pequena, é um empecilho para a cura. Porém, adicionando DMA, é possível curar essas resinas com esse tipo de MEKP.</i>
<i>Grupo B (Viniléster)</i>	<i>Dependendo da concentração de H₂O₂, a resina nem gela. A geração de oxigênio espuma a resina. O oxigênio destrói as insaturações metacrílicas e impede que elas interliguem.</i>	<i>Pequena tendência a espumar e causar porosidade. Os MEKP's com altos teores de monômero não servem para curar essas resinas.</i>	<i>O cobalto desinibido tem atividade suficiente para iniciar a cura. O baixo teor de H₂O₂ reduz a espumação. O uso de DMA é recomendado para potencializar o cobalto.</i>

Tabela 8.7

Mostra a interação dos três grupos de resina com as três espécies ativas do MEKP.

Terminamos aqui o que tínhamos a dizer sobre a influência da arquitetura molecular das resinas na cura feita com MEKP/Co. Os capítulos que seguem mostram vários exemplos de aplicação desses conceitos.

Capítulo 9

Relações molares

Introdução. Vamos iniciar este capítulo mencionando uma confusão frequente enfrentada por transformadores na indústria de compósitos. Essa confusão ocorre quando o mercado oferece aditivos idênticos em soluções com concentrações diferentes. Já citamos o caso do octoato de cobalto, que pode ser fornecido em soluções com 1%, 6% ou 12% de metal ativo. Essas diferentes concentrações dificultam a comunicação, podendo ocasionar erros graves. Por exemplo, se uma formulação mencionar 0,3% de octoato de cobalto, sem especificar a concentração do metal, o formulador fica indeciso e inseguro na hora de fazer a dosagem. Afinal, deve ele usar solução com 1%, 6% ou 12% de metal?

Para evitar essa confusão, é aconselhável citar, de maneira clara e explícita, as concentrações do aditivo nas soluções de espécies ativas. É isso que fazemos nesse livro, onde sempre escrevemos, por exemplo, BPO-50 para indicar solução de peróxido de benzoila com concentração 50%, ou DMA-100 para indicar dimetil anilina 100% puro. Outra maneira é expressar os teores de aditivos considerando apenas suas partes ativas, sem levar em conta a presença de diluentes, plastificantes e outras coisas. Vamos exemplificar isso.

A tabela 9.1 mostra uma formulação típica para cura a frio de resinas poliéster.

<i>Ingrediente</i>	<i>Composição em partes por 1 000</i>	<i>Composição em partes por cem</i>	<i>Composição em partes por cem, considerando apenas as espécies ativas</i>
<i>Cobalto-1</i>	<i>18 partes</i>	<i>1,8</i>	<i>0,018 de metal cobalto</i>
<i>Cobalto-6</i>	<i>3 partes</i>	<i>0,3</i>	<i>0,018 de metal cobalto</i>
<i>Cobalto-12</i>	<i>1,5 partes</i>	<i>0,15</i>	<i>0,018 de metal puro</i>
<i>MEKP-33</i>	<i>15 partes</i>	<i>1,5</i>	<i>0,50 de espécies ativas</i>
<i>Resina</i>	<i>1 000 partes</i>	<i>100,0</i>	<i>100,0</i>

Tabela 9.1

A composição expressa em partes por cem indica as gramas de aditivo por cem gramas de resina, independente da concentração dele. A mesma composição pode ser expressa considerando apenas as partes ativas do aditivo. As formulações expressas em termos de metal puro evitam confusão.

9.1 – Teores expressos em ppm. Quando expressas em partes por cem, as doses de espécies ativas podem resultar em números muito pequenos, como 0,018 partes por cem de cobalto. Para evitar isso, os teores podem ser expressos em partes por milhão – ppm – em vez de partes por cem. A expressão abaixo calcula o teor ativo de qualquer aditivo em ppm, considerando a concentração da solução em que ele é fornecido e a percentagem em que essa solução entra na formulação.

$$[\text{teor do aditivo em ppm}] = 100 \times (\% \text{ na solução}) \times (\% \text{ na formulação})$$

Para os números da tabela 9.1, os teores de cobalto ativo expressos em ppm são

$$[\text{teor de cobalto}] = 100 \times (1,0\% \text{ na solução}) \times (1,8\% \text{ na formulação}) = 180 \text{ ppm}$$

$$[\text{teor de cobalto}] = 100 \times (6,0\% \text{ na solução}) \times (0,3\% \text{ na formulação}) = 180 \text{ ppm}$$

$$[\text{teor de cobalto}] = 100 \times (1,2\% \text{ na solução}) \times (0,15\% \text{ na formulação}) = 180 \text{ ppm}$$

Vamos convencionar que todas as vezes que o nome do aditivo for escrito entre colchetes, seu teor será expresso em partes ativas por milhão.

$$[\text{nome do aditivo}] = \text{teor ativo em ppm}$$

Vamos aplicar essa fórmula para o MEKP citado na tabela 8.1.

O teor de MEKP-33 em ppm é

$$[\text{MEKP}] = 100 \times (33\% \text{ na solução}) \times (1,5\% \text{ na formulação}) = 4950 \text{ ppm}$$

Esse teor inclui as três espécies ativas. Os teores de cada espécie em particular são computados a partir de suas percentagens na solução. Para o MEKP-33 essas percentagens são 2% de água oxigenada, 25% de monômero e 6% de dímero.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \times (2\% \text{ na solução}) \times (1,5\% \text{ na formulação}) = 300 \text{ ppm}$$

$$[\text{monômero}] = 100 \times (25\% \text{ na solução}) \times (1,5\% \text{ na formulação}) = 3750 \text{ ppm}$$

$$[\text{dímero}] = 100 \times (6\% \text{ na solução}) \times (1,5\% \text{ na formulação}) = 900 \text{ ppm}$$

Observe que $300 + 3750 + 900 = 4950$, indicando que a soma dos teores de cada espécie deve ser igual ao teor das três.

Continuando os exemplos, os teores em ppm de peróxido de benzoíla e de dimetil anilina numa formulação com 4% de BPO-50 e 0,2% de DMA-100 são

$$[\text{BPO}] = 100 \times (50\% \text{ na solução}) \times (4\% \text{ na formulação}) = 20\,000 \text{ ppm}$$

$$[\text{DMA}] = 100 \times (100\% \text{ na solução}) \times (0,2\% \text{ na formulação}) = 2\,000 \text{ ppm}$$

Os teores expressos em ppm referem-se às espécies ativas puras, sem levar em conta os solventes, plastificantes, etc, que as acompanham. Por exemplo, 180 ppm de cobalto quer dizer 180 partes de metal para 1 milhão de partes de resina.

Dito isso, estamos prontos para iniciar a discussão das relações molares.

9.2 – As relações molares. A eficiência dos sistemas de cura depende das quantidades de moléculas ativas de cada ingrediente. Por exemplo, dado que uma molécula de DMA ativa outra de BPO, é interessante saber quantas moléculas de BPO existem numa formulação para cada molécula de DMA. Esse conhecimento é útil para decidir se a formulação está bem balanceada, sem excesso ou escassez de uma espécie em relação à outra.

As relações molares entre duas substâncias A e B podem ser calculados pela expressão

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{[A]}{[B]} \times \frac{[\text{peso molecular de B}]}{[\text{peso molecular de A}]}$$

Onde

$$\frac{[A]}{[B]} \text{ é a relação molar entre A e B}$$

$$[A] \text{ é o teor de A em ppm}$$

[B] é o teor de B em ppm

Portanto, as relações molares entre as substâncias A e B são diretamente proporcionais às suas doses – expressas em ppm – e inversamente proporcionais aos seus pesos moleculares. A tabela 9.2 mostra os pesos moleculares das substâncias ativas que nos interessam.

<i>Aditivo</i>	<i>Peso atômico ou molecular</i>	<i>Comentários</i>
<i>H₂O₂</i>	<i>34</i>	
<i>MEKP monômero</i>	<i>122</i>	
<i>MEKP dímero</i>	<i>210</i>	
<i>MEKP-33</i>	<i>132</i>	<i>Média ponderada das três espécies ativas</i>
<i>MEKP-36</i>	<i>188</i>	<i>Média ponderada das três espécies ativas</i>
<i>Cobalto</i>	<i>59</i>	<i>Peso atômico</i>
<i>Cobre</i>	<i>63,5</i>	<i>Peso atômico</i>
<i>DMA</i>	<i>121</i>	
<i>DEA</i>	<i>149</i>	
<i>BPO</i>	<i>242</i>	
<i>AAP</i>	<i>134</i>	
<i>CHP</i>	<i>152</i>	
<i>Hidroquinona</i>	<i>110</i>	
<i>TBC</i>	<i>166</i>	
<i>Grupo insaturado [C = C]</i>	<i>24</i>	<i>2 átomos de carbono</i>
<i>Estireno</i>	<i>104</i>	

Tabela 9.2

Pesos atômicos e moleculares das espécies ativas presentes no processo de cura a frio. Para as misturas de espécies, são mostrados os pesos moleculares médios

9.3 – Calculando as relações molares. Vamos ver alguns exemplos de cálculo das relações molares.

Exemplo 1. Calcular as relações molares para as espécies ativas de uma resina vinil éster curada com 1,25% de MEKP-36, 0,20% de cobalto-6 e 0,15% de DMA-100. Vamos supor a resina inibida com 0,01% de hidroquinona 100% pura.

A primeira coisa a fazer é calcular os teores em ppm de cada espécie ativa.

$$[MEKP] = 100 \times (36\% \text{ na solução}) \times (1,25\% \text{ na formulação}) = 4500 \text{ ppm}$$

$$[H_2O_2] = 100 \times (0,5\% \text{ na solução}) \times (1,25\% \text{ na formulação}) = 63 \text{ ppm}$$

$$[\text{monomero}] = 100 \times (10\% \text{ na solução}) \times (1,25\% \text{ na formulação}) = 1250 \text{ ppm}$$

$$[\text{dimer}] = 100 \times (25,5\% \text{ na solução}) \times (1,25\% \text{ na formulação}) = 3187 \text{ ppm}$$

$$[\text{cobalto}] = 100 \times (6\% \text{ na solução}) \times (0,2\% \text{ na formulação}) = 120 \text{ ppm}$$

$$[DMA] = 100 \times (100\% \text{ na solução}) \times (0,15\% \text{ na formulação}) = 1500 \text{ ppm}$$

$$[HQ] = 100 \times (100\% \text{ na solução}) \times (0,01\% \text{ na formulação}) = 100 \text{ ppm}$$

Conhecidos os teores em ppm e usando os pesos moleculares da tabela 9.2, as relações molares são

$$\left[\frac{MEKP}{DMA} \right] = \frac{[4500]}{[1500]} \times \frac{[121]}{[188]} = 1,9$$

Existem quase 2 moléculas ativas de MEKP (todas três) para cada uma de DMA. Isso não tem relevância, porque o DMA atua de fato no cobalto.

$$\left[\frac{MEKP}{\text{cobalto}} \right] = \frac{[4500]}{[120]} \times \frac{[59]}{[188]} = 11,8$$

Existem quase 12 moléculas ativas de MEKP (todas três) para cada átomo de cobalto. Isso está correto, porque o cobalto é regenerado no processo de cura. Essa relação molar indica que o cobalto deve reciclar 12 vezes, passando de co^{+2} a co^{+3} e de volta a co^{+2} para decompor todas as moléculas ativas de MEKP. Na prática isso não acontece, porque muitas moléculas de catalisador ficam sem reagir. Se dobrarmos a dose do MEKP de 1,25% para 2,50%, essa relação molar também dobra, passando 24:1. Nessa nova situação, a probabilidade de colisão das moléculas de catalisador com o cobalto aumenta, e a cura avança com mais rapidez. Observe que a quantidade de catalisador é muito maior que a de cobalto. Isso é assim, porque o cobalto é inteiramente regenerado e reciclado no processo.

$$\left[\frac{MEKP}{HQ} \right] = \frac{[4500]}{[100]} \times \frac{[110]}{[188]} = 26,3$$

Existem 26 moléculas ativas de MEKP (todas três) para cada molécula de HQ. Isso indica que a hidroquinona é rapidamente consumida, servindo apenas para controlar o tempo de gel.

$$\left[\frac{DMA}{\text{cobalto}} \right] = \frac{[1500]}{[120]} \times \frac{[59]}{[121]} = 6,1$$

Existem 6 moléculas de DMA para cada átomo de cobalto. Isso parece indicar que está sobrando DMA. Não existe estudo estabelecendo o intervalo ótimo para a relação molar entre o DMA e o cobalto nesses sistemas, mas eu suspeito que 6:1 é uma relação muito alta. Se minha impressão estiver correta, a quantidade de DMA-100 acima 0,05% (500 ppm) em sistemas MEKP + cobalto + DMA não tem efeito apreciável na cura. Isso pode ser confirmado observando as tabelas 4.1 e 4.2. A função do DMA nesses sistemas é rejuvenescer o cobalto, promovendo a rápida reciclagem da forma pouco ativa co^{+3} para a mais ativa co^{+2}

Exemplo 2. Continuar a análise do exemplo 1, calculando as relações molares das demais espécies ativas

$$\left[\frac{\text{dímero}}{\text{monômero}} \right] = \frac{[3187]}{[1250]} \times \frac{[122]}{[210]} = 1,5$$

Existem 1,5 moléculas de dímero para cada uma de monômero

$$\left[\frac{\text{dímero}}{H_2O_2} \right] = \frac{[3187]}{[63]} \times \frac{[34]}{[210]} = 8,2$$

O MEKP-36 é rico em dímero e pobre em água oxigenada. Para ele existem aproximadamente 8 moléculas de dímero para cada uma de água oxigenada.

O mesmo procedimento de cálculo e a mesma interpretação valem para as demais espécies ativas. Os resultados são mostrados abaixo.

$$\left[\frac{\text{dímero}}{\text{cobalto}} \right] = \frac{[3187]}{[120]} \times \frac{[59]}{[210]} = 7,5$$

$$\left[\frac{\text{monômero}}{\text{cobalto}} \right] = \frac{[1250]}{[120]} \times \frac{[59]}{[122]} = 5,0$$

$$\left[\frac{H_2O_2}{\text{cobalto}} \right] = \frac{[63]}{[120]} \times \frac{[59]}{[34]} = 1,0$$

Um resultado interessante é obtido comparando as relações molares entre a hidroquinona e as espécies ativas do MEKP.

$$\left[\frac{H_2O_2}{HQ} \right] = \frac{[63]}{[100]} \times \frac{[110]}{[34]} = 2,0$$

$$\left[\frac{\text{dímero}}{HQ} \right] = \frac{[3187]}{[100]} \times \frac{[110]}{[210]} = 17,0$$

$$\left[\frac{\text{monômero}}{HQ} \right] = \frac{[1250]}{[100]} \times \frac{[110]}{[122]} = 11,0$$

O sistema de cura do exemplo 1 tem 2 moléculas de água oxigenada, 17 de dímero e 11 de monômero para cada uma de hidroquinona. Isso significa que a HQ não é suficiente nem para neutralizar a água oxigenada, que nesse caso pode ter um pequeno efeito no tempo de gel e na geração de oxigênio. Portanto, quando dizemos que o MEKP-36 não espuma resinas vinil éster, na realidade queremos dizer que ele espuma menos que o MEKP-33, porque sempre sobram algumas moléculas de água oxigenada para causar esse problema.

A existência de apenas 1 molécula de HQ para 2 de água oxigenada implica que ela é praticamente consumida no início da cura, controlando apenas o tempo de gel. A análise das relações molares indica que a hidroquinona tem efeito desprezível no intervalo e no pico exotérmico.

9.3 – As três temperaturas de transição vítrea. Os laminados curados a frio têm três temperaturas de transição vítrea.

- *T_{ga} é a temperatura de transição vítrea obtida sem pós-cura. Seu valor depende da duração e da temperatura do pico exotérmico. Os laminados de grande espessura e curados com sistemas rápidos liberam grandes quantidades de calor, produzem picos elevados e favorecem a obtenção altos T_{ga}.*
- *T_{gp} é a temperatura de transição vítrea obtida após a pós-cura.*

- *T_g é a máxima temperatura de transição vítrea, correspondente à máxima interligação possível para qualquer resina. O T_g é medido em laboratório, para cada resina, sendo informado pelo fabricante.*

Esses conceitos serão discutidos com detalhes no capítulo 14.

Exemplo 3. Este exemplo se aplica a um laminado de 6,0 mm de espessura, feito com 30% de fibras de vidro picadas e 70% de resina vinil éster de bisfenol A. Vamos comparar o desempenho de dois sistemas de cura formulados para 20 minutos de tempo de gel em ensaio de copo a 25C. A tabela 9.3 mostra os resultados do experimento.

Sistema de cura	Tempo de gel (copo 25C)	Pico no centro do laminado	T _{ga} (sem pós-cura)	T _{gp} (com pós-cura)	T _g (T _g máximo)
2% MEKP-36 0,4% cobalto-6	20 minutos	60 C	54 C	105 C	105 C
2% BPO-50 0,15% DMA-100	20 minutos	113 C	78 C	88 C	105 C

Tabela 9.3 (fonte: referência 4)

Mostra os resultados obtidos na cura de um laminado de espessura 6,0 mm, feito com 30% de fibras picadas e resina VER curada com dois sistemas diferentes. As temperaturas de pico foram medidas com termopares inseridos no centro dos laminados. Os tempos de gel foram medidos em copo.

As relações molares para os sistemas da tabela 9.3 são calculados como no exemplo anterior

$$\left[\frac{MEKP}{cobalto} \right] = \frac{[7200]}{[240]} \times \frac{[59]}{[240]} = 10$$

$$\left[\frac{H_2O_2}{cobalto} \right] = \frac{[100]}{[240]} \times \frac{[59]}{[34]} = 0,7$$

$$\left[\frac{monomero}{cobalto} \right] = \frac{[2000]}{[240]} \times \frac{[59]}{[122]} = 4$$

$$\left[\frac{dimerio}{cobalto} \right] = \frac{[5100]}{[240]} \times \frac{[59]}{[210]} = 6$$

$$\left[\frac{BPO}{DMA} \right] = \frac{[10000]}{[1500]} \times \frac{[121]}{[242]} = 3,3$$

$$\left[\frac{BPO}{H_2O_2} \right] = \frac{[10000]}{[100]} \times \frac{[34]}{[242]} = 14$$

$$\left[\frac{BPO}{monomero} \right] = \frac{[10000]}{[2000]} \times \frac{[122]}{[242]} = 2,5$$

$$\left[\frac{BPO}{dimerio} \right] = \frac{[10000]}{[5100]} \times \frac{[210]}{[242]} = 1,7$$

$$\left[\frac{cobalto}{DMA} \right] = \frac{[240]}{[1500]} \times \frac{[121]}{[59]} = 0,33$$

Observando a tabela 9.3, notamos que a temperatura de pico do laminado curado com BPO/DMA chega a 113 C, contra apenas 60 C para o ativado com MEKP/Co. Isso explica a melhor interligação obtida com BPO quando a cura é feita sem pós-cura. Porém, essa situação inverte depois da pós-cura, indicando que a grande rapidez do BPO bloqueia a interligação de

modo permanente e irreversível. Essa importante constatação é explicada com detalhes a seguir.

Vamos iniciar discutindo os resultados do laminado curado com o rápido sistema BPO/DMA. O pico de 113C é sem dúvida suficiente para tirar a massa de resina do estado vítreo e deveria dar cura plena. Mas não deu. Observe o $T_g = 78C$, muito abaixo do $T_g = 105C$ típico de resinas VER. Observe também como a pós-cura desse laminado aumentou a temperatura de transição vítrea do valor $T_g = 78C$ para $T_{gp} = 88C$. Esse modesto indica que o pico de 113C não teve duração suficiente para completar a cura. Para entender esses resultados, vamos calcular os graus de interligação obtidos com BPO, lembrando que a máxima temperatura de transição vítrea das resinas VER de bisfenol A é $T_g = 105C$.

Antes da pós-cura

$$(\text{grau de interligação}) = \frac{78}{105} \times 100 = 74\%$$

Esse resultado reflete a curta duração do pico 113C.

Depois da pós-cura

$$(\text{grau de interligação}) = \frac{88}{105} \times 100 = 84\%$$

Observe que a pós-cura não deu interligação plena. Isso é explicado pelo excesso de radicais livres liberados pelo sistema BPO/DMA.

Vamos agora analisar os números do lento sistema MEKP/Co. Observe que o pico exotérmico baixo, apenas 60C, produz T_g (sem pós-cura) também baixo, de 54C. Quando a cura acontece assim, devagar, as interligações têm maior chance de acontecer e o T_{gp} (depois da pós-cura) é mais elevado. Nesse caso ele atinge 105C, que é valor máximo esperado para essa resina. A dupla MEKP/Co dá os seguintes graus de interligação.

Antes da pós-cura

$$(\text{grau de interligação}) = \frac{54}{105} \times 100 = 51\%$$

Esse resultado reflete o baixo pico exotérmico de 60C.

Depois da pós-cura

$$(\text{grau de interligação}) = \frac{105}{105} \times 100 = 100\%$$

Esses resultados indicam que, para obter a máxima interligação, a cura deve evoluir de maneira gradual e a temperatura de pós-cura deve ser mantida durante tempo suficiente para completar o processo. Os altos picos avançam a cura, mas muitas vezes não têm a duração necessária para completar o processo. Além disso, deve ser lembrado que excesso de radicais bloqueiam a interligação. Esse é um problema dos sistemas muito rápidos, que são eficientes para fazer a cura na temperatura do ambiente, mas dão resultados piores depois da pós-cura. Esse tópico será retomado com muita ênfase em outro capítulo.

Exemplo 4. Vamos ver agora como calcular as relações molares entre o MEKP, o BPO, e as duplas ligações [C = C] do sistema. Vamos fazer isso para uma resina ortoftálica de reatividade média, com a composição abaixo.

Ácido maleico	1 mole
Ácido ortoftálico	1 mole
Propileno Glicol	2 moles
Estireno	40% da massa total

A concentração de grupos insaturados [C = C] expressa em ppm para esse sistema é calculada usando a mesma expressão usada antes. Para isso, é preciso conhecer as concentrações de grupos insaturados na resina e no estireno.

O peso molecular da resina é calculado apenas para a unidade repetida da cadeia polimérica, que nesse caso é composta por 1 molécula de ácido maleico, 1 de ácido ortoftálico e 2 de propileno glicol. Fazendo as contas e descontando as 3 moléculas de água eliminadas na esterificação, obtemos o peso molecular 380 para essa unidade repetida de resina poliéster

A concentração de grupos [C = C] na resina é $24/380 = 0,066 = 6,3\%$

A concentração de grupos [C = C] no estireno é $24/104 = 0,231 = 23,1\%$

Assim, o teor de grupos [C = C] em ppm no sistema resina + estireno é

$$[C = C] = 100 \times 60 \times 6,3 + 100 \times 40 \times 23,1$$

$$[C = C] = 37\ 800 + 92\ 400 = 130\ 200\ ppm$$

Observe que $92\ 400/132\ 200 = 0,70$, indicando que o estireno contém 70% das duplas ligações presentes na massa. Essa é uma constatação interessante. As insaturações presentes na massa estão localizadas principalmente nas moléculas de estireno.

O peso molecular médio do sistema resina + estireno é $(0,60).(380) + (0,40).(104) = 270$.

Finalmente temos todas as informações necessárias para calcular as relações molares desejadas. Vamos fazer os cálculos para 1% de MEKP-33 e 1,0% de BPO-50. Os teores desses aditivos em ppm são.

$$[MEKP] = 100.(1,0).(33) = 3300\ ppm$$

$$[BPO] = 100.(1,0).(50) = 5000\ ppm$$

Em seguida calculamos as relações molares

$$\frac{[C = C]}{[MEKP]} = \frac{[130\ 200]}{[3\ 300]} \times \frac{[132]}{[270]} = 19$$

$$\frac{[C = C]}{[BPO]} = \frac{[130\ 200]}{[5\ 000]} \times \frac{[242]}{[270]} = 23$$

Os cálculos indicam que a adição de 1,0% desses catalisadores resulta em 19 e 23 grupos insaturados respectivamente para cada molécula ativa de MEKP-33 e de BPO-50. É por isso que os catalisadores são conhecidos como iniciadores. A quantidade deles é muito pequena em relação a das duplas ligações, significando que eles apenas iniciam o processo de cura. Em outras palavras, a reação em cadeia que propaga a cura é apenas iniciada pelos catalisadores.

Vamos considerar agora que, por descuido, tenhamos dosado quantidades excessivas de catalisador, por exemplo 10% em vez de 1% de MEKP-33. Se isso acontecer a relação molar passa a ser de 1,9 insaturações para cada molécula ativa de catalisador. É óbvio que o excesso de radicais livres liberado nesse caso converte rapidamente a quase totalidade das insaturações, dando cura completa, com alta temperatura de pico e baixo teor de estireno residual. Mas, a interligação é insatisfatória, deixando a massa curada borrachosa e com baixo Tga. Isso acontece porque radicais livres em excesso bloqueiam a interligação.

Exemplo 5. A referência 37 informa que, para curar resinas vinil éster, as proporções entre os teores de catalisadores e de aceleradores devem ficar dentro de intervalos bem definidos. Aliás, isso é verdade para a cura de qualquer resina.

Os intervalos citados são.

- Entre 10 e 3 partes de MEKP-36 para 1 parte de cobalto-6
- Entre 30 e 20 partes de BPO-50 para 1 parte de DMA-100

Vamos expressar esses números em termos de relações molares.

Para 10 partes de MEKP-36 e 1 de cobalto-6, temos

$$\left[\frac{MEKP}{cobalto} \right] = \frac{10 \times 36}{188} \times \frac{59}{6} = 19$$

Para 3 partes de MEKP-36 e 1 de cobalto-6

$$\left[\frac{MEKP}{cobalto} \right] = \frac{3 \times 36}{188} \times \frac{59}{6} = 6$$

Para 30 partes de BPO-50 e 1 de DMA-100

$$\left[\frac{BPO}{DMA} \right] = \frac{30 \times 50}{242} \times \frac{121}{100} = 7,5 \cong 8$$

Para 20 partes de BPO-50 e 1 de DMA-100

$$\left[\frac{BPO}{DMA} \right] = \frac{20 \times 50}{242} \times \frac{121}{100} = 5$$

As relações molares do [MEKP/Co] são maiores que as do [BPO/DMA]. Isso pode ser explicado pela regeneração do cobalto no processo de cura, o que não acontece com o DMA. A tabela 9.4 compara as relações molares e por peso.

<i>Relações MEKP-36/cobalto-6</i>		<i>Relações BPO-50/DMA-100</i>	
<i>Por peso</i>	<i>Relações molares</i>	<i>Por peso</i>	<i>Relações molares</i>
<i>Max. 10:1</i>	<i>Max. 19:1</i>	<i>Max. 30:1</i>	<i>Max. 8:1</i>
<i>Min. 3:1</i>	<i>Min. 6:1</i>	<i>Min. 20:1</i>	<i>Min. 5:1</i>

Tabela 9.4

Mostra as máximas e mínimas relações molares e por peso entre os catalisadores e os aceleradores usados para curar resinas vinil éster. Os números acima estão de acordo com a referência 37.

Terminamos aqui nossos comentários sobre as relações molares. Nos capítulos que seguem faremos uso frequente delas.

Capítulo 10

As reações na cura

Introdução – Neste capítulo vamos mostrar as reações químicas que acontecem no processo de cura a frio. A visualização dessas reações facilita o entendimento dos mecanismos de interação e serve para fazer previsões sobre o processo. Infelizmente a literatura disponível não trata desse assunto, de modo que as reações propostas neste capítulo foram criadas por mim com base em meu deficiente conhecimento. Essas sugestões podem ser muito simplistas e dar uma visão incompleta dos acontecimentos. É possível que algumas devam ser modificadas ou até descartadas. Mas, corretas ou não, elas são úteis para explicar os fatos estranhos que acontecem na cura e na pós-cura das resinas poliéster e vinil éster.

Na discussão que segue as reações são apresentadas na mesma sequência em que elas ocorrem no processo, começando com as que acontecem antes da resina gelar e terminando com as que fazem a pós-cura. Vamos iniciar nossa discussão apresentando os eventos complicados e cheios de detalhes que explicam a ação do MEKP. Os eventos típicos da cura com os sistemas do BPO são mais simples, sendo por isso discutidos no final do capítulo.

10.1 - As reações na cura com MEKP. A resposta das resinas ativadas com MEKP é muito complexa e pode parecer paradoxal sem a ajuda de um modelo teórico. Os eventos que ocorrem quando a cura é feita com esse catalisador dependem das concentrações e do modo de interação de cada uma de suas três espécies ativas com a resina, com o cobalto e com o DMA. O modelo apresentado neste livro está baseado nessas interações. Ele foi desenvolvido para explicar o mecanismo da cura e para esclarecer os acontecimentos estranhos observados quando a resina é ativada com a dupla MEKP/Co.

Dependendo da resina, a mesma espécie ativa do MEKP pode ter efeitos contrários nos parâmetros da cura. Algumas resinas respondem com aumento, outras com redução, do tempo de gel. A água oxigenada, por exemplo, pode alongar (ao invés de encurtar) o tempo de gel das resinas vinil éster. As respostas observadas na cura de diferentes resinas ativadas pelos mesmos catalisadores podem parecer caóticas e até paradoxais, recheadas de acontecimentos estranhos e que à primeira vista parecem ser inexplicáveis. Algumas tentativas tímidas e incompletas foram feitas para explicar isso. Mas, nenhuma delas leva em conta a atuação sistemática de todos os atores desse drama, e por isso os resultados deixam muito a desejar. Temos conhecimento de tentativas que levam em conta as diferentes atividades das espécies ativas do MEKP. Existem outras que baseiam suas explicações na inibição do cobalto pelos glicóis e pela água residual. Mas, até hoje ninguém apresentou uma explicação completa e capaz de justificar todos os fatos observados no processo de cura. O modelo sugerido neste livro pretende ser abrangente a ponto de explicar todos esses acontecimentos. Ele faz isso considerando não apenas as influências citadas acima, mas também as interações da resina com o MEKP e com o cobalto. Essas interações nunca foram levadas em conta em modelos anteriores.

As páginas que seguem mostram como este novo modelo é capaz de explicar todos os eventos estranhos que ocorrem nos processos de cura a frio.

10.2 - O modelo. As propriedades da resina que afetam as reações da cura são o índice de acidez, o número de hidroxila e o teor de água residual. A rigidez e a reatividade da molécula da resina têm efeito apenas quantitativo, aumentando ou reduzindo a velocidade da cura. Esses parâmetros não afetam as reações de cura. Vamos justificar essa afirmação citando alguns exemplos. Os poliésteres bisfenólicos de moléculas pesadas e rígidas curam mais devagar que os ortoftálicos leves e flexíveis. Da mesma maneira, as resinas muito reativas interligam com rapidez e logo atingem um estado de pouca vibração molecular que dificulta o avanço da interligação. Coisas assim têm um grande efeito quantitativo no grau e na velocidade da cura, mas não afetam a natureza das reações. Elas explicam, entre outras coisas, porque as resinas de alto desempenho são mais difíceis de curar que as de uso geral.

As páginas que seguem mostram as reações que governam a cura. Vamos explicar como a arquitetura molecular da resina pode interagir com as espécies ativas do MEKP ou formar complexos que inibem a ação do cobalto. Essas interações têm reflexos imediatos nas reações e são elas que explicam os acontecimentos estranhos observados na cura. Os efeitos da reatividade, da rigidez molecular e dos impedimentos espaciais que afetam a velocidade da cura serão apenas citados de passagem e sem detalhamento. Como dito antes, nosso objetivo nesse livro é abrir a caixa preta do processo de cura.

Nosso modelo supõe que o cobalto atue apenas nos grupos hidroperóxido [R-O-O-H]. Portanto, os grupos peróxido [O-O] presentes na espécie dímero são ignorados nas curas feitas com o sistema MEKP/Co. O modelo supõe também que apenas um dos dois grupos hidroperóxido das espécies monômero e dímero participem da cura na temperatura ambiente, isto é, sem pós-cura. Essa última hipótese pode parecer estranha, mas é justificada lembrando que o radical livre liberado pela abertura do primeiro hidroperóxido perde mobilidade ao ligar com a resina. Essa perda de mobilidade reduz drasticamente a probabilidade do segundo grupo colidir com os íons de cobalto, tornando-o praticamente inerte. Portanto, nosso modelo supõe que na prática tudo se passa como se as espécies dímero e monômero tivessem apenas um – e não dois - grupos hidroperóxido por molécula. Enquanto o primeiro grupo reage, o outro fica dormente no sistema, sem participar da cura. O segundo grupo fica de reserva, sendo ativado apenas na pós-cura.

Dito isso, vamos descrever as reações que controlam o processo, começando com as que ocorrem imediatamente após a ativação da resina.

10.3 - Imediatamente após a ativação. Muitas coisas acontecem com o cobalto imediatamente após sua adição na resina. Ele pode ser adsorvido e parcialmente desativado pelo aerosil; ou pode formar complexos pesados com os grupos terminais carboxila ou hidroxila da resina. Nessa situação, o cobalto fica lento e perde eficiência. Em inglês isso é conhecido como “shielding”, indicando que o cobalto perde eficiência ao ser envolvido por um escudo que pode ser de água, de glicol, de carboxila, de hidroxila, ou de aerosil.

A inibição do cobalto é mais acentuada nas resinas do grupo A (alto número ácido) que nas do grupo B (baixo índice de acidez). O gráfico de barras da figura 8.3 mostra a atividade relativa do cobalto em resinas dos grupos A, B e M. Veremos mais adiante que o pouco “shielding” do cobalto explica porque as resinas vinil éster – ao contrário dos poliésteres – curam rapidamente quando ativadas com MEKP-36.

O que dissemos até aqui descreve as aventuras do metal cobalto quando ele é adicionado na resina. É provável que essa descrição esteja correta, porque ela explica todos os fatos observados na prática. Vamos agora mostrar o que pode acontecer com as espécies ativas do MEKP logo depois delas serem adicionadas.

Vimos no capítulo 8 que os grupos terminais carboxila podem destruir os grupos hidroperóxido e a água oxigenada presentes nas espécies ativas do MEKP. A água oxigenada, leve e ágil, sofre a maior parte dessa destruição. Na prática as coisas acontecem como se os grupos terminais carboxila atuassem apenas nela. Disso resulta que as resinas do grupo A (alta acidez) reduzem com grande intensidade o efeito da água oxigenada, ao passo que as vinil éster do grupo B (baixa acidez) não fazem isso. O capítulo 8 mostra em gráfico (figura 8.2), as concentrações residuais de água oxigenada nos três grupos de resina quando elas são catalisadas com MEKP.

O quadro 10.1 resume os eventos que acontecem na massa de resina imediatamente após a adição do MEKP e do cobalto.

<i>Cobalto</i>	<i>Forma complexos com o aerosil, com a água e com os grupos hidroxila e carboxila. Esses complexos reduzem a eficiência do cobalto</i>
<i>Inibidor</i>	<i>Não tem efeito nessa fase do processo.</i>
<i>DMA</i>	<i>Não tem efeito nessa fase do processo</i>
<i>Água oxigenada</i>	<i>É parcialmente destruída pelos grupos carboxila presentes nas extremidades das moléculas da resina</i>
<i>Monômero</i>	<i>Alguns grupos hidroperóxido são destruídos pelos grupos carboxila</i>
<i>Dímero</i>	<i>Não sofrem alterações significativas imediatamente após a adição</i>

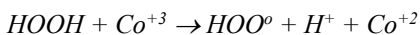
Quadro 10.1

Mostra as reações que ocorrem imediatamente após adição do sistema de cura MEKP/Co.

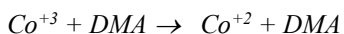
10.4 - Na indução. Indução é um termo muito abrangente que engloba tudo o que acontece no intervalo definido pela ativação da resina e o início da reação em cadeia que caracteriza a cura. Os grandes astros e estrelas da fase de indução são o cobalto, o inibidor e a água oxigenada. Vamos ver como eles desempenham seus papéis.

No capítulo 2 vimos que as espécies ativas do MEKP têm uma hierarquia de atividade em relação ao cobalto. Dissemos que a água oxigenada é mais ativa que o monômero, que por sua vez é mais ativo que o dímero. É por isso que a água oxigenada gera com grande rapidez

e em grande abundância os primeiros radicais livres que gelam a resina. As reações abaixo mostram como isso acontece.

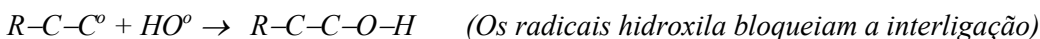
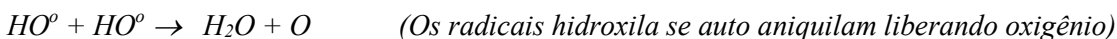


Essas reações mostram que o cobalto é plenamente regenerado, passando de Co^{+2} para Co^{+3} e de volta a Co^{+2} . Outra reação que favorece essa regeneração é mostrada a seguir



A espécie Co^{+2} é mais ativa que a espécie Co^{+3} , o que explica a ação do DMA como co-acelerador para os sistemas de cura MEKP/Co. O que ocorre é que o DMA restaura, ou “rejuvenesce”, o cobalto.

A reação anterior mostra que o cobalto decompõe a água oxigenada em dois tipos de radicais livres, $[HO^{\circ}]$ e $[HOO^{\circ}]$, ambos leves e ágeis. É claro que o monômero e o dímero também liberam radicais livres na fase de indução, mas eles são muito lentos em comparação com as hidroxilas (peso molecular 17). A água oxigenada é, sem dúvida, a principal geradora de radicais livres nessa fase do processo. Os radicais hidroxila são liberados em grande abundância antes da resina gelar. Alguns deles iniciam a interligação da resina, mas a maioria é destruída pelo inibidor. Eles também podem reagir entre si e com outros radicais. Quando reagem entre si eles se auto aniquilam liberando oxigênio. E quando reagem com outros, eles bloqueiam a interligação. As reações abaixo mostram isso



Os MEKP pobres em água oxigenada liberam hidroxilas com moderação e encurtam o tempo de gel sem causar problemas. Mas, os ricos em água oxigenada inundam o sistema com hidroxilas que bloqueiam a interligação e liberam oxigênio. Em casos extremos essas hidroxilas podem até impedir a gelação da resina. Mais adiante vamos ver exemplos em que as resinas não gelam quando ativadas com excesso de água oxigenada. O oxigênio liberado pelo excesso de água oxigenada forma porosidade e em casos extremos até espuma a resina.

Muitos eventos estranhos que acontecem na cura feita com MEKP se tornam óbvios quando analisados sob a ótica de três fatos. São eles:

- (1) a inibição do cobalto
- (2) as diferentes atividades das três espécies ativas
- (3) o abatimento do teor de água oxigenada.

Vamos seguir com nossa explicação e logo isso ficará claro.

O inibidor adicionado na resina pelo fabricante é muito eficiente para destruir os radicais liberados no início do processo. Ao fazer isso ele é destruído e seu efeito fica cada vez menor à medida que a cura avança. O teor de água oxigenada determina a velocidade inicial da cura e o tempo para consumir o inibidor. Em outras palavras, a água oxigenada determina o tempo de gel. Após o inibidor ser consumido, os radicais livres propagam a interligação com grande intensidade e a resina começa a gelar.

O quadro 10.2 mostra as reações que ocorrem na fase de indução.

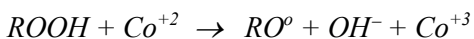
<i>Cobalto</i>	<i>Passa de Co^{++} a Co^{+++}, sendo em seguida é regenerado de Co^{+3} para Co^{+2}</i>
<i>DMA</i>	<i>Rejuvenesce o cobalto de Co^{+3} para Co^{+2}.</i>
<i>Inibidor</i>	<i>Controla o tempo de gel, sendo consumido nesse estágio da cura</i>
<i>Água oxigenada</i>	<i>Controla o tempo de gel, sendo consumida nesse estágio. Em excesso, ela pode bloquear a interligação e espumar a resina.</i>
<i>Monômero</i>	<i>No MEKP-33 ele tem pouca influência nessa fase da cura No MEKP-36 ele determina o tempo de gel</i>
<i>Dímero</i>	<i>Não participa nessa fase do processo</i>

Quadro 10.2

Mostra as reações que ocorrem na fase de indução

10.5 - Na propagação. A propagação da cura acontece após o inibidor ser consumido. O inibidor serviu muito bem no início do processo, para controlar o tempo de gel, mas sua influência no intervalo e no pico é modesta. Da mesma maneira, podemos supor que a maioria dos radicais hidroxila também foram consumidos na fase de indução, uns para iniciar a interligação, outros para bloquear a cura e outros para liberar oxigênio. Os poucos que restam têm efeito desprezível no intervalo e no pico.

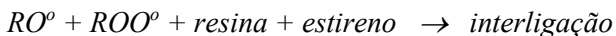
O inibidor e a água oxigenada saem de cena depois de a resina gelar. O intervalo e a temperatura de pico são determinados pelos radicais lentos e pesados do monômero e do dímero. A pouca reatividade do cobalto com essas espécies e a pequena mobilidade dos radicais livres resultantes conduzem a cura por uma trilha lenta e favorável à interligação. As reações que acontecem nessa fase da cura envolvem o cobalto e os grupos hidroperóxido do monômero e do dímero



O cobalto é comercializado na forma mais ativa Co^{+2} . À medida que a cura prossegue, essa forma ativa vai se convertendo na menos ativa Co^{+3} , que reage lentamente com os grupos hidroperóxido para regenerar Co^{+2} . Podemos notar que o cobalto é plenamente regenerado no processo, passando de Co^{+2} para Co^{+3} e de volta para Co^{+2} . Isso faz com que ele continue

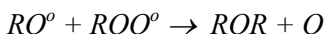
ativo no sistema e explica sua capacidade de completar a cura mesmo quando usado em doses muito pequenas. Como foi mostrado antes, o DMA acelera a volta do Co^{+3} a Co^{+2} . Nesse estágio da cura, como a presença de Co^{+3} é alta, o DMA tem grande efeito no intervalo e no pico exotérmico.

Os radicais livres gerados como mostrado acima imediatamente iniciam a interligação



A cura prossegue assim, com a temperatura subindo até o pico exotérmico e em seguida esfriando lentamente.

Como dissemos para os radicais hidroxila, alguns dos radicais livres do monômero e do dímero também podem colidir entre si e gerar oxigênio.

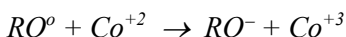


Mas essa reação é rara e não causa problemas.

Também pode acontecer de alguns radicais livres encontrarem resíduos de inibidor e ser destruídos sem propagar a cura. É por isso que alguns inibidores, cuja função principal é controlar o tempo de gel, podem também alongar o intervalo e abater um pouco o pico. Tudo isso faz parte da complexa cura das resinas poliéster e vinil éster.

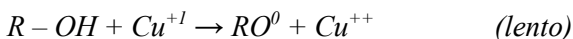
Vamos repetir que excesso de radicais livres bloqueia a interligação. Esse bloqueio tem grande importância e interesse prático. Ele explica como uma resina pode estar bem curada e ter mau desempenho por estar mal interligada. É por isso que existe um limite superior para o teor de catalisador, para evitar que excesso de radicais livres bloqueie a interligação.

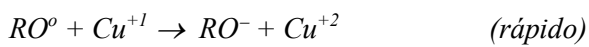
Agora vem a pergunta. Será que existe também um limite superior para o teor de cobalto? Sim, existe. Para entender isso, vamos mostrar uma reação muito especial que ocorre entre o cobalto e os radicais livres e que raramente é citada na literatura.



Essa reação mostra que o Co^{+2} pode transformar os radicais livres $[\text{RO}^\circ]$ em íons $[\text{RO}^-]$ inúteis para a cura. Portanto, o cobalto é um agente duplo. No início da cura, quando é grande a abundância de grupos hidroperóxido, ele gera radicais livres. Mais tarde, quando a presença desses grupos diminui, ele passa a destruir radicais livres. Excesso de cobalto, assim como excesso de catalisador, inibe a cura. Esse tópico é tratado com detalhes no capítulo 7 para explicar o “paradoxo do cobre”

Vamos aproveitar esse momento para retomar a discussão do paradoxo do cobre. Começamos dizendo que o cobre pode ser lento para gerar, mas é rápido para aniquilar radicais livres



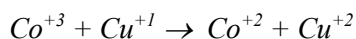


O cobre mata todos os radicais livres que cruzam seu caminho, sejam eles oriundos da espécie monômero, dímero ou hidroxila. Assim, ele deveria afetar os três parâmetros de cura. Mas, com MEKP-33 isso não acontece, e o cobre inibe apenas o intervalo e o pico exotérmico. O cobre não alonga o tempo de gel nos sistemas ativados com MEKP-33. A explicação para isso é muito simples. O excesso de água oxigenada presente no MEKP-33 libera uma quantidade enorme de radicais hidroxila e a maioria deles escapa do cobre. A quantidade que escapa é tão grande, que o cobre não tem efeito no tempo de gel das resinas iniciadas com MEKP-33. Mas, no caso do MEKP-36, que tem pouca água oxigenada, o cobre alonga o tempo de gel.

Vamos finalizar esta seção com duas notas sobre o octoato de cobre. A primeira é para enfatizar a discussão anterior. O cobre funciona bem para reduzir o pico exotérmico em todos os casos de cura com MEKP/Co, mas a afirmação que isso acontece sem alongar o tempo de gel merece uma qualificação importante. Em realidade o cobre não altera o tempo de gel somente quando a cura é feita com MEKP-33. As resinas curadas com MEKP-36 têm o pico abatido pelo cobre, mas o tempo de gel é alongado.

Nota: O cobalto também faz isso. Mas, por ser mais eficiente que o cobre para gerar radicais livres, tal coisa passa despercebida.

A segunda nota diz respeito ao momento da adição do cobre no sistema. Para evitar que ele reaja com o cobalto, como mostrado abaixo, o cobre deve ser adicionado pouco antes de iniciar a laminação.



A forma divalente – Cu^{++} – do cobre não funciona para reduzir o pico. É uma pena que isso seja assim. Esse fato impede que as resinas possam ser fornecidas pré-aceleradas com cobre e com cobalto. O cobre deve ser adicionado no momento da cura.

Fica assim explicado com mais detalhes o paradoxo do cobre que, apesar de ser um acelerador, funciona como inibidor quando usado em combinação com cobalto.

O quadro 10.3 mostra o que acontece com as espécies ativas na fase de propagação da cura.

<i>Cobalto</i>	<i>É regenerado</i>
<i>DMA</i>	<i>Rejuvenesce o cobalto, reduz o intervalo e aumenta a temperatura de pico</i>
<i>Inibidor</i>	<i>Foi consumido na fase anterior e não tem influência nesta fase</i>
<i>Água oxigenada</i>	<i>Foi consumida na fase anterior e não tem influência nesta fase</i>
<i>Monômero</i>	<i>É o grande ator nesta fase da cura. No MEKP-33 é ele que determina o intervalo e o pico</i>
<i>Dímero</i>	<i>No MEKP-33 ele tem pouca importância. No MEKP-36 ele é protagonista, determinando o intervalo e o pico</i>

Quadro 10.3

Mostra as reações na fase de propagação da cura.

10.6 - No arremate. O arremate da cura é dominado pela espécie dímero, que entra em ação depois da maior parte do monômero ser consumida. É claro que as espécies ativas atuam durante todo o processo e superpõem seus efeitos nas transições entre as fases. Quando dizemos que uma espécie domina um dado momento da cura, devemos entender que o efeito dela é maior que o das outras, mas ela nunca atua sozinha. Por exemplo, a água oxigenada domina a fase de indução da mesma forma que o monômero domina a de propagação, mas sem atuar sozinho, isto é, as três espécies ativas sempre atuam simultaneamente. Dizemos isso para deixar claro que, apesar do arremate da cura ser dominado pela espécie dímero, existe também ajuda do monômero. Os eventos e as reações que ocorrem no arremate são semelhantes aos da fase de propagação. As diferenças são a menor velocidade das reações e a queda na temperatura do laminado. O apogeu da cura ocorre no pico exotérmico. Depois do pico, a taxa de interligação diminui e praticamente cessa com a vitrificação da resina.

A queda na temperatura e o avanço da interligação reduzem as vibrações moleculares e dificultam a propagação da cura. Eventualmente as vibrações cessam e o processo de interligação fica extremamente lento, sendo praticamente interrompido. Quando isso acontece, dizemos que a resina vitrificou. A vitrificação deixa muitas insaturações sem reagir. As altas temperaturas de pico retardam a vitrificação e aumentam o grau de interligação. Veremos mais adiante que os laminados de grande espessura podem desenvolver altas temperaturas de pico durante tempo suficiente para dar interligação plena sem precisar de pós-cura.

O quadro 10.4 mostra as reações na fase de arremate.

<i>Cobalto</i>	<i>Rompe os grupos hidroperóxido, sendo regenerado no processo</i>
<i>DMA</i>	<i>Rejuvenesce o cobalto</i>
<i>Inibidor</i>	<i>Não tem efeito</i>
<i>Água oxigenada</i>	<i>Não tem efeito</i>
<i>Monômero</i>	<i>Pouco efeito quando comparado com o dímero</i>
<i>Dímero</i>	<i>No MEKP-33 ele tem atuação destacada. É o protagonista no MEKP-36.</i>

Quadro 10.4

Mostra a ação das espécies ativas na fase de arremate

10.7 - Na pós-cura. Se a cura for feita na temperatura do ambiente, sem pós-cura, as interligações são drasticamente reduzidas quando a resina vitrifica e para de vibrar. Nessa

condição a cura avança muito devagar e praticamente cessa. O processo de cura pode ser reiniciado aumentando a temperatura para forçar a retomada das vibrações moleculares. A passagem da resina do estado vítreo (repouso) para o borrachoso (vibrações) é definida pela temperatura de transição vítrea. Acima da transição vítrea, as vibrações acontecem e a cura avança até ocorrer outra vitrificação em patamar superior. Um novo aquecimento leva a cura a outro patamar e assim sucessivamente até a conversão de todas as insaturações. Quando isso acontece, a resina tem cura plena e não adianta mais elevar a temperatura.

Vemos então que as resinas podem ter várias temperaturas de transição vítrea. Dessas, três merecem destaque.

- *T_{ga}, obtida com a cura feita na temperatura ambiente, sem pós-cura*
- *T_{gp}, obtida depois da pós-cura*
- *T_g, a máxima interligação possível para a resina*

Os detalhes sobre a execução da pós-cura serão discutidos com profundidade no capítulo 14. No momento estamos interessados apenas em saber como o MEKP atua nesse processo.

A pós-cura necessita de radicais livres supridos pelo sistema catalisador + acelerador. No que diz respeito ao MEKP, sabemos que um dos dois grupos hidroperóxido do monômero e do dímero não participa da cura inicial e fica de reserva para ser ativado nas altas temperaturas da pós-cura. Quanto ao cobalto, vimos que ele é regenerado no processo e está sempre presente. Portanto, nos sistemas de MEKP/Co as fontes de radicais livres estão sempre disponíveis, permitindo a pós-cura a qualquer momento. Essa é mais uma bela manifestação da grande versatilidade dessa dupla maravilhosa.

Os sistemas de MEKP/Co conduzem a cura sem tropeços, com cada espécie cuidando de uma fase do processo. A água oxigenada controla a gelação, o monômero controla a propagação e o dímero faz o arremate. E os grupos hidroperóxido que sobram, juntamente com o cobalto regenerado, estão sempre disponíveis para fazer a pós-cura. Veremos mais adiante que nos sistemas de BPO/DMA o catalisador é totalmente consumido com o passar do tempo, e a pós-cura deve ser feita antes de isso acontecer.

O quadro 10.5 mostra o que acontece com as espécies ativas na pós-cura com o sistema MEKP/Co.

<i>Cobalto</i>	<i>É regenerado e atua normalmente na pós-cura</i>
<i>DMA</i>	<i>Não tem efeito na pós-cura</i>
<i>Inibidor</i>	<i>Não tem efeito</i>
<i>Água oxigenada</i>	<i>Não tem efeito</i>
<i>Monômero</i>	<i>Os segundos grupos hidroperóxido são excelentes para a pós-cura</i>

Dímero	Os segundos grupos hidroperóxido são excelentes para a pós-cura
--------	---

Quadro 10.5

Mostra o efeito de cada ingrediente ativo na pós-cura

10.8 - Resumindo a ação do MEKP. As tabelas 10.1 e 10.2 mostram os efeitos das três espécies ativas do MEKP na cura dos três grupos de resina. Os efeitos são medidos e ordenados em escala que varia de 0 a 3, onde “0” indica nenhum efeito e “3” corresponde a efeito máximo. Esses números são antecedidos pelo sinal + ou – para indicar se o efeito é positivo (aumento no teor resulta em aumento na resposta) ou negativo.

Vamos analisar o efeito da água oxigenada.

- **Tempo de gel.** A tabela 10.1 diz que a água oxigenada tem grande efeito negativo (encurtamento) nas resinas do grupo A (índice -3) e efeito positivo considerável (alongamento) nas resinas viniléster (índice +2). É isso mesmo. A água oxigenada encurta o tempo de gel das resinas do grupo A e alonga o das resinas do grupo B. O capítulo seguinte explica isso em detalhes.
- **Intervalo.** A água oxigenada dá um pequeno encurtamento no intervalo das resinas do grupo A (índice -1) e não tem efeito nas outras resinas (índice 0).
- **Pico.** A água oxigenada reduz um pouco (índice -1) o pico das resinas viniléster. Esse último fato pode ser explicado considerando que o oxigênio liberado pelas hidroxilas mata algumas insaturações metacrilato, que dessa maneira ficam indisponíveis para curar e gerar calor.

O dímero é muito lento e não interfere no tempo de gel das resinas do grupo A (índice 0). Nas do grupo B (vinil éster) ocorre exatamente o contrário (índice -3). Os demais índices devem ser interpretados da mesma maneira.

		Água oxigenada	Monômero	Dímero
Gelttime	Grupo A	- 3	- 2	0
	Grupo M	+ 1	- 3	- 1
	Grupo B	+ 2	- 1	- 3
Intervalo	Grupo A	- 1	- 3	- 1
	Grupo M	0	- 2	- 2
	Grupo B	0	- 1	- 3
Pico	Grupo A	0	+ 2	+ 1
	Grupo M	0	+ 1	+ 2
	Grupo B	- 1	+ 1	+ 3

Tabela 10.1

Mostra o efeito das três espécies ativas do MEKP nos três parâmetros de cura dos três grupos de resina. É interessante notar como as resinas de alta e de baixa acidez se posicionam em extremos opostos.

A tabela 10.2 mostra que o dímero tem grande efeito positivo (índice +3) na pós-cura de todas as resinas. Mostra também que a água oxigenada tem grande efeito na espumação e no bloqueio da interligação das resinas viniléster. No que diz respeito à interligação, o efeito do dímero é grande nos vinilésteres e pequeno nas resinas do grupo A.

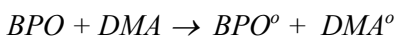
		<i>Água oxigenada</i>	<i>Monômero</i>	<i>Dímero</i>
<i>Pós-cura</i>	<i>Grupo A</i>	0	+ 2	+ 3
	<i>Grupo M</i>	0	+ 2	+ 3
	<i>Grupo B</i>	0	+ 1	+ 3
<i>Espumação</i>	<i>Grupo A</i>	0	0	0
	<i>Grupo M</i>	+ 1	0	0
	<i>Grupo B</i>	+ 3	+ 1	0
<i>Interligação</i>	<i>Grupo A</i>	- 1	+ 3	+ 1
	<i>Grupo M</i>	- 2	+ 2	+ 2
	<i>Grupo B</i>	- 3	+ 1	+ 3

Tabela 10.2

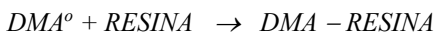
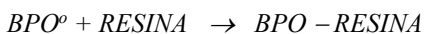
Mostra o efeito das espécies ativas do MEKP na pós-cura, na espumação e no grau de interligação dos três grupos de resina. A grande diferença, mais uma vez, fica por conta da água oxigenada.

10.9 - Reações do sistema BPO/DMA. Nem o DMA nem o BPO são afetados pelos grupos terminais carboxila ou são de alguma maneira inibidos pela água ou pelo glicol residual. Isso significa que todas as resinas respondem da mesma maneira quando ativadas por essa dupla. As diferentes respostas observadas nas curas feitas com BPO/DMA são devidas aos inibidores e à rigidez das moléculas ou à proteção espacial das insaturações. O funcionamento dos sistemas de BPO é simples e não tem mistérios para explicar.

A reação do BPO com o DMA libera dois radicais livres por molécula de catalisador.



Esses dois radicais têm os mesmos destinos de todos os outros que foram discutidos antes. Como já explicamos, alguns são destruídos pelo inibidor, outros são aniquilados ao colidir entre si e outros iniciam a interligação. Ao iniciar a interligação, os dois radicais se ligam à molécula da resina como mostrado abaixo



Quando essa ligação acontece, o único grupo ativo [O–O] da molécula de BPO é destruído e ela sai de cena. O grupo ativo (amina terciária) do DMA não é destruído, mas ao ligar às pesadas moléculas da resina ele perde mobilidade e eficiência. A perda de mobilidade torna

o DMA inativo para o processo de cura. Mas o DMA não é destruído e fica dormente no sistema. Nessa condição ele cumpre duas importantes funções

- *O DMA dormente continua (lentamente) a decompor as moléculas residuais do BPO. Essa decomposição ocorre por difusão, sendo muito lenta e sem efeito na cura. Mas ela pode em curto prazo (digamos 30 dias) queimar todo o estoque de BPO.*
- *O DMA dormente acorda em altas temperaturas e – se houver algum resíduo de BPO – ativa a pós-cura. É por isso que as resinas ativadas com BPO/DMA podem ser pós-curadas em temperaturas mais baixas que aquela em que ocorre a decomposição térmica do BPO. Nesse caso o BPO é decomposto não pela temperatura, mas pelo DMA dormente.*

Terminamos aqui o que tínhamos a dizer sobre as reações que ocorrem no processo de cura. O capítulo que segue mostra como essas reações explicam alguns eventos estranhos.

Capítulo 11

Aplicando o novo modelo

Introdução – Este capítulo mostra uma excelente aplicação dos conceitos desenvolvidos até aqui. Nas páginas que seguem nosso modelo do processo de cura será usado para explicar os resultados obtidos com resinas dos grupos A, B e M ativadas com diversos tipos de MEKP. Os grandes mistérios da cura ocorrem quando ela é feita com MEKP. O BPO não interage com os componentes do sistema e conduz o processo de cura por caminhos previsíveis e fáceis de entender. Os resultados mostrados neste capítulo parecem confirmar a validade do nosso modelo.

11.1 O estudo da Noury. Em 1977 a Noury Chemicals publicou um estudo extremamente interessante sobre a influência das três espécies ativas do MEKP na cura de várias resinas. Infelizmente esse excelente trabalho mostra apenas os resultados obtidos e não explica como as coisas acontecem. Mas, os dados divulgados são de grande importância para testar a validade do modelo sugerido neste livro. O estudo da Noury foi feito com vários tipos de MEKP, mas para simplificar a apresentação e evitar repetições, vamos considerar apenas os quatro mais representativos e que são mostrados na tabela 11.1. Note que todos os catalisadores foram normalizados pela Noury para ter aproximadamente 10,0% de oxigênio ativo.

<i>Teores por peso</i>				
<i>Tipo de MEKP</i>	<i>Teor de H₂O₂</i>	<i>Teor de monômero</i>	<i>Teor de dímero</i>	<i>Oxigênio ativo</i>
<i>MEKP de uso geral</i>	<i>2,8%</i>	<i>26,5%</i>	<i>10,3%</i>	<i>10,6%</i>
<i>MEKP monômero</i>	<i>0,8%</i>	<i>37,7%</i>	<i>1,8%</i>	<i>10,7%</i>
<i>MEKP dímero</i>	<i>0%</i>	<i>2,7%</i>	<i>43,7%</i>	<i>10,7%</i>
<i>H₂O₂</i>	<i>21,9%</i>	<i>0%</i>	<i>0%</i>	<i>10,3%</i>

Tabela 11.1 (Fonte: referência 27)

Mostra as composições por peso de quatro dos catalisadores usados pela Noury. O MEKP de uso geral tem 2,8% de água oxigenada, 26,5% de espécie monômero e 10,3% de espécie dímero. Esses teores resultam em 10,6% de oxigênio ativo total. O MEKP de água oxigenada não tem monômero nem dímero.

Vamos reproduzir as tabelas publicadas pela Noury e verificar se nosso modelo da cura é capaz de explicar os resultados. Para facilitar a aplicação do modelo, as composições por peso mostradas na tabela 11.1 serão expressas em percentagens molares, isto é, percentagens do número de moléculas de cada espécie ativa. A tabela 11.2 mostra isso e nos diz, por exemplo, que no MEKP de uso geral usado pela Noury, 24,0% das moléculas ativas são de água oxigenada, 62,0% são de monômero e 14,0% são de dímero.

<i>Teores molares</i>				
<i>Tipo de MEKP</i>	<i>H₂O₂</i>	<i>Monômero</i>	<i>Dímero</i>	<i>Oxigênio ativo</i>
<i>MEKP de uso geral</i>	24%	62%	14%	10,6%
<i>MEKP monômero</i>	6%	91%	3%	10,7%
<i>MEKP dímero</i>	----	10%	90%	10,7%
<i>H₂O₂</i>	100%	----	----	10,3%

Tabela 11.2

Esta tabela mostra as percentagens moleculares de cada espécie ativa nos catalisadores usados pela Noury. O MEKP de uso geral, por exemplo, tem 1,67 moléculas de água oxigenada e 4,40 de monômero para cada molécula de dímero, o que dá as percentagens indicadas. A tabela expressa em percentagens moleculares facilita o entendimento do efeito das espécies ativas no processo de cura.

Os catalisadores mostrados nas tabelas 11.1 e 11.2 foram usados pela Noury para curar resinas ortoftálicas, bisfenólicas, clorêndicas e viniléster. A cura foi feita em copo com 40 gramas de resina na temperatura do ambiente (25C) ativada com 1,0% de catalisador em todos os casos. Os teores de acelerador não foram informados.

Os dados publicados pela Noury resultam num amontoado caótico de números referentes a tempos de gel, intervalos e picos exotérmicos. À primeira vista esses números parecem ser aleatórios e completamente sem sentido. O leitor fica confuso ao ver que os mesmos catalisadores podem dar respostas contrárias – umas indicando aumento e outras redução dos parâmetros de cura – dependendo da resina. E para a mesma resina a mesma coisa acontece quando os catalisadores são trocados. Uma confusão total. Vamos ver se o nosso modelo de cura é capaz de colocar ordem nesse caos. Se ele realizar essa façanha, é provável que esteja correto.

Vamos aplicar o modelo. A primeira coisa a fazer é separar as resinas nos grupos A, B e M. Feito isso, o passo seguinte consiste em considerar o efeito da acidez de cada resina na água oxigenada do catalisador. O modelo é então aplicado, levando em conta as percentagens moleculares e as atividades das espécies ativas de cada catalisador. Apenas isso. O modelo é muito simples, e será considerado adequado se explicar os alongamentos e os encurtamentos dos tempos de gel, os diferentes intervalos e os picos exotérmicos em cada caso. Vamos começar explicando os resultados obtidos nas resinas de alta acidez.

11.2 - Resinas do grupo A. A alta acidez das resinas desse grupo atenua a ação do cobalto e anula parte da água oxigenada. A combinação desses eventos reduz a liberação de radicais hidroxila [OH°], mesmo quando a cura é feita com MEKP de uso geral. Sendo assim, as resinas desse grupo não sofrem os problemas causados pelas altas concentrações desses radicais livres, isto é, não espumam nem sofrem bloqueio de interligação. A tabela 11.3 mostra os resultados publicados pela Noury para resina ortoftálica catalisada com 1,0% de cada um dos quatro catalisadores citados na tabela 11.1.

	<i>Geltime</i>	<i>Intervalo</i>	<i>Pico</i>
<i>MEKP de uso geral</i>	14	13	149
<i>MEKP monômero</i>	22	12	150
<i>MEKP dímero</i>	194	43	135
<i>H₂O₂</i>	20	<i>Não cura</i>	<i>Não cura</i>

*Tabela 11.3 (Fonte: referência 27)
Parâmetros de cura de resina ortoftálica curada com 1,0% de catalisador.*

Para o MEKP de uso geral o tempo de gel de 14 minutos resulta quase que exclusivamente da ação dos 24% de moléculas de água oxigenada, descontando as que foram destruídas pela acidez da resina. O intervalo de 13 minutos pode ser atribuído principalmente aos 62% de moléculas de monômero, também descontando as que foram anuladas pela acidez. Os 14% de moléculas de dímero não afetam o tempo de gel e têm pouca influência no intervalo.

Passando para o MEKP monômero, observamos que o tempo de gel aumenta de 14 para 22 minutos. Isso acontece porque o teor de água oxigenada nele (6% das moléculas) é menor que no MEKP de uso geral (24% das moléculas), e seu alto teor de monômero (91% das moléculas) não é suficiente para compensar isso. Esse resultado confirma a grande influência da água oxigenada no tempo de gel das resinas do grupo A. A alta acidez dessas resinas abate, mas não anula, o efeito da água oxigenada. O intervalo de 12 minutos é comparável aos 13 minutos do MEKP de uso geral, indicando que o tempo de gel mais longo permitiu que parte do monômero (cerca de 1/3) fosse consumida pela acidez e para gelar a resina. O monômero que sobra (cerca de 2/3) equivale ao do MEKP de uso geral e isso explica a igualdade dos intervalos. Os 3% de moléculas de dímero não têm influência no processo.

Passando para o MEKP dímero, notamos que a ausência de água oxigenada e o baixo teor (10% das moléculas) de monômero produzem tempo de gel muito longo, de 194 minutos. Isso está de acordo com nosso modelo, que considera o dímero como uma espécie lenta para curar resinas do grupo A. Isso explica porque o tempo de gel e o intervalo são longos nesse caso.

Quando a cura é feita com água oxigenada a interligação é bloqueada pela enxurrada de radicais hidroxila e pelo excesso de oxigênio. A quantidade de água oxigenada nesse catalisador é tão grande que a redução causada nela pela alta acidez da resina não chega a ter efeito perceptível. A resina gela e libera muito calor, mas não interliga e fica borrachosa. Isso foi interpretado pela Noury como ausência de cura. Na realidade o que houve foi falta de interligação.

Finalmente um comentário rápido sobre o pico exotérmico. Como os ensaios foram feitos em copo, as temperaturas de pico expressam principalmente a reatividade da resina e têm pouca relação com os sistemas de cura. Nos ensaios de copo o sistema de cura influi no pico apenas

se o intervalo for muito longo, dando tempo para a massa trocar calor com o ambiente. Parece ser esse o caso do MEKP dímero, cujo intervalo longo permite troca de calor com o ambiente e registra temperatura de pico mais baixa que a dos outros catalisadores. A Noury nada diz, mas a temperatura de pico da cura feita com água oxigenada deve ser alta.

	<i>Geltime</i>	<i>Intervalo</i>	<i>Pico</i>
<i>MEKP de uso geral</i>	<i>37</i>	<i>17</i>	<i>129</i>
<i>MEKP monômero</i>	<i>34</i>	<i>17</i>	<i>125</i>
<i>MEKP dímero</i>	<i>213</i>	<i>17</i>	<i>120</i>
<i>H₂O₂</i>	<i>Não gelou depois de 3 horas da ativação</i>		

Tabela 11.4 (Fonte: referência 27)

Parâmetros de cura para resina bisfenólica com 1,0% de catalisador.

A tabela 11.4 confirma que as resinas bisfenólicas são mais difíceis de curar que as ortoftálicas. Note como os tempos de gel e os intervalos são mais longos para ela que para a ortoftálica da tabela anterior. Isso pode ser atribuído ao efeito inibidor do resíduo de bisfenol A monoproxiado e ao impedimento espacial que “esconde” as insaturações das resinas bisfenólicas.

A segunda observação interessante na tabela 11.4 é que não existe diferença entre o MEKP monômero e o de uso geral. A explicação para isso é muito simples. Os tempos de gel são iguais para esses dois catalisadores, porque a resina bisfenólica demora a gelar (37 e 34 minutos), dando tempo para o monômero atuar e compensar a maior concentração de água oxigenada no MEKP de uso geral. Além disso, devemos considerar também que a alta acidez da resina abate parte da água oxigenada, reduzindo a atividade do MEKP de uso geral. O monômero “queimado” pela acidez e para gelar a resina iguala os teores dessa espécie ativa nos dois catalisadores, explicando o mesmo intervalo de 17 minutos. Em outras palavras, o longo tempo de gel permite que o lento monômero contribua para gelar a resina e o torna vulnerável ao ataque da acidez. Isso reduz a atividade do MEKP monômero e iguala os intervalos para os dois catalisadores.

O tempo de gel é longo para o MEKP dímero, porque a tarefa de vencer os inibidores e gelar a resina fica por conta das poucas (10%) moléculas de monômero. O resultado é o tempo de gel de 213 minutos. O intervalo de 17 minutos nesse caso é surpreendente, sugerindo que, para as resinas bisfenólicas, o dímero parece ter atividade comparável à do monômero.

A água oxigenada é rápida demais, bloqueia a interligação, e nem gela a resina.

A igualdade dos intervalos faz com que as temperaturas de pico sejam aproximadamente as mesmas para os três catalisadores.

	<i>Geltime</i>	<i>Intervalo</i>	<i>Pico</i>
<i>MEKP de uso geral</i>	8	18	153
<i>MEKP monômero</i>	9	18	150
<i>MEKP dímero</i>	132	<i>A resina não cura</i>	
<i>H₂O₂</i>	92	<i>A resina não cura</i>	

*Tabela 11.5 (Fonte: referência 27)
Parâmetros de cura para resina HET (clorêndica) com 1,0% de catalisador.*

A tabela 11.5 mostra os resultados publicados pela Noury para resina clorêndica. Nosso modelo não é bom para explicar os números obtidos com resinas cloradas. Nossa expectativa era que o MEKP de uso geral, que tem 24% das moléculas na forma de água oxigenada, desse tempo de gel mais curto que o MEKP tipo monômero, que tem apenas 6%. A igualdade dos tempos de gel (8 a 9 minutos) indica que as resinas clorêndicas de alguma maneira potencializam o monômero e fazem ele atuar com mais rapidez. A grande quantidade de monômero (91% das moléculas) do MEKP monômero parece compensar a escassez de água oxigenada (6%) e dá tempo de gel (9 minutos) igual ao do MEKP de uso geral (8 minutos). A igualdade dos tempos de gel pode ser explicada supondo que parte do monômero seja usada para gelar a resina. Essa interpretação é confirmada pelos intervalos, que são iguais (18 minutos) nos dois casos, indicando que parte do monômero foi de fato usada para gelar a resina. Essa é a mesma explicação que demos para os resultados obtidos com as resinas bisfenólicas, só que no caso analisado agora os tempos de gel são muito curtos e o monômero não deveria ter tido tempo para atuar. Mas atuou, e talvez os resultados da tabela 11.5 tenham outra explicação, melhor que a minha. Como disse, meu modelo parece não valer para as resinas cloradas.

Vamos continuar com a análise da tabela 11.5. O MEKP dímero é lento demais e seus 10% de espécie monômero demoram 132 minutos para gelar a resina. O intervalo é controlado pelos 90% de espécie dímero, mas o pessoal da Noury não teve paciência e parou o ensaio antes que isso acontecesse.

A água oxigenada é rápida demais e bloqueia a interligação com tanta intensidade que a resina gela sem sem interligar. A diferença entre o MEKP dímero e a água oxigenada é que o dímero eventualmente faz a cura. Basta ter paciência e esperar. E a interligação pode ser otimizada fazendo pós-cura. A água oxigenada, ao contrário, destrói as insaturações sem interligar a resina, mesmo com pós-cura.

11.3 - Resinas do grupo B. É difícil explicar a cura das resinas VER com a dupla MEKP/Co. Nelas tudo parece acontecer ao contrário dos poliésteres. Por exemplo, a água oxigenada e o monômero alongam (ao invés de encurtar) o tempo de gel. Vamos ver como nosso modelo explica esses e outros fatos estranhos que ocorrem na cura das resinas vinil éster ativadas com MEKP. Nosso modelo é baseado nas seguintes premissas:

- *A baixa acidez das resinas vinil éster não inibe o cobalto e o deixa livre para atuar no dímero.*

- *A rápida ativação do dímero dá a ele atividade comparável à do monômero nos poliésteres.*
- *A baixa acidez mantém intactos os teores originais de água oxigenada e de monômero. A combinação de muita água oxigenada com cobalto desinibido libera uma enxurrada de radicais livres hidroxilas que bloqueia a interligação e libera oxigênio.*
- *O oxigênio liberado espuma a resina.*
- *Esse mesmo oxigênio destrói parte das insaturações metacrilato e reduz a interligação.*

Essas premissas – se corretas – explicam os mistérios observados no processo de cura das resinas vinil éster com MEKP/Co. Dito isso, vamos comentar os resultados publicados pela Noury e que estão reproduzidos na tabela 11.6.

O MEKP de uso geral usado pela Noury tem muita água oxigenada (24,0% das moléculas) e muito monômero (62,0% das moléculas). Isso, combinado com a alta atividade do cobalto, libera grande quantidade oxigênio e de radicais hidroxila no início da cura. O excesso de hidroxila bloqueia a interligação e alonga (ao invés de encurtar) o tempo de gel. Além disso, o oxigênio destrói as insaturações metacrilato sem interligação e isso também alonga o tempo de gel. O MEKP de uso geral queima com rapidez seu estoque de água oxigenada e faz o estrago que tinha de fazer logo no início da cura, nos primeiros 5 minutos, antes da resina gelar. A gelação ocorre por conta dos 62% de moléculas de monômero. O tempo de gel de 34 minutos é suficiente para acabar com toda água oxigenada e com boa parte do monômero presente no MEKP de uso geral. O intervalo de 28 minutos resulta da atuação dos 14% de dímero, que é muito ativo nessas resinas sendo capaz, sozinho, de fazer a cura. Deve ser lembrado que o cobalto é regenerado e está sempre presente.

	<i>Tempo de gel</i>	<i>Intervalo</i>	<i>Pico</i>
<i>MEKP de uso geral</i>	<i>34</i>	<i>28</i>	<i>80</i>
<i>MEKP monômero</i>	<i>63</i>	<i>72</i>	<i>37</i>
<i>MEKP dímero</i>	<i>11</i>	<i>10</i>	<i>156</i>
<i>H₂O₂</i>	<i>A resina não cura</i>		

Tabela 11.6 (Fonte: referência 27)

Parâmetros de cura para resinas vinil éster de bisfenol A ativadas com 1,0% de catalisador.

A qualidade da cura obtida com o MEKP de uso geral é deficiente devido ao bloqueio da interligação e à destruição parcial das insaturações metacrilato. O baixo pico (80C) obtido com esse catalisador indica que boa parte das insaturações metacrilato foi “queimada” pelo oxigênio. Além disso, temos o bloqueio da interligação causado pelo excesso de radicais livres hidroxila. Esses danos são permanentes e não podem ser reparados com pós-cura. Além disso, o excesso de oxigênio liberado pelo MEKP de uso geral forma espuma nas resinas viniléster. Os MEKP de uso geral não servem para curar resinas viniléster.

Passando para o MEKP tipo monômero, observamos que o tempo de gel e o intervalo ficam mais longos e a temperatura de pico fica mais baixa (37C contra 80C) que no caso anterior. A gelação resulta da ação dos 91% de monômero, porque os 6% de água oxigenada são consumidos antes da resina gelar. É provável que os danos permanentes nesse caso sejam menores que os causados pelo MEKP de uso geral, cujo catalisador tinha 24% de água oxigenada. Nossa explicação para os números da tabela 11.6 é a seguinte. O excesso de radicais liberados pelos 91% de monômero e pelos 6% de água oxigenada se auto-aniquilam e bloqueiam a interligação como foi explicado para o MEKP de uso geral. A diferença é que agora os escassos 3% de dímero são insuficientes para avançar a interligação e o pico fica muito baixo. Isso nos leva à conclusão que o MEKP tipo monômero não servem para curar resinas viniléster.

Vamos agora ao MEKP dímero. Os radicais livres da espécie dímero são pesados e lentos, o que é desejável para conduzir a cura de maneira gradual, via interligação, como deve ser. O cobalto desinibido atua com rapidez na espécie dímero e libera a quantidade exata de radicais. O resultado disso é simplesmente maravilhoso. O tempo de gel é bom, o intervalo também, e o alto pico exotérmico indica boa evolução da cura. Além disso, a lentidão do radical dímero reduz a níveis insignificantes a geração de oxigênio. Isso elimina o problema de espumação e evita a destruição das insaturações metacrilato. As resinas viniléster devem ser curadas com MEKP rico em dímero.

Finalmente a água oxigenada, que libera um surto intenso de radicais hidroxila, tão intenso que a resina nem chega a gelar. A interligação é bloqueada e o oxigênio destrói as insaturações metacrilato. A resina não interliga.

11.4 - Resinas do grupo M. Essas resinas têm acidez média e devem ter desempenho intermediário, entre o das resinas do grupo A e as do grupo B. Nosso modelo prevê que elas podem ser curadas com qualquer tipo de MEKP, exceto água oxigenada. Os dados da tabela 11.7 confirmam isso.

	<i>Geltime</i>	<i>Intervalo</i>	<i>Pico</i>
<i>MEKP de uso geral</i>	<i>19</i>	<i>15</i>	<i>157</i>
<i>MEKP monômero</i>	<i>16</i>	<i>14</i>	<i>150</i>
<i>MEKP dímero</i>	<i>191</i>	<i>21</i>	<i>167</i>
<i>H₂O₂</i>	<i>A resina não gela</i>		

Tabela 11.7 (Fonte: referência 27)

Parâmetros de cura para resina isoftálica ativada com 1,0% de catalisador.

A tabela 11.7 indica tempo de gel razoável (19 minutos) para o MEKP de uso geral nas resinas isoftálicas. Isso se deve principalmente aos 24% de água oxigenada. O monômero propaga a cura com rapidez e de maneira adequada, como indica o intervalo de 15 minutos e

o pico de 157C. Porém, as resinas do grupo M têm menos grupos carboxila que as do grupo A e a pouca atenuação da água oxigenada pode liberar oxigênio. Isso é percebido quando a cura é feita com altos teores de MEKP de uso geral. A liberação de oxigênio nesse caso não é tão intensa como a que acontece com as resinas vinil éster, causando apenas micro-bolhas e porosidade.

A porosidade é um problema grave para os fabricantes de barcos e de piscinas que usam gelcoats isoftálicos. Esses fabricantes não entendem porque os gelcoats ortoftálicos de baixo custo não desenvolvem porosidade, ao contrário dos isoftálicos de primeira linha. Como isso pode ser, perguntam eles, se a cura foi feita com o mesmo MEKP e o processo de laminação foi o mesmo nos dois casos? Nosso modelo explica isso muito bem. A porosidade das resinas isoftálicas pode ser reduzida usando blendas de MEKP-36 com MEKP-33. Essas blendas reduzem o teor de água oxigenada sem alongar muito o tempo de gel.

A tabela 11.7 mostra que o MEKP monômero cura bem as resinas do grupo M. O tempo de gel, o intervalo e o pico exotérmico são muito bons. Como o teor de água oxigenada é baixo (6% das moléculas), esse catalisador libera pouco oxigênio e a cura acontece sem porosidade. Esse é o melhor MEKP para curar resinas isoftálicas. É uma pena que ele não seja produzido comercialmente. Na ausência dele, as blendas de MEKP-33 com MEKP-36 servem de substituto.

O MEKP dímero também cura bem as resinas do grupo M, mas o tempo de gel é muito longo por causa da menor atividade do dímero em relação às outras espécies ativas.

Terminamos aqui o exercício de aplicação do nosso modelo a um caso prático bem abrangente, envolvendo vários tipos de resina e de MEKP. Parece que nosso modelo é capaz de dar boas explicações para os resultados observados na prática.

Capítulo 12

Controle da cura

Introdução – Os três parâmetros de cura – tempo de gel, intervalo e temperatura de pico – podem ser alterados para atender as necessidades do processo e definir o estado final da resina curada. É interessante notar que uma sequência de eventos tão complexa como a cura a frio possa ser representada por apenas três parâmetros. Poderíamos pensar em incluir o tempo mínimo para desmoldagem como um quarto parâmetro, mas isso não pode ser feito, porque ele depende da peça e não é, estritamente falando, uma propriedade do sistema. Ademais, o tempo de desmoldagem depende parcialmente do intervalo e do pico. Para reduzir o tempo de desmoldagem sem alterar o intervalo ou o pico é preciso trocar o sistema de cura. Alguns processos exigem cura muito rápida e usam sistemas especiais para fazer isso.

A duração do intervalo e o pico exotérmico definem o estado final da cura. São eles que determinam a dureza, o estireno residual e o grau de interligação. Apesar de não afetar o estado final da cura, o tempo de gel tem importância fundamental no processo, sendo o principal parâmetro a ser controlado.

12.1 – Os três parâmetros mais uma vez. O capítulo seguinte mostra como fazer ajustes nos sistemas de cura para atender as necessidades do processo e para melhorar a interligação. Neste capítulo vamos detalhar o efeito das doses de ingredientes ativos nos três parâmetros citados. Mas antes de fazer isso vamos mais uma vez explicar o significado dos três parâmetros de cura.

- *O tempo de gel é muito importante para o processo, mas não tem efeito no estado final da cura. Isso significa que ele pode ser encurtado ou alongado à vontade sem afetar o grau de interligação. Este livro mostra vários exemplos de laminados curados com gel times curtos ou longos e deixa claro que esse parâmetro tem pouco efeito no resultado. Portanto, o tempo de gel não afeta a qualidade da cura, sendo controlado apenas para atender as necessidades do processo.*
- *O contrário acontece com o intervalo e com o pico. Esses dois parâmetros têm importância secundária no processo, mas são eles que determinam o estado final da interligação. Dizer que o intervalo e o pico devem ser controlados visando apenas a qualidade da cura, e sem considerar as necessidades do processo, é uma excelente generalização para fins didáticos. Porém, existem as exceções. Como exemplo citamos os processos de alta produtividade, onde o intervalo deve ser encurtado para reduzir o ciclo de moldagem, independente do efeito que isso possa ter na qualidade. Para obter ciclos curtos e gel times longos é preciso usar sistemas de cura especiais. Isso foi explicado antes, quando dissemos que o tempo de desmoldagem não é independente do intervalo. No final do capítulo seguinte vamos ver outra exceção interessante (exemplo 8) onde o intervalo foi alongado para atender uma necessidade do processo de laminação com pistola. Mas esses casos são excepcionais. Em geral o intervalo e o pico exotérmico são ajustados para definir a qualidade da cura, e não para atender exigências do processo.*

Os parâmetros de cura são controlados alterando a oferta de radicais livres nas diversas fases do processo. Por exemplo, os radicais liberados no início da cura controlam o tempo de gel e os que vêm depois afetam o intervalo e o pico. Os ajustes nas doses e as trocas de espécies ativas devem ser feitos levando isso em consideração.

A oferta de radicais livres pode ser controlada usando substâncias de atividades diferentes, ou de funções opostas. Por exemplo, as blendas (misturas) de catalisadores são eficientes para regular a cura quando combinam produtos com diferentes taxas de decomposição e que liberam seus radicais em fases distintas do processo. Outro exemplo é o cobre que, ao matar os radicais livres pesados sem afetar a oferta de hidroxilas, atenua o pico sem mexer no tempo de gel. A escolha e a dosagem das substâncias ativas que formam os sistemas de cura são fundamentais na tecnologia dos compósitos. A qualidade da interligação, a vida de armazenagem da resina, a estabilidade do tempo de gel, a produtividade e a eficiência da pós-cura, estão intimamente associados à escolha e à dosagem dos sistemas de cura.

12.2 - Os sistemas. Os sistemas de cura a frio são formados por pelo menos três substâncias ativas.

- *Os catalisadores geram os radicais livres que iniciam a cura.*
- *Os aceleradores ativam os catalisadores na temperatura do ambiente. Com exceção do DMA, eles não geram radicais livres.*
- *Os inibidores anulam os radicais livres e retardam o progresso da cura.*

Esses ingredientes devem ser escolhidos e dosados para dar o tempo de gel exigido pelo processo e conduzir a cura pela trilha mais favorável. É através deles que podemos acomodar as necessidades do processo, compensar pequenas variações de temperatura e fazer a cura de modo a obter a interligação desejada. A cura começa quando o acelerador quebra as moléculas do catalisador para liberar os primeiros radicais livres. Esses radicais quebram as insaturações [C=C] da resina e do estireno, iniciando a reação em cadeia que propaga a cura. Essa reação continua até ser interrompida pela colisão e autodestruição dos radicais livres, ou quando a interligação avançar a ponto de restringir a movimentação molecular (vitrificação) da resina.

O bloqueio da interligação por autodestruição de radicais livres indica que os sistemas muito rápidos podem dar resultados insatisfatórios. Isso já foi explicado em outras partes do livro e sabemos que os sistemas devem ser escolhidos e dosados para evitar excesso de radicais livres.

12.3 - Funções das espécies ativas. A função dos componentes nos sistemas de cura a frio é detalhada a seguir

- *Os inibidores de uso geral, como a hidroquinona e o TBC, matam os radicais livres gerados no início do processo. Ao fazer isso eles também são destruídos e suas concentrações diminuem com o avanço da cura. A hidroquinona e o TBC são muito eficientes para controlar o tempo de gel, mas têm efeito pequeno no intervalo e na temperatura de pico, porque são consumidos*

na fase inicial do processo. O octoato de cobre é um inibidor seletivo, específico para os sistemas de MEKP/Cobalto, que alonga o intervalo e reduz a temperatura de pico.

- **Os aceleradores** podem atuar de duas maneiras. O cobalto atua nos grupos hidroperóxido do catalisador para liberar um radical livre por grupo. Ao fazer isso ele é regenerado e mantém sua concentração original. As aminas quebram os grupos peróxido do BPO para gerar dois radicais livres por grupo. Porém, ao fazer isso elas se ligam às pesadas moléculas da resina, perdendo mobilidade e eficiência, mas retendo a capacidade de quebrar o BPO e promover a cura. Portanto os aceleradores, sejam eles aminas ou cobalto, continuam presentes e ativos na massa, o que explica porque suas doses são menores que as dos catalisadores. A dose dos aceleradores pode ser alterada para fazer pequenos ajustes no tempo de gel, no intervalo e no pico. Nos sistemas de MEKP os grandes ajustes devem de preferência ser feitos no DMA e sem mexer no teor de cobalto. Nos sistemas de BPO, os grandes ajustes são feitos trocando o DMA por DEA (para atenuar) ou por DMPT (para acelerar) o processo.
- **Os catalisadores** geram os radicais livres que iniciam a cura e depois disso ficam ligados nas moléculas de resina. Nenhum catalisador é regenerado e todos são gradualmente consumidos no processo. No caso do BPO essa destruição é praticamente total. O teor de BPO cai para valor quase nulo alguns dias depois da cura. O MEKP, ao contrário, mantém alguns grupos hidroperóxido intactos e disponíveis para serem ativados mais tarde. Isso explica porque os laminados curados com MEKP/Co podem ser pós-curados a qualquer momento, enquanto os ativados com BPO/DMA não aceitam longos tempos de espera entre a cura da resina e a execução da pós-cura. Os catalisadores devem ser dosados para dar a quantidade de radicais livres necessária para iniciar, propagar e completar a cura. Essas doses podem ser alteradas para fazer pequenos ajustes no tempo de gel, mas como explicamos antes, devem ficar dentro de limites pré-estabelecidos para otimizar a interligação.

12.4 - Retornos decrescentes. Os estudantes de economia usam uma expressão muito elegante para descrever as situações em que a taxa de crescimento do retorno é menor que a taxa de incremento dos recursos aplicados. Por exemplo, se um barbeiro fizer a barba de um indivíduo em dez minutos, isso não quer dizer que 10 barbeiros executarão a mesma tarefa em 1 minuto. Esse exemplo diz que o tempo para barbear uma pessoa não decresce na mesma proporção que o incremento do número de barbeiros. Os estudantes de economia chamam isso de lei dos retornos decrescentes e como veremos em seguida essa lei vale também para a cura de resinas.

As figuras que seguem supõem que a temperatura e os aditivos - DMA, MEKP e cobalto - sejam os “recursos” investidos na cura e a redução do tempo de gel seja o “retorno” desejado. Observando as figuras, vemos que os tempos de gel decrescem em resposta aos incrementos nos “recursos”. Mas a redução fica cada vez menor à medida que os recursos aumentam. Em outras palavras, o tempo de gel diminui mais quando a temperatura passa de 10C para 15C, do que ao passar de 25C para 30C. O mesmo acontece quando o teor de MEKP passa de 0,5% para 1,0% (grande redução tempo de gel) do que de 1,5% para 2,0% (pequena redução).

Esses exemplos mostram que os aumentos na dose de qualquer aditivo têm efeitos cada vez menores no tempo de gel e isso segue assim até a saturação. Na zona de saturação os incrementos na temperatura ou nos aditivos deixam de ter importância no encurtamento do tempo de gel. Isso é exatamente o que diz a lei dos retornos decrescentes, e ela vale para todos os aditivos.

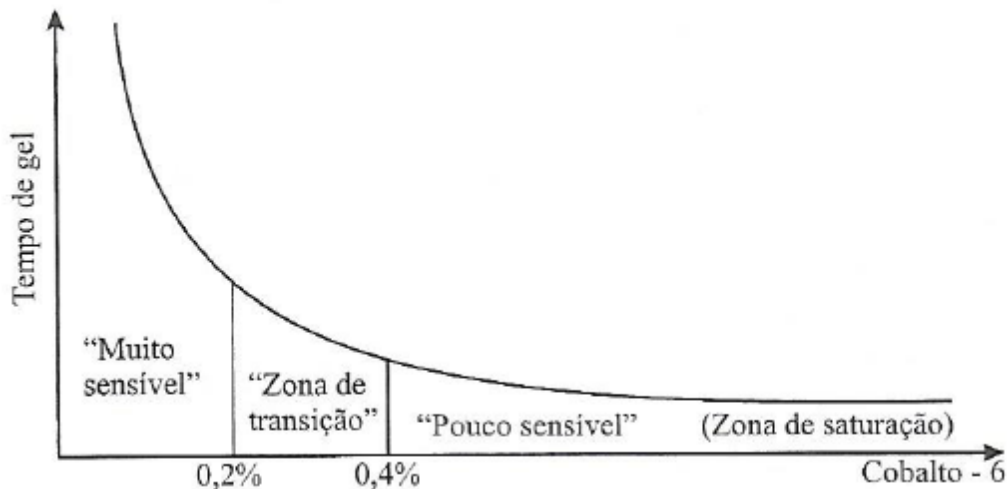


Figura 12.1 (Fonte: referência 22)

Mostra a variação do tempo de gel de resinas vinil éster em função do teor de cobalto-6. A cura foi feita com 1,0% de MEKP-36. Observe como a resposta cai à medida que os teores aumentam e passa a ser pequena acima de 0,40% (240 ppm).

A figura 12.1 mostra a resposta de resinas VER a incrementos na dose de cobalto-6. Vamos aproveitar este gráfico para esclarecer um ponto interessante e que pode confundir o leitor. Uma das fontes consultadas para escrever este capítulo afirma que as resinas vinil éster são “muito sensíveis” aos teores de cobalto, isto é, que o tempo de gel delas varia muito com pequenas alterações na dose desse acelerador. O gráfico mostra que isso é verdade apenas se os teores forem baixos, menores que 0,20% de Co-6. A figura deixa claro que quando a cura é feita com teores acima de 0,40% acontece exatamente o contrário, ou seja, as resinas VER ficam “pouco sensíveis” ao teor de cobalto. Quando isso acontece, dizemos que o cobalto entra na zona de saturação e não serve para fazer grandes alterações no tempo de gel. A figura 12.1 indica que em resinas viniléster a zona de saturação do cobalto começa em 240 ppm. Acima dessa dose o cobalto adicional tem pouco efeito e o tempo de gel deve ser alterado mexendo nos teores de catalisador e de inibidor. Por exemplo, ele pode ser alongado reduzindo o teor de MEKP-36 (cuidado: ele pode fazer falta para completar a cura) ou adicionando inibidores como TBC, hidroquinona ou 2,4-P. E pode ser encurtado aumentando o MEKP-36, ou adicionando DMA, ou trocando o DMA por DMPT.

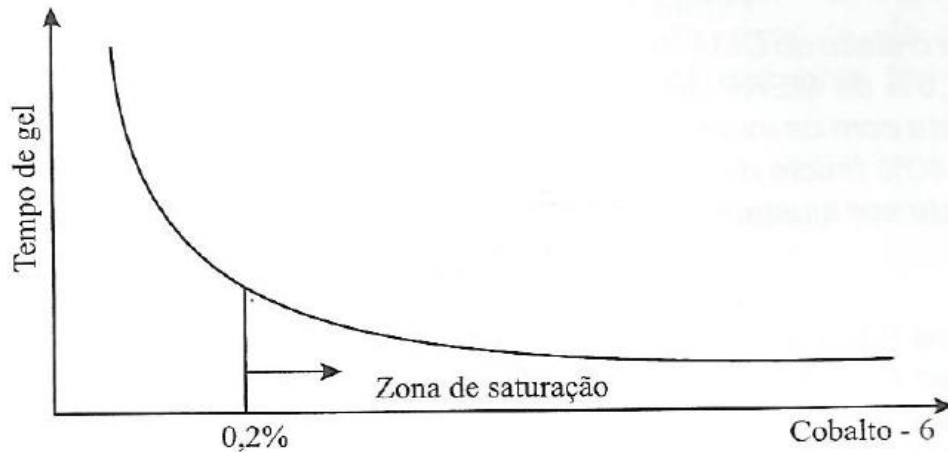


Figura 12.2 (Fonte: referência 22)
 Mesmo gráfico da figura anterior, para resinas ortoftálicas.

A figura 12.2 mostra o efeito das doses de cobalto nas resinas ortoftálicas. Para essas resinas, a saturação acontece com 0,20% de cobalto-6, que é um teor bem menor que os 0,40% das VER. Na zona de saturação o tempo de gel pode ser alterado da mesma maneira que para as resinas vinil éster, exceto que nas ortoftálicas o 2,4-P tem efeito contrário e atua como acelerador.

As figuras que seguem mostram as respostas de várias resinas a vários aditivos e confirmam a validade dos retornos decrescentes para o tempo de gel.

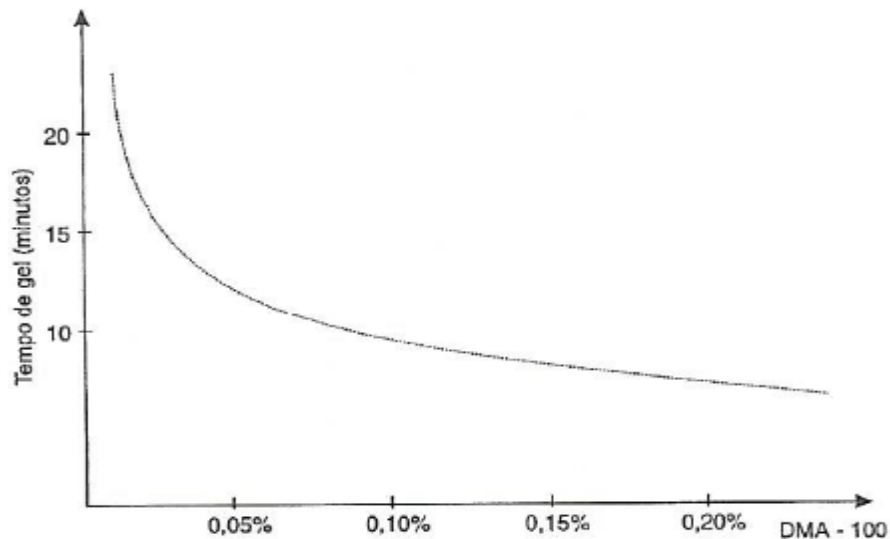


Figura 12.3 (Fonte: referência 22)
 Mostra o efeito do DMA-100 no tempo de gel de resinas vinil éster curadas com 1,0% de MEKP-36 e 0,20% de cobalto-6. Observe a redução da resposta com incrementos do DMA. Se o teor de cobalto-6 for maior que 0,40% (início da zona de saturação) o tempo de gel pode ser ajustado alterando o teor de DMA.

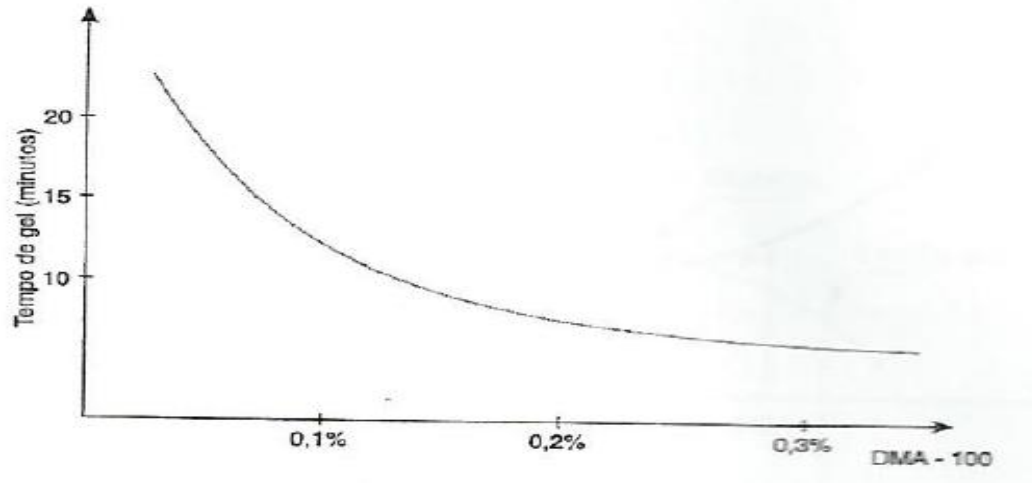


Figura 12.4 (Fonte: referência 22)

Mostra o efeito do DMA-100 no tempo de gel de resinas bisfenólicas curadas com MEKP. A cura foi feita com 1,0% de MEKP-33 e 0,40% de cobalto-6 (240 ppm). É fácil ver a saturação da resposta. As resinas bisfenólicas são difíceis de curar, exigindo altos teores de catalisador, de cobalto e de DMA.

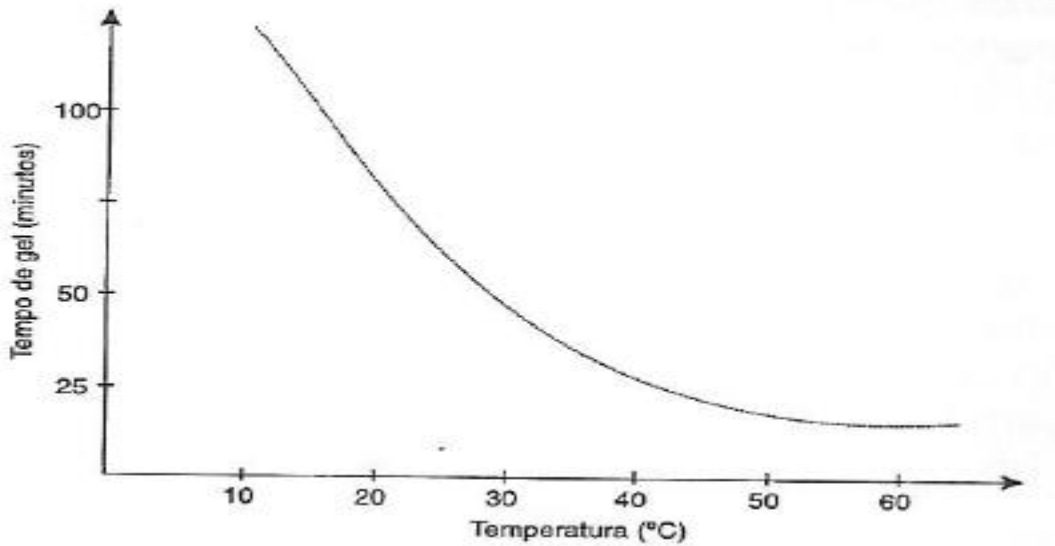


Figura 12.5 (Fonte: referência 22)

Mostra o efeito da temperatura no tempo de gel de resinas bisfenólicas curadas com 0,20% de cobalto-6, 0,05% de DMA-100 e 1,0% de catalisador MEKP-33. A lei de retornos decrescentes vale também para a temperatura.



Figura 12.6

Mostra a resposta de resinas ortoftálicas para variações no teor de catalisador. Note que o MEKP-33 satura acima de 1,5%. O tempo de gel dessas resinas pode ser alongado adicionando TBC ou hidroquinona, ou encurtado com adição de 2,4-P.

A lei dos retornos decrescentes é usada só para controlar o tempo de gel. Isso é assim porque, dos três parâmetros da cura, ele é o único que pode ser variado sem afetar a interligação. Vamos explicar melhor isso. Vimos em outras partes deste livro que os excessos de catalisador e de acelerador podem bloquear a interligação. Portanto, não podemos aumentar livremente as doses dessas substâncias, guiados apenas pelos retornos decrescentes e sem levar em conta esse impedimento. As doses máximas e mínimas, ou melhor, os intervalos aceitáveis para as doses de catalisador e de acelerador são estabelecidos de maneira independente, para otimizar a interligação e sem levar em conta os tempos de gel ou os retornos decrescentes. Esses intervalos são úteis porque eles asseguram interligação satisfatória, qualquer que seja o tempo de gel. Em outras palavras, os tempos de gel exigidos pelo processo podem ser obtidos variando as doses dos aditivos à vontade dentro dos intervalos aceitáveis, usando a lei dos retornos decrescentes e sem preocupação com a qualidade da cura.

A figura 12.7 esclarece isso. Ela mostra as respostas típicas para o tempo de gel e para a dureza, em função dos teores de catalisador ou de acelerador. Nesse caso os limites (superior e inferior) do intervalo aceitável para a dosagem são estabelecidos tomando a dureza Barcol como indicador de qualidade da cura. Note que a dureza aumenta, passa por um máximo, e depois começa a cair. Os teores máximos e mínimos de qualquer aditivo podem ser determinados em gráficos como esse. Fica claro então que os intervalos aceitáveis para as doses dos aditivos são determinados por critérios de otimização da cura e sem nenhuma preocupação com o tempo de gel ou com os retornos decrescentes. Se a dosagem ficar dentro do intervalo recomendado a cura será sempre boa. E se a cura é boa, o intervalo e o pico são adequados.

Ainda na figura 12.7, observe a curva de resposta do tempo de gel. Note como ela cai até atingir o ponto de saturação, a partir do qual é preciso fazer grandes aumentos nas doses para obter pequenas reduções no tempo de gel. Isso deixa claro que a lei dos retornos

decrecentes e o conceito de zona de saturação têm utilidade apenas para controlar o tempo de gel.

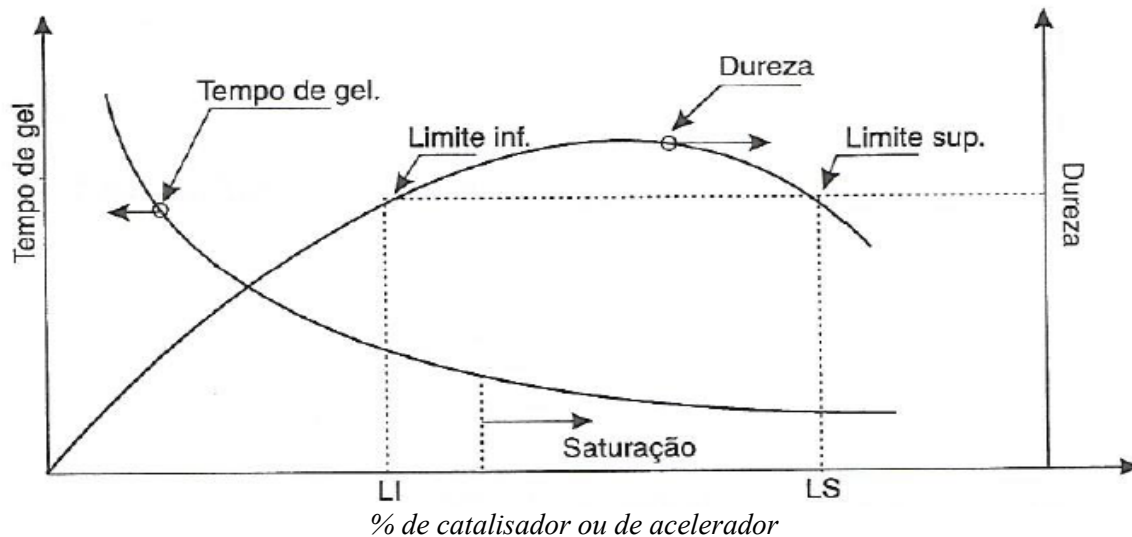


Figura 12.7

Mostra as curvas de resposta da dureza e do tempo de gel em função dos teores de catalisador ou de acelerador. Os teores a ser usados devem ficar dentro dos limites superior e inferior definidos pela dureza.

12.5 – Estabilizando o tempo de gel. A lei dos retornos decrescentes é muito usada para estabilizar os tempos de gel. Para fazer isso, basta formular os sistemas de cura de modo que os aditivos fiquem nas respectivas zonas de saturação. Procedendo assim, os tempos de gel são pouco afetados por eventuais erros de dosagem e não variam muito. Vamos ilustrar essa afirmação considerando o caso de resina ortoftálica ativada acima das zonas de saturação do MEKP e do cobalto. Se o teor de MEKP-33 for maior que 1,5% e o de cobalto-6 for próximo a 0,3%, o tempo de gel fica pouco sensível a erros de dosagem. Em outras palavras, o tempo de gel fica estabilizado. Esse fato é muitas vezes abusado na prática e não é raro encontrar situações em que o transformador relaxa o controle da dosagem e simplesmente “adiciona” catalisador e acelerador sem fazer medições. Isso é tolerável para os tempos de gel, mas o excesso de aditivos pode prejudicar a qualidade da cura.

Um corolário disso é que os aditivos dosados nas zonas de saturação não servem para fazer grandes alterações nos tempos de gel. Especialmente os catalisadores, porque para eles as grandes variações nas doses podem afetar de maneira drástica o intervalo e o pico exotérmico.

As alternativas para encurtar os tempos de gel sem alterar a dose do catalisador são:

- Adicionar DMA nos sistemas MEKP/Co.
- Trocar o DMA por DMPT nos sistemas BPO/Amina.
- Aquecer a resina.
- Adicionar 2,4-P (somente resinas do grupo A)

E para alongar os tempos de gel

- *Eliminar ou reduzir o DMA nos sistemas MEKP/Co*
- *Adicionar inibidores como hidroquinona ou TBC*
- *Trocar o DMA por DEA nos sistemas BPO/Aminas.*
- *Adicionar 2,4-P (somente resinas vinil éster).*

Portanto, alterar os teores de catalisador e de acelerador de sistemas saturados não é uma boa opção para fazer grandes mudanças nos tempos de gel. É claro que pequenos ajustes podem ser feitos – aliás, essa é a prática corrente - mas sabendo que isso requer grandes mudanças nas doses. Existe apenas uma maneira de fazer grandes alterações no tempo de gel de sistemas saturados. Trocar o sistema de cura.

Mas, fica registrado que os sistemas saturados são úteis para reduzir o efeito de erros de dosagem no tempo de gel.

Nos sistemas curados com MEKP/Co, a adição de DMA aumenta o pico e encurta o intervalo sem ter efeito apreciável no tempo de gel. Isso pode ser difícil de entender, visto que as aminas atuam nos grupos peróxido do BPO e são inertes nos grupos hidroperóxido do MEKP. Uma possível explicação para isso leva em conta que as aminas retornam o cobalto menos ativo – Co^{+3} – para a forma mais ativa, Co^{+2} . Os íons de Co^{+2} “rejuvenescidos” pelo DMA fazem o trabalho com rapidez. No início da cura a quantidade de Co^{+3} é pequena e o DMA tem pouca utilidade, o que explica seu pequeno efeito no tempo de gel. Com o avanço da cura e o aumento da presença de íons Co^{+3} , o DMA passa a ser mais bem aproveitado para reduzir o intervalo e aumentar o pico. O efeito do DMA é mais perceptível nas formulações com baixos teores de cobalto.

Nota 1: Todas as grandes generalizações têm suas exceções. Alertamos o leitor que se os tempos de gel forem muito longos, a quantidade de Co^{+3} pode ser grande e nesses casos o DMA pode afetar o tempo de gel.

O tempo de gel de qualquer resina, ativada com qualquer sistema, pode ser alongado com a adição de hidroquinona ou de TBC. Vamos citar uma aplicação em que esses inibidores devem ser usados. Sabemos que as resinas bisfenólicas são difíceis de curar e exigem altos teores de MEKP e de cobalto. Essas altas doses são necessárias para completar a cura e não devem ser alteradas de maneira muito agressiva, isto é, elas devem ser respeitadas qualquer que seja a temperatura. Acontece que, quando essas resinas são curadas a 30 C ou 35 C, essas altas doses dão tempos de gel muito curtos e a solução é alongá-los com a adição de inibidores como o TBC. Vejam só a ironia. As resinas bisfenólicas – que são difíceis de curar – exigem uso de inibidores quando curadas acima de 30C.

As considerações anteriores não valem para controlar o intervalo e o pico de sistemas curados com BPO/DMA, porque para eles não existe a opção de usar um co-acelerador. Como dissemos, a única maneira de fazer grandes alterações no intervalo e no pico de resinas curadas com BPO é trocando a amina.

12.6 - Uma analogia interessante. Para entender melhor a lei dos retornos decrescentes, vamos supor uma pessoa pescando em um pequeno tanque de, digamos, 25 mil litros. O pescador pode ser comparado com o cobalto, porque só pega um peixe por vez e não é destruído no processo. Os peixes podem ser comparados com o MEKP, porque eles são apanhados um de cada vez e morrem quando isso acontece. Os peixes que são pegos correspondem aos radicais livres. A produtividade do pescador depende da quantidade de peixes no tanque. Se eles forem poucos, a produtividade é pequena, mas ela aumenta com a quantidade de peixes. Mas, chega um ponto em que o pescador (cobalto) atinge sua capacidade máxima de trocar isca e jogar anzol e não consegue incrementar sua produtividade por mais que a quantidade de peixes (MEKP) aumente. Quando isso ocorre dizemos que os peixes (e o MEKP) entram na zona de saturação.

Agora vamos inverter o raciocínio e manter fixa a quantidade de peixes. Se tivermos dois pescadores em vez de um, a quantidade de peixes que é pescada (radicais) pode dobrar. Mas a partir de certo número de pescadores (cobalto), a produtividade começa a cair porque a quantidade de peixes (MEKP) é a mesma no tanque de 25 mil litros. Lentamente, e quase sem perceber, os pescadores entram na zona de saturação e a quantidade de peixes que é pega não aumenta na mesma proporção que o número deles. Portanto, a lei dos retornos decrescentes vale igualmente para pescadores, peixes, cobalto e MEKP.

Concluimos que o cobalto e o MEKP têm zonas de saturação nas quais é preciso fazer grandes alterações nas doses para obter pequenas respostas no tempo de gel. Muitas vezes temos que mexer nessas doses para fazer pequenos ajustes no tempo de gel. A pergunta é... em qual dos dois aditivos devemos mexer? É melhor mudar o teor de cobalto ou o de MEKP? A resposta a essa pergunta depende da posição dessas substâncias na curva de saturação. A que estiver fora da zona de saturação dá melhores respostas e é nela que devemos mexer. Veja o exemplo a seguir.

Suponhamos uma resina vinil éster ativada com 2,0% de MEKP-36 e 0,2% de cobalto-6. Neste caso o MEKP está na zona de saturação, que para ele começa em 1,5%. A dose do MEKP pode ser alterada para acertar o tempo de gel, mas as respostas são modestas porque ele está na zona de saturação. O cobalto está longe da zona de saturação – para as resinas vinil éster ela começa em 0,4% de Co-6 - e deve dar boas respostas tanto para aumentar como para diminuir o tempo de gel. Portanto, nesse caso é melhor mexer no cobalto.

O mundo parece funcionar assim. Aumentar o recurso escasso sempre traz mais retornos que aumentar o abundante. Nos exemplos anteriores tanto a produtividade da pesca quanto o tempo de gel responderam melhor a incrementos nos fatores escassos, representados respectivamente pelo pescador e pelo cobalto. Mas, eventualmente os fatores escassos também saturam e a partir daí nada podemos fazer.

Nota: Este exemplo mostra que para reduzir o tempo de gel é melhor incrementar o cobalto – fator escasso – que o MEKP. Além disso, temos mais uma razão para evitar incrementos excessivos do MEKP. O teor de água oxigenada aumenta em proporção com o de catalisador e isso pode resultar em espumação e pouca interligação para as resinas vinil éster. Quanto maior a dose de MEKP-36, maior é a quantidade de água oxigenada que ele introduz na resina e maior é a probabilidade de ela espumar ou desenvolver porosidade.

12.7 - O controle dos parâmetros de cura. Vamos agora mostrar como os três parâmetros de cura podem ser controlados. A importância desses parâmetros e os critérios para sua determinação foram apresentados e discutidos em outras partes deste livro.

12.7.1 - Controle do tempo de gel. O tempo de gel varia com as temperaturas do molde e da resina. Se pudermos estabilizar essas temperaturas teremos feito um grande avanço para controlar esse parâmetro. Porém, na grande maioria das vezes isso não é feito e tanto a resina quanto o molde trabalham nas condições do ambiente, que variam ao longo do dia e do ano. O efeito da variação de temperatura no tempo de gel pode ser compensado fazendo ajustes no sistema de cura. Muitas vezes as resinas são fornecidas pré-aceleradas e pré-inibidas pelo fabricante, prontas para uso em função da época do ano e do clima onde elas serão usadas. Assim, é comum que o mesmo polímero seja usado como base para fazer resinas diferentes, específicas para atender as necessidades do processo no inverno ou no verão, no norte ou no sul do país. Nesses casos, a resina é fornecida pronta para uso e o transformador tem pouca liberdade para alterar o tempo de gel caso isso seja necessário. Na prática ele deve fazer grandes ajustes no teor do catalisador para compensar pequenas variações de temperatura. Mas se a resina não for pré-acelerada, então a liberdade para fazer acertos é maior e o transformador pode fazer aquele que for mais conveniente.

Vamos começar mostrando como controlar o tempo de gel quando a cura é feita com sistemas de MEKP/Co. Sabemos que o cobalto é regenerado no processo e por isso pode ser usado em doses bem abaixo da zona de saturação. Nesses casos ele serve muito bem para alterar o tempo de gel. O MEKP não é regenerado e geralmente trabalha no limiar ou um pouco abaixo da zona de saturação. Sendo assim, a dose de cobalto é preferencialmente alterada para alongar ou encurtar o tempo de gel, porque ela geralmente é usada fora da zona de saturação. O MEKP é dosado no limiar da zona de saturação e por isso é mais eficiente para alongar que para reduzir o tempo de gel. Isso é fácil de entender. Basta olhar a curva de resposta para o MEKP e ver que se a dose dele for 1,5%, os aumentos na dosagem têm respostas menores que os decréscimos. Mas, em geral o MEKP tem pouca flexibilidade para alterar os tempos de gel e só serve para fazer pequenos ajustes.

Com explicado, nos sistemas curados com MEKP/Co + DMA, o DMA tem efeito notável no intervalo e na temperatura de pico, mas não no tempo de gel. Levando em conta a reciclagem do cobalto no processo de cura, podemos esperar que o efeito do DMA é tanto maior quanto menor for o teor de cobalto. Por exemplo, se a dose de cobalto for alta e estiver na zona de saturação, a adição de DMA tem efeito pequeno. Mas, mesmo assim, é possível acertar o tempo de gel desses sistemas alterando a dose de DMA e sem mexer no teor de MEKP.

Os sistemas de BPO não oferecem muitas oportunidades para ajustar os tempos de gel. Para começar, eles não têm um co-acelerador para ser acionado nas emergências, como o DMA dos sistemas MEKP/Co. Além disso, os teores das aminas devem ser vinculados aos do BPO e isso coloca restrições na dosagem. As doses de BPO e de DMA podem ser ajustadas para fazer pequenos acertos no tempo de gel, mas alterações drásticas devem ser feitas trocando as aminas.

12.7.2 - Controle do intervalo. O intervalo geralmente não merece muita atenção dos transformadores, porque na maioria das vezes ele não tem efeito no processo. As exceções são os processos de alta produtividade, onde os ciclos de moldagem devem ser curtos. O intervalo é importante também nas aplicações em que o laminado deve ser posto em uso o mais rápido possível, como é o caso de reparos de emergência em equipamentos industriais. Nesses casos, o formulador pode ajustar o teor de DMA, aumentar a temperatura ou trocar o catalisador. Porém, em geral o ciclo de moldagem e a rapidez de colocação do laminado em uso não tem valor econômico suficiente para motivar ajustes.

O capítulo seguinte mostra uma situação excepcional em que foi preciso alongar o intervalo para fazer peças por laminação com pistola. Esse caso é atípico, primeiro porque o intervalo foi alongado quando o usual é ele ser encurtado, e segundo porque ele normalmente não é levado em conta na laminação com pistola. O intervalo pode ser controlado via temperatura, mas esse controle, quando feito, visa mesmo é o tempo de gel. Outra maneira de controlar o intervalo é trocando o catalisador. Os sistemas de MEKP são mais lentos (isto é, têm intervalos mais longos) que os de BPO ou os de AAP. Os sistemas rápidos de BPO e AAP são preferidos em processos como RTM, infusão e prensagem com vácuo, ou para fazer trabalhos de manutenção, onde é preciso ter intervalos curtos.

12.7.3 – Controle do pico. A temperatura de pico depende da reatividade da resina e da capacidade de o laminado dissipar calor. Se a resina for muito reativa e o laminado for muito espesso, a temperatura de pico pode ficar muito alta e resultar em problemas como empenamento, altas tensões residuais, fibras brancas e outros. Para evitar isso, a laminação deve ser feita em estágios, ou com baixos teores de catalisador, ou usando sistemas lentos. Outra solução é adicionar inibidores seletivos, como o octoato de cobre. Quando usado com MEKP-33 o cobre reduz o pico sem mexer no tempo de gel. Se usado com MEKP-36 ele reduz o pico alongando o tempo de gel. O cobre só funciona nos sistemas de MEKP/Co. A redução do pico e o alongamento do intervalo aumentam o tempo de cura.

O intervalo e o pico são influenciados de maneira diferente pelas espécies ativas dos sistemas de cura. Nos sistemas de MEKP + Co + DMA, o cobalto quase não tem efeito, e o MEKP tem efeito maior que o DMA. O efeito do DMA no intervalo e no pico é mais acentuado se o teor de cobalto for baixo. Nos sistemas de BPO/DMA, o DMA tem grande influência e o BPO quase nenhuma. As tabelas 12.1 e 12.2 mostram isso para laminados de 6,0 mm de espessura feitos com 70% de resina vinil éster novolac.

<i>MEKP-36</i> (%)	<i>Cobalto-6</i> (%)	<i>Pico</i> (°C)	<i>Tga - °C</i> (Sem pós-cura)	<i>Tgp - °C</i> (Pós-curado)
1,0	0,1	--	39	130
2,0	0,1	52	49	121
3,0	0,1	80	52	123
1,0	0,3	46	46	125
2,0	0,3	86	55	127
3,0	0,3	113	122	125
1,0	0,5	57	43	129
2,0	0,5	96	75	131

3,0	0,5	116	123	119
-----	-----	-----	-----	-----

Tabela 12.1 (Fonte: referência 3)

Mostra os picos de temperatura e os graus de interligação para laminados de 6,0 mm feitos com 70% de resina vinil éster novolac.

Observando a tabela 12.1, vemos que o MEKP tem grande influência no pico. Observe que, mantendo o cobalto fixo em 0,3% e aumentando o MEKP de 1,0% para 3,0%, o pico passa de 46C para 113C. O pico é pouco sensível ao teor de cobalto, sendo influenciado por ele apenas se a dose de MEKP for alta. Observe que, para 1,0% de catalisador o pico praticamente não muda quando o cobalto passa de 0,1% para 0,5%. Mas, para 3,0% de MEKP, essa mesma variação no teor de cobalto faz o pico passar de 80C para 116C. A explicação para isso será dada mais adiante.

A tabela 12.1 deixa claro que o pico tem grande influência no grau de interligação medido pelo Tga (sem pós-cura). Observe que o pico de 116C dá Tga de 123C. Ainda na tabela 12.1, vemos que os sistemas de MEKP/Co conduzem a cura por uma trilha suave e sem bloqueios, que dá excelente interligação depois da pós-cura, como mostra os altos valores do Tgp.

BPO-50 (%)	DMA-100 (%)	Pico (°C)	Tga - °C (Sem pós-cura)	Tgp - °C (Pós-curado)
1	0,050	43	50	117
2	0,050	43	48	132
3	0,050	49	49	127
1	0,175	116	105	108
2	0,175	138	114	117
3	0,175	136	112	113
1	0,300	133	94	104
2	0,300	143	101	107
3	0,300	146	101	109

Tabela 12.2 (Fonte: referência 3)

Mostra o efeito dos teores de BPO e de DMA na temperatura de pico e no grau de interligação de laminados de 6,0 mm feitos com 70% de resina vinil éster novolac.

A primeira observação a ser feita sobre a tabela 12.2 é que a janela do DMA é muito estreita para as resinas vinil éster. Observe como a cura é precária para 0,050% de DMA-100, mesmo com 3,0% de BPO-50. Note também que as diferenças entre os picos para 0,175% e 0,300% de DMA-100 são muito pequenas. A tabela não mostra, mas outros estudos comprovam, que o grau de interligação das resinas vinil éster cai rapidamente quando o teor de DMA-100 excede 0,3%. Para as resinas vinil éster o intervalo aceitável para as doses de DMA-100 fica entre 0,10% e 0,30%.

A tabela 12.2 mostra que o DMA tem grande influência no pico, ao contrário do BPO que não influi quase nada. Observe como, para iguais teores de DMA, a dose do BPO praticamente não afeta a temperatura de pico. A explicação para isso é dada em seguida.

Vamos justificar as respostas das temperaturas de pico às variações dos teores de BPO e de MEKP, supondo que esses aditivos sejam usados dentro dos respectivos intervalos aceitáveis. Vamos lembrar que esses intervalos são estabelecidos para assegurar a qualidade da cura e não para acertar o tempo de gel. O tempo de gel deve ser acertado dentro do intervalo de cura. A discussão que segue deixa claro que o conceito de zonas de saturação não tem utilidade para os picos porque, ao contrário dos tempos de gel, os picos dependem de a capacidade da massa trocar calor com o ambiente. Em outras palavras, existem tantas zonas de saturação para o pico quantas são as possibilidades de a massa trocar calor com o ambiente e por isso não tem sentido falar em saturação nesse caso. Dito isso, vamos ver como os catalisadores afetam o pico.

Alguns estudos sugerem que a temperatura de pico não depende do teor de BPO. Isso é difícil de aceitar. O senso comum diz que o pico deve sempre aumentar com o teor de catalisador, ainda mais em se tratando do BPO, que tem notória rapidez. Como pode ser isso? O pico depende do teor de MEKP e deveria depender também do teor de BPO. Mas isso não acontece. Vamos ver a causa disso.

Esse mistério pode ser explicado levando em conta as trocas de calor com o ambiente e considerando que, ao contrário do MEKP, o BPO sofre decomposição térmica numa estreita faixa de temperatura. Vamos explicar isso em detalhes. Vamos começar separando os picos em duas categorias, uma para aqueles medidos em ensaios de copo e outra para os medidos em laminados.

Nos ensaios de copo a massa retém o calor e a temperatura chega a atingir valores elevados, acima da decomposição térmica do BPO. Quando isso ocorre o BPO decompõe com rapidez e a cura evolui sem dar tempo para troca de calor apreciável. Nesse caso o pico reflete a reatividade da resina e não depende da quantidade de catalisador. Portanto, os picos de temperatura nos ensaios de copo não dependem dos teores de BPO desde que, é claro, eles estejam dentro do intervalo aceitável. O mesmo não acontece com o MEKP, que tem uma faixa de decomposição térmica muito ampla e cuja atividade depende principalmente da ação do cobalto. Para iguais teores de cobalto a taxa de evolução da cura, e por consequência o pico, depende do teor de MEKP.

A explicação anterior vale para os ensaios de copo. Agora vamos analisar o que acontece com os laminados. Neles, a temperatura de pico pode ser muito baixa (laminados finos) ou muito alta (laminados espessos). Vamos lembrar mais uma vez que os teores de BPO e de MEKP devem ser suficientes para fazer a cura, isto é, que eles devem ficar dentro dos respectivos intervalos aceitáveis.

Se o laminado tiver grande espessura, mais de 6,0 mm, o calor é retido e temos essencialmente a mesma situação anterior da cura em copo. Assim, para os laminados espessos e que retém o calor da cura o pico depende do teor de MEKP e não depende do teor de BPO. As tabelas 12.1 e 12.2 confirmam isso.

Agora vamos analisar laminados de pouca espessura, que retém pouco calor e não desenvolvem picos suficientes para desencadear a decomposição térmica do BPO. Nesses

laminados o BPO fica na condição do MEKP e sua taxa de decomposição depende da ação do DMA. Se aumentarmos o BPO sem mexer no DMA, a taxa de decomposição aumenta, o tempo de gel encurta e a temperatura de pico aumenta. O mesmo acontece com o MEKP. Para laminados finos a temperatura de pico aumenta com incrementos no teor de BPO, da mesma maneira que acontece com o MEKP. Isso é intrigante e explica muitos resultados estranhos citados na literatura.

Capítulo 13

As tabelas de controle.

Introdução – Todo formulador gostaria de ter um modelo matemático que lhe permitisse determinar o tempo de gel, o intervalo e o pico em função dos teores dos vários aditivos. Infelizmente um modelo assim não pode existir, por duas razões. Primeiro, porque a resposta dos parâmetros de cura não é linear com respeito aos teores de aditivos e os modelos não lineares são muito complicados. E segundo, porque as estruturas das resinas são muito variáveis e seria necessário um modelo não linear para cada uma. Portanto, podemos perder a esperança de ter um modelo assim. Ele nunca será desenvolvido.

13.1 – Umas tabelas úteis. Na impossibilidade de ter esse modelo, o formulador pode usar tabelas que indiquem os aditivos nos quais ele deve focar para reduzir o número de tentativas até “acertar” o sistema de cura. Isso pode ser feito com algumas ressalvas referentes aos tipos de resina e aos teores de aditivos. Vamos citar essas ressalvas.

A primeira diz respeito às resinas. Para aplicar essas tabelas ao nosso modelo de cura, as resinas devem pertencer a grupos de acidez semelhante, isto é, ao grupo B das viniléster, ao grupo M das isoftálicas ou ao grupo A das bisfenólicas e ortoftálicas. Vamos recordar que as letras que caracterizam esses grupos indicam se os números ácidos das resinas são **Altos**, **Médios** ou **Baixos**.

Essa classificação é vital para aplicar as tabelas que seguem. Deve ficar claro que as tabelas não levam em conta as diferenças entre resinas do mesmo grupo. Por exemplo, os índices de controle tabelados valem para um mesmo grupo qualquer que seja a reatividade da resina. Sabemos que a reatividade influi na resposta da resina à cura, mas tal influência não é levada em conta. Repetindo, os parâmetros de cura tabelados compensam variações de temperatura ou atendem exigências de processo, mas sempre para resinas do mesmo grupo, sem levar em conta sua viscosidade ou reatividade. Apenas o grupo nos interessa.

A segunda ressalva diz respeito aos catalisadores e aos aceleradores. As tabelas que seguem só valem para os teores que são normalmente usados na prática. Como geralmente esses aditivos são usados dentro das respectivas zonas de saturação, as variações de teores têm efeito pequeno nos tempos de gel. É claro que, se as doses forem baixas e fora da zona de saturação, então os teores passam a ter grande influência no tempo de gel. Mas esses casos, de aditivos usados fora das zonas de saturação, são raros e por isso foram ignorados nas tabelas. Essa hipótese simplifica consideravelmente o controle do tempo de gel que, dos três parâmetros da cura, é o mais importante.

Deve ficar claro, porém, que mesmo dentro das zonas de saturação as doses de catalisador e de acelerador podem ser variadas para fazer pequenos ajustes no tempo de gel. Isso é feito todos os dias por todos os transformadores para compensar variações de temperatura ou para atender outras necessidades. Por exemplo, se o processo exigir tempo de gel de 20 minutos a 25C e a temperatura atingir 35C, o transformador pode mexer nos teores do catalisador ou do acelerador para compensar isso. Porém, se o processo pedir tempo de gel

de 60 minutos a 25C, então a coisa fica mais complicada, porque uma mudança de resposta ampla como essa exige grandes alterações no sistema de cura e é bom que o transformador saiba a melhor maneira de fazer isso.

As tabelas que seguem procuram quantificar o efeito dos vários aditivos nos três parâmetros da cura. Essa quantificação é feita por *índices de controle* que tomam valores variando de zero (0) a três (3) conforme o efeito do aditivo

0	<i>Nenhum efeito</i>
1	<i>Efeito pequeno</i>
2	<i>Efeito moderado</i>
3	<i>Grande efeito.</i>

Se o efeito for positivo, isto é, se incrementos no aditivo aumentarem o parâmetro de cura, o indicador de controle tem sinal positivo (+). O caso contrário é reconhecido pelo sinal negativo (-).

Assim, quando as tabelas dizem que o índice do cobalto para o tempo de gel é -1, isso quer dizer que aumentos na dose desse metal reduzem pouco o tempo de gel. Explicando melhor, o indicador -1 significa que é preciso fazer grandes aumentos no teor de cobalto para obter pequenas reduções no tempo de gel. Da mesma maneira o índice +3 para o efeito da hidroquinona no tempo de gel reflete a grande influência positiva dela nesse parâmetro, isto é, pequenos incrementos na dosagem de HQ resultam em grandes aumentos no tempo de gel. É assim que devemos entender as tabelas deste capítulo no que diz respeito ao efeito dos aditivos nos parâmetros da cura.

As tabelas que seguem quantificam o efeito dos aditivos nos três parâmetros da cura para os três grupos de resina e indicam quais devem ser manipulados com prioridade para atender as necessidades do processo. Isso é o melhor que podemos fazer no estágio atual do conhecimento.

13.2 - A tabela para o sistema CHP + Co. A tabela 13.1 mostra que a hidroquinona (HQ) e o TBC têm grande efeito positivo no tempo de gel, pequeno efeito positivo no intervalo e pouco efeito negativo no pico. O cobalto tem efeito moderado no tempo de gel, no intervalo e no pico. O teor de CHP tem pouca influência no tempo de gel e efeito moderado no intervalo e no pico. O DMA tem efeito moderado no tempo de gel, no intervalo e no pico.

O sistema CHP/cobalto só serve para curar VER novolac de alta reatividade. As vantagens que ele tem em relação aos outros é a possibilidade de fazer a cura com baixo pico e sem espumar a resina. Infelizmente esse sistema é muito lento, não sendo útil para curar resinas de baixa reatividade, como poliésteres e vinil ésteres de bisfenol A. As resinas VER de bisfenol A também podem se beneficiar desses benefícios – baixo pico e não espumação – usando CHP modificado em lugar do CHP puro. Como dissemos em outro capítulo, essa modificação possivelmente consiste em blendas de CHP com MEKP rico em dímero.

	Grupo	DMA	Cobre	HQ/TBC	2,4-P	cobalto	CHP
Geltime	A	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	M	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	B	- 2	-----	+ 3	-----	- 2	- 1
Intervalo	A.	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	M	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	B	- 2	-----	+ 1	-----	- 2	- 2
Pico	A	----	----	----	----	----	-----
	M	----	----	-----	-----	-----	-----
	B	+ 2	-----	- 1	-----	+ 2	+ 2

Tabela 13.1

Mostra os índices de efeito para os aditivos dos sistemas de CHP/cobalto na cura de resinas viniléster novolac.

	Grupo	Cobalto	DMA	Cobre	HQ ***	TBC ***	2,4 - P	MEKP
Geltime	A	- 1	- 1	0	+ 3	+ 2	- 1	- 1
	M	- 1	- 1	0	+ 3	+ 2	0	- 1
	B	- 1	- 1	+ 1 ou 0 *	+ 3	+ 2	+ 3	- 1
Intervalo	A	- 1	- 2	+ 1	+ 1	+ 1	- 2	- 2
	M	- 1	- 2	+ 1	+ 1	+ 1	0	- 2
	B	- 1	- 2	+ 1	+ 1	+ 1	0 ou + 2 **	- 2
Pico	A	+ 1	+ 2	- 2	0	- 1	+ 1	+ 3
	M	+ 1	+ 2	- 2	0	- 1	0	+ 3
	B	+ 1	+ 2	- 2	0	- 1	0 ou - 2 **	+ 3

* Se o MEKP tiver pouca água oxigenada, o cobre aumenta o tempo de gel. Como as resinas vinil éster são curadas com MEKP-36, para elas o cobre alonga um pouco (+1) o tempo de gel.

** Na ausência de DMA o 2,4-P não afeta o intervalo ou o pico. Porém, teores de DMA-100 acima de 0,10% (1000 ppm) fazem com que o 2,4 P tenha efeitos + 2 e - 2 respectivamente no intervalo e no pico.

*** Teores de HQ acima de 100 ppm resultam em alongamento excessivo do intervalo. Teores de TBC menores que 300 ppm dão respostas muito pequenas.

Tabela 13.2

Mostra os índices de efeito para o sistema MEKP/Cobalto supondo as doses dentro das zonas de saturação. Para o cobalto-6 essas zonas iniciam em 0,2% para as resinas ortoftálicas, 0,6% para as bisfenólicas, e 0,4% para as vinil éster. Para o MEKP, ela começa em 1,5% para qualquer resina.

13.3 – A tabela para o sistema MEKP + Co. A tabela 13.2 é muito complexa e para descrevê-la por completo e em detalhes é preciso recorrer a quase toda teoria desenvolvida e apresentada neste livro. Nos comentários que seguem vamos destacar apenas os pontos de maior interesse.

Vamos começar explicando os índices do cobalto-6, lembrando que a tabela vale para os teores geralmente usados na prática, isto é, acima de 0,20% para resinas ortoftálicas, de 0,40% para vinilésteres e de 0,60% para bisfenólicas. Nessa situação o cobalto trabalha nas zonas de saturação e tem efeito pequeno no tempo de gel, o que é reconhecido pelo valor -1 de seu índice para os três grupos de resina. É claro que se o cobalto for dosado abaixo do limite de saturação, por exemplo 0,20% para as resinas viniléster, seu índice para o tempo de gel passa a ser grande. É bom ter isso em mente, porque a literatura sobre cura tem muitas citações contraditórias do tipo “as resinas viniléster são muito sensíveis à dosagem do cobalto” ou “as resinas viniléster são insensíveis a variações na dosagem do cobalto”. Na realidade as duas afirmações estão corretas, dependendo da posição do cobalto na curva de resposta para o tempo de gel.

O DMA tem efeito moderado (± 2) no intervalo e no pico. No tempo de gel seu efeito (-1) é pequeno. Como sabemos, a eficiência do DMA diminui à medida que o teor de cobalto aumenta e isso foi levado em conta na tabela 13.2. No capítulo 4 dissemos que o efeito do DMA é maior no pico e no intervalo que no tempo de gel. Na ocasião isso foi justificado dizendo que no início da cura a quantidade de Co^{+2} é grande e ele não tem muito que fazer. Depois, com a evolução da cura e o aumento da concentração de Co^{+3} , o DMA passa a ter efeito mais pronunciado. Isso, é claro, não vale para tempos de gel muito longos.

A tabela 13.2 indica que o efeito do cobalto no intervalo e no pico é menor que o do MEKP ou o do DMA. Portanto, para controlar o pico nesses sistemas, é melhor mexer no DMA e no MEKP do que no cobalto. O pico pode ser reduzido adicionando octoato de cobre. Quando usado com MEKP-33, o cobre reduz o pico sem mexer no tempo de gel. Mas, com MEKP-36, ele reduz o pico e alonga o tempo de gel.

A hidroquinona é muito eficiente para controlar o tempo de gel, mas não tem grande efeito no intervalo ou no pico quando usada em doses menores que 100 ppm. O TBC é menos eficiente que ela e precisa de teores maiores que 300 ppm para mostrar efeito apreciável no tempo de gel. Esses dois inibidores atuam em todos os radicais livres, independentes de sua natureza e da maneira como eles foram gerados. Eles são inibidores universais que funcionam bem com todos os sistemas de cura, ao contrário do cobre, que só funciona nos sistemas de MEKP + cobalto.

O 2,4-P é o mais misterioso dos inibidores. Sua atuação deve estar de alguma maneira relacionada com a presença do cobalto, porque ele não tem efeito nos sistemas de BPO/DMA. E deve estar relacionada também com alguma característica da resina, porque ele tem efeito oposto nos poliésteres e nas resinas vinil éster. A tabela 13.2 mostra que o 2,4-P alonga o tempo de gel dos VER e encurta o dos poliésteres do grupo A. Para as resinas do grupo M seu efeito pode ser ignorado nos três parâmetros de cura. Note que, na

ausência de DMA, o 2,4-P alonga o tempo de gel das resinas VER sem afetar o intervalo. Mas, quando a cura é feita com cobalto e DMA, ele alonga o tempo de gel e o intervalo dessas resinas. O 2,4-P é um aditivo interessante e muito misterioso.

	<i>Grupo</i>	<i>DEA</i>	<i>DMA</i>	<i>DMPT</i>	<i>HQ/TBC</i>	<i>BPO</i>
<i>Geltime</i>	<i>A</i>	- 1	- 2	- 3	+ 3	- 1
	<i>M</i>	- 1	- 2	- 3	+ 3	- 1
	<i>B</i>	- 1	- 2	- 3	+ 3	- 1
<i>Intervalo</i>	<i>A</i>	- 1	- 2	- 3	+ 1	- 1
	<i>M</i>	- 1	- 2	- 3	+ 1	- 1
	<i>B</i>	- 1	- 2	- 3	+ 1	- 1
<i>Pico</i>	<i>A</i>	+ 1	+ 2	+ 3	- 1	0 ou + 1
	<i>M</i>	+ 1	+ 2	+ 3	- 1	0 ou + 1
	<i>B</i>	+ 1	+ 2	+ 3	- 1	0 ou + 1

Tabela 13.3

O BPO tem menor efeito no intervalo que o MEKP, porque as aminas, ao contrário do cobalto, não são regeneradas no processo de cura. O efeito do BPO no pico pode ser +1 (laminados finos) ou 0 (laminados espessos). A tabela mostra as diferentes atividades das aminas usadas para acelerar o BPO.

13.4 – A tabela para o sistema BPO + DMA. Na tabela 13.3 os índices mais curiosos são os que quantificam o efeito do BPO tem no pico. Como vimos no capítulo anterior, esses efeitos podem ser 0 ou +1, dependendo do laminado ser espesso (6,0 mm ou mais) ou fino.

Sabemos que os teores de aminas devem ser atrelados com os do BPO e que as aminas não são regeneradas no processo de cura. As relações molares mais favoráveis para esses aditivos dependem da resina e devem ficar nos intervalos abaixo.

	<i>Resina do grupo A</i>	<i>Resina vinil éster</i>
<i>Max [BPO/DMA]</i>	7,5:1	7,5:1
<i>Min [PBO/DMA]</i>	1,0:1	5,0:1

Fora dessas proporções, a qualidade da cura deteriora. Se a relação molar entre o BPO e a amina for maior que 7,5 sobram muitas moléculas de BPO sem decompor e a cura cessa antes da hora. E se menor que 1,0 para as resinas do grupo A ou 5,0 para as VER, o excesso de radicais livres pode bloquear a interligação. Nos sistemas de BPO as aminas têm pouca

flexibilidade como instrumento de controle da cura. Para fazer grandes ajustes nos parâmetros, é melhor trocar de aminas, substituindo o DMA por DEA ou por DMPT.

Terminamos aqui a apresentação das tabelas que mostram os índices de efeito dos vários aditivos nos parâmetros da cura.

13.5 - Alguns exemplos. Os exemplos que seguem servem para ilustrar o uso dessas tabelas. Lembre-se que os índices podem ser comparados apenas quando aplicados ao mesmo parâmetro de cura. Portanto, não devemos supor que o efeito +3 para o pico seja mais intenso que o -2 para o intervalo. O pico pode, por exemplo, aumentar apenas 20% e ter seu efeito registrado como +3, ao passo que o intervalo pode ser encurtado em 50% e isso ser reconhecido como -2. Toda comparação é relativa ao efeito dos outros ingredientes, mas sempre considerando os mesmos parâmetros.

Exemplo 1. Suponhamos um laminado feito com pistola. A resina usada é ortoftálica pré-acelerada. De manhã a resina fria produz tempos de gel muito longos. O tempo de gel precisa ser encurtado. O que fazer?

O melhor é aquecer a resina. Como quase ninguém faz isso, vamos descrever a solução convencional. Se a laminação for com pistola, então o sistema de cura é baseado na dupla MEKP/Co. Adicionar cobalto não é uma boa opção, porque ele é difícil de misturar em resinas contidas em tambores. Além disso, as resinas para esse processo geralmente são fornecidas pré-aceleradas com cobalto-6 dentro da zona de saturação. Portanto, alterar a dose do cobalto é complicado e tem pouco efeito no tempo de gel. A solução mais fácil é aumentar o teor do MEKP-33, o que deve ser feito com cuidado para evitar pico muito alto. Outra solução é adicionar DMA-100 no tambor de resina.

Exemplo 2. Suponha agora a situação oposta e que seja necessário alongar o tempo de gel.

Reduzir o teor de MEKP-33 é uma opção, mas isso também deve ser feito com cuidado para não afetar a qualidade da cura. O teor de MEKP-33 para resinas ortoftálicas deve ser maior que 1,0%. A segunda opção é adicionar HQ ou TBC. Reduzir o teor de cobalto de resinas pré-aceleradas é humanamente impossível.

Exemplo 3. As resinas poliéster bisfenólicas são difíceis de curar, sendo por isso ativadas com altas doses de catalisador e de acelerador. Se a temperatura da resina no momento da laminação for alta, essas altas doses podem dar tempo de gel muito curto. O que fazer para alongar o tempo de gel?

Nos sistemas curados com MEKP/Co/DMA o melhor é reduzir ou eliminar o DMA. Nos sistemas curados com BPO/DMA é melhor reduzir o DMA, ou usar DEA em seu lugar. Se essas reduções não forem suficientes, ou não puderem ser feitas, a solução é adicionar inibidores como HQ ou TBC.

Exemplo 4. Mesma situação do exemplo anterior, exceto que nesse caso a resina é vinil éster em vez de bisfenólica.

Nesse caso, além das soluções citadas para as bisfenólicas, existe também a possibilidade de alongar o tempo de gel adicionando 2,4-P. Mas deve ser lembrado que esse aditivo só funciona com a dupla MEKP/Co e sem DMA. Não esqueça que se o sistema for co-acelerado com DMA, o 2,4-P alonga o intervalo.

Exemplo 5. Como reduzir o pico exotérmico de laminados de grande espessura, ou curados em estufa?

Se a cura for feita com MEKP e o tempo de gel não for crítico, uma solução é reduzir o teor de catalisador, por exemplo usando 0,5% de MEKP-33 em resinas ortoftálicas. Se o tempo de gel for crítico, o melhor é adicionar octoato de cobre-8. Não esqueça que se o cobre for usado com MEKP-36 o tempo de gel pode ficar muito longo. Uma terceira solução seria usar MEKP-36 para as resinas do grupo A.

Para as resinas VER curadas com MEKP, o pico pode ser reduzido como indicado acima, ou trocando o catalisador. Por exemplo, as resinas VER novolac podem ser curadas com CHP. E as resinas VER de bisfenol A podem usar CHP modificado. Aliás, se a cura for feita em estufa, o CHP pode ser usado também para baixar o pico dos poliésteres dos grupos M e A.

Se a cura for feita com a dupla BPO/DMA a solução para reduzir o pico é trocar o DMA por DEA, ou fazer a laminação em estágios.

Exemplo 6. Como fazer para encurtar o intervalo e aumentar o pico exotérmico sem mexer no tempo de gel? Este problema é encontrado nos processos RTM e infusão, que exigem tempos de gel longos e cura rápida.

Vamos considerar primeiro os sistemas de cura com MEKP e cobalto.

- *Aumentar o teor de DMA para reduzir o intervalo não é opção, porque o DMA encurta os tempos de gel quando eles são muito longos.*
- *A solução para resinas dos grupos A e M é aumentar os teores de MEKP-33 e de cobalto. Aumentos nos teores desses dois componentes têm efeitos pequenos no tempo de gel, porque ambos trabalham na zona de saturação. O pequeno encurtamento no tempo de gel pode ser compensado com hidroquinona.*
- *Para as resinas vinil éster, do grupo B, a solução é adicionar 2,4 P e aumentar os teores de cobalto e de MEKP-36. O 2,4 P alonga os tempos de gel sem afetar o intervalo e o pico de resinas vinil éster curadas com MEKP/Co e sem DMA.*

Os sistemas curados com AAP/Co ou com BPO/DMA são os melhores para solucionar esse tipo de problema, porque eles naturalmente têm tempos de gel longos e intervalos curtos. Mas, se for desejado melhorar ainda mais esses parâmetros, o transformador deve ter em mente os pontos seguintes.

- *O inibidor 2,4 P não funciona com AAP ou BPO e não pode ser usado. Aumentos no tempo de gel podem ser feitos com adição de hidroquinona ou de TBC.*

- *As blendas de AAP + MEKP não são usadas, porque elas reduzem o tempo de gel e alongam o intervalo. Geralmente não é isso que o transformador deseja.*
- *O intervalo pode ser reduzido aumentando os teores de catalisador e de acelerador. Esses aumentos têm efeito pequeno no tempo de gel, porque tanto o catalisador como o acelerador trabalham na zona de saturação. De qualquer maneira, os tempos de gel muito curtos podem ser corrigidos com adição de hidroquinona ou TBC.*
- *Para as resinas ativadas com o sistema BPO/DMA, o intervalo pode ser encurtado trocando o DMA por DMPT. A redução no tempo de gel nesse caso deve ser compensada com adição de hidroquinona ou de TBC.*

Exemplo 7. Como alongar ou reduzir o tempo de gel nos sistemas catalisados com BPO?

Um pequeno ajuste pode ser feito aumentando ou reduzindo o teor de DMA. Grandes ajustes exigem a troca do DMA por DEA (para alongar) ou por DMPT (para encurtar). Os tempos de gel podem ser alongados adicionando hidroquinona ou TBC.

Exemplo 8. Uma peça de grandes dimensões é laminada com pistola em duas etapas, isto é, com a segunda camada aplicada depois de roletar a primeira. Como a peça é muito grande, o tempo para laminar e roletar as camadas é longo. Foi notado que, depois de laminar e roletar a segunda camada, a cura avançada da primeira não permite rebarbação com espátula. Como consequência, a rebarbação tem que ser feita com discos de corte.

A eliminação de rebarbas com disco de corte é um problema que deve ser evitado. Precisamos ajustar o processo de laminação com pistola para evitar a rebarbação com discos de corte.

No processo de laminação com pistola a resina é alimentada diretamente de tambores, sendo completamente pré-aditivada. O único parâmetro controlável nesse processo é o teor de MEKP. O laminador tem apenas duas coisas a fazer nesse caso.

- *Reduzir o teor de MEKP da primeira camada, para alongar o tempo de gel. Aumentar o teor de MEKP da segunda camada, para reduzir o tempo de gel. Dessa maneira talvez ele consiga laminar a peça a tempo de permitir a rebarbação com espátula.*
- *Fazer a laminação com duas pistolas.*

Exemplo 9. Suponha que seja preciso reduzir o estireno residual de resinas dos grupos A e B sem alterar o tempo de gel e sem fazer pós-cura. O que fazer?

O estireno residual está associado à magnitude e à duração do pico exotérmico. Nas condições normais de processo, quando são usados os teores corretos de catalisadores e de aceleradores, o estireno residual pode ser diminuído aumentando o pico e o grau de interligação. Isso pode ser feito de maneiras distintas, dependendo do grupo da resina e do sistema de ativação. Vamos ver como fazer isso com MEKP e com BPO.

Observando a tabela 13.2 notamos que nos sistemas curados com MEKP o pico exotérmico pode ser aumentado via catalisador e DMA. A influência do cobalto é pequena, porque ele trabalha na zona de saturação. A mesma tabela mostra também o grande efeito da

hidroquinona no tempo de gel. A tabela 13.5 mostra os acertos que devem ser feitos para as resinas do grupo A. As do grupo B podem ser ajustadas da mesma maneira, trocando o MEKP-33 por MEKP-36 e com a opção extra de poder usar o 2-4-P no lugar da hidroquinona.

	<i>Efeito no tempo de gel</i>	<i>Efeito no pico</i>
<i>Aumentar o DMA</i>	- 1	+ 2
<i>Aumentar o MEKP</i>	- 1	+ 3
<i>Aumentar a HQ</i>	+ 3	0
<i>Aumentar cobalto</i>	- 1	+ 1
<i>Efeito final</i>	0	+6

Tabela 13.5

Mostra os ajustes no sistema de cura para baixar o estireno residual sem afetar o tempo de gel.

A tabela 13.3 mostra que nos sistemas de BPO o pico depende do teor de inibidor e do tipo e teor de amina. A influência do catalisador é pequena. A tabela 13.6 mostra onde priorizar as atenções para fazer os acertos nas resinas dos grupos A ou B. Quando a cura é feita com BPO, o 2,4-P não alonga o tempo de gel e por isso não serve para substituir a hidroquinona nas resinas do grupo B.

	<i>Efeito no tempo de gel</i>	<i>Efeito no pico</i>
<i>Aumentar a HQ</i>	+ 3	- 1
<i>Aumentar o DMPT</i>	- 3	+ 3
<i>Efeito final</i>	0	+ 2

Tabela 13.6

O BPO tem pouca influência no pico e no estireno residual e nem aparece na tabela. O encurtamento do tempo de gel causado pelo DMPT pode ser compensado aumentando a dose de hidroquinona.

Capítulo 14

Pós-cura

Introdução – O grau de interligação de resinas curadas a frio depende de muitas variáveis. As mais importantes são a taxa de liberação de radicais livres nas várias fases do processo, a arquitetura molecular do polímero e o perfil de temperatura durante a cura. Já explicamos como o excesso de radicais livres bloqueia a interligação nas fases de indução e de propagação. Explicamos também porque as resinas rígidas, assim como as que têm as duplas ligações “escondidas” e difíceis de ser acessadas, interligam com dificuldade quando curadas na temperatura do ambiente. Os capítulos anteriores mostraram que a oferta de radicais pode ser controlada escolhendo e dosando o sistema de cura em função da temperatura e da espessura do laminado. Essa é uma coisa que podemos fazer com facilidade para otimizar a interligação. Mas, a vitrificação das resinas, principalmente das rígidas e das que têm as insaturações protegidas, deixa muitas duplas ligações sem interligar. Essas resinas precisam ser pós-curadas para completar a interligação.

Este capítulo explica como fazer pós-cura.

14.1 – Efeito da temperatura. Antes de entrar no tema, vamos explicar como o grau de interligação é afetado pela temperatura do molde, do ar ambiente e da resina.

- *O molde troca calor com o laminado, tendo grande efeito no tempo de gel e na interligação da resina em contato com ele. Este tópico, apesar de importante, é pouco citado na literatura e os dados que consegui sobre ele são apresentados no capítulo 18, que trata da cura em condições extremas.*
- *A temperatura do ambiente tem pouca importância na evolução da cura, porque o ar não é muito eficiente para trocar calor com laminados. Em outras palavras, se o molde e a resina forem aquecidos, a cura segue sem problemas mesmo se a temperatura do ambiente for baixa.*
- *A temperatura da resina tem importância enorme no tempo de gel e no intervalo. Na prática pequenas oscilações na temperatura da resina podem ser compensadas acertando as doses de catalisador e de acelerador, e às vezes adicionando um pouco de TBC ou de cobre. Esse é um procedimento corriqueiro e que faz parte da rotina diária dos transformadores.*

Essas variáveis afetam o grau de interligação quando a cura é feita na temperatura do ambiente. Os moldes frios devem ser aquecidos para evitar que a resina fique mal curada. E os tambores retirados de câmaras refrigeradas devem ser aquecidos antes de a resina contida neles ser colocada em uso. A temperatura do ar ambiente pouco afeta a evolução da cura a frio.

14.2 – O perfil de temperatura. O avanço da cura aumenta a temperatura da massa e favorece as interligações. Mas, o incremento das interligações reduz a mobilidade molecular e se contrapõe ao avanço da cura. Eventualmente a alta densidade de interligações praticamente imobiliza as moléculas e trava o processo. Quando isso acontece, dizemos que a resina vitrifica e nessa condição a cura avança muito devagar.

Portanto, a velocidade da cura diminui à medida que a resina interliga e vitrifica. A vitrificação pode ser retardada – e até anulada – se a temperatura de pico for alta o suficiente para sustentar as vibrações moleculares. Isso explica porque os laminados finos, que não conseguem reter o calor para vencer a vitrificação, não curam bem na temperatura ambiente. Os altos picos são necessários, mas por si só insuficientes para completar a cura. A interligação plena é obtida apenas se as altas temperaturas de pico tiverem duração suficiente para completar o processo.

Para obter o máximo grau de interligação sem pós-cura, é preciso atender duas condições.

- *A temperatura de pico deve superar o valor crítico necessário para vencer a vitrificação.*
- *Essa temperatura deve ser mantida durante tempo suficiente para a interligação completar seu curso*

Na prática essas condições são atendidas apenas para laminados de grande espessura curados com formulações rápidas. Muitos laminados têm espessura suficiente para desenvolver temperaturas de pico suficientes, mas sem a duração necessária. Nesses casos, a cura plena só pode acontecer fazendo pós-cura com aquecimento externo.

Os sistemas de cura muito rápidos liberam excesso de radicais livres que bloqueiam a interligação. O bloqueio nesses casos é permanente e não pode ser revertido com pós-cura. Outras vezes os laminados são colocados para trabalhar em processos que operam em altas temperaturas, na esperança que eles possam ser pós-curados em uso. Isso pode ser feito, como confirmado mais adiante.

14.3 – A pós-cura. A pós-cura é um processo que usa fontes externas de calor para manter os laminados aquecidos durante tempo suficiente para dar interligação máxima. São raras as aplicações que precisam de pós-cura. Ela é feita principalmente para equipamentos usados em ambientes agressivos ou para baixar o nível de estireno residual nas aplicações que têm contato com alimentos.

Vamos ver como a pós-cura funciona.

Seja T_g a temperatura de transição vítrea que congela a resina quando a cura é feita na temperatura do ambiente. Se o laminado for aquecido acima do T_g , as moléculas da resina retomam as vibrações, avançando as interligações até vitrificar num patamar superior. Novo aquecimento eleva a transição vítrea para outro patamar, e assim por diante até ser atingida a temperatura que resulta em cura plena. Essa é a temperatura de transição vítrea obtida com pós-cura e que vamos representar por T_{gp} . Os fabricantes de resina fazem a pós-cura de seus produtos em laboratório, de maneira lenta e controlada, para obter o valor máximo possível para o T_{gp} , conhecido como *temperatura de transição vítrea*, representada pelo símbolo T_g .

Resumindo

- *T_g é a temperatura de transição vítrea sem pós-cura. Seu valor depende da estrutura da resina, da espessura do laminado, do intervalo e do pico exotérmico.*

- *T_{gp} é a temperatura de transição vítrea depois da pós-cura. Seu valor depende da resina, da espessura do laminado, da taxa de aquecimento, da duração e da temperatura de pós-cura.*
- *T_g é a máxima temperatura de transição vítrea, obtida fazendo a pós-cura em condições controladas. O T_g é uma propriedade fundamental das resinas, sendo citado nos boletins técnicos dos fabricantes.*

Como a cura, a pós-cura também requer radicais livres. Nos laminados curados com MEKP isso não é problema, porque o cobalto é regenerado e está sempre disponível. Além disso, muitos grupos hidroperóxido ficam de reserva para ser acionados na pós-cura. Os laminados ativados com MEKP/Co podem ser pós-curados a qualquer momento.

As coisas são diferentes para os sistemas de BPO. Sabemos que os grupos amina do DMA são preservados, ficando dormentes no sistema. Esses grupos consomem lentamente o BPO residual até esgotar a fonte de radicais livres. Isso nos obriga a fazer a pós-cura sem muita demora. Se a espera for longa, o DMA consome todo o BPO e fica impossível disponibilizar os radicais livres necessários para a pós-cura.

Se o que estou dizendo for correto, o tempo de espera pode ser alongado usando pouco DMA e doses altas de BPO. A combinação de muito BPO com pouco DMA deixa altos resíduos de catalisador na resina, permitindo a pós-cura após longos períodos de espera. Mas, mesmo assim, as aminas dormentes consomem todo BPO e o sistema eventualmente deixa de responder à pós-cura. Esse expediente pode alongar o tempo de espera, mas não nos livra dessa limitação. As resinas curadas com sistemas de BPO são refratárias à pós-cura feita muito tempo depois da laminação.

A tabela 14.1 mostra os tempos de espera máximos quando a cura é feita com BPO. De acordo com a explicação anterior, esses tempos de espera podem ser alongados ativando a resina com muito BPO e pouco DMA. Os teores mostrados na tabela 14.1 não obedecem às sugestões para as relações molares e ficam fora dos intervalos aceitáveis para cura na temperatura ambiente. Eles não dão cura adequada na temperatura ambiente e devem ser usados apenas para os laminados que serão pós-curados.

<i>DMA-100</i>	<i>BPO – 50</i>	<i>Tempo de espera</i>
<i>0,10% a 0,50% (grupo A) 0,30% a 0,90% (grupo M) 0,10% a 0,30% (grupo B)</i>	<i>2,0% a 4,0%</i>	<i>Máximo 15 dias. Os teores mostrados à esquerda são os normalmente usados para fazer cura na temperatura ambiente.</i>
<i>0,05% a 0,10%</i>	<i>5,0% a 6,0%</i>	<i>Máximo 3 meses. Esses teores não dão cura adequada na temperatura ambiente, sendo usados apenas nos laminados que serão pós-curados.</i>
<i>0,02% a 0,05%</i>	<i>5,0% a 6,0%</i>	<i>Máximo 6 meses. Esses teores não dão cura adequada na temperatura ambiente e só devem ser usados nos laminados que serão pós-curados.</i>

Tabela 14.1

Mostra os tempos de espera para fazer a pós-cura de resinas curadas com sistemas de BPO/DMA.

A tabela 14.2 mostra os efeitos da temperatura e da duração da pós-cura nos graus de interligação e de cura de resinas viniléster curadas com MEKP/Co + DMA. Vamos fazer uma análise detalhada dessa tabela.

- *A tabela 14.2 confirma que o grau de interligação depende da temperatura e da duração da pós-cura.*
- *Na temperatura do ambiente (25C) a cura e a interligação aumentam lentamente. O grau de cura demora 27 dias para subir de 74% para 89%. Nesse mesmo tempo o grau de interligação passa de 32% para 49%. Os mesmos incrementos modestos podem ser observados no HDT e no Tga (nesse caso, como a “pós-cura” é feita na temperatura ambiente, é melhor falar em Tga que em Tgp). Isso comprova que na temperatura do ambiente a cura e a interligação evoluem muito devagar.*
- *A pós-cura feita a 65C dá 95% de cura após 5 horas, mas não dá cura plena mesmo depois de 27 dias.*
- *Na temperatura de 82C a cura segue com mais rapidez, chegando a 99% depois de 5 horas e a 100% depois de 1 dia. A máxima interligação – indicada pelo Tgp = Tg = 105C e pelo HDT = 108C – demora 27 dias para ser alcançada. Este resultado deixa claro que a temperatura de pós-cura não precisa exceder o Tg para dar interligação plena.*
- *Quando a pós-cura é feita a acima do Tg (105C), a cura total e a interligação plena são atingidas em menos de 2 horas.*

<i>Temperatura de pós-cura</i>	<i>Duração da pós-cura</i>	<i>HDT</i>	<i>Tgp</i>	<i>Grau de interligação (%)</i>	<i>Grau de Cura (%)</i>
<i>25C</i>	<i>5 horas</i>	<i>41</i>	<i>34</i>	<i>32</i>	<i>74</i>
	<i>1 dia</i>	<i>46</i>	<i>40</i>	<i>38</i>	<i>77</i>
	<i>2 dias</i>	<i>48</i>	<i>43</i>	<i>41</i>	<i>81</i>
	<i>7 dias</i>	<i>51</i>	<i>47</i>	<i>45</i>	<i>82</i>
	<i>27 dias</i>	<i>53</i>	<i>51</i>	<i>49</i>	<i>89</i>
<i>65 C</i>	<i>5 horas</i>	<i>82</i>	<i>76</i>	<i>72</i>	<i>95</i>
	<i>1 dia</i>	<i>89</i>	<i>82</i>	<i>78</i>	<i>96</i>
	<i>2 dias</i>	<i>90</i>	<i>83</i>	<i>79</i>	<i>97</i>

	7 dias	93	84	80	98
	27 dias	95	88	84	98
82 C	5 horas	98	100	95	99
	1 dia	102	100	95	100
	2 dias	103	100	95	100
	7 dias	106	100	95	100
	27 dias	108	105	100	100
150 C	2 horas	108	105	100	100

Tabela 14.2 (Fonte: referência 4)

Mostra a influência da duração e da temperatura de pós-cura no HDT, no Tgp e no grau de cura de barra cilíndrica com 3,2 mm de diâmetro, fundida com VER de bisfenol A ($T_g = 105C$) e curada com MEKP/Cobalto + DMA. Note que o HDT é maior que o Tgp, que por sua vez é maior que a temperatura de pós-cura.

O grau de interligação depende da duração e da temperatura de pós-cura. Isso pode ser explicado considerando que as temperaturas mais altas têm efeito maior nas vibrações moleculares e facilitam o acesso dos radicais livres às insaturações. Portanto, altas temperaturas resultam em curta duração da pós-cura e vice-versa. Se a pós-cura for feita muito abaixo do T_g , a resina vitrifica num Tgp baixo e demora a atingir cura plena. Mas, se ela for feita acima do T_g , a interligação e a cura seguem rapidamente para seus valores máximos. A tabela 14.2 mostra que a 150C a interligação plena é obtida em menos de 2 horas.

Eu tentei fazer um gráfico para mostrar a evolução do Tgp de resinas ortoftálicas, vinil éster e bisfenólicas em função da temperatura e do tempo de pós-cura. Infelizmente ele ficou muito complicado e difícil de entender e por isso foi descartado. Esse gráfico mostraria três fatos interessantes.

- O tempo mínimo de pós-cura depende da temperatura e da estrutura molecular da resina. As resinas flexíveis são fáceis de curar e precisam de tempos mais curtos que as rígidas.
- O Tgp é sempre maior que a temperatura de pós-cura. Por exemplo, se a pós-cura for feita a 60C o Tgp é 70C, se feita a 70C o Tgp é 80C, etc. E quanto maior a duração do processo, mais acentuada é essa diferença. Isso quer dizer que a pós-cura feita abaixo do T_g pode eventualmente dar cura plena.
- O Tgp aumenta com a duração e com a temperatura até estabilizar num valor que pode ser igual ao T_g . Ao atingir o T_g , a resina atinge a plenitude da cura e não adianta aumentar a temperatura ou alongar o processo.

Nota: No capítulo 9, quando comentamos a tabela 9.3, vimos que os laminados curados com BPO deram pico de 113C e Tga = 78C, contra pico de 60C e Tga = 54C para os ativados com MEKP. Observe que nesses casos os Tga são inferiores às respectivas temperaturas de pico. Isso parece contradizer a afirmação que os Tg são maiores que as temperaturas de pós-cura. Não existe contradição. Lembre-se que os dados da tabela 9.3 foram obtidos com picos de curta duração, enquanto na pós-cura as altas temperaturas são sustentadas artificialmente por longos tempos.

14.4 - O binômio tempo x temperatura. A pós-cura pode ser feita com várias combinações de tempo e de temperatura. As resinas bisfenólicas e as vinil éster novolac têm Tg maiores que 140C e devem ser pós-curadas em temperaturas mais altas ou durante tempos mais longos que as vinil éster de bisfenol A, que têm Tg = 105C. Como regra geral, as resinas de alto desempenho têm alto Tg e devem ser pós-curadas em temperaturas altas para encurtar o tempo. Na prática os transformadores preferem trabalhar com temperaturas baixas e tempos longos. A tabela 14.3 mostra a combinação de tempos e de temperaturas para dar cura plena, tomando como referência o HDT, que vamos supor igual ao Tg.

<i>Tempo de pós-cura (horas)</i>				
<i>Temperatura de pós-cura (°C)</i>	<i>HDT da resina (°C)</i>			
	<i>65</i>	<i>85</i>	<i>100</i>	<i>130</i>
<i>40</i>	<i>-----</i>	<i>-----</i>	<i>-----</i>	<i>-----</i>
<i>50</i>	<i>12</i>	<i>-----</i>	<i>-----</i>	<i>-----</i>
<i>60</i>	<i>6</i>	<i>12</i>	<i>-----</i>	<i>-----</i>
<i>70</i>	<i>2</i>	<i>6</i>	<i>12</i>	<i>-----</i>
<i>80</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>6</i>	<i>12</i>
<i>100</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>6</i>
<i>120</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>	<i>2</i>

Tabela 14.3

Mostra as temperaturas e os tempos de pós-cura para dar interligação plena. A tabela é baseada no HDT, porque os fabricantes de resina raramente informam o Tg de seus produtos.

Vamos falar sobre a taxa de aquecimento. Se o aquecimento for muito rápido, a grande oferta de radicais livres pode bloquear a interligação. Nesses casos, o Tgp é sempre menor que o Tg e a interligação plena não é atingida. É sabido que o Tgp de laminados inseridos em estufa pré-aquecida a 130C é menor que o obtido se a temperatura for elevada gradualmente até 130C. O aquecimento deve ser lento para evitar bloqueio da interligação. Mas, o que exatamente queremos dizer com aquecimento lento? É isso que vamos explicar agora.

Infelizmente não conheço nenhum estudo quantitativo sobre o efeito da taxa de aquecimento no grau de interligação e por isso não posso fazer uma recomendação definitiva. Mas, posso fazer uma sugestão bem razoável baseada nos resultados dos ensaios de DSC e de DMA. Esses ensaios medem o Tgp de corpos de prova aquecidos gradualmente e indicam que a taxa de aquecimento de 2 C/minuto é adequada. Isso quer dizer que são necessários 60 minutos (1 hora), para aquecer um laminado da temperatura ambiente (25C) até os 145C necessários para pós-curar resinas viniléster novolac. Assim, o ciclo de pós-cura dessas resinas deve durar pelo menos de 2 horas, sendo 1 hora para

aquecer e 1 hora para manter o laminado aquecido. O tempo para esfriar o laminado é irrelevante.

A figura 14.1 mostra dois perfis de temperatura para pós-curar resinas VER novolac e deixa claro que podemos compensar as baixas temperaturas alongando o processo.

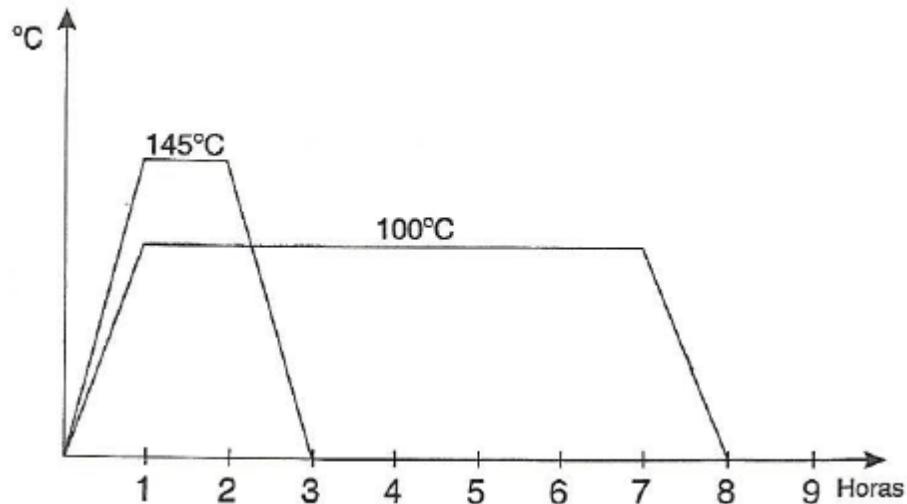


Figura 14.1

Mostra que baixas temperaturas podem ser compensadas alongando o tempo de pós-cura. A figura mostra que as resinas VER novolac podem ser pós-curadas durante 3 horas a 145°C ou 8 horas a 80°C.

Vamos fechar essa seção lembrando que os laminados devem estar curados antes de ser pós-curados, isto é, devem ter dissipado totalmente a exotermia da cura antes de ser aquecidos artificialmente. Isso deve ser assim por duas razões:

- Para evitar o excesso de radicais livres que ocorre quando a pós-cura é sobreposta à cura.
- Para evitar tensões residuais no laminado quando o pico na temperatura de pós-cura for muito alto.

14.5 - Como fazer a pós-cura. Está claro que os graus de cura e de interligação dependem da duração e da temperatura de pós-cura. Mas, o grau de interligação, ao contrário do de cura, é influenciado também pela taxa de aquecimento. É por isso que os incrementos de temperatura devem ser lentos e graduais. Os aquecimentos bruscos liberam radicais em excesso que completam a cura, mas bloqueiam a interligação.

A pós-cura deve ser feita da seguinte maneira.

- A temperatura deve ser determinada em função do HDT da resina e da duração desejada para o processo, como indicado na tabela 14.3.
- A taxa de aquecimento deve ser gradual para evitar excesso de radicais livres. Nossa recomendação é que ela não exceda 2°C/minuto.

- Os tempos de espera para iniciar a pós-cura de laminados curados com sistemas BPO-DMA devem ser como mostrados na tabela 14.1
- Os laminados curados com MEKP + cobalto podem ser pós-curados a qualquer momento e sem preocupação com o tempo de espera. Esses sistemas devem ser preferidos para laminados a ser pós-curados.
 - Existem ambientes (o hipoclorito de sódio é um deles) que exigem o uso de sistemas BPO-DMA. Nesses casos o teor de DMA deve ser baixo e o de BPO deve ser alto, como mostra a tabela 14.1.
 - A pós-cura deve preferencialmente ser feita com ar seco. Água quente e vapor podem ser usados, lembrando que antes da pós-cura a resina absorve muita água e deixa a superfície esbranquiçada.
 - A taxa de esfriamento é irrelevante

14.6 - Pós-cura por exposição ao sol. Os laminados de pequena espessura não desenvolvem temperatura suficiente para vencer a vitrificação e curam com altos teores de estireno residual. A tabela 14.4 mostra que esses laminados podem ser “pós-curados” por exposição ao sol, mas o tempo de exposição deve ser longo para compensar a baixa temperatura. A tabela mostra que são necessários 2 meses de exposição para dar 74% interligação. Este fato pode ser aproveitado para pós-curar caixas d’água. O capítulo 17 traz mais detalhes sobre a pós-cura de caixas d’água por exposição ao sol.

<i>Tempo de exposição ao sol (meses)</i>	<i>Grau de interligação (%)</i>	<i>HDT (°C)</i>
0	55	47
1	66	56
2	74	63
3	74	63
4	74	63
<i>2 horas @ 90C (cura plena)</i>	100	85

Tabela 14.4 (Fonte: referência 2)

Mostra a evolução da interligação com o tempo de exposição ao sol para laminados de 4,0mm feitos com resina ortoftálica de reatividade média (HDT = 85C). A cura foi feita com 1,25% de MEKP-33 e 0,25% de cobalto-6.

A tabela 14.4 mostra que a temperatura atingida pelo laminado durante a exposição ao sol deve ter ficado em torno de 55C, porque o HDT não passou de 63C após 74 dias. Se tivéssemos usado uma resina de Tg baixo, como 60C, a exposição ao sol teria dado cura plena. Esse tópico será retomado no capítulo 17, quando discutirmos a pós-cura de caixas d’água por exposição ao sol.

Capítulo 15

Estireno residual

Introdução – Este capítulo explica como as doses de catalisador e de acelerador afetam a quantidade de estireno residual antes e depois da pós-cura. Todos os ensaios e medições dos números aqui mostrados foram feitos pela Akzo (referência 20) e publicados em 1978. Infelizmente o trabalho original apresenta apenas os resultados, sem explicar o mecanismo de ação dos sistemas de cura. Este capítulo explica com detalhes porque as coisas acontecem como relatadas pela Akzo.

15.1 – Cura e pós-cura. Os resultados que vamos discutir foram obtidos em placas de resina ortoftálica de reatividade média ($T_g = 75C$) com 2,0mm de espessura, curadas com MEKP-33 e cobalto-6 a 20C e pós-curadas durante 8 horas a 80C.

- *O teor de estireno residual é alto antes da pós-cura, indicando que a temperatura de pico desenvolvida em placas de 2,0 mm, curadas a 20C, é insuficiente para vencer a vitrificação.*
- *O estireno residual é baixo depois da pós-cura, indicando que a temperatura 80C atuando durante 8 horas é suficiente para dar cura plena em resinas de $T_g = 75C$.*

Infelizmente nada podemos dizer sobre a qualidade da interligação, porque a AKZO não informou a taxa de aquecimento. Não sabemos, por exemplo, se a pós-cura foi feita jogando as placas numa estufa pré-aquecida a 80C, ou se o aquecimento foi gradual.

15.2 – Efeito do MEKP. O efeito do MEKP-33 é apresentado na tabela 15.1. Para entender os números dessa tabela, é preciso conhecer as relações molares entre o MEKP-33 e o cobalto-6. Essas relações são calculadas pela expressão

$$\left[\frac{MEKP}{Cobalto} \right] = \frac{59}{132} \times \frac{\%MEKP}{\%Co} \times \frac{33}{6}$$

$$\left[\frac{MEKP}{Co} \right] = 2,46 \times \frac{\%MEKP}{\%Co}$$

Considerando apenas os teores máximos e mínimos de MEKP e levando em conta que os ensaios foram feitos com 200 ppm de cobalto (0,33% de Co-6), essas relações são 2,24 e 74,55 respectivamente para os teores 0,3% e 10,0% de MEKP-33. Assim, no ensaio feito com 10,0% de MEKP-33, existem quase 75 moléculas ativas de catalisador para cada átomo de cobalto. E para 0,3% de catalisador, existem apenas 2,24 moléculas ativas por átomo. O teor de cobalto, como indicado na tabela, foi mantido fixo em 200 ppm.

Teor de estireno residual em placas de 2,0 mm

Sequência de pós-cura para 200 ppm de cobalto	Teor de MEKP-33 (%)				
	0,3	1,0	2,0	5,0	10,0
1 semana @ 20C	7,02	5,25	4,15	1,66	<0,01
idem + 8h @ 80C	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3 meses @ 20C	4,34	3,33	2,31	0,44	<0,01
idem + 8h @ 80C	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
6 meses @ 20 C	3,30	2,34	1,55	0,08	<0,01
idem + 8h @ 80C	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela 15.1 (Fonte: referência 20)

Mostra o efeito do MEKP no teor de estireno residual antes e depois da pós-cura.

Vamos comentar primeiro os resultados da cura feita com 0,3% de MEKP-33. Nesse caso a probabilidade de colisão entre moléculas de catalisador e os átomos de cobalto é pequena, porque existem apenas 2,24 moléculas de MEKP (contando as três espécies ativas) para cada átomo de metal. Isso gera poucos radicais livres e explica o alto nível de estireno residual (7,02% depois de uma semana) para cura feita a 20C.

Continuando com a análise para 0,3% de catalisador, observe como o estireno residual cai lentamente, passando de 7,02% depois de uma semana para 3,3% depois de 6 meses. A maior parte dessa redução pode ser atribuída à evaporação do estireno. O resto se deve a interligação da resina, indicando que a vitrificação retarda, mas não impede o prosseguimento da cura. Se tivermos paciência e se o estireno não evaporar antes, pode até ser que tenhamos cura plena a 20C num futuro distante. Mas, se não tivermos paciência, podemos aquecer a resina a 80C para obter estireno residual menor que 0,01% em menos de 8 horas. Portanto, fica aí registrada a informação que 0,3% de MEKP-33 possui grupos hidropéroxido suficientes para fazer a pós-cura de resinas ortoftálicas de reatividade média. Os transformadores não devem desesperar se algum dia errarem a dosagem e colocarem pouco MEKP na resina. A pós-cura pode corrigir isso.

Vamos agora analisar o que acontece quando a ativação é feita com 10,0% de MEKP-33. Nesse caso o teor de catalisador é muito grande (74,55 moléculas de MEKP para cada átomo de cobalto), gerando radicais livres suficientes para dar < 0,01% de estireno residual a 20C e sem pós-cura. O problema é que essa quantidade monstruosa de catalisador bloqueia a interligação. A resina cura bem, mas interliga mal.

Portanto, quando a cura é feita a 20C, o teor de estireno residual decresce com aumentos no teor de MEKP. A enorme quantidade de radicais livres liberados por 10,0% de MEKP-33 destrói quase todas as insaturações e baixa o estireno residual para < 0,01%, que equivale a cura plena. Mas, sabemos que isso acontece à custa do bloqueio da interligação. As resinas

ativadas com excesso de MEKP ficam bem curadas e mal interligadas. Elas têm baixo teor de estireno residual, mas suas propriedades mecânicas e resistência a solventes são diminuídas.

Por outro lado, quando ativada com pouco catalisador, a resina demora muito para atingir cura plena na temperatura ambiente. Essas observações nos levam a concluir que deve existir um intervalo ótimo para o MEKP quando a cura é feita na temperatura do ambiente. Tanto o excesso como a escassez de catalisador dão resultados ruins. Nossa recomendação é que o teor de MEKP deve ficar entre 1,0% e 3,0%.

A tabela 15.1 deixa claro que depois da pós-cura todas as placas dão teor de estireno residual baixo, independente dos teores de MEKP e do tempo transcorrido entre a ativação e a execução da pós-cura. Isso confirma que os laminados curados com MEKP/Co podem ser pós-curados a qualquer momento depois da ativação. As explicações para isso, como dissemos várias vezes neste livro, são a regeneração do cobalto e a preservação dos grupos hidroperóxido das espécies dímero e monômero.

15.3 – Efeito do cobalto. A tabela 15.2 mostra que alterações na dose de cobalto têm pouco efeito no teor de estireno residual. Isso contraria o bom senso. Qualquer um sabe, intuitivamente, que o estireno residual deve cair com aumentos na dose de cobalto. Por que isso não acontece? Vamos explicar.

Considerando que a dose de MEKP-33 foi fixada em 2,0%, as relações molares [MEKP/Co] para os teores extremos mostrados na tabela 15.2 são 295 e 2,95 moléculas ativas de MEKP para cada átomo de cobalto. Ninguém nega que a velocidade da cura depende da frequência das colisões entre os átomos de cobalto e as moléculas ativas do MEKP. É claro que - para igual teor de MEKP - a probabilidade de colisões é maior quando a relação molar [MEKP/Co] é 2,95:1 que quando ela é 295:1. No primeiro caso a formulação tem apenas 10 ppm de cobalto, contra 1000 ppm no segundo. O teor de MEKP-33, como indicado, foi mantido constante em 2,0%.

Os átomos de cobalto são regenerados quando colidem com as moléculas ativas de MEKP-33 para gerar radicais livres. Eles seguem fazendo isso até a resina vitrificar. A rapidez da cura depende do teor de cobalto, mas seu estado final é estabelecido pela quantidade de MEKP. Quando a cura é feita com MEKP/Co, o teor de estireno residual depende apenas da quantidade de catalisador. Portanto, a dose do cobalto tem grande efeito na rapidez do processo, mas tem pouca influência no grau de cura e no teor de estireno residual.

Vamos inverter esse raciocínio para ver se existe simetria entre a ação do MEKP e a do cobalto. O raciocínio invertido fica assim

“As moléculas ativas do MEKP-33 interagem com os átomos de cobalto que lhes ficam próximas e seguem fazendo isso até a resina vitrificar. O grau de cura é definido pela quantidade de átomos de cobalto e não depende do teor de MEKP. O teor de estireno residual depende apenas do teor de cobalto. A influência do MEKP no grau de cura e no estireno residual é pequena”.

Essa afirmação é falsa. A tabela 15.1 mostra que o estireno residual depende do teor de MEKP. Onde está o erro? Por que este raciocínio vale para o cobalto, mas é falso para o MEKP?

Esse problema é como o célebre ovo de Colombo, difícil de perceber, mas fácil de entender. A explicação dada para o cobalto está correta e de acordo com a experiência. O teor de cobalto decide a velocidade, mas não o grau da cura. No caso do MEKP, o raciocínio desenvolvido acima tem dois erros.

- *O primeiro erro é supor que a concentração de moléculas ativas do MEKP-33 permanece constante. Isso é falso. O catalisador é destruído no processo e com isso diminui sua capacidade de interagir com o cobalto.*
- *O segundo erro é supor que o cobalto é destruído, quando de fato ele é regenerado.*

Portanto, o teor de MEKP influi na velocidade e no grau de cura. Mas, a dose de cobalto influi apenas na velocidade e tem pouca influência no grau de cura.

<i>Teor de estireno residual em placas de 2,0 mm</i>						
<i>Sequência de pós-cura para 2% de MEKP-33</i>	<i>Teor de cobalto (ppm)</i>					
	<i>10</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>200</i>	<i>500</i>	<i>1000</i>
<i>1 semana @ 20C</i>	<i>4,97</i>	<i>4,34</i>	<i>4,24</i>	<i>4,15</i>	<i>4,05</i>	<i>4,01</i>
<i>idem + 8h @80C</i>	<i>0,02</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>
<i>3 meses @ 20C</i>	<i>2,75</i>	<i>2,35</i>	<i>2,35</i>	<i>2,31</i>	<i>2,13</i>	<i>2,09</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>
<i>6 meses @ 20C</i>	<i>1,90</i>	<i>1,65</i>	<i>1,55</i>	<i>1,55</i>	<i>1,36</i>	<i>1,36</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>

Tabela 15.2 (Fonte: referência 20)

Mostra o efeito do cobalto no teor de estireno residual antes e depois da pós-cura.

Fica assim explicada a razão para o estireno residual ser sensível ao teor de MEKP e pouco variar com o de cobalto. A tabela 15.2 mostra que o estireno residual cai de 4,97% para 4,01%, quando o teor de cobalto aumenta 100 vezes, de 10 ppm para 1000 ppm.

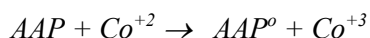
Nota: se essa explicação estiver correta, o teor de cobalto deve influir no estireno residual quando as doses de MEKP forem muito altas. Nesse caso, os átomos de cobalto são envolvidos por uma grande multidão de moléculas de catalisador e seu teor decide não só a velocidade, mas também a temperatura de pico. Mas isso deve acontecer apenas se os teores de MEKP forem muito altos.

O leitor pode perguntar por que a tabela 15.1 mostra que 2,24 moléculas ativas de MEKP-33 para 1 átomo de cobalto deram 7,02% de estireno residual, enquanto a tabela 15.2 mostra que uma relação molar semelhante, 2,95:1, resulta em estireno residual igual a 4,01%. Como pode ser isso? Simples. Os dados extraídos da tabela 15.1 valem para a cura feita com 0,3% de MEKP-33, enquanto os da tabela 15.2 valem para 2,0% de catalisador. E, como acabamos de explicar, é o teor de MEKP, e não o de cobalto, que define o estireno residual. A tabela 15.2 confirma que o teor de cobalto pouco influi no estireno residual. Observe como os números mostrados nela são idênticos aos da tabela 15.1 para 2,0% de MEKP-33. E note como o teor de estireno residual quase não muda, independentemente de a cura ser feita com 10 ppm ou com 1000 ppm de cobalto.

Vimos em outra parte deste livro que o teor de cobalto-6 deve ficar entre 0,1% (60 ppm) e 1,0% (600 ppm). A tabela 15.2 mostra que a pós-cura é eficaz e dá estireno residual menor que 0,01% até com 10 ppm de cobalto (0,02% de cobalto-6). Essa informação pode ser útil para quem precise trabalhar com baixos teores de metal.

15.4 - Efeito do AAP. A tabela 15.3 para o AAP-35 é em tudo semelhante à apresentada antes para o MEKP-33. Ela confirma que altos teores de catalisador, seja ele AAP-35, MEKP-33 ou BPO-50, baixam o nível de estireno residual. Mas o leitor não deve esquecer que isso acontece à custa de bloqueio da interligação. Os números mostram que o AAP-90 responde bem à pós-cura feita 6 meses depois da ativação. Para explicar isso é preciso recorrer às relações molares e fazer uma consideração em relação ao cobalto.

Ao reagir com o AAP-90, o Co^{+2} é oxidado para a forma menos ativa Co^{+3} .



Mas o AAP – ao contrário do MEKP – não tem grupos hidroperóxido para retornar o cobalto da forma trivalente à forma divalente.



Portanto, o cobalto não é plenamente regenerado e fica enfraquecido para atuar nos grupos peróxido do AAP. Tudo se passa como se o cobalto fosse consumido quando usado para acelerar o AAP, ao contrário do que acontece quando ele acelera o MEKP. Dito isso, passemos às relações molares.

<i>Teor de estireno residual em placas de 2,0 mm</i>					
<i>Sequência de pós-cura com 200 ppm de cobalto</i>	<i>Teor de AAP-35 (%)</i>				
	<i>0,3</i>	<i>1,0</i>	<i>2,0</i>	<i>5,0</i>	<i>10,0</i>
<i>1 semana @ 20C</i>	<i>6,03</i>	<i>4,45</i>	<i>3,15</i>	<i>0,75</i>	<i>0,02</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i>0,02</i>	<i>0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>

<i>3 meses @ 20C</i>	<i>4,57</i>	<i>3,05</i>	<i>1,96</i>	<i>0,06</i>	<i>0,01</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>
<i>6 meses @ 20C</i>	<i>3,59</i>	<i>2,24</i>	<i>1,27</i>	<i>0,02</i>	<i><0,01</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>	<i><0,01</i>

*Tabela 15.3 (Fonte: referência 20)
Mostra o efeito do AAP-35 no estireno residual.*

A expressão para calcular as relações molares [AAP/Co] é

$$\left[\frac{AAP}{Co} \right] = \frac{59}{134} \times \frac{\%AAP}{\%Co} \times \frac{35}{6}$$

$$\left[\frac{AAP}{Co} \right] = 2,57 \times \frac{\%AAP}{\%Co}$$

Fazendo as contas, concluímos que para 0,3% de AAP-35 e 200 ppm de cobalto (0,33% de Co-6), existem 2,3 moléculas de peróxido para cada átomo de metal. Supondo que o cobalto seja totalmente convertido para a forma trivalente, isto é, consumido, ainda sobram 57% de moléculas ativas de catalisador sem reagir. E essas moléculas permanecem intactas, porque o cobalto não foi reciclado. Isso explica porque o AAP, que não tem dois grupos hidroperóxido na molécula, é insensível ao tempo de espera para fazer a pós-cura. E nas altas temperaturas da pós-cura o Co^{+3} funciona bem para quebrar as moléculas que ficaram sem reagir. Tudo muito parecido com a situação que ocorre com o MEKP.

15 – 5. Efeito do cobalto no AAP. A tabela 15.4 mostra o efeito do cobalto no teor de estireno residual quando a cura é feita com AAP-35. Observe como o estireno residual diminui com aumentos nas doses, o que não acontece quando a cura é feita com MEKP-33. Isso pode ser explicado levando em conta que o cobalto é degenerado em presença do AAP. Os baixos valores do teor de estireno residual (< 0,01%) indicam que os sistemas de AAP/Co respondem bem à pós-cura. E isso acontece independente dos teores de cobalto e dos tempos de espera. As explicações para isso foram dadas antes e não precisam ser repetidas.

<i>Teor de estireno residual em placas de 2,0 mm</i>						
<i>Sequência de pós-cura para 2% de AAP-35</i>	<i>Teor de cobalto (ppm)</i>					
	<i>10</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>200</i>	<i>500</i>	<i>1000</i>
<i>1 semana @ 20C</i>	<i>4,18</i>	<i>3,89</i>	<i>3,58</i>	<i>3,15</i>	<i>2,41</i>	<i>1,88</i>

<i>idem + 8h @ 80C</i>	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>3 meses @ 20C</i>	3,38	2,88	2,34	1,96	1,33	1,09
<i>idem + 8h @ 80C</i>	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
<i>6 meses @ 20C</i>	2,95	2,08	1,58	1,27	0,75	0,69
<i>idem + 8h @ 80C</i>	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela 15.4 (Fonte: referência 20)

Mostra o efeito do cobalto no estireno residual de resinas curadas com AAP-35. Observe como o estireno residual cai com incrementos no teor de cobalto. Isso acontece porque o cobalto não é regenerado pelo AAP.

15.6 – Efeito do BPO. A tabela 15.5 mostra o efeito do BPO-50 no teor de estireno residual antes e depois da pós-cura. Vamos analisar primeiro os números antes da pós-cura.

Observe que o estireno residual a 20C cai pouco em resposta a incrementos do BPO-50. Note que 10,0% de BPO-50 produz 2,17% de estireno residual após uma semana a 20C. Esse valor é muito alto quando comparado aos obtidos com MEKP-33 e com AAP. As tabelas anteriores mostraram que 10,0% de MEKP-33 e de AAP-35 deram estireno residual abaixo de 0,02%. Quando a cura é feita com MEKP-33 isso se deve à regeneração do cobalto. Mas o cobalto não é regenerado quando usado com AAP e o baixo teor de estireno residual se deve ao aproveitamento total e imediato dos 200 ppm de cobalto em presença de tamanha abundância de peróxido ([AAP/Co] = 78, isto é, 78 moléculas de AAP para cada átomo de cobalto). Nesse oceano de peróxido, as colisões são imediatas, o cobalto é totalmente aproveitado e a cura avança para dar baixo estireno residual. Essa é a mesma explicação que demos antes para justificar porque o AAP é insensível ao tempo de espera para fazer pós-cura. O leitor está percebendo que eu posso estar errado em minhas hipóteses, mas pelo menos sou consistente em meus erros.

<i>Teor de estireno residual em placas de 2,0 mm</i>					
<i>Seqüência de pós-cura para BPO-50 com 2000 ppm de DMA</i>	<i>Teor de BPO-50 (%)</i>				
	<i>0,3</i>	<i>1,0</i>	<i>2,0</i>	<i>5,0</i>	<i>10,0</i>
<i>1 semana @ 20C</i>	8,29	5,72	4,60	3,21	2,17
<i>idem + 8h @ 80C</i>	5,55	1,44	0,96	0,36	0,36
<i>3 meses @ 20C</i>	8,19	4,87	3,76	2,35	1,32
<i>idem + 8h @ 80C</i>	6,36	3,05	2,44	0,43	0,36
<i>6 meses @ 20C</i>	8,25	4,79	3,66	2,23	1,29
<i>idem + 8h @ 80C</i>	6,41	3,67	3,56	1,46	0,43

--	--	--	--	--	--

Tabela 15.5 (Fonte: referência 20)

Mostra o efeito do BPO-50 no teor de estireno residual depois da pós-cura e para cura feita na temperatura ambiente.

Como explicar o alto teor de estireno residual (2,17%) obtido com 10,0% de BPO-50? Para explicar isso, vamos considerar as relações molares [BPO/DMA] quando a cura é feita com 2000 ppm de DMA.

$$\left[\frac{BPO}{DMA} \right] = \frac{121}{242} \times \frac{100 \times 10 \times 50}{2000}$$

$$\left[\frac{BPO}{DMA} \right] = 12,5$$

Essa relação molar é bem menor que os 78:1 e 75:1 respectivamente para o [MEKP/Co] e para o [AAP/Co]. A relação [BPO/AAP] para 10% de BPO-50 e 10% de AAP-35 é

$$\left[\frac{BPO}{AAP} \right] = \frac{134}{242} \times \frac{100 \times 10 \times 50}{100 \times 10 \times 35}$$

$$\left[\frac{BPO}{AAP} \right] = 0,80$$

Como o BPO libera dois radicais por molécula (um proveniente dele próprio e outro do DMA), contra apenas um liberado pelo AAP, concluímos que para efeito de cura é como se existissem $(2) \times (0,8) = 1,6$ moléculas de peróxido de benzoíla para cada molécula de peróxido de acetil acetona. Supondo que os aceleradores sejam totalmente aproveitados nos dois casos, a relação molar entre os radicais livres liberados por esses sistemas pode ser estimada em

$$\left[\frac{BPO^o}{AAP^o} \right] = \frac{1,6 \times 12,5}{75} = 0,27$$

Assim, o BPO libera apenas $\frac{1}{4}$ dos radicais livres liberados pelo AAP e isso pode explicar porque ele deixa muito estireno sem reagir.

Igual raciocínio pode ser aplicado ao MEKP

$$\left[\frac{BPO^o}{MEKP^o} \right] = \frac{1,6 \times 12,5}{78} = 0,26$$

15.7 – Efeito do DMA no sistema BPO/DMA. A tabela 15.6 mostra que o teor de DMA deve ficar entre 500 ppm e 5000 ppm para curar resinas ortoftálicas com BPO-50. Observe como o estireno residual aumenta fora desses limites. Vimos que outro autor fixa o limite

superior do DMA em 8000 ppm para resinas ortoftálicas, 9000 ppm para isoftálicas e 3000 ppm para vinil éster. Esses limites devem ser respeitados para otimizar a cura na temperatura ambiente.

A tabela 15.6 confirma que, para a cura com a dupla BPO/DMA, o tempo de espera afeta a eficiência da pós-cura. Por exemplo, com 5000 ppm de DMA o estireno residual cai de 4,85% para 0,86% se a pós-cura for feita depois de 1 semana, e de 3,74% para 2,94% se a espera for de 6 meses. Para a dupla BPO/DMA, a pós-cura deve ser feita imediatamente após a cura. A explicação para isso foi dada em outras partes deste livro.

Note agora que se o teor de DMA for menor que 500 ppm o tempo de espera pode ser alongado, dando cerca de 1,0% de estireno residual para pós-cura feita 6 meses depois da cura. Isso confirma o que dissemos na tabela 14.1 do capítulo anterior. A explicação para isso foi dada em outras partes deste livro.

<i>Teor de estireno residual em placas de 2,0 mm</i>						
<i>Sequência de pós-cura para 2% de BPO-50</i>	<i>Teor de DMA (ppm)</i>					
	<i>100</i>	<i>500</i>	<i>1000</i>	<i>2000</i>	<i>5000</i>	<i>10000</i>
<i>1 semana @ 20C</i>	<i>7,61</i>	<i>4,80</i>	<i>4,69</i>	<i>4,60</i>	<i>4,85</i>	<i>11,84</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i>0,32</i>	<i>0,43</i>	<i>0,51</i>	<i>0,96</i>	<i>0,86</i>	<i>2,91</i>
<i>3 meses @ 20C</i>	<i>5,78</i>	<i>3,54</i>	<i>3,55</i>	<i>3,76</i>	<i>3,95</i>	<i>10,76</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i>0,48</i>	<i>0,58</i>	<i>2,39</i>	<i>2,44</i>	<i>2,43</i>	<i>4,61</i>
<i>6 meses @ 20C</i>	<i>5,01</i>	<i>3,46</i>	<i>3,49</i>	<i>3,66</i>	<i>3,74</i>	<i>10,52</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i>0,92</i>	<i>1,02</i>	<i>3,45</i>	<i>3,56</i>	<i>2,94</i>	<i>4,77</i>

Tabela 15.6 (Fonte: referência 20)

Para resinas ortoftálicas, o teor de DMA não pode ser maior que 5000 ppm nem menor 500 ppm. Observe como o estireno residual aumenta fora desses limites. Para as resinas vinil éster, o teor de DMA deve ficar entre 1000 ppm (0,1% de DMA-100) e 3000 ppm (0,3% de DMA-100).

Capítulo 16

Como medir a cura

Introdução – O processo de cura é iniciado e sustentado por radicais livres provenientes dos catalisadores. Esses radicais são muito reativos e quebram as ligações insaturadas [C=C] presentes na resina e no estireno. Ao fazer isso eles iniciam uma reação em cadeia que interliga as moléculas e transforma a massa de resina líquida, primeiro em gel e depois em sólido. O avanço da interligação reduz a liberdade de vibração das moléculas, que eventualmente ficam praticamente imobilizadas, ou vitrificadas. Quando isso acontece, a cura passa a ser controlada pelo lento processo de difusão dos radicais livres. A vitrificação da resina praticamente cessa a reação em cadeia, deixando a cura incompleta e com muitas insaturações intactas na resina e no estireno.

Este capítulo mostra como medir os graus de cura e de interligação.

16.1 – Cura e interligação. As duplas ligações presentes na resina e no estireno podem ter três destinos durante a cura.

- *Algumas permanecem intactas e ficam sem reagir. Elas são conhecidas como insaturações residuais, podendo ser medidas para indicar o grau de cura.*
- *Outras interligam as moléculas do estireno com as da resina, reticulando e transformando a massa líquida em sólido infusível. Essa interligação aumenta a temperatura de transição vítrea, reduz a permeabilidade e aumenta a capacidade de a resina resistir ao ataque de solventes e de produtos agressivos.*
- *As demais insaturações são destruídas por oxigênio e por excesso de radicais livres. Elas são consumidas sem interligar as moléculas. A cura deve ser feita com cuidado para minimizar essa maneira de conversão.*

A igualdade abaixo relaciona esses três eventos.

$$[C=C]_{total} = [C=C]_{interligadas} + [C=C]_{destruídas} + [C=C]_{residuais}$$

O grau de cura é definido dividindo o número de duplas ligações [C=C] convertidas pelo número original delas.

$$\text{Grau de cura} = \frac{[C=C]_{interligadas} + [C=C]_{destruídas}}{[C=C]_{total}}$$

Admitindo que o calor liberado na cura seja proporcional ao número de insaturações convertidas, o grau de cura pode ser medido pela expressão

$$\text{Grau de cura} = \frac{\text{calor liberado para cura parcial}}{\text{calor liberado para cura plena}}$$

Mas, o que realmente nos interessa é saber quantas das insaturações convertidas foram interligadas. A maneira natural de fazer isso é medindo o grau de interligação definido como

$$\text{Grau de interligação} = \frac{[C = C] \text{ interligadas}}{[C = C] \text{ total}}$$

Admitindo que o grau de interligação seja proporcional à temperatura de transição vítrea e à dureza da resina curada, ele pode ser medido pelas relações

$$\text{Grau de interligação} = \frac{Tg \text{ da amostra}}{Tg \text{ máximo para interligação plena}}$$

$$\text{Grau de interligação} = \frac{\text{Dureza da amostra}}{\text{Dureza máxima para interligação plena}}$$

O grau de cura é medido contabilizando todas as insaturações convertidas, sem discriminar entre as interligadas e as destruídas. Altos graus de cura indicam poucas duplas ligações residuais e poucas moléculas de estireno livre, independentemente de como isso aconteceu. O grau de interligação é mais seletivo e relaciona o número de duplas ligações interligadas com o total originalmente disponível. As propriedades da resina curada, principalmente a resistência a produtos químicos e a altas temperaturas, dependem muito do grau de interligação que, sem dúvida, é o melhor indicador para o desempenho de laminados em ambientes agressivos.

O grau de cura das resinas pode ser estabelecido diretamente medindo e comparando a quantidade de calor liberada para completar a cura com a liberada para fazer a cura completa. Essas medições são feitas com amostras de resina no ensaio DSC. O grau de interligação é mais difícil de medir, porque não temos como saber diretamente quantas das duplas ligações consumidas foram interligadas e quantas foram destruídas. O grau de interligação é estimado indiretamente, medindo propriedades que dependem dele, como a dureza e a temperatura de transição vítrea.

A figura 16.1 foi mostrada no capítulo 1 como figura 1.4. Ela é repetida aqui para enfatizar a sutil e importante diferença entre os graus de cura e de interligação. A figura 16.1 mostra que é possível obter altos graus de cura aumentando a oferta de radicais livres no sistema. Mas, isso inibe a interligação. Os transformadores devem escolher e dosar os sistemas de cura para atender as necessidades do processo e para obter a melhor interligação possível. As informações contidas neste livro foram cuidadosamente pesquisadas para dar aos transformadores o conhecimento necessário para conduzir a cura por trilhas favoráveis e suaves, sem excesso de radicais livres, e com boa interligação.

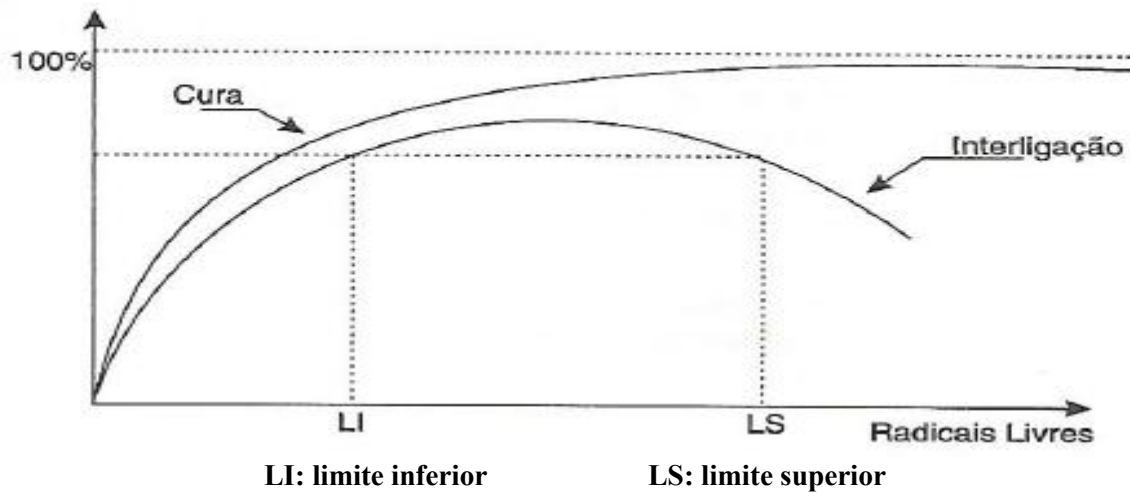


Figura 16.1
Mostra a evolução dos graus de cura e de interligação com a oferta de radicais livres. Note que excesso de radicais livres favorece a cura, mas bloqueia a interligação.

A figura 16.2 mostra que o mesmo grau de cura pode corresponder a vários graus de interligação e vice-versa. A literatura sobre cura de resinas poliéster e vinil éster não faz essa distinção e trata essas duas grandezas como se fossem a mesma coisa. Mas, nós insistimos que existem diferenças importantes entre elas e que a cura deve ser feita de modo a maximizar a interligação.

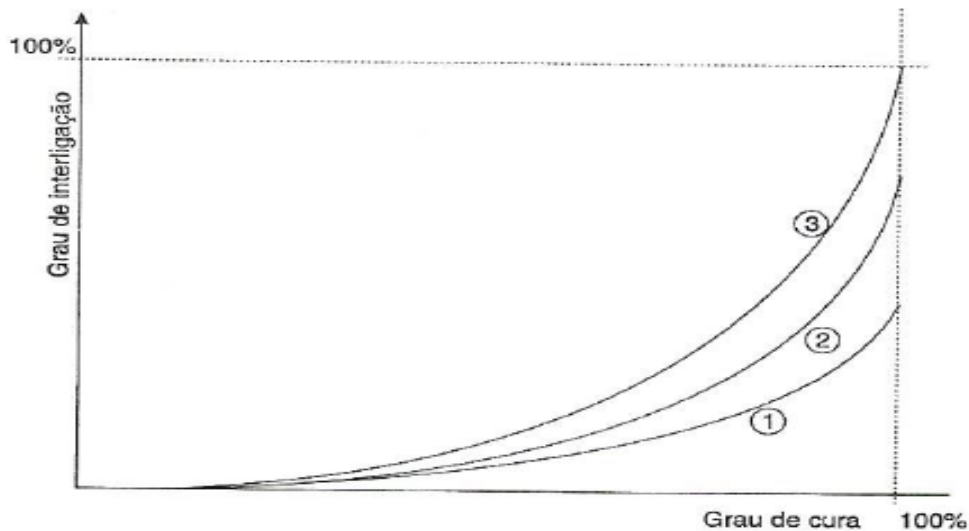


Figura 16.2
Mostra as relações entre o grau de cura e os graus de interligação. Note que para um mesmo grau de cura é possível ter vários graus de interligação. Observe o rápido aumento da interligação quando a cura se aproxima de 100%. A curva 1 mostra a relação obtida quando a cura é feita com excesso de radicais livres. A curva 3, ao contrário, vale para cura controlada e feita com a quantidade certa de radicais.

Os graus de cura e de interligação são medidos tomando como referência os máximos valores possíveis. Explicando melhor, o grau de cura medido pela exotermia residual é determinado comparando o calor liberado pela amostra com o liberado quando a resina é curada para dar “cura plena”. Da mesma maneira, o grau de interligação é medido comparando o Tga ou o Tgp da amostra com o Tg correspondente à “interligação plena”. Deve ficar claro que neste contexto o termo “plena” se aplica aos valores obtidos em laboratório. Isso deve ser lembrado todas as vezes que encontrarmos tabelas ou referências aos graus de cura e de interligação. Em realidade os “graus” citados na literatura e nas especificações são relativos aos valores obtidos em laboratório, e não aos máximos absolutos. Isso não enfraquece o significado desses conceitos, porque de fato não temos necessidade de conhecer os valores absolutos, que são inatingíveis na prática.

Vamos ver agora como essas medições são feitas.

16.2 - Como medir o grau de cura. O grau de cura geralmente é determinado medindo a exotermia residual ou o estireno residual da amostra. O primeiro método supõe que o calor liberado na cura seja diretamente proporcional ao número de insaturações convertidas. O segundo supõe que a quantidade de estireno livre pode ser relacionada com o grau de cura.

16.2.1 - Medição do grau de cura por exotermia residual. O calor liberado na cura de resinas é medido no ensaio conhecido como DSC – Differential Scanning Calorimetry – ou Calorimetria Diferencial de Varredura. A exotermia residual corresponde ao calor liberado pela amostra parcialmente curada para atingir cura plena. Vamos mostrar como isso é feito.

Uma pequena amostra (10 a 15 mg) de resina parcialmente curada é colocada no calorímetro e gradualmente aquecida – 2C/min – até ficar plenamente curada a 250C. O calorímetro traça a curva do calor liberado ou absorvido por unidade de tempo e por grama da amostra. Como a taxa de aquecimento é fixa, a curva pode ser traçada em função do tempo ou da temperatura. A figura 16.3 mostra um diagrama típico de ensaios DSC feito em resina parcialmente curada. No início, a amostra absorve energia para aquecer e a curva é ligeiramente descendente. As vibrações moleculares começam quando a temperatura atinge o primeiro ponto de transição vítrea (Tga). Isso aparece no gráfico como uma queda brusca na quantidade de calor absorvida pela amostra. A partir daí a cura é retomada e a amostra passa a liberar calor até “todas” as insaturações serem convertidas. Quando isso ocorre a cura cessa, a amostra passa novamente a absorver energia e o ensaio é encerrado.

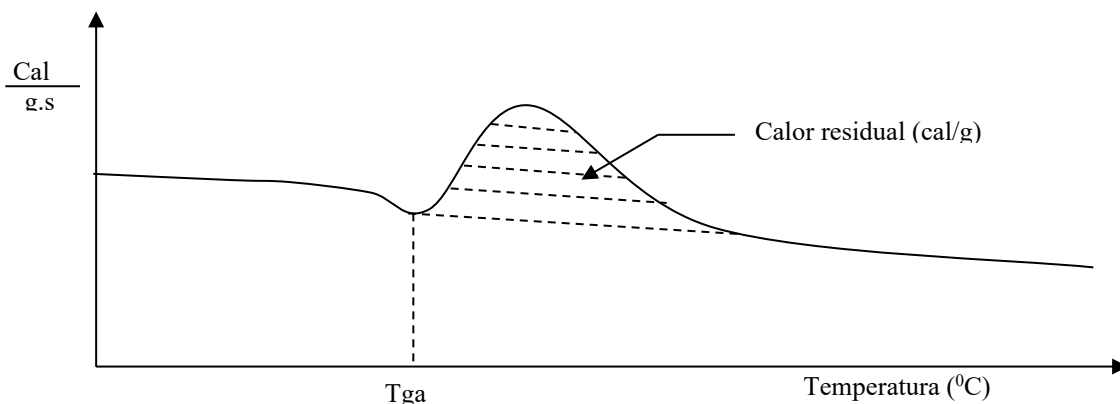


Figura 16.3

Mostra um diagrama típico de ensaio DSC para resinas poliéster ou vinil éster. O calorímetro mede a quantidade de calor absorvida ou liberada pela amostra em função do tempo ou da temperatura. No início a curva é descendente, porque a amostra absorve calor para ser aquecida. A queda brusca observada ao atingir o T_g indica a retomada das vibrações moleculares. Depois do T_g, ao ser retomada a cura, a amostra libera calor. A quantidade de calor liberada serve para medir o grau de cura.

O calorímetro mede o calor residual liberado no ensaio. Considerando que

$$(\text{calor total para cura plena}) = (\text{calor para cura parcial}) + (\text{calor residual})$$

Concluimos que o grau de cura pode ser determinado pelas expressões.

$$\text{Grau de cura (\%)} = \frac{\text{calor parcial}}{\text{calor total}} \times 100$$

$$\text{Grau de cura (\%)} = \left(1 - \frac{\text{calor residual}}{\text{calor total}}\right) \times 100$$

O calor total liberado para dar cura plena é informado pelo fabricante da resina. Mas, se ele não informar, o protocolo de ensaio é o mesmo usado para a amostra parcialmente curada.

A figura 16.4 mostra as energias liberadas para dar cura plena (área 1) e para completar a cura (área 2). O grau de cura para esse caso é dado por

$$\text{Grau de cura (\%)} = \left(1 - \frac{\text{área 1}}{\text{área 2}}\right) \times 100$$

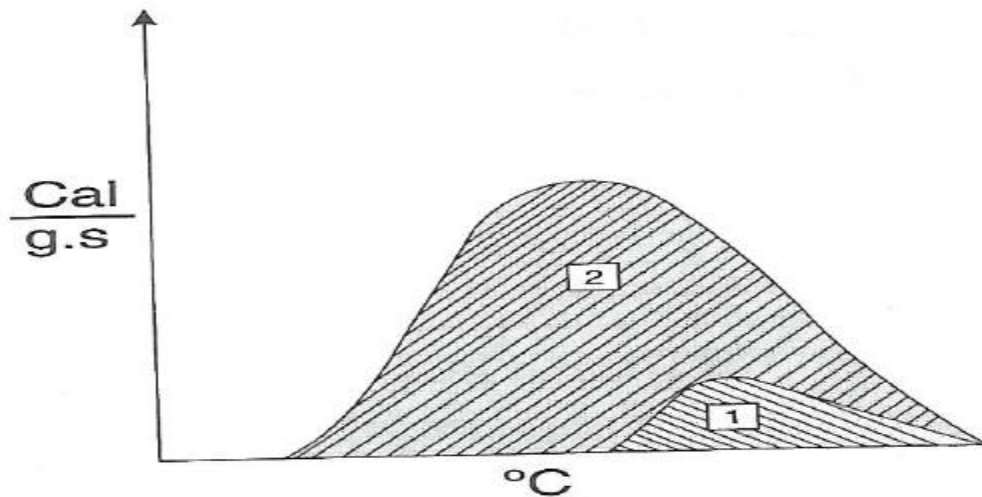


Figura 16.4
Mostra as energias liberadas para cura plena (área 2) e para completar a cura (área 1).

O ensaio DSC é elegante, não é destrutivo e pode ser usado para determinar o grau de cura de amostras retiradas de equipamentos em uso ou recém-fabricados. Esse ensaio mede também a temperatura de transição vítrea, sendo usado também para medir o grau de interligação.

16.2.2 - Medição da cura pelo estireno residual. Quando a cura acontece na temperatura do ambiente, muitas moléculas de estireno não interligam e ficam livres na massa. Um exemplo típico é apresentado a seguir, para laminado de 2,0 mm de espessura curado com MEKP + cobalto e mantido na temperatura do ambiente.

<i>Estireno livre ao ser iniciada a cura</i>	40,0%
<i>Estireno residual após 1 semana da cura</i>	4,5%
<i>Estireno residual após 3 meses da cura</i>	4,0%
<i>Estireno residual após 6 meses da cura</i>	3,5%

O pequeno decréscimo observado no teor de estireno mostrado acima pode ser atribuído à evaporação e ao avanço da cura. Os números indicam que, na temperatura ambiente, o teor de estireno residual praticamente estabiliza uma semana depois da laminação. Mas, em altas temperaturas, as vibrações moleculares são retomadas e ele cai rapidamente.

<i>Estireno residual após 2 horas a 120° C</i>	< 0,1%
--	--------

O estireno residual é muitas vezes usado como indicador do grau de cura. A fórmula abaixo pode ser usada para essa finalidade.

$$\text{Grau de cura (\%)} = \left(1 - \frac{\text{estireno residual}}{\text{estireno total}}\right) \times 100$$

O estireno residual é especificado para laminados que ficam em contato com alimentos. Ele pode ser medido com precisão por cromatografia gasosa ou por métodos titulométricos usando solução de WIJS. Os laminados de pequena espessura, como os de caixas d'água de pequena capacidade, perdem estireno por evaporação e podem dar valores residuais baixos sem necessariamente ter graus de cura muito avançados. Mas, isso é irrelevante no caso de caixas para armazenar água, onde o estireno residual deve ser baixo para evitar a contaminação.

16.3 - Medição do grau de interligação. O grau de interligação pode ser estimado de maneira indireta, medindo propriedades da resina que são influenciadas por ele. A seguir mostramos alguns métodos e algumas propriedades usadas para fazer isso.

16.3.1 - Medindo o grau de interligação pela dureza Barcol. A dureza da resina serve de indicador grosseiro para o grau de interligação. A dureza Barcol mede a resistência que a resina oferece à penetração de agulha padrão comprimida nela com força também padronizada. Quanto maior a resistência à penetração da agulha, maior é a dureza e mais adiantado é o grau de interligação. A dureza é uma propriedade das resinas e como tal deve ser medida nelas. Não é válido medir a dureza de superfícies com altos teores de carga ou com fibras de vidro. Outro cuidado a ser tomado ao fazer essa medição é com a espessura da camada rica em resina. A agulha do durômetro Barcol tem 0,8 mm de comprimento e pode dar resultados inconsistentes se a camada superficial de resina for muito fina.

Apesar de ser um indicador grosseiro para o grau de interligação, a dureza Barcol é muito usada por ser fácil de ser medida e de ser interpretada. Admitindo a existência de uma relação unívoca entre os graus de cura e de interligação (o que é falso), podemos relacionar o estireno residual com a dureza Barcol. A tabela abaixo, reportada pela referência 18, mostra essa relação para resinas vinil éster de bisfenol A.

<i>Dureza Barcol</i>	<i>Estireno residual (%)</i>
<i>0 a 5</i>	<i>30 a 10</i>
<i>5 a 20</i>	<i>10 a 8</i>
<i>20 a 25</i>	<i>8 a 4</i>
<i>25 a 35</i>	<i>4 a 1,5</i>
<i>35 a 40</i>	<i>1,5 a 0,01</i>

Os valores citados acima são apenas aproximados.

16.3.2 - Medição do grau de interligação pela temperatura de transição vítrea. O avanço da interligação restringe as vibrações moleculares e praticamente interrompe a cura quando a resina vitrifica. A fronteira que separa os estados de vibração e de repouso molecular é definida pela temperatura de transição vítrea. Acima dessa temperatura, as moléculas vibram; abaixo, elas ficam em repouso. Admitindo que o grau de interligação seja proporcional à temperatura de transição vítrea, ele pode ser estimado pela expressão

$$\text{Grau de interligação (\%)} = \frac{T_{ga} \text{ da amostra}}{T_g} \times 100$$

Onde T_g é a máxima temperatura de transição vítrea, obtida quando a cura é feita em condições controladas. O T_g é uma propriedade das resinas que deve ser informada pelo fabricante. O T_g da amostra pode ser medido no ensaio DSC, como mostrado na figura 16.3, ou no ensaio DMA (Dynamic Mechanical Analysis), como mostrado na figura 16.5.

O ensaio DMA mede a variação do módulo de elasticidade (normalmente o de torção) de laminados ou da resina em função da temperatura. Os equipamentos usados são muito sensíveis e capazes de detectar variações pequenas e sutis no módulo. A figura 16.5 mostra que a queda do módulo é muito pequena no início do ensaio, quando a temperatura é baixa. O aquecimento prossegue até o corpo de prova atingir a temperatura de transição vítrea - T_{ga} . Quando isso ocorre, as vibrações moleculares são retomadas e o módulo sofre queda brusca. O equipamento registra essa queda e é assim que o T_{ga} é medido. A partir desse ponto, as interligações são reiniciadas e o módulo aumenta até atingir interligação plena, que é identificada na figura 16.5 como T_{gp} . Note que nesse exemplo a amostra é “pós-curada” no ensaio. Ao atingir o T_{gp} as insaturações são consumidas, as interligações cessam e o módulo cai rapidamente com o aumento da temperatura.

O T_{ga} medido nesse ensaio é a temperatura de transição vítrea da amostra, que deve ser usado para determinar o grau de interligação da resina.

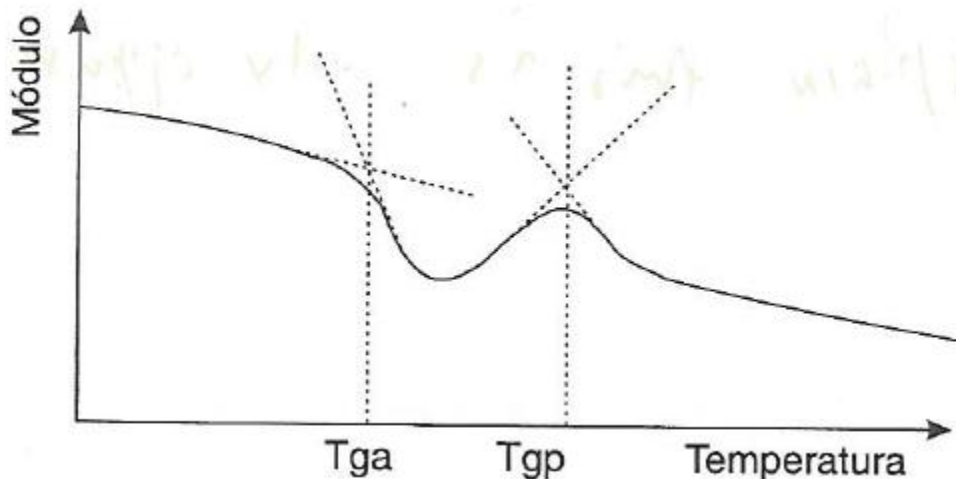


Figura 16.5

Acima do T_{ga} as vibrações moleculares são retomadas e causa queda brusca e sutil no módulo de elasticidade. Essa queda é registrada no ensaio DMA e é assim que o T_{ga} da amostra é determinado. Aumentando a temperatura, a cura prossegue até atingir o T_{gp} . O T_g é uma propriedade da resina informada pelo fabricante.

16.3.3 - Medindo o T_g pelo HDT. A temperatura de termo distorção (em inglês Heat Distortion Temperature, ou HDT) é um indicador simples muito usado para determinar o T_g de resinas.

O HDT é medido em corpos de prova de resina pura (sem fibras de vidro), imersos em óleo e ensaiados como vigas carregadas no centro com carga P conhecida. Veja a figura 16.6. O ensaio é executado aumentando a temperatura do banho de óleo e medindo o crescimento da flecha no centro do corpo de prova. A teoria por trás desse ensaio é simples. Ela se baseia no fato que o módulo da amostra sofre queda brusca quando a temperatura atinge o Tg.

HDT é definido como a temperatura em que a flecha aumenta 0,25 mm em relação ao valor inicial. O HDT é um ensaio simples e rápido. O HDT medido dessa maneira, é muito próximo do Tg medido nos ensaios DMA e DSC.

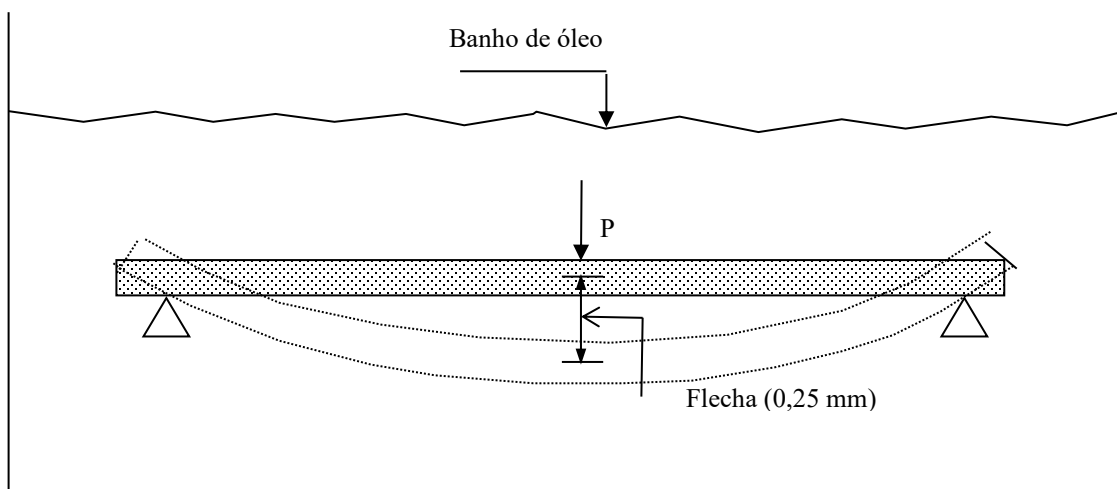


Figura 16.6

O HDT é medido em corpos de prova de resina pura, sem fibras de vidro. O corpo de prova é submetido a carga constante enquanto imerso em banho de óleo de temperatura variável. O HDT, definido como a temperatura em que a flecha no centro do corpo de prova atinge 0,25 mm, é um bom indicador do Tg e do Tg das resinas.

Nota: O Tg mede temperaturas de transição vítrea e existem tantos Tg's quantas são essas transições. Para os engenheiros que fazem cálculo estrutural de compósitos, a transição mais importante é a representada pela queda brusca do módulo, como medido no ensaio DMA. Existem outras transições, cada uma dando seu Tg particular. Um Tg muito citado é o medido pela temperatura onde a tangente do ângulo de defasagem entre o módulo de elasticidade e o módulo de perda passa pelo valor máximo. Esse Tg é maior que o medido por DMA e alguns fabricantes de resina o citam em suas especificações. Isso explica a disparidade entre os Tg's relatados para a mesma resina. O Tg que nos interessa é o medido por DMA, que é quase igual ao HDT.

A tabela 16.1 esclarece as semelhanças e as diferenças entre os Tg's e o HDT.

Tg	É a máxima temperatura de transição vítrea da resina, que corresponde à maior interligação possível. O Tg é medido em corpos de prova curados em condições favoráveis para promover a
----	---

	<i>interligação e deve ser informado pelo fabricante da resina. Existem vários valores para o Tg, mas estamos propondo a adoção do Tg medido pelo ensaio DMA.</i>
<i>Tga</i>	<i>Corresponde à interligação da resina nos laminados curados parcialmente na temperatura ambiente e sem pós-cura. O Tga pode ser medido e comparado com o Tg para calcular o grau de interligação de equipamentos em uso ou prontos para ser colocados em uso.</i>
<i>Tgp</i>	<i>Corresponde à interligação da resina nos laminados pós-curados. Geralmente seu valor é menor que o Tg, porque na prática a cura segue rotas que não resultam em interligação plena. O Tgp serve para calcular o grau de interligação de equipamentos pós-curados e prontos para ser colocados em uso.</i>
<i>HDT</i>	<i>Mede a interligação máxima possível, da mesma maneira que o Tg. Deve ser determinado em corpos de prova de resina pura, curada em condições favoráveis para dar máxima interligação. O valor do HDT é aproximadamente igual ao Tg medido no ensaio DMA. O HDT é informado pelo fabricante da resina.</i>

Tabela 16.1
Mostra as diferenças e semelhanças entre os Tg's e o HDT.

16.3.4 - Sensibilidade à acetona. A interligação de resinas que curam expostas ao ar é inibida por dois eventos. O primeiro é a evaporação do estireno superficial. O segundo é o bloqueio da cura superficial pela penetração do oxigênio atmosférico.

Vamos falar primeiro sobre a evaporação do estireno. Na falta de estireno, os polímeros de alto peso molecular podem ser sólidos ter altas durezas na temperatura ambiente. Esse fato simples e corriqueiro pode nos levar a erros de interpretação a respeito da cura. Quando o estireno evapora da superfície de laminados feitos com resinas de alto peso molecular, o polímero pode formar uma camada seca de alta dureza e que dá a falsa impressão de estar bem interligada. O durômetro Barcol não é capaz de detectar essa falta de interligação, porque a superfície sólida oferece grande resistência à penetração da agulha. Assim, a medição da dureza Barcol pode nos levar a concluir que a resina está bem interligada, quando de fato ela não está.

Esse problema ocorre nas superfícies que curam expostas ao ar e perdem estireno por evaporação durante a pós-cura. Essas superfícies dão resultados magníficos para a dureza. Mas, quando colocadas em contato com solventes elas ficam amolecidas. Esse erro pode ser evitado fazendo o ensaio de sensibilidade a solventes. Para isso basta esfregar acetona na superfície que cura exposta ao ar. Se ao grau de interligação for insuficiente, a resina amolece e fica pegajosa. O ensaio de sensibilidade à acetona serve para complementar a medição da dureza nas resinas de alto peso molecular, como as isoftálicas e as bisfenólicas. Nas de baixo peso molecular ele nem precisa ser feito, porque a inibição é evidente, e a superfície fica pegajosa sem ser esfregada com acetona.

Vamos agora tratar da penetração do oxigênio. Antes, prestem atenção no paradoxo seguinte. As tintas secativas são feitas com ácidos graxos insaturados que têm nas moléculas as mesmas duplas ligações [C=C] dos poliésteres e dos VER. Quando ativadas por cobalto e expostas ao ar essas tintas secam por interligação molecular, da mesma forma que explicamos neste livro. A única diferença é que elas secam sem catalisador e sem estireno. Aliás, uma grande diferença.

Isso é muito interessante. As tintas secativas curam apenas com cobalto e sem precisar de MEKP. Além disso, parece que para elas o oxigênio é capaz de promover, ao invés de inibir, a cura. Como pode ser isso? E por que as resinas curadas com MEKP/Co são menos inibidas que as ativadas com BPO/DMA?

A explicação para esse paradoxo me foi dada pelo meu colega, engenheiro Eliásibe Dias (referência 35). Não existe mistério. Tudo acontece de maneira rigorosamente igual para as tintas e para os poliésteres. Vamos aos fatos.

Tanto nas tintas como nos poliésteres, o oxigênio atmosférico penetra na massa e reage com as insaturações, como mostrado a seguir.



As reações (I) e (II) matam as duplas ligações e impedem a cura. Elas ocorrem com grande intensidade nas resinas vinil éster e poliéster e explicam a inibição intensa que é observada nelas. Mas a reação (III) preserva a insaturação e, mais que isso, forma grupos hidroperóxido que podem ser ativados pelo cobalto para gerar radicais livres que iniciam a interligação. Portanto, algumas duplas ligações são anuladas (reações I e II) e por isso o oxigênio inibe a cura. Porém, outras duplas ligações são preservadas e os grupos hidroperóxido formados por elas (reação III) favorecem a cura acelerada pelo cobalto. Isso explica o “poder secativo” do cobalto e esclarece como ele pode fazer a cura de tintas sem adição de MEKP. Explica também como as resinas curadas com MEKP/Co sofrem menos inibição que as ativadas com BPO/DMA. A explicação para esse paradoxo é realmente muito simples e lógica.

Voltando ao nosso tema, vamos explicar como a falta de interligação nas superfícies que curam expostas ao ar pode ser avaliada pela sensibilidade à acetona. O ensaio é feito esfregando a superfície com mecha de algodão embebida em acetona. Se a interligação foi inibida, a acetona ataca a resina e a superfície fica pegajosa. Nas superfícies que curam

expostas ao ar o ensaio de sensibilidade à acetona, e não a dureza, é que tem a palavra final e decisiva sobre a qualidade da cura.

Na grande maioria das aplicações, os laminados não têm contato com alimentos nem precisam ter grande resistência química. Nesses casos não existe grande preocupação com o grau de interligação. Mas, para uso em ambientes agressivos e para contato com alimentos, ou todas as vezes que for desejado obter o melhor desempenho possível, os laminados devem ser pós-curados.

Um comentário final antes de encerrar este capítulo. Na prática o grau de interligação é muitas vezes estimado a partir do grau de cura, supondo que exista uma relação única entre eles. Aliás, todos os autores que consultei para escrever este livro tratam a cura e a interligação como se fossem a mesma coisa. Isso é aceitável se a cura seguir as rotas apropriadas como as indicadas neste livro. Mas, acredito ter deixado bem claro que cura e interligação são coisas distintas e que essa simplificação pode nos levar a erros grosseiros se os sistemas de cura forem mal dosados.

Capítulo 17

Influência do processo na qualidade da cura

Introdução – Os processos de cura podem tomar diversos caminhos, uns mais rápidos e outros mais lentos, que levam a resultados diferentes. Em geral os processos rápidos dão altos graus de cura com pouca interligação, o que não é bom para o desempenho dos laminados. É claro e intuitivo que variáveis como os teores dos agentes de cura, a temperatura do ambiente, a reatividade da resina, a espessura do laminado e outras, devem ter grande influência na qualidade da cura. Menos óbvio, e às vezes até surpreendente, é o efeito desses mesmos agentes na pós-cura. Este capítulo mostra o efeito da rota de cura no teor de estireno residual, no grau de cura e no grau de interligação.

As páginas que seguem não trazem conceitos novos. Elas repetem e reforçam o que foi dito nos capítulos anteriores. A leitura deste capítulo ajudará o leitor a memorizar os detalhes de maior relevância que foram discutidos antes. Como os conceitos são todos conhecidos, a narrativa não precisa respeitar uma sequência lógica e podemos citar exemplos extraídos aleatoriamente da literatura.

Nossa atenção será focada nas técnicas para obter o melhor grau de interligação possível. Apesar de a temperatura de transição vítrea ser o melhor indicador do grau de interligação, a maioria dos diagramas apresentados neste capítulo mede a cura pelo teor de estireno residual. Isso é assim, porque a importância da temperatura de transição vítrea ainda não foi plenamente reconhecida pelos pesquisadores e são poucos os trabalhos publicados sobre ela. Essa situação deve mudar e eu espero que os estudos futuros venham a usar esse parâmetro com a mesma abrangência e profundidade do que se faz hoje (2002) para o estireno residual.

Como o texto deste capítulo não tem sequência lógica, os comentários são apresentados como legendas de figuras e de tabelas. Para evitar ambiguidades, os teores são expressos em ppm - partes por milhão - ao invés de percentagem sobre a resina, como é usual. Lembramos que os teores em ppm indicam a quantidade de material ativo em relação à resina e são obtidos pela já conhecida expressão

$$[ppm] = 100.(teor em \%).(concentração em \%)$$

Por exemplo, se a resina for ativada com 1,0% de MEKP-33, entramos na expressão acima com o teor 1,0% e a concentração 33% para obter 3300 ppm de espécies ativas de MEKP.

$$[MEKP] = 100.(1,0).(33) = 3300 \text{ ppm}$$

Da mesma forma, 0,3% de octoato de cobalto-6 equivalem a 180 ppm de metal cobalto.

$$[Co] = 100.(0,3).(6) = 180 \text{ ppm}$$

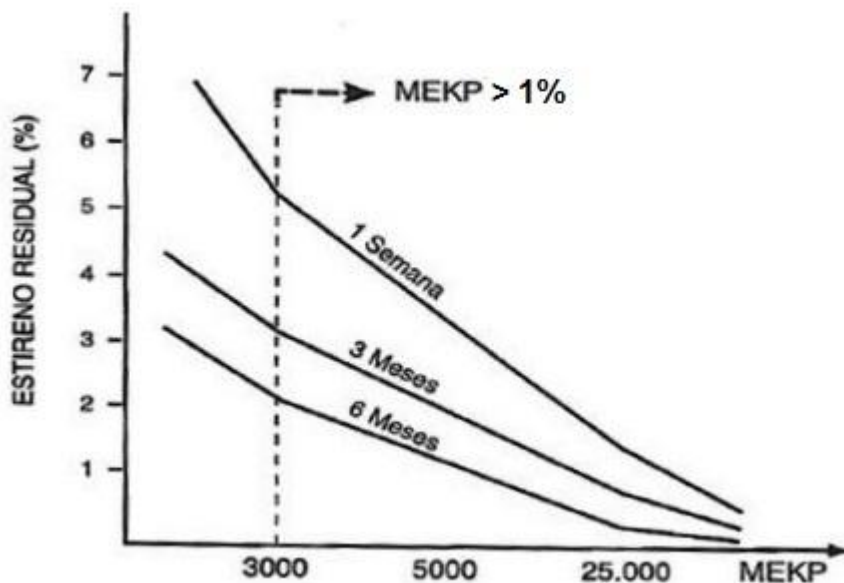


Figura 17.1 (fonte: referência 20)
Influência do teor de MEKP no grau de cura

Resina ortoftálica de reatividade média
Espessura do laminado - 2,0 mm
Teor de cobalto - 200 ppm
Temperatura de cura: 20°C

Esta figura mostra que o grau de cura aumenta com incrementos no teor de MEKP-33. Para 33.000 ppm (10% de MEKP-33) o estireno residual é praticamente nulo e podemos dizer que a resina tem cura plena. Repetimos que altos graus de cura não asseguram boa interligação e que excesso de catalisador deixa a resina borrachosa e sem resistência a solventes. Os tempos mostrados na figura, 1 semana, 3 meses e 6 meses, indicam o intervalo entre o término da laminação e a medição do estireno residual.

Observe que na temperatura ambiente o estireno residual diminui pouco com o passar do tempo. Isso se deve à pouca vibração molecular resultante da vitrificação da resina. A figura sugere que quando a cura é feita na temperatura ambiente o teor de MEKP-33 não deve ser inferior a 1,0%, que corresponde a 3300 ppm de espécies ativas.

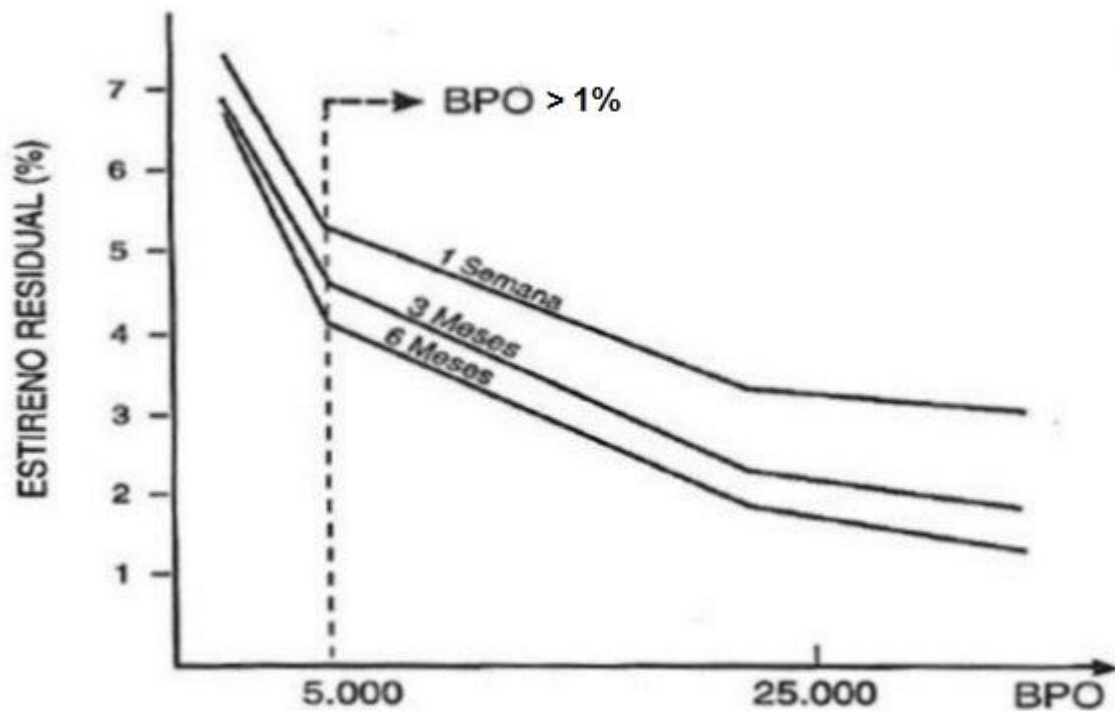


Figura 17.2 (Fonte: referência 20)
Influência do teor de BPO no grau de cura

Resina ortoftálica de reatividade média
Espessura do laminado - 2,0 mm
Teor de DMA - 2.000 ppm
Temperatura de cura: 20°C

O grau de cura aumenta com o teor de BPO, mas sem dar os baixos valores de estireno residual obtidos com o MEKP. Observe como a cura estabiliza e progride pouco na temperatura ambiente. Isso acontece devido à perda de mobilidade molecular que ocorre com o avanço da interligação. A figura indica que quando a cura é feita apenas na temperatura ambiente, sem pós-cura, o teor de BPO-50 não deve ser inferior a 1,0%, que equivale a 5.000 ppm de espécie ativa.

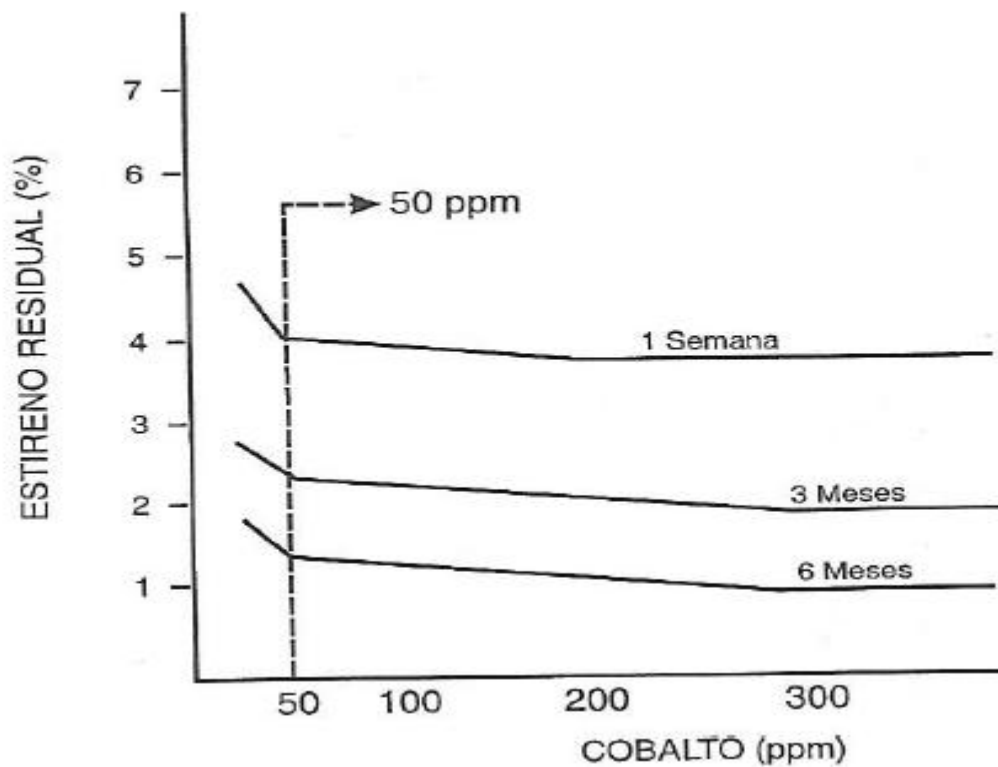


Figura 17.3 (Fonte: referência 20)
Influência do teor de cobalto no grau de cura

Resina ortoftálica de reatividade média
Espessura do laminado - 2,0 mm
Teor de MEKP - 10.000 ppm
Temperatura de cura: 20°C

A figura sugere que para curas na temperatura ambiente, o teor de cobalto não deve ser menor que 60 ppm. Outros estudos, medindo a dureza Barcol ao invés de estireno residual, indicam que a dose de cobalto deve ficar entre 60 ppm e 600 ppm de metal, que correspondem respectivamente a 0,1% e 1,0% de octoato de cobalto-6.

Observe como o teor de cobalto não tem efeito no estireno residual. A explicação para isso foi dada no capítulo 15.

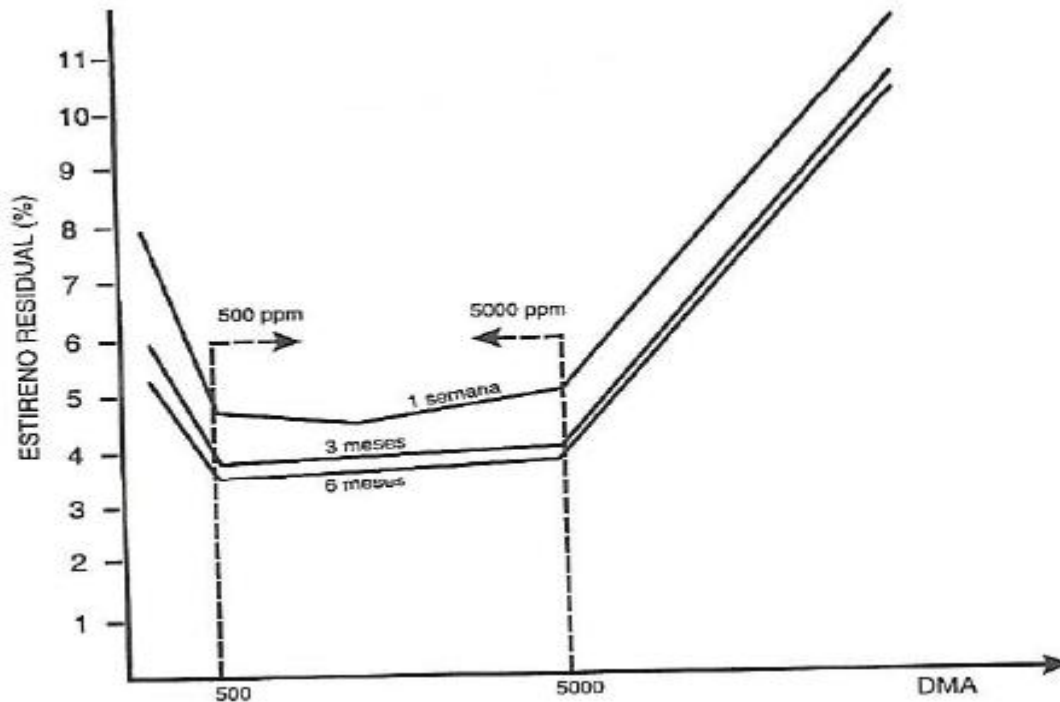


Figura 17.4 (Fonte: referência 20)
Influência do teor de DMA no grau de cura

Resina ortoftálica de reatividade média
Espessura do laminado - 2,0 mm
Teor de BPO - 10.000 ppm
Temperatura de cura: 20°C

O grau de cura de resinas curadas com BPO progride pouco na temperatura ambiente. A figura indica claramente que o teor de DMA não deve ser inferior a 500 ppm nem superior a 5000 ppm para resinas ortoftálicas curadas com BPO na temperatura ambiente. Outro estudo citado neste livro diz que para essas resinas o teor de DMA não deve exceder 8000 ppm. Esses limites valem para cura na temperatura ambiente e sem pós-cura. Se houver intenção de fazer pós-cura, o teor de DMA deve ser menor que 500 ppm, como explicamos no capítulo 14.

Para resinas vinil éster, a janela do DMA é bem mais estreita que para as ortoftálicas, e fica entre 1000 ppm e 3000 ppm, que equivalem a respectivamente 0,1% e 0,3% de DMA-100.

Vemos então que, da mesma maneira que para o cobalto atuando no MEKP, devemos evitar excesso ou escassez de DMA atuando com BPO.

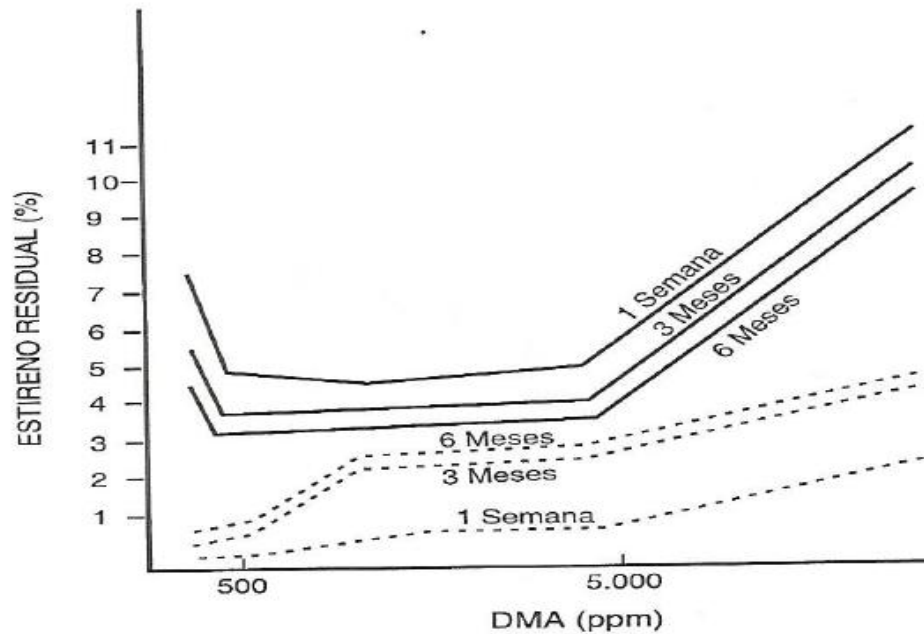


Figura 17.5 (Fonte referência 20)
Influência do teor de DMA e do tempo de espera no estireno residual.

Resina ortoftálica de reatividade média

Espessura do laminado - 2,0 mm

Teor de BPO - 10.000 ppm

Temperatura de cura – As linhas cheias indicam cura a 20°C e sem pós-cura. As pontilhadas indicam cura a 20°C seguida de pós-cura de 8 h a 80°C

Esta figura contém duas informações interessantes. A primeira é que, para fazer pós-cura, os laminados devem ser acelerados com baixos teores de DMA, entre 250 e 500 ppm. A figura 17.4, repetida aqui, indica que, sem pós-cura, a dose de DMA deve ser maior que 500 ppm. Mas, com pós-cura, essa dose deve ser menor que 500 ppm. A explicação para isso foi dada no capítulo 14 e em outras partes deste livro.

A outra informação importante é referente ao tempo de espera para iniciar a pós-cura. A figura mostra claramente que o efeito da pós-cura diminui com aumentos no tempo de espera. A explicação para isso é que os grupos amina do DMA, apesar de perderem eficiência ao ligar na resina, continuam ativos e capazes de lentamente destruir o BPO. Eventualmente o BPO é totalmente destruído e a pós-cura fica sem efeito por falta de catalisador.

A dupla BPO/DMA exige que a pós-cura seja feita no menor tempo de espera possível após a laminação. Como vimos no capítulo 14, o intervalo de espera pode ser aumentado usando baixos teores de DMA e altos teores de BPO.

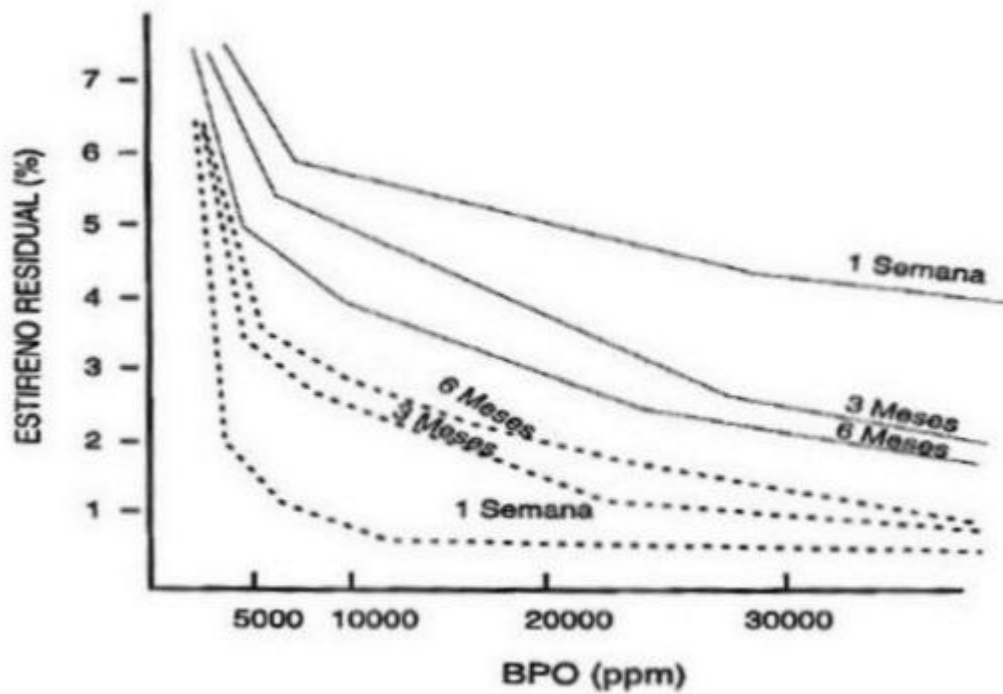


Figura 17.6 (Fonte: referência 20)
 Influência do teor de BPO e do tempo de espera para fazer a pós-cura

Resina ortoftálica de reatividade média
 Espessura do laminado - 2,0 mm
 Teor de DMA - 2.000 ppm
 Cura a 20°C (linhas cheias), seguida de pós-cura de 8 h a 80°C (linhas pontilhadas)

Para curas feitas com BPO/DMA, o estireno residual aumenta com o tempo de espera entre a laminação e a pós-cura. Para resinas ortoftálicas aceleradas com 2.000 ppm de DMA (0,2% de DMA-100), a pós-cura deve ser feita no mais tardar 15 dias depois da laminação.

A dupla MEKP-Co não é afetada pelo tempo de espera e muitas vezes é preferida para laminados que exigem pós-cura.

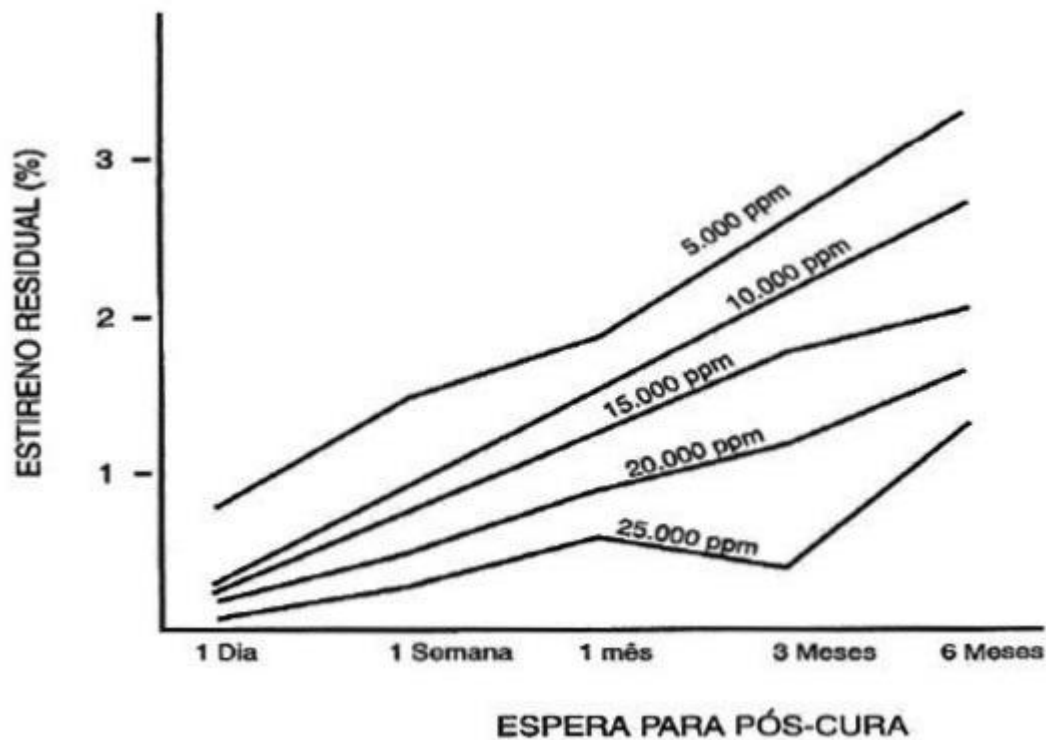
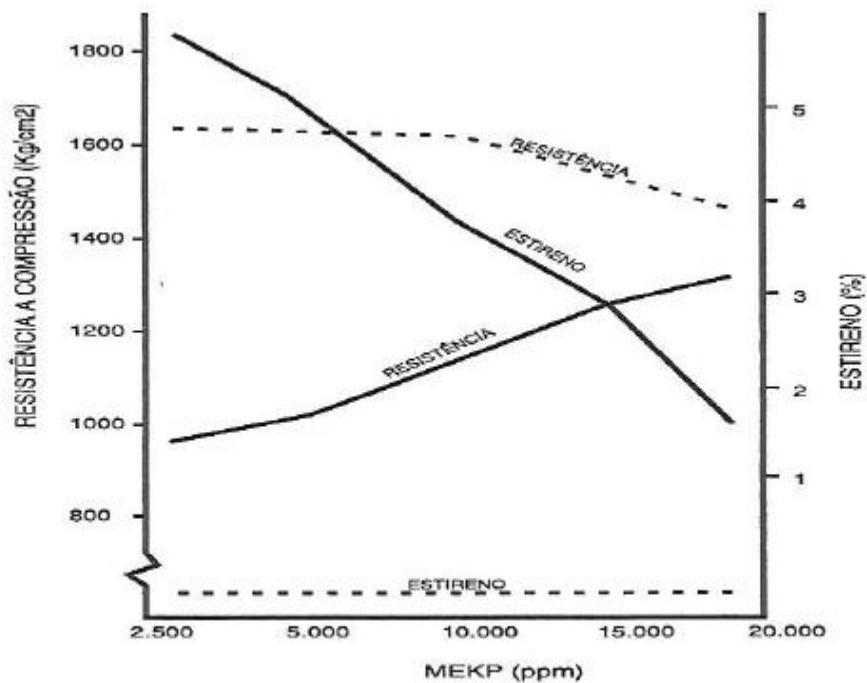


Figura 17.7 (Fonte: referência 20)
Influência do teor de BPO e do tempo de espera para fazer a pós-cura

Resina ortoftálica de reatividade média
Espessura do laminado - 2,0 mm
Teor de DMA - 2.000 ppm
Pós-cura de 8 horas a 80°C

Esta figura confirma os comentários citados antes e acrescenta mais uma informação. Fica confirmado que a dupla BPO/DMA não aceita espera muito longa para fazer a pós-cura. Se ela for feita 15 dias depois da laminação – com 2000 ppm de DMA - o estireno residual cai para 0,5%, que não é baixo o suficiente para contato com alimentos. É por isso que a dupla BPO-DMA não é usada para curar equipamentos usados na indústria alimentícia.

A informação nova é que para fazer pós-cura o teor de BPO não deve ser inferior a 10.000 ppm (2,0% BPO-50).



Influência do teor de MEKP na pós-cura

Figura 17.8 (Fonte: referência 20)
Influência do teor de MEKP na pós-cura

Resina ortoftálica de reatividade média
100 ppm de cobalto
Temperatura - 2 semanas a 20°C (linhas cheias)
Pós-cura - 2 semanas a 20°C + 2 horas a 80°C (linhas pontilhadas)
Espessura do laminado - não informada

A figura mostra que aumentos na dose de MEKP melhora as propriedades mecânicas e reduz o estireno residual. Isso deve ser esperado, porque o grau de interligação aumenta com o grau de cura.

Ela mostra também que, ao contrário do BPO, o teor de MEKP não tem influência no estireno residual depois da pós-cura. Além disso, os laminados ativados com MEKP podem ser pós-curados a qualquer momento depois da laminação. Isso acontece porque alguns grupos hidroperóxido das espécies monômero e dímeros ficam sem reagir durante a cura e entram em ação na pós-cura. Isso não acontece com o BPO, que é totalmente consumido cerca de 30 dias depois da laminação. É por isso que os laminados ativados com BPO/DMA devem ser pós-curados no mais tardar até 15 dias depois da laminação.

A figura mostra também que a resistência do laminado pós-curado diminui quando o teor de MEKP aumenta. Isso pode ser explicado pela redução do alongamento de ruptura das resinas são pós-curadas.

MEKP-36	Cobalto-6	Pico exotérmico	Tga - sem pós-cura	Tgp - com pós-cura
---------	-----------	-----------------	--------------------	--------------------

(ppm)	(ppm)	(°C)	(°C)	(°C)
3600	60	--	39	130
7200	60	52	49	121
10800	60	80	52	123
3600	180	46	46	125
7200	180	86	55	127
10800	180	113	122	125
3600	300	57	43	129
7200	300	96	75	131
10800	300	116	123	119

Figura 17.9 (Fonte: referência 4)
Influência dos teores de MEKP e de cobalto no grau de interligação

Resina vinil éster novolac
Espessura do laminado - 6.4 mm
Temperatura ambiente: 25°C
Pós-cura - 2 horas a 120°C

Os gráficos apresentados nas figuras anteriores foram obtidos em placas de resina ortoftálica de reatividade média, fundidas com 2 mm de espessura, curadas a 20C e pós-curadas por 8 horas a 80°C. A figura 17.9 trata de laminados de 6,4 mm, feitos de resina vinil éster novolac reforçada com 30% de fibras de vidro.

A tabela mostra que esses laminados podem ser curados com 60 ppm de cobalto, mas a interligação é deficiente, como indica os baixos valores dos Tga's. Mostra também que o pico exotérmico aumenta com os teores de MEKP. Observe como o cobalto tem pouco efeito no pico quando o teor de MEKP é baixo. Com 3600 ppm de MEKP o pico aumenta de 46C para 57C quando o cobalto sobe de 180 ppm para 300 ppm. Esse resultado foi explicado no capítulo 15, quando justificamos porque os teores de cobalto não afetam o estireno residual.

Observe como o grau de interligação medido pelo Tga (cura na temperatura ambiente, sem pós-cura) aumenta com o pico exotérmico. Isso acontece porque os altos picos retardam a vitrificação. Os graus de interligação podem ser calculados relacionando os Tga's com o Tg = 135C das resinas VER novolac.

$$\text{Grau de interligação} = (Tga/Tg).100$$

Os laminados curados com 10.000 ppm de MEKP e 300 ppm ou 180 ppm de cobalto desenvolvem e mantém picos exotérmicos suficientes para dar Tga = 122C quando a cura é feita a 25°C. Isso corresponde a

$$\text{Grau de interligação} = (122/135).100 = 90\%$$

Essa é uma excelente interligação para cura feita na temperatura ambiente e sem pós-cura.

Os demais laminados têm Tga's baixos, indicando que a temperatura de pico não foi alta o suficiente, ou não teve a duração necessária, para completar a cura.

Note que, independentemente dos teores de MEKP e de cobalto, todos os laminados têm boa interligação depois de pós-curados durante 2 horas a 120⁰C. Mas os Tgp's (pós-curados) são menores que o Tg (135⁰C), indicando que a pós-cura não deu interligação plena. Isso pode ter acontecido porque os laminados foram colocados na estufa pré-aquecida a 120C – esse choque térmico bloqueia a interligação - ou talvez porque 2 horas a 120⁰C não sejam suficientes para essa resina dar interligação máxima. O leitor pode conferir isso consultando a tabela 14.3.

<i>BPO-50 (ppm)</i>	<i>DMA-100 (ppm)</i>	<i>Pico exotérmico (°C)</i>	<i>Tga – sem pós-cura (°C)</i>	<i>Tgp – com pós-cura (°C)</i>
5000	500	43	50	117
10000		43	48	132
15000		49	49	127
5000	1750	116	105	108
10000		138	114	117
15000		136	112	113

5000		133	94	104
10000	3000	143	101	107
15000		146	101	109

Figura 17.10 (Fonte: referência 4)
Influência dos teores de BPO e de DMA no grau de interligação

Resina vinil éster novolac
Espessura do laminado - 6.4 mm
Temperatura ambiente: 25°C
Pós-cura - 2 horas a 120°C

O quadro mostra que baixos teores de DMA (500 ppm ou 0,05% de DMA-100) curam laminados de 6,4 mm feitos com resina viniléster novolac. Porém, a interligação é precária, como indicado pelo Tga de 50°C, que corresponde a apenas 37% de interligação. Isso confirma que o teor de DMA não deve ser menor que 1000 ppm (0,1% de DMA-100) para VER curadas com BPO na temperatura ambiente. Note que os laminados acelerados com 1750 ppm de DMA dão boa interligação a 25°C, mas os acelerados com 500 ppm só dão altas interligações depois de pós-curados.

Comparando as tabelas 10.9 e 10.10 notamos que os Tga's (cura ambiente) quando a cura é feita com BPO-DMA são superiores aos obtidos com MEKP-Co, mas essa situação inverte para os Tgp's (pós-curados). Isso confirma que o BPO dá melhor interligação que o MEKP antes da pós-cura. E confirma também que o MEKP dá melhor interligação que o BPO depois da pós-cura.

Infelizmente a publicação de onde os números da tabela 10.10 foram tirados não menciona o tempo de espera entre a laminação e o início da pós-cura. Porém, pelos altos Tgp's relatados, é provável que esse intervalo tenha sido inferior a 30 dias.

Observe que a dose de 500 ppm de DMA dá Tgp's (pós-curados) superiores aos obtidos com altos teores desse acelerador. Isso confirma que baixos teores de DMA favorecem a pós-cura, como temos dito exaustivamente ao longo deste livro.

Resina	Sistema de cura	Pico (°C)	Tga (°C)	Tgp (°C)
VER novolac	7300 ppm MEKP 150 ppm Co	80	56	127
	10000 ppm BPO 1500 ppm DMA	146	112	117
	24000 ppm CHP 180 ppm Co 2000 ppm DMA	46	54	120
	7300 ppm MEKP 240 ppm Co	60	54	105

<i>VER de bisfenol A</i>	<i>10000 ppm BPO 1500 ppm DMA</i>	<i>113</i>	<i>78</i>	<i>88</i>
	<i>24000 ppm CHP 240 ppm Co 2000 ppm DMA</i>	<i>49</i>	<i>50</i>	<i>101</i>
<i>Poliéster bisfenólico</i>	<i>5475 ppm MEKP 240 ppm Co 1000 ppm DMA</i>	<i>68</i>	<i>42</i>	<i>128</i>
	<i>20000 ppm BPO 3000 ppm DMA</i>	<i>118</i>	<i>90</i>	<i>100</i>

*Figura 17.11 (Fonte: referência 4)
Influência da resina e do sistema de cura no grau de interligação*

*Tempo de gel - 20 minutos a 25°C
Espessura do laminado - 6.4 mm
Temperatura ambiente: 25°C
Pós-cura - 2 horas a 120°C*

Este quadro confirma que - se os tempos de gel forem iguais - a dupla BPO-DMA é mais rápida que o MEKP-Co. Observe como ela dá picos e graus de interligação mais altos quando a cura é feita na temperatura ambiente. Mas, os laminados ativados com BPO são refratários à pós-cura. Tomando como exemplo a VER de bisfenol A, que tem Tg = 105C, os graus de interligação para os três sistemas de cura são

	<i>Antes da pós-cura</i>	<i>Depois da pós-cura</i>
<i>BPO/DMA</i>	<i>74%</i>	<i>84%</i>
<i>CHP/Co</i>	<i>48%</i>	<i>96%</i>
<i>MEKP/Co</i>	<i>51%</i>	<i>100%</i>

No que diz respeito à pós-cura a dupla MEKP-Co têm as seguintes vantagens em relação ao BPO-DMA:

- *Maior grau de interligação.*
- *A pós-cura pode ser feita quando desejado.*
- *Menor sensibilidade a erros de dosagem.*
- *Facilidade de misturar na resina.*

O CHP dá picos baixos, como informado em outras partes deste livro. Por consequência, os Tg's produzidos por eles também são baixos.

<i>Sistema de cura</i>	<i>Espessura do laminado</i>	<i>Pico (oC)</i>	<i>Tga (oC)</i>	<i>Tgp (oC)</i>
<i>7300 ppm MEKP 150 ppm Co</i>	<i>3,2 mm</i>	<i>37</i>	<i>51</i>	<i>127</i>
	<i>6,4 mm</i>	<i>80</i>	<i>56</i>	<i>127</i>
	<i>12,7 mm</i>	<i>154</i>	<i>134</i>	<i>135</i>
<i>10000 ppm BPO 1500 ppm DMA</i>	<i>3,2 mm</i>	<i>94</i>	<i>68</i>	<i>115</i>
	<i>6,4 mm</i>	<i>146</i>	<i>112</i>	<i>117</i>
	<i>12,7 mm</i>	<i>152</i>	<i>108</i>	<i>113</i>

*Figura 17.12 (Fonte: referência 4)
Influência da espessura do laminado no grau de interligação*

*Resina viniléster Novolac
Cura ambiente – 25^oC
Pós-cura - 2 horas a 120^oC
Tempo de gel - 20 minutos a 25^oC*

Este quadro mostra que os picos exotérmicos e os graus de interligação aumentam com incrementos na espessura dos laminados. Esta afirmação vale para os picos em todos os casos, mas pode falhar para a interligação, principalmente quando a cura é feita com sistemas rápidos. Isso acontece porque esses sistemas podem liberar radicais em excesso quando aquecidos e, como sabemos, isso pode bloquear a interligação. Note como a interligação dos laminados curados com BPO piora (Tga = 112C passa para Tga = 108C) quando a espessura passa de 6,4 mm para 12,7 mm.

A tabela deixa claro que os sistemas de BPO-DMA geram picos maiores que os de MEKP/Co e por isso dão melhor interligação a 25^oC. Esse é um bom argumento a favor do sistema BPO + DMA quando a cura é feita na temperatura ambiente e sem pós-cura.

Os laminados de 3,2 mm são muito finos e não interligam de maneira satisfatória a 25^oC. Para eles, o BPO-DMA dá melhor interligação (50%) que o MEKP/Co (38%) quando a cura é feita na temperatura ambiente e sem pós-cura. Essa situação inverte depois da pós-cura, quando o MEKP dá 94% de interligação contra apenas 85% para o BPO. A explicação para isso foi dada em outras partes do livro.

O único laminado que deu interligação plena a 25C foi o de espessura 12,7 mm curado com MEKP/Co, que atingiu Tga = 134C (grau de interligação = 99,3%). E isso sem pós-cura. O curioso é que todos os laminados curados com MEKP deveriam ter dado interligação plena depois da pós-cura. Por que isso não aconteceu? Existem duas explicações. A primeira é que 2 horas não são suficientes para pós-curar resinas VER novolac a 120C. A segunda é que talvez a pós-cura tenha sido feita colocando os laminados em estufa a 120C, sem fazer o aquecimento gradual que sabemos ser necessário. O leitor deve consultar a tabela 14.3.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Sistema de cura</i>	<i>Pico (°C)</i>	<i>Tga (°C)</i>	<i>Tgp (°C)</i>
13	10950 ppm MEKP 240 ppm Co	---	50	119
	10000 ppm BPO 3000 ppm DMA	---	106	113
25	7300 ppm MEKP 150 ppm Co	80	56	127
	10000 ppm BPO 1500 ppm DMA	146	112	117
35	6200 ppm MEKP 60 ppm Co	157	132	135
	10000 ppm BPO 750 ppm DMA	164	126	126
35	7300 ppm MEKP 150 ppm Co	168	130	133
	10000 ppm BPO 1500 ppm DMA	162	109	115

*Figura 17.13 (Fonte: referência 4)
Influência da temperatura da resina no grau de interligação*

Resina viniléster novolac
Espessura do laminado – 6,4 mm
Pós-cura - 2 horas a 120°C

A tabela mostra que os sistemas rápidos são mais eficientes que os lentos para fazer cura em baixas temperaturas. O quadro mostra que o laminado curado com BPO-DMA dá 79% de interligação a 13C, contra apenas 37% para o MEKP. Os sistemas de MEKP também podem fazer a cura nessa temperatura, mas para isso é preciso aumentar os teores de MEKP e de cobalto e adicionar um pouco de DMA.

Se a resina for aquecida a 35°C, os dois sistemas dão altos graus de interligação, com vantagem para o MEKP. Nessa temperatura, a dupla BPO/DMA libera muitos radicais livres e dá pior interligação que o MEKP. Observe que a 35C a interligação diminui quando a dose de DMA aumenta, como indicado pelos Tga's com 1500 ppm (Tga = 109°C) e 750 ppm (Tga = 126°C) desse acelerador. Os Tgp's (pós-curados) seguem os padrões das figuras anteriores. Isso parece indicar que a janela do DMA, que fica entre 1000 ppm e 3000 ppm para a resina a 25C, deve ser estreitada se a temperatura for 35C. Não vamos entrar nesses detalhes, que nada acrescentam e representam apenas excesso de refinamento.

A dupla MEKP-Co dá interligação praticamente plena sem pós-cura nos laminados de 6,4 mm feitos com resina pré-aquecida a 35C. Isso pode ser comprovado comparando os Tga's obtidos a 35°C (Tga = 130°C) com o Tg das resinas viniléster novolac (Tg = 135°C). Pré-aquecer a resina a 35C parece ser uma boa alternativa para quem não quer ou não pode fazer pós-cura de laminados de VER novolac com 6,4mm. O grau de interligação 96% obtido nesse caso corresponde praticamente à interligação plena.

	MEKP-36 (2,0%)		MEKP-33 (2,0%)		BPO-50 (3,0%)		CHP modificado (2,0%)	
Cobalto (ppm)	180	120	102	102	---	---	600	300
DMA (ppm)	2000	1000	1000	----	1500	700	4000	---
Tempo de gel (min)	21	63	26	68	24	109	21	83
Intervalo (min)	39	63	50	51	22	49	36	74
Pico (oC)	41	29	30	28	80	32	51	29

Tabela 17.14 (Fonte: referência 5)

Mostra o efeito de 4 catalisadores nos parâmetros de cura de laminados de 4,0 mm, feitos com VER de bisfenol A

As baixas temperaturas de pico indicam que nenhum dos sistemas é capaz de dar cura plena para laminados de 4,0mm. O melhor sistema é o BPO/DMA, que é consegue dar pico de 80C. Podemos concluir que os laminados finos não curam plenamente na temperatura ambiente e devem ser pós-curados para dar máximo desempenho.

O MEKP-33 tem muita água oxigenada e por isso não é recomendado para curar resinas vinil éster. Mas, ele consegue fazer a cura, como mostrado na tabela. Aliás, esse tipo de MEKP foi durante muito tempo o único produto usado no Brasil para essa finalidade. O grande argumento contra seu uso nessa resina é a porosidade causada pelo oxigênio liberado pela decomposição da água oxigenada. Como essa decomposição ocorre no início da cura, logo

após a adição do MEKP-33, a porosidade pode ser evitada nos processos de enrolamento ou de laminação manual esperando a espuma dissipar no balde ou na banheira antes de fazer a aplicação. Porém, se a laminação for feita imediatamente após a ativação, a espuma é liberada no laminado e gera porosidade. Mas, fora isso, e uma pequena queda na interligação devida ao excesso de radicais livres, o MEKP-33 pode ser usado para curar resinas vinil éster.

O MEKP-36 é pobre em água oxigenada e exige maiores teores de cobalto e de DMA para dar os mesmos tempos de gel que o MEKP-33. Depois da gelação, porém, o alto teor de dímero do MEKP-36 leva a cura das resinas vinil éster por uma trilha suave que resulta em excelente interligação. E sem espumar a resina. As resinas vinil éster devem ser curadas com MEKP-36.

O BPO acelerado com 700 ppm de DMA dá tempo de gel muito longo (109 minutos). Isso confirma o que temos dito, que para as VER curadas na temperatura ambiente, o teor de DMA deve ficar entre 1000 ppm e 3000 ppm.

A tabela mostra que os sistemas de CHP modificado são lentos e exigem altos teores de cobalto e de DMA. A grande vantagem desses sistemas é que eles curam as resinas VER sem espumar e com picos baixos.

	MEKP-36 (2,0%)		MEKP-33 (2,0%)		BPO-50 (3,0%)		CHP modificado (2,0%)	
Cobalto (ppm)	180	120	198	102	---	---	300	120
DMA (ppm)	1100	1400	500	1000	1500	800	---	---
geltime (min)	15	27	11	32	15	31	16	44
Intervalo (min)	6	9	9	13	3	6	19	31
Pico (°C)	122	108	64	34	130	128	68	43

Tabela 17.15 (Fonte: referência 5)
Laminado de 4,0 mm feito com resina viniléster novolac.

Os altos picos exotérmicos da tabela 17.15 indicam que a resina VER novolac é mais reativa que a de bisfenol A mostrada na tabela anterior. Observe que 3,0% de BPO-50 + 1500 ppm de DMA dão pico de 130C para ela, contra apenas 80C para a de bisfenol A. Apesar de altos, esses picos não dão cura plena, porque têm curta duração e não sustentam as vibrações moleculares durante o tempo necessário para destruir todas as insaturações.

Confirmando o que dissemos na tabela anterior, o MEKP-33 requer menos cobalto e menos DMA que o MEKP-36 para dar iguais tempos de gel. Depois da gelação, porém, o maior teor de dímero do MEKP-36 dá intervalos mais curtos e picos mais elevados.

Os sistemas de BPO/DMA são rápidos e, para iguais tempos de gel, dão intervalos mais curtos e picos mais altos que os demais. Os altos picos minimizam o efeito da vitrificação e dão Tga's também altos, mas podem bloquear a interligação e dar Tgp's baixos, como temos repetido em várias ocasiões.

Para iguais tempos de gel, o CHP modificado produz intervalos mais longos e picos mais baixos que os outros sistemas. Aliás, o CHP modificado é sempre uma boa escolha para as resinas VER, porque não gera espuma e dá picos baixos.

Vamos comparar o MEKP-36 com o BPO e com o CHP modificado. A tabela indica que essa comparação pode ser feita para o tempo de gel de 15 minutos. Note que o BPO dá intervalo mais curto (3 minutos) e pico mais alto (130C) que os demais. O CHP modificado dá intervalo longo, 19 minutos, e pico baixo, 68C. O MEKP-36 dá valores intermediários. Desejamos saber qual desses sistemas é melhor para fazer a cura na temperatura ambiente. E qual o melhor para pós-cura.

Vamos começar pela cura na temperatura ambiente. O BPO tem pico mais alto e intervalo mais curto. O CHP modificado tem pico mais baixo (68C) e intervalo mais longo. O MEKP-36 dá pico e intervalo intermediários.

Em vista disso, para obter melhor interligação na temperatura ambiente, minha escolha é, primeiro o BPO, depois o MEKP-36 e por último o CHP modificado.

Passando agora à análise depois da pós-cura, o BPO deve ficar em último lugar devido ao pico elevado (130C) e ao intervalo curto (3 minutos). O CHP modificado tem intervalo longo (19 minutos) e pico baixo (68C) e deve dar a melhor interligação depois da pós-cura.

Interessante como os melhores sistemas para cura são os piores para pós-cura.

	MEKP-36 (2,0%)		MEKP-33 (2,0%)		BPO-50 (3,0%)		CHP modificado (2,0%)	
Cobalto (ppm)	180	120	102	102	---	---	600	300
DMA (ppm)	2000	1000	1000	---	1500	700	4000	---
Tempo de gel (min)	9	28	16	41	17	41	8	23
Intervalo (min)	22	51	30	74	20	90	24	71
Pico (°C)	142	103	87	42	136	56	120	96

Tabela 17.16 (Fonte: referência 5)
Laminados de viniléster de bisfenol A com 10,0 mm de espessura.

Os laminados de espessura 10,0 mm retêm mais o calor e dão picos mais altos que os de 4,0 mm mostrados na tabela 17.14.

Nas resinas vinil éster, o MEKP-33 dá picos mais baixos que os demais catalisadores. Isso pode resultar do excesso de radicais livres OH^0 (hidroxila) no início da cura. Esses radicais bloqueiam a interligação e dão picos mais baixos.

O BPO acelerado com 700 ppm de DMA não dá pico adequado, possivelmente porque o baixo teor de amina deixa muitas moléculas de catalisador sem reagir. A cura com 700 ppm de DMA não é adequada, mas pode ser recuperada com pós-cura. Já dissemos várias vezes que o teor de DMA não deve ser menor que 1000 ppm para as resinas vinil éster curadas apenas na temperatura ambiente, sem pós-cura. Mas, com pós-cura, o teor de DMA pode ser baixado para até 250 ppm.

Para iguais tempos de gel, o CHP modificado dá picos mais baixos que o MEKP-36. No exemplo da tabela, a diferença entre esses picos é de 22C (142C contra 120C)

	MEKP-36 (2,0%)		MEKP-33 (2,0%)		BPO-50 (3,0%)		CHP modificado (2,0%)	
Cobalto (ppm)	180	120	198	102	---	---	300	120
DMA (ppm)	1100	1400	500	1000	1500	800	---	---
Tempo de gel (min)	12	22	10	16	15	28	14	35
Intervalo (min)	7	8	7	9	4	6	16	24
Pico (oC)	161	160	156	132	165	163	145	130

Tabela 17.17 (Fonte: referência 5)

Parâmetros de cura para laminados de 10,0 mm, feitos com resina VER novolac.

A tabela mostra que a grande espessura do laminado, 10,0 mm, combinada com a alta reatividade da resina vinil éster novolac, resulta em picos muito altos. Observe como o CHP modificado dá picos 15C a 20C mais baixos que os demais catalisadores. Fazer a cura com baixos picos é a principal propriedade do CHP. Aliás, para curar resina VER novolac, é melhor usar CHP puro, em lugar da versão modificada mostrada aqui. As razões para isso estão bem explicadas no capítulo 6.

Observe também como os intervalos do sistema BPO/DMA são curtos (4 ou 6 minutos). Isso dá cura muito rápida e provavelmente má interligação. Compare esses intervalos com os do CHP modificado (16 e 24 minutos) e conclua que esse catalisador deve dar interligação muito superior à do BPO. Lembre-se que essas considerações valem para esse caso, de resina VER novolac e laminados de 10,0 mm. Na tabela anterior (VER de bisfenol A) não fizemos essa comparação, porque os tempos de gel eram muito diferentes (17 e 8 minutos) para os dois sistemas.

Dureza Barcol medida após	MEKP-36		MEKP-33		BPO-50		CHP modificado	
	4mm	10mm	4mm	10mm	4mm	10mm	4mm	10mm
1 hora	---	37	---	25	34	35	14	28
3 horas	18	40	5	30	37	41	28	36
5 horas	20	42	20	35	37	42	28	36
24 horas	24	42	40 (?)	40	37	43	29	37

Tabela 17.18 (Fonte: referência 5)

Mostra a evolução da interligação em laminados de 4,0 mm e de 10,0 mm, feitos com resina viniléster de bisfenol A. Tempos de gel 15 minutos.

A tabela indica que todos os laminados de 10,0 mm têm cura plena depois de 24 horas, independente do catalisador. Aliás, a espessura de 10,0 mm é tão grande que eles têm cura razoável depois de apenas 1 hora.

Analisando os laminados de 4,0 mm, observamos que mesmo depois de 24 horas eles não dão cura plena com MEKP-36 ou com CHP modificado. A cura avança devagar e a dureza aumenta um pouco com o tempo, mas esses catalisadores só dão cura plena em laminados finos, 4,0 mm, depois da pós-cura. O BPO-50, como sabemos, é bom para fazer a cura na temperatura ambiente e dá dureza aceitável (37) depois de 3 horas. Aliás, boa cura de laminados finos, sem pós-cura, é uma das vantagens dos sistemas de BPO.

A evolução da cura determina o tempo mínimo de desmoldagem ou para colocar o laminado em uso. Vamos estudar essa evolução para os laminados de 4,0 mm.

- A dupla BPO/DMA é muito rápida, dando dureza Barcol 34 em 1 hora e Barcol 37 em 3 horas. Para obras de campo, que exigem cura rápida e onde não é feita pós-cura, essa dupla é muito boa. O problema com o BPO é que ele é difícil de ser misturado na resina e isso atrapalha os serviços de campo.
- O CHP modificado também é rápido nesse caso e dá dureza Barcol 28 em 5 horas.
- Os dois tipos de MEKP são lentos e a cura evolui devagar com eles. A tabela mostra laminados de 4 mm com dureza 40 após 24 horas, mas isso deve estar errado. Com resinas VER, o MEKP-33 não dá dureza superior à dada pelo MEKP-36. Ademais o salto da dureza, de 20 para 40, mostrado na tabela não me parece razoável.

Dureza Barcol medida após	MEKP-36		MEKP-33		BPO-50		CHP modificado	
	4mm	10mm	4mm	10mm	4mm	10mm	4mm	10mm
1 hora	48	44	30	40	48	43	38	43
3 horas	48	46	35	40	48	48	41	48
5 horas	48	47	40	40	48	48	41	48
24 horas	48	48	40	45	48	48	41	48

Tabela 17.19 (Fonte: referência 5)

Evolução da interligação em laminados de 4,0 mm e 10,0 mm, feitos com fibras de vidro picadas e resina vinil éster novolac, para geltime de 15 minutos.

A resina VER novolac é muito reativa e, quando curada com MEKP-36 ou com BPO-50, dá cura plena em laminadas de 4,0 mm em menos de 24 horas. Aliás, essa resina é tão reativa que esses catalisadores dão interligação satisfatória (dureza 48) em laminados de 4,0 mm 1 hora depois da laminação. A tabela 17.18 mostra que isso não acontece com as VER de bisfenol A.

O CHP modificado é um pouco mais lento, como sabemos. O MEKP-33 dá dureza um pouco menor que o MEKP-36, como deve ser.

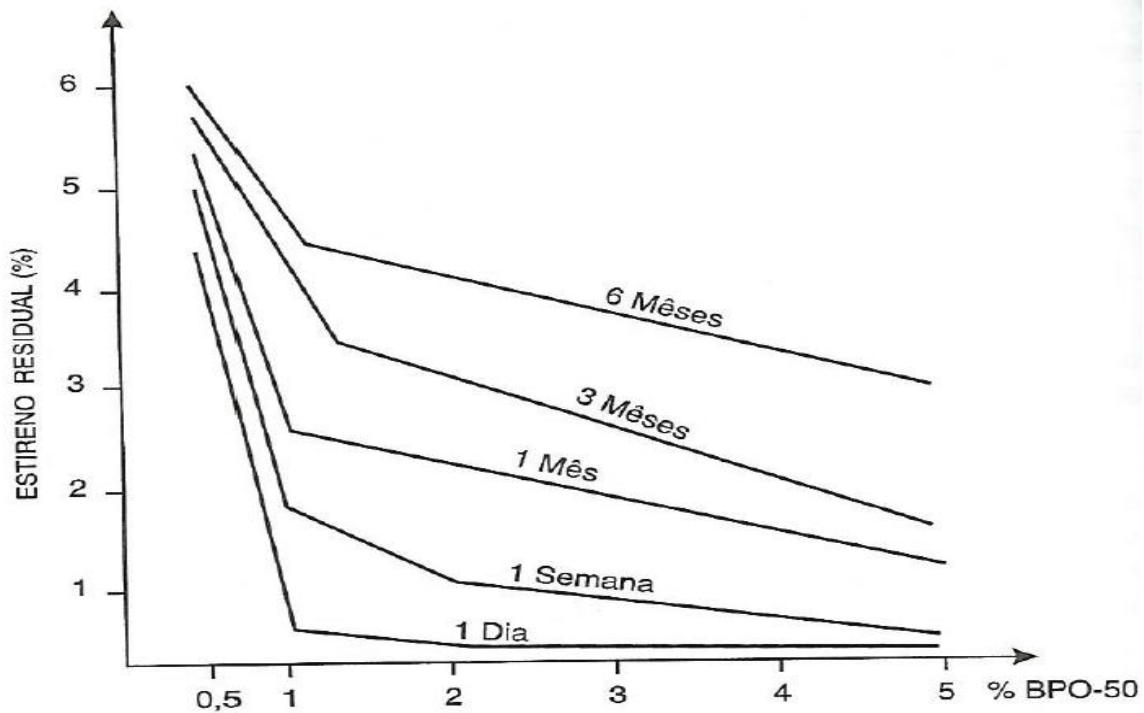


Figura 17.20 (Fonte: referência 20)

Mostra o estireno residual em função do teor de BPO e do tempo de espera para fazer a pós-cura.

Resina ortofáltica de reatividade média (HDT = 70C)

Placa fundida com 2,0mm de espessura.

2000 ppm de DMA

Pós-cura de 8h a 80C

A figura mostra que a dupla BPO/DMA exige pós-cura o mais cedo possível, de preferência antes de 1 semana depois da laminação. Outros estudos indicam que podemos esperar até 30 dias. Minha recomendação é para esperar no máximo 15 dias. Observe como o estireno residual aumenta com incrementos no tempo de espera. Os corpos de prova catalisados com 10000 ppm de BPO (2,0% de BPO-50) e pós-curados 1 dia depois têm 0,25% de estireno residual, contra 1,0% se a espera for de 1 semana. Isso é assim porque o alto teor de DMA (2000 ppm) mata com rapidez a maior parte do catalisador e esgota a fonte de radicais livres.

A figura mostra que a cura aumenta com incrementos no teor de catalisador e sugere o valor mínimo de 5000 ppm (1,0% de BPO-50). Por segurança, é melhor manter o teor de BPO acima de 10000 ppm, que corresponde a 2,0% de BPO-50.

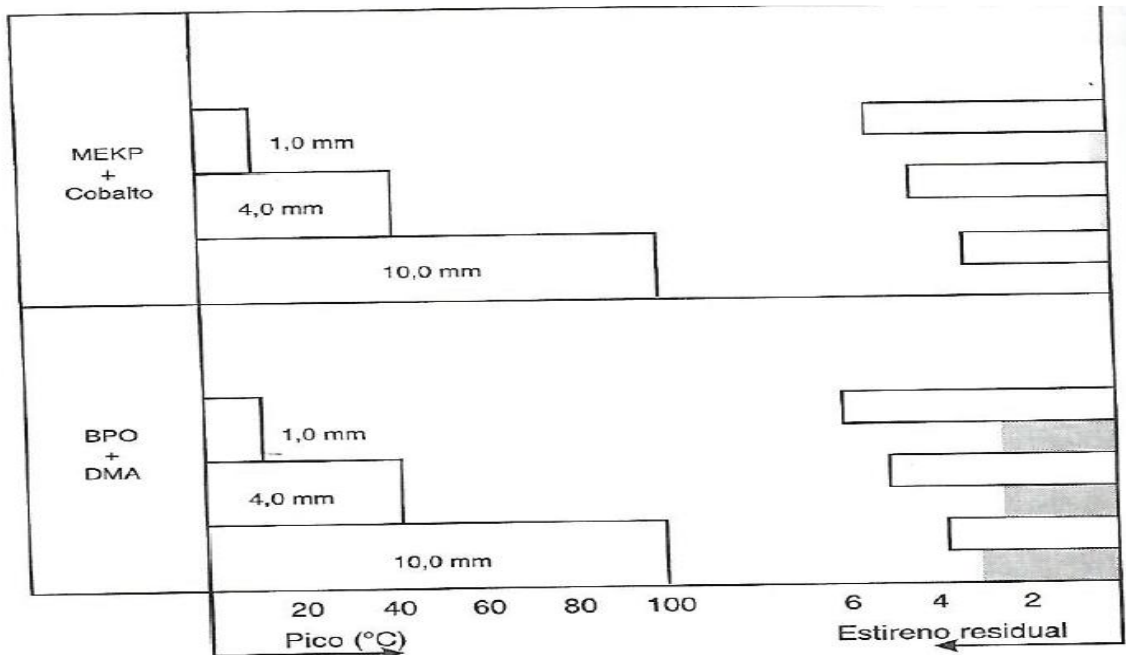


Figura 17.21 (Fonte: referência 20)

Mostra as temperaturas de pico e o estireno residual em função da espessura do laminado.

Os tempos de gel dos laminados mostrados na figura 17.21 são diferentes e por isso os dois sistemas de cura não podem ser comparados. Mas, as espessuras são iguais e podem ser comparadas. O estireno residual foi medido após 15 dias a 20C (barras brancas) ou 24 horas a 20C mais 8 horas a 80C (barras pretas). Os ensaios foram feitos em corpos de prova extraídos de placas fundidas com resina ortoftálica de alta reatividade (HDT = 100C) e com as espessuras indicadas.

Parece que os dois sistemas de cura usados neste exemplo foram formulados para dar os mesmos picos quando as espessuras são iguais. Como esperado, as menores espessuras dão picos mais baixos e estireno residual mais alto antes da pós-cura. Depois da pós-cura, o estireno residual cai a valores muito baixos para o MEKP/Co e nem tão baixos para o BPO/DMA.

Os dois sistemas de cura têm tempos de gel diferentes e não podem ser comparados. Apesar disso, podemos notar que, depois da pós-cura, o estireno residual dos corpos de prova curados com MEKP/Co é mais baixo que o dos ativados com BPO/DMA. Como dissemos repetidas vezes, isso é assim, porque o sistema MEKP/Co conduz a cura por uma trilha favorável para a interligação.

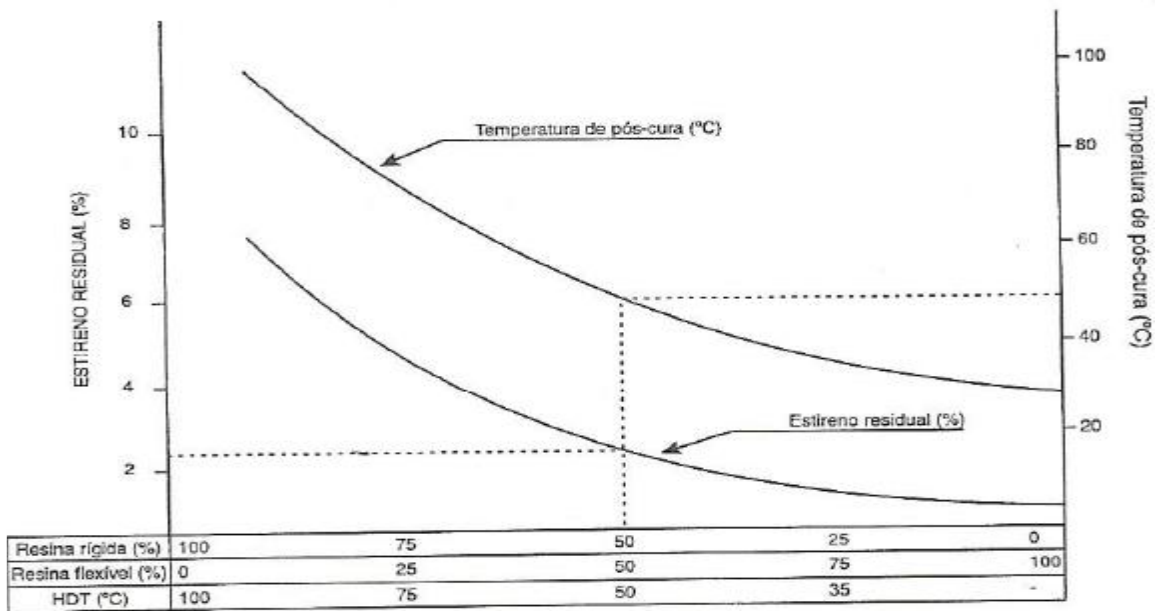


Figura 17.22 (Fonte: referência 20)
Mostra o efeito do Tg na pós-cura e no estireno residual.

Placa de 4,0 mm, fundida com blendas de resina ortoftálica de alta reatividade (HDT = 100C) e resina flexível. Cura feita com 2,0% de MEKP-33 e 0,25% de cobalto-6. O estireno residual foi medido após 3 dias a 20C. A temperatura de pós-cura indicada no gráfico corresponde à necessária para baixar o estireno residual para 0,01%.

Este gráfico é muito interessante e tem uma excelente aplicação prática. Observe que a adição de flexibilizantes na resina diminui a temperatura de pós-cura necessária para reduzir o estireno residual a 0,01%. Essa é uma regra geral. As resinas de altos Tg's dão baixos graus de interligação quando curadas na temperatura ambiente.

A aplicação prática a que nos referimos diz respeito à pós-cura de caixas d'água. Essas caixas, como todas as estruturas de compósitos usadas para armazenar alimentos, devem ser pós-curadas para baixar o teor de estireno residual. O problema é que a pós-cura é onerosa para produtos como esses, que têm baixo valor no mercado. As caixas usadas para armazenar água não precisam ter alta resistência química nem trabalham em altas temperaturas. Elas podem ser feitas com resinas de baixo HDT (ou Tg, como é mais correto dizer). A figura mostra que se a resina tiver HDT = 60C ela pode pós-curar a 60C, ou talvez até a 50C, que é a temperatura atingida por laminados expostos ao sol.

A figura 17.22 sugere que caixas feitas com resina de HDT = 60C podem ser pós-curadas por simples exposição ao sol.

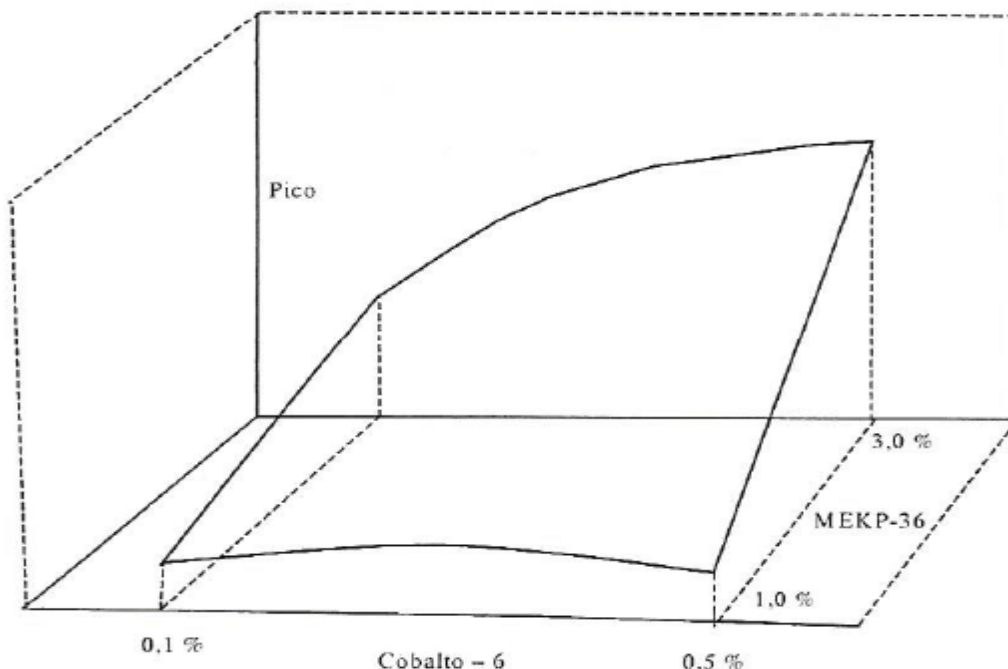


Figura 17.23 (Fonte: referência 3)

Mostra a influência dos teores de MEKP-36 e de cobalto-6 no Tga de laminados de 6,4 mm feitos com 70% de resina VER novolac. O pico (e o Tga) aumenta com o teor de MEKP. O cobalto tem efeito no pico apenas se usado em doses altas.

A figura 17.23 deve ser comparada com a figura 7.1, que é repetida aqui para facilitar a leitura. Ambas mostram como o Tga varia com os teores de catalisador e de acelerador e esclarecem muitos pontos que podem ter ficado obscuros quando foram mencionados em outras partes deste livro. A importância desses gráficos é acentuada lembrando que o Tga pode ser relacionado com a temperatura de pico e com o estireno residual, isto é, o que falamos nos capítulos anteriores sobre essas grandezas pode ser transferido para essas duas figuras.

Observe que quando os teores de MEKP são baixos, o Tga (pico e estireno residual) não depende do teor de cobalto. Para 1,0% de MEKP-36, o teor de cobalto foi variado entre 0,1% e 0,5% sem afetar a temperatura de transição vítrea. Agora observe que se o teor de MEKP for alto (por exemplo 3,0%), a dose de cobalto influi no pico, no estireno residual e no Tga. Concluímos que a dose do cobalto não afeta o pico apenas se o teor de MEKP for baixo.

Agora observe como o Tga varia quase linearmente com o teor de MEKP, independente da dose de cobalto. Concluímos que, ao contrário do cobalto, o MEKP afeta o pico em qualquer situação.

A figura 7.1 (repetida abaixo) mostra que para o sistema de BPO o Tga, o pico e o estireno residual dependem apenas do DMA e não são afetados pelas doses de BPO. Esse resultado é diametralmente oposto ao do sistema de MEKP.

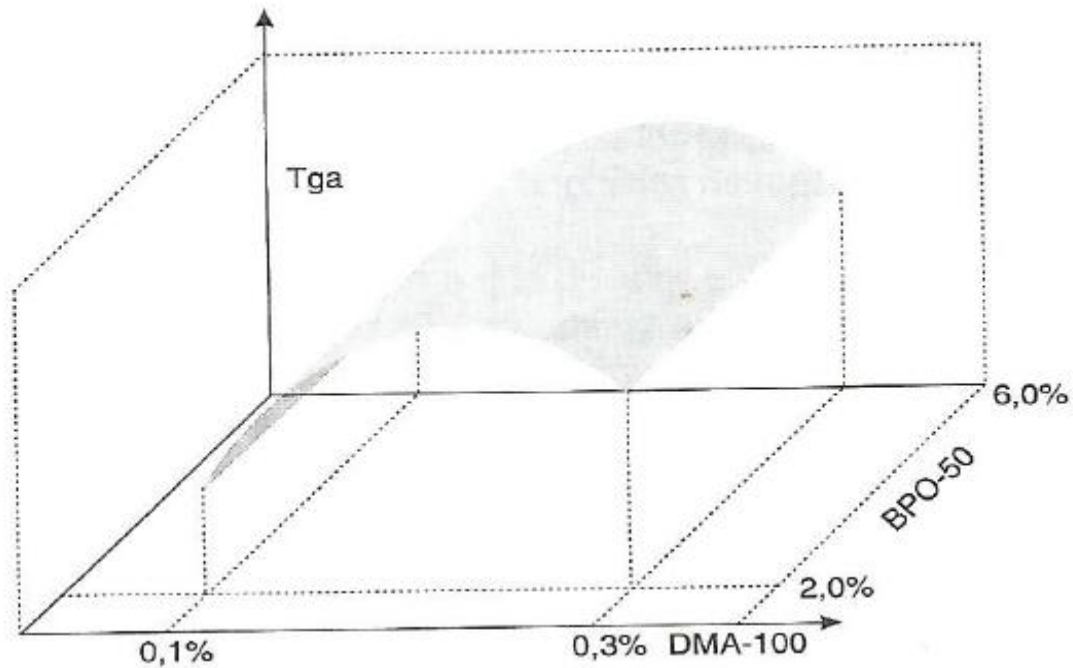


Figura 7.1 (repetida)

O gráfico desta figura vale apenas para laminados espessos. Ao contrário do que acontece com o BPO, o teor de DMA tem forte influência no pico (e no Tga). É interessante comparar esta figura com a 17.23.

Esses acontecimentos estranhos foram muito bem explicados neste livro. Basicamente isso acontece pelas razões seguintes:

- O cobalto é regenerado e por isso não afeta o pico quando o teor de MEKP é baixo. Mas ele deve afetar se o teor de MEKP for alto.
- O teor de MEKP influi no pico porque ele é consumido no processo
- O teor de DMA influi no pico pela mesma razão do MEKP, isto é, por ser consumido no processo.
- O teor de BPO não afeta o pico de laminados espessos como o da figura por causa da decomposição térmica do BPO. Nos laminados finos as baixas temperaturas não promovem a decomposição térmica e o pico depende do teor de BPO, da mesma maneira que do teor de MEKP.

	2,0% de MEKP-36	2,0% de MEKP-33
Tempo de gel (minutos)	24	8
Intervalo (minutos)	30	18
Pico (°C)	41	64
Horas para dar Barcol 25	13	1

<i>Estireno residual após 24 horas @ 20C (%)</i>	6	5
<i>Estireno residual após 8 horas @ 80C (%)</i>	< 0,1	< 0,1

Figura 17.24 (Fonte: referência 39)

Mostra os efeitos do MEKP-33 e do MEKP-36 acelerado com 100 ppm de cobalto na cura de laminados finos (4,0 mm).

Esta tabela compara o MEKP-33 com o MEKP-36 na cura de laminados de 4,0mm. A resina não foi mencionada, mas o baixo estireno residual depois da pós-cura a 80C e os curtos tempos de gel com apenas 100 ppm de cobalto, indicam uma ortoftálica de reatividade média.

Os números confirmam tudo o que dissemos neste livro sobre esses catalisadores quando eles são usados para curar resinas do grupo A. Note como as altas concentrações de água oxigenada e de monômero do MEKP-33 dão tempos de gel e intervalos mais curtos, picos mais altos e desenvolvem dureza mais rapidamente nessas resinas que o MEKP-36. Nas condições normais de trabalho o MEKP-33 é o produto preferido para curar as resinas do grupo A. O MEKP-36 é mais lento por ser rico em dímero e é usado preferencialmente para curar vinil éster de bisfenol A.

Em algumas situações, o MEKP-36 é usado para alongar o tempo de gel e baixar o pico de resinas do grupo A.

	<i>Horas @ 60C</i>						
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
<i>Isoftálica</i>	3,3	2,8	2,4	2,2	2,0	1,9	1,8
<i>Bisfenólica</i>	2,8	2,1	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2
<i>VER de bisfenol A</i>	3,3	2,6	2,3	2,2	2,1	2,0	1,9
	<i>Horas @ 80C</i>						
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
<i>Isoftálica</i>	2,8	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,3
<i>Bisfenólica</i>	2,6	0,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1

Capítulo 18

Cura em condições extremas

Introdução – Este capítulo mostra como fazer a cura em situações desfavoráveis. Essas situações devem ser evitadas, porque podem levar a dificuldades e problemas muitas vezes sem recuperação. Nem sempre, porém, isso é possível. Quando nos deparamos com situações extremas e não temos alternativa a não ser prosseguir com a cura, o melhor é adotar medidas específicas que atenuem as dificuldades. As condições extremas mais comuns são relacionadas a erros de dosagem, a temperaturas muito baixas ou muito altas e a laminados de espessura muito grande ou muito pequena.

O que segue são algumas sugestões para melhorar a qualidade da cura nessas condições.

18.1 - Laminados de pequena espessura. Os laminados finos não retêm o calor da cura e dão temperaturas de pico muito baixas, insuficientes para promover as vibrações moleculares que avançam a interligação. Os laminados de baixa interligação não têm boa resistência a solventes e a outros produtos químicos. Essa é uma das explicações para o pior desempenho dos revestimentos aplicados em tanques de aço ou de concreto, quando comparado ao de tanques construídos integralmente em compósitos. Essa situação pode ser revertida com pós-cura, como sabemos.

Em geral o grau de interligação não é uma grande preocupação dos transformadores e usuários de compósitos. Na grande maioria das vezes os laminados finos são usados sem pós-cura. As altas interligações são importantes em equipamentos usados em ambientes agressivos ou em contato com alimentos. Nessas aplicações, os laminados finos devem ser pós-curados.

Nosso objetivo nesta seção é mostrar como escolher e dosar os sistemas de cura para obter a melhor interligação possível em laminados finos e sem fazer pós-cura. Os sistemas de cura usados para isso devem ser desenhados para liberar grandes quantidades de radicais livres, para avançar a polimerização e elevar o pico exotérmico o máximo possível. Isso implica no uso de altos teores de catalisadores e de aceleradores e no uso de sistemas rápidos, como os de BPO/DMA ou de MEKP/Co + DMA.

Os gelcoats ilustram bem a situação dos laminados finos. Eles têm espessura entre 0,3mm e 0,6mm e ainda têm uma dificuldade adicional, porque devem ser curados com MEKP/Co e raramente aceitam DMA, que não é usado neles para evitar descoloração. Nesses casos os teores de MEKP e de cobalto devem ser particularmente altos para liberar radicais livres suficientes e dar cura satisfatória.

Outro exemplo, bem semelhante aos gelcoats, é a camada de acabamento conhecida como “topcoat” usada para evitar inibição da resina que cura exposta ao ar. Como dissemos em outra parte deste livro essa inibição é causada pelo oxigênio atmosférico e pela evaporação do estireno. A combinação desses dois fatores reduz a interligação e deixa a resina da superfície suscetível ao ataque dos raios solares e de solventes. Essa inibição pode ser

reduzida aplicando uma camada externa de resina parafinada. A parafina forma uma película superficial que reduz a penetração do oxigênio e a evaporação do estireno. Os “topcoats” têm espessura muito pequena (0,2mm a 0,3mm) e devem ter tempo de gel curto. Se o tempo de gel for longo, a inibição vai acontecer e o “topcoat” não cumpre sua função. É claro que eles devem ser aplicados imediatamente depois de laminar a última lâmina, antes que ocorram os eventos bloqueadores da interligação. A seguir mostramos duas formulações típicas para “topcoats”, uma feita com poliéster bisfenólico e outra com vinil éster de bisfenol A.

	<i>Vinil éster</i>	<i>Bisfenólica</i>
<i>Parafina-10*</i>	5,0%	5,0%
<i>DMA-100</i>	0,2%	0,4%
<i>Cobalto-6</i>	0,4%	1,0%
<i>MEKP-33</i>	----	2,0%
<i>MEKP-36</i>	2,0%	-----
<i>Tempo de gel</i>	15 min.	15 min.

* Solução com 10% de parafina em estireno.

O tempo de gel deve ser curto (15 minutos) para minimizar a penetração do oxigênio atmosférico e a evaporação do estireno. Note os altos teores de cobalto e de DMA usados na resina bisfenólica. Como sabemos, essas resinas são difíceis de curar e precisam ser ativadas com altos teores desses aditivos.

Outra solução para a cura de laminados finos é o uso de estufa ou o aquecimento da resina antes de fazer a laminação. O pré-aquecimento da resina é uma boa solução. Porém, devemos lembrar a temperatura da resina e do substrato não deve ser maior que o ponto de fusão da parafina (50C a 60C), caso contrário ela não forma o mencionado filme que serve de barreira superficial. A tabela 18.1 ilustra isso e mostra que o topcoat não tem efeito se a temperatura exceder o ponto de fusão da parafina. É por isso que os topcoats não devem ser aplicados sobre substratos quentes ou em situações de luz solar intensa.

	<i>Temperatura do laminado (substrato)</i>		
	<i>Ambiente</i>	<i>Aquecido com lâmpada a 70C.</i>	<i>Pré-aquecido a 70C</i>
<i>Aspecto da superfície do topcoat depois da cura</i>	<i>Fosca</i>	<i>Brilhante</i>	<i>Brilhante</i>
<i>Sensibilidade à acetona</i>	<i>Não</i>	<i>Sim</i>	<i>Sim</i>

Tabela 18.1 (Fonte: referência 9)

Mostra o efeito da temperatura da resina ou do substrato na cura de topcoats parafinados. A tabela mostra que a temperatura deve ser menor que o ponto de fusão da parafina (52C) para ela solidificar e formar a barreira protetora na superfície. Se a temperatura exceder esse limite o resultado é uma superfície brilhante, mal interligada, e sensível à acetona. Se não exceder, a parafina forma uma película fosca que impede a inibição.

18.2 - Laminados de grande espessura. Os laminados espessos apresentam um desafio oposto ao dos finos, isto é, neles o problema passa a ser como minimizar a taxa de aquecimento para evitar temperaturas muito altas. Os problemas associados às altas temperaturas variam desde os suaves - ondulações superficiais, empenamentos, fibras brancas, bloqueio da interligação - até os graves, como delaminações. A seguir mostramos algumas sugestões para abater o pico de laminados espessos.

- *A mais comum é fazer a laminação por estágios, aplicando 4 a 5 lâminas de 1,0 mm por vez e esperando o calor dissipar antes de prosseguir. Essa solução é muito usada na prática, mas tem como aspecto negativo os longos tempos de espera para o laminado esfriar entre as camadas.*
- *Outra solução é usar sistemas lentos. Por exemplo, o pico das resinas vinil éster pode ser reduzido usando CHP (VER novolac), ou CHP modificado (VER de bisfenol A). Com o mesmo objetivo, os poliésteres podem ser curados com catalisadores ricos em dímero, como o MEKP-36.*
- *Uma terceira solução é adicionar octoato de cobre nas resinas curadas com MEKP/Co. O cobre funciona apenas nos sistemas curados com MEKP/Co. Lembre-se que com o MEKP-36 o cobre reduz o pico e alonga o tempo de gel.*
- *Ainda outra solução é usar baixos teores de catalisador e completar a cura depois, com pós-cura.*

Vamos adiantar um pouco nossa narrativa e mostrar os riscos de reduzir o pico exotérmico de laminados espessos usando baixos teores de MEKP. Veremos mais adiante – tabelas 18.3 e 18.4 – que para curar laminados finos os teores de MEKP não devem ser menores que 0,4% (resina isoftálica) ou 0,6% (resina bisfenólica). É óbvio que uma regra semelhante deve existir também para laminados espessos. A tabela 18.2 mostra que 0,2% de MEKP não gera radicais livres suficientes para completar a cura de laminados espessos, mesmo se eles forem pós-curados. A sensibilidade à acetona confirma que a alta dureza (40 depois da pós-cura) do laminado de 12,5 mm e curado com 0,2% de MEKP resulta da evaporação do estireno e não de interligação.

A tabela 18.2 deixa claro que os laminados espessos não curam com teores de MEKP muito baixos, como 0,2%. Por outro lado, acima desse valor mínimo, esses laminados podem dar cura plena sem precisar de pós-cura, como demonstrado pela dureza 50 obtida com 1,25% de MEKP.

<i>Teor de MEKP-33</i>	<i>1,25%</i>	<i>0,2%</i>
<i>Tempo de gel (minutos)</i>	<i>18,5</i>	<i>142</i>
	<i>Laminado de 12,5 mm após 24 horas na temperatura ambiente</i>	
<i>Dureza barcol</i>	<i>50</i>	<i>30</i>
<i>Sensibilidade à acetona</i>	<i>Não</i>	<i>Sim</i>

	<i>Laminado de 12,5 mm pós-curado</i>	
<i>Dureza Barcol</i>	50	40
<i>Sensibilidade à acetona</i>	Não	Sim

Tabela 18.2 (Fonte: referência 9)

Laminado feito com resina isoftálica bromada, curada com MEKP-33 e acelerada com 0,4% de Co-6 + 0,1% de DMA-100. Se o teor de MEKP for menor que 0,2% a quantidade de radicais livres disponibilizada é insuficiente para completar a cura. A sensibilidade à acetona indica que a alta dureza (40) atingida com 0,2% de MEKP depois da pós-cura é devida à evaporação do estireno e não à interligação.

18.3 - Baixos teores de MEKP e de cobalto. São poucas as situações que exigem o uso deliberado de baixos teores de MEKP e de cobalto. Algumas vezes isso é feito para evitar as altas temperaturas desenvolvidas na cura de laminados de grande espessura. Ou quem sabe se a aplicação exigir laminados com baixo resíduo de cobalto. Mas a maioria dos casos de baixos teores encontrados na prática é devida pura e simplesmente a erros de dosagem. As tabelas que seguem mostram o que pode acontecer se as doses de MEKP e de cobalto forem muito baixas. A qualidade da cura é indicada pela dureza Barcol e pela sensibilidade à acetona.

<i>MEKP-33</i>	1,25%	1,00%	0,80%	0,60%	0,40%	0,30%	0,20%
<i>Tempo de gel (min)</i>	15,0	19,5	23,0	33,0	63,0	101	130
	<i>Laminado de 3,2 mm após 24 horas na temperatura ambiente</i>						
<i>Dureza</i>	40	40	40	35	30	0	0
<i>Sensibilidade à acetona</i>	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Sim
	<i>Laminado de 3,2 mm pós-curado</i>						
<i>Dureza</i>	55	55	55	55	55	55	55
<i>Sensibilidade à acetona</i>	não	não	não	não	não	sim	sim

Tabela 18.3 (Fonte: referência 9)

Laminado de 3,2 mm feito com resina isoftálica bromada, curada com os teores de catalisador indicados e acelerada com 0,4% de cobalto-6 + 0,1% de DMA-100. As condições da pós-cura não foram informadas.

A lei dos retornos decrescentes fica bem evidente na tabela 18.3. Observe como o tempo de gel responde cada vez menos aos incrementos nos teores de MEKP. Por exemplo, o tempo de gel diminui 4,5 minutos quando o MEKP aumenta de 1,0% para 1,25%, contra um decréscimo de 29 minutos se o incremento for de 0,2% para 0,3%.

A qualidade da cura feita na temperatura ambiente é boa para teores de MEKP-33 iguais ou maiores que 0,8%, como indicado pela dureza 40 e pela insensibilidade à acetona após 24 horas. A dureza começa a deteriorar quando os teores ficam menores que 0,6%. Se a dose de MEKP for igual a 0,4% a resina não cura na temperatura ambiente, mas interliga bem depois da pós-cura. E, se for menor que 0,4% a resina não interliga nem depois da pós-cura. Isso confirma o que dissemos na seção anterior.

Nos laminados curados com mais de 0,8% de MEKP-33, a dureza passa de 40 (cura ambiente) para 55 depois da pós-cura. O aumento da dureza com a pós-cura indica que a espessura de 3,2mm não foi suficiente para reter o calor e vencer a vitrificação. A pós-cura faz exatamente isso e leva a resina à cura plena.

Os teores de MEKP entre 0,4% e 0,6% são insuficientes para avançar a cura na temperatura ambiente, mas respondem bem à pós-cura. Isso quer dizer que os erros de dosagem nessa faixa podem ser corrigidos aquecendo o laminado, como já dissemos antes. Os grupos hidroperóxido que ficaram sem reagir na cura são ativados na pós-cura e completam a interligação. A tabela 18.3 indica que os laminados curados com 0,3% de MEKP não desenvolvem interligação satisfatória, mesmo depois de pós-curados.

Vamos aproveitar este exemplo e alertar o transformador para uma armadilha interessante. Observe que a resina ativada com 0,3% ou 0,2% de MEKP dá excelente dureza (55) depois da pós-cura. Em vista disso podemos concluir, erradamente, que a interligação é boa. Mas, a sensibilidade à acetona indica que isso não é verdade. Temos então um conflito de diagnósticos. A dureza diz que a interligação é boa, mas a sensibilidade à acetona diz que não é. A explicação para isso é que o estireno evapora durante a pós-cura e deixa na superfície um resíduo sólido de polímero. Se o polímero tiver alto peso molecular, esse resíduo tem alta dureza e pode dar a impressão de estar bem curado. Mas a baixa resistência à acetona indica que de fato a interligação é deficiente. Precisamos estar atentos para evitar a armadilha das resinas de alto peso molecular e que dão altas leituras de dureza sem estar interligadas. As resinas de baixo peso molecular ficam pegajosas quando perdem estireno e nelas a má interligação fica evidente mesmo sem o ensaio de sensibilidade à acetona. Algumas vezes o modesto ensaio de sensibilidade à acetona pode ser decisivo.

MEKP-33	1,25%	1,00%	0,80%	0,60%	0,40%	0,30%	0,20%
Geltime (min)	17,5	22,0	29	40	73	130	200
Laminado de 3,2mm após 24 horas na temperatura ambiente							
Dureza	35	35	35	35	30	25	20
Sensibilidade à acetona	não	não	Não	sim	sim	sim	Sim
Laminado de 3,2mm pós-curado							
Dureza	50	50	50	50	50	50	50

<i>Sensibilidade à acetona</i>	<i>não</i>	<i>não</i>	<i>Não</i>	<i>Não</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>	<i>sim</i>
--------------------------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------

*Tabela 18.4 (Fonte: referência 9)
Laminado feito com resina bisfenólica flexibilizada.*

A tabela 18.4 mostra que as resinas bisfenólicas não curam na temperatura ambiente se o teor de MEKP-33 for menor que 0,6%. Isso não deve nos surpreender, tendo em vista que essas resinas são mais difíceis de curar que as isoftálicas discutidas na tabela anterior. Observe como elas demoram para desenvolver dureza quando curadas na temperatura ambiente. Valem aqui os mesmos comentários da tabela anterior para a cura de resinas isoftálicas feita com baixos teores de catalisador.

É importante lembrar que os teores tratados nesta seção valem apenas para condições extremas, isto é, aquelas que definem o limite abaixo do qual a resina não cura. Na prática ninguém trabalha no limite e a recomendação é que os teores de MEKP nunca sejam menores que 1,0%.

Vamos ver agora o efeito dos baixos teores de cobalto e de DMA em laminados de 3,2 mm feitos de resina isoftálica bromada catalisada com MEKP.

<i>Cobalto-6</i>	<i>0,40%</i>	<i>0,40%</i>	<i>0,07%</i>	<i>0,40%</i>
<i>DMA-100</i>	<i>0,10%</i>	<i>0,10%</i>	<i>0,10%</i>	<i>0,02%</i>
<i>MEKP-33</i>	<i>1,25%</i>	<i>0,20%</i>	<i>1,25%</i>	<i>1,25%</i>
<i>Laminado de 3,2mm após 24 horas na temperatura ambiente</i>				
<i>Dureza</i>	<i>45</i>	<i>15</i>	<i>35</i>	<i>40</i>
<i>Sensibilidade à acetona</i>	<i>Não</i>	<i>sim</i>	<i>não</i>	<i>não</i>
<i>Laminado de 3,2 mm pós-curado</i>				
<i>Dureza</i>	<i>60</i>	<i>60</i>	<i>60</i>	<i>60</i>
<i>Sensibilidade à acetona</i>	<i>Não</i>	<i>sim</i>	<i>não</i>	<i>não</i>

*Tabela 18.5 (Fonte: referência 9)
Mostra o efeito de baixos teores de cobalto e de DMA em laminados de resina isoftálica bromada.*

A terceira coluna da tabela 18.5 mostra que se a dose de MEKP for muito baixa - 0,20% - a resina tem alta dureza depois da pós-cura, mas a sensibilidade à acetona indica que não houve interligação. Isso confirma o que dissemos nas duas tabelas anteriores.

A quarta coluna mostra que se o teor de cobalto for muito baixo (0,07% de cobalto-6, que corresponde a 42 ppm de metal) a cura demora para acontecer (dureza 35 após 24 horas), mas acontece. Como sabemos, o cobalto é regenerado e está sempre disponível para cumprir suas obrigações. Note que a resposta à pós-cura não é afetada pelo baixo teor de cobalto.

A coluna cinco mostra o que acontece se a dose de DMA for muito baixa. Vale lembrar que nesses sistemas o DMA é um co-acelerador, cuja função é retornar o cobalto da forma menos ativa Co^{+3} para a mais ativa Co^{+2} . Ele atua como “rejuvenescedor” do cobalto e nem precisa ser usado, isto é, seu teor pode ser igual a zero. A coluna cinco deixa isso muito claro e mostra que a interligação não é prejudicada quando a cura é feita com baixos teores de DMA. Como dissemos, ele nem precisa ser usado. Os problemas acontecem se a dose de DMA for muito alta. Quando usado em excesso, o DMA acelera demais a cura e pode bloquear a interligação.

18.4 - Altos teores de MEKP e de cobalto. A discussão anterior deixou claro que muitas vezes os erros de dosagem para menos, isto é, para baixos teores de cobalto e de MEKP podem ser corrigidos com pós-cura. Mas os erros de “overdose”, isto é, de dosagem por excesso, não tem cura e podem ser fatais. Os teores máximos de cobalto, de MEKP e de DMA são mencionados em outras partes deste livro.

18.5 - Baixos teores de BPO e de DMA. Ao contrário do que acontece quando a cura é feita com MEKP, os baixos teores de BPO não podem ser corrigidos com pós-cura. Isso é assim porque o BPO é totalmente consumido e não deixa grupo peróxido de reserva para fazer a pós-cura. Baixos teores de DMA são aceitáveis e até recomendados quando é necessário alongar o tempo de espera para fazer a pós-cura. Nesses casos a dose de DMA deve ser suficiente para avançar a interligação e permitir o manuseio do equipamento, mas insuficiente para queimar todas as moléculas de BPO. Esse artifício permite prolongar o tempo de espera entre o término da cura e o início da pós-cura. Mas, os laminados ativados nessa condição só atingem cura adequada se forem pós-curados e não devem ser colocados em uso sem pós-cura.

18.6 - Altos teores de BPO e de DMA. Valem aqui as mesmas considerações feitas para o caso de “overdose” do MEKP e do cobalto. Doses excessivas de BPO e de DMA podem dar tempos de gel muito curtos, picos muito altos e bloquear a interligação. Para esses erros não há cura.

18.7 - Substratos ou moldes frios. Esta situação é muito comum, mas pouco estudada. Em minhas leituras sobre o tema só encontrei uma publicação, muito superficial, sobre este tópico. Além de superficial, essa publicação trata de moldes na temperatura de 23C, que não é exatamente o que poderíamos considerar um molde frio. Vamos ver o que temos sobre a cura nessas condições.

A tabela 18.6 mostra a dureza medida nas superfícies superior (topo) e inferior (fundo) de laminados de 3,2 mm, feitos com resina bisfenólica flexibilizada. Para evitar má interpretação vamos esclarecer que a superfície de topo é aquela que cura exposta ao ar e a de fundo é a que fica em contato com o molde. Foram estudados dois laminados, um feito sobre bancada de laboratório a 23C e outro sobre molde de madeira a 30C.

- Cura sobre bancada a 23C. A evolução da dureza mostra que a bancada rouba calor do laminado e prejudica a cura da resina que fica em contato ela. Isso é demonstrado pela evolução da dureza e pela dureza final. Para o laminado feito sobre a bancada, a superfície do topo tem dureza maior que a do fundo.
- Cura sobre molde de madeira a 30C. Para o molde de madeira, que além de ter temperatura mais alta que a bancada (30C contra 23C) não rouba tanto calor, a situação é diferente. A cura do topo evolui na mesma velocidade que a do fundo e com uma pequena vantagem para o fundo depois de 24 horas.

	<i>Teor de MEKP-33</i>			
	<i>1,25%</i>	<i>1,0%</i>	<i>0,75%</i>	<i>0,5%</i>
	<i>Laminado de 3,2mm sobre bancada de laboratório a 23C</i>			
<i>3 horas topo</i>	<i>5 a 10</i>	<i>0 a 5</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>3 horas fundo</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>5 horas topo</i>	<i>10 a 15</i>	<i>5 a 10</i>	<i>0 a 5</i>	<i>0 a 5</i>
<i>5 horas fundo</i>	<i>5 a 10</i>	<i>5 a 10</i>	<i>0 a 5</i>	<i>0 a 5</i>
<i>72 horas topo</i>	<i>35</i>	<i>35</i>	<i>35</i>	<i>35</i>
<i>72 horas fundo</i>	<i>30</i>	<i>30</i>	<i>30</i>	<i>30</i>
	<i>Laminado de 3,2 mm sobre molde de madeira a 30C</i>			
<i>1 hora topo</i>	<i>25 a 30</i>	<i>25 a 30</i>	<i>25 a 30</i>	<i>0</i>
<i>1 hora fundo</i>	<i>25 a 30</i>	<i>25 a 30</i>	<i>20 a 25</i>	<i>0</i>
<i>3,5 horas topo</i>	<i>25 a 30</i>	<i>25 a 30</i>	<i>25 a 30</i>	<i>20 a 25</i>
<i>3,5 horas fundo</i>	<i>25 a 30</i>	<i>25 a 30</i>	<i>25 a 30</i>	<i>20 a 25</i>
<i>24 horas topo</i>	<i>30 a 35</i>	<i>30 a 35</i>	<i>30 a 35</i>	<i>25 a 30</i>
<i>24 horas fundo</i>	<i>35 a 40</i>	<i>35 a 40</i>	<i>35 a 40</i>	<i>30 a 35</i>

Tabela 18.6 (Fonte: referência 9)

Laminado de 3,2mm, feito de resina bisfenólica flexibilizada e acelerada com 0,40% de Cobalto-6 + 0,10% de DMA-100. A tabela indica que existem vantagens em usar moldes aquecidos. Observe como a dureza do fundo evolui mais rapidamente sobre madeira a 30C que sobre bancada de laboratório a 23C.

18.8 - Temperaturas muito baixas. Se a temperatura da resina for muito baixa, as reações ficam lentas e a cura demora para acontecer. Essa situação extrema ocorre com frequência

no inverno, principalmente em revestimentos ou reparos feitos no campo. Muitas vezes os revestimentos e os reparos são feitos em temperaturas abaixo de 10C. Nessa situação a resina gela, mas a cura avança muito devagar. Se a temperatura ambiente for menor que 10C a resina deve ser aquecida antes de ser aplicada. E depois de aplicada, o laminado deve ser aquecido com manta térmica ou com ar quente. Se possível, o molde ou o substrato também deve ser aquecido.

É claro que os sistemas de cura para baixas temperaturas devem ser rápidos e os teores de catalisador, de acelerador e de co-acelerador devem ser altos. A tabela 18.7 mostra alguns sistemas usados para baixas temperaturas.

	BPO		MEKP			CHP			CHP modificado		
	BPO-50	DMA-100	MEKP	Co-6	DMA-100	CHP-80	Co-6	DMA-100	CHP-x	Co-6	DMA-100
VER - BA	3,0%	0,15%	1,25%	0,30%	0,05%	---	---	---	2,0%	0,3%	0,1%
VER Novolac	3,0%	0,10%	2,0%	0,2%	0,1%	2,0%	0,3%	0,2%	1,5%	0,3%	0,2%
Bisfenólica	3,0%	0,40%	1,8%	0,6%	0,1%	---	---	---	---	---	---

Tabela 18.7

Alguns sistemas usados para dar tempo de gel (copo) de 20 a 40 minutos a 10C.

As aril dietanol aminas são muito boas para acelerar BPO em baixas temperaturas. A tabela 18.8 mostra isso para resina ortoftálica de reatividade média curada com 2,0% de BPO-50 e vários tipos de aminas. Note que as aril dietanol aminas, como o PDEA e o MTDEA, são rápidas para desenvolver dureza. A superioridade do MTDEA sobre o DMA fica mais evidente quando a cura é feita em temperaturas muito baixas, próximas a 0C.

Tipo de amina	Geltime (minutos)	Intervalo (minutos)	Pico (°C)	Dureza medida após as horas indicadas.		
				2 horas	8 horas	24 horas
Ensaio de copo a 10C						
PDEA	28,5	9,0	152	22	28	30
MTDEA	12,5	5,0	146	30	35	38
DEA	77,0	14,0	128	5	15	24
DMA	18,0	7,5	129	10	16	22
Ensaio de copo a 1,5C						
MTDEA	35,5	11,5	136	25	34	38

DMA	43,4	7,7	117	2	10	10
-----	------	-----	-----	---	----	----

Tabela 18.8 (Fonte: referência 17)

Mostra resultados de ensaios de copo realizados nas temperaturas de 10C e 1,5C com resina ortoftálica de reatividade média curada com 2,0% de BPO-50 e 0,4% de aminas. Em baixas temperaturas, as aril dietanol aminas, como o PDEA e o MPDEA, são nitidamente superiores às aminas convencionais DMA e DEA. A amostra curada com 0,4% de MTDEA e 2,0% de BPO-50 atinge dureza 38 em 24 horas a 1,5C. Note que os ensaios foram feitos em copo e não em laminados. Em temperaturas abaixo de 10C, os laminados finos devem ser aquecidos com manta térmica.

Em temperaturas menores que 10C, os laminados finos, como os usados em revestimentos, não curam com os sistemas usuais baseados em MEKP/Co + DMA, BPO/DMA ou até mesmo com BPO/MTDEA. Se a cura tiver que acontecer em temperaturas extremamente baixas, próximas a 10C, a melhor opção é aquecer a resina e usar BPO/MTDEA. Ou então aquecer o revestimento depois dele ser aplicado.

18.9 - Temperaturas muito altas. Se a temperatura do ambiente for muito alta, a primeira coisa a fazer é reduzir ou eliminar o DMA nos sistemas MEKP/Co + DMA. Em seguida devemos reduzir o acelerador, seja ele cobalto (sistemas MEKP/Co) ou DMA (sistemas BPO/DMA). O catalisador deve ser reduzido com cuidado para evitar teores menores que o mínimo necessário para a cura. No caso específico de cura com BPO, o DMA pode ser substituído por DEA, que é mais lento. Depois de feito tudo isso, se ainda for preciso alongar o tempo de gel, ou reduzir o pico de temperatura, então o recurso é usar inibidores. A hidroquinona e o TBC alongam o tempo de gel. O cobre baixa a temperatura de pico nos sistemas curados com MEKP.

Para baixar o pico, as resinas poliéster podem ser curadas com MEKP-36 em lugar do MEKP-33. As viniléster podem usar CHP (VER novolac) ou CHP modificado (VER de bisfenol A) com a mesma finalidade. O 2,4-P serve para alongar o tempo de gel das resinas vinil éster curadas com MEKP/Co sem aminas. Não esquecer que nos poliésteres curados com MEKP/Co, o 2,4-P tem efeito contrário e reduz o tempo de gel.

A tabela 18.9 mostra algumas formulações típicas usadas para fazer cura em altas temperaturas.

Nota: Por altas temperaturas queremos dizer aquelas acima de 30C, digamos 35C a 40C. A cura nesses casos continua sendo a frio, isto é, sem ajuda de calor externo.

	BPO		MEKP			CHP			CHP modificado		
	BPO-50	DMA-100	MEKP	Co-6	DMA-100	CHP-80	Co-6	DMA-100	CHP-X	Co-6	DMA-100
VER BA	2,0%	0,05%	1,0	0,2	---	---	---	---	1,5%*	0,5	---
VER Novolac	1,0%	0,05%	1,0	0,15	0,05	2,0	0,1	---	1,5	0,4	---
Bisfenólica	3,0%	0,40%	1,2	0,2	0,1	---	---	---	---	---	---

* 0,05% de 2,4-P

Tabela 18.9

Sistemas de cura para tempos de gel entre 20 e 40 minutos a 30C. O teor mínimo de catalisador é limitado pela quantidade de radicais livres necessários para fazer a cura. Em altas temperaturas, esse teor pode resultar em tempos de gel muito curtos, o que explica o uso de inibidores. Os fabricantes não informam a concentração de espécies ativas no CHP-X modificado.

18.10 - Sistemas para pós-cura. Os sistemas de MEKP/Co não exigem cuidados especiais quando usados em laminados que se sabe “a priori” serão pós-curados. Nesses sistemas, o cobalto é regenerado e parte dos grupos hidroperóxido é preservada para permitir a execução da pós-cura a qualquer momento e sem problemas de tempo de espera. Além disso, nem os teores de cobalto nem os de MEKP têm importância muito grande no grau de interligação depois da pós-cura.

Para a dupla BPO/DMA a coisa é diferente, porque o BPO é totalmente consumido em curto prazo e a concentração de radicais livres começa a cair cerca duas semanas depois da laminação. Por isso a pós-cura com esses sistemas deve ser feita no mais tardar 15 dias depois da laminação, antes que a fonte de radicais desapareça. Esse intervalo é muito curto e pode causar problemas de logística. Ele pode ser alongado usando altos teores de BPO e baixos teores de DMA. Mais detalhes sobre isso podem ser encontrados no capítulo 14.

Post-cure. The time versus temperature dilemma

This neglects diffusion. Diffusion occurs at temperatures lower than the HDT and enhances cure

Take a 3 mm thick laminate made from a highly reactive resin with an HDT of 120C. Assume the laminate is cured at room temperature. The peak temperature on curing is 45C.

In this scenario, the resin would vitrify at a temperature close to the 45C peak. The vitrification “freezes” the molecular motion of the resin and stops the cross linking process. As a result, the HDT of the resin cured at room temperature is “frozen” at 45C.

Now increase the temperature of the laminate to 60C. As the temperature passes the 45C level, the molecular vibrations are reactivated and the cross linking process is retaken, to stop again at the next vitrification level of 60C. On reaching the temperature of 60C, the resin is again vitrified and the cross linking is again ceased. As a result, the post-cure at 60C raises the HDT from the previous 45C to the new level of 60C. If a higher HDT is desired, the pot-cure temperature should be raised above 60C.

Now increase the laminate temperature to 100C. The same arguments apply and the HDT is boosted to a new vitrification level of 100C.

The lesson to be learned here is that the HDT that is attained cannot be higher than the maximum temperature seen by the resin in the curing process. And the rationale for that is that higher temperatures are required to break the vitrification and start the molecular motions that promote the cross linking.

To obtain the ultimate HDT of the resin, in this case 120C, the temperature must be raised to 120C.

For a resin to attain its ultimate cross linking, the cure temperature must be raised above its ultimate HDT.

The above statement is in sharp contrast with the table 5 reported on page 14 of our European Chemical Resistance Guide.

<i>Post-curing, hours</i>				
<i>Post-curing</i>	<i>HDT of the resin, °C</i>			
<i>°C</i>	<i>65</i>	<i>85</i>	<i>100</i>	<i>130</i>
<i>40</i>	<i>24</i>	<i>48</i>	<i>96</i>	<i>120</i>
<i>50</i>	<i>12</i>	<i>24</i>	<i>48</i>	<i>92</i>
<i>60</i>	<i>6</i>	<i>12</i>	<i>18</i>	<i>24</i>
<i>70</i>	<i>3</i>	<i>6</i>	<i>9</i>	<i>12</i>
<i>80</i>	<i>1,5</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>6</i>

Table 5 from the European Chemical Resistance Guide

Tempo de pós-cura (horas)				
Temperatura de pós-cura (°C)	HDT da resina (°C)			
	65	85	100	130
40	-----	-----	-----	-----
50	12	-----	-----	-----
60	6	12	-----	-----
70	2	6	12	-----
80	2	2	6	12
100	2	2	2	6
120	2	2	2	2

I believe this table should be revised in light of the above comments.

Post-curing, hours				
Post-curing °C	HDT of the resin, °C			
	65	85	100	130
40	-	-	-	-
50	-	-	-	-
60	-	-	-	-
70	2	-	-	-
80	2	-	-	-
100	2	2	2	-
130	2	2	2	2

Table 5 revised to contemplate vitrification

Referências

- 1 - Optimal catalyst selection for ambient temperature curing of unsaturated polyester resins. Bryce Milleville. Composites 95
- 2 - Unsaturated polyester resins: A study of ambient temperature cure. E. J. Kerle, T. Grentzen. 41st Annual conference of the SPI, 1986
- 3 - Influence of catalyst and reaction exotherm on the cure of unsaturated polyester and vinyl ester laminates. T. H. Grentzen et al. 46th annual conference of the SPI, 1991.
- 4 - Measurement of degree of ambient cure for unsaturated polyester and vinyl ester resins. T. H. Grentzer et al. 45th annual conference of the SPI, 1990
- 5 - A new organic peroxide catalyst for curing vinyl ester resins. Bryce Milleville, Wim Bladergroen. 45th annual conference of the SPI, 1990
- 6 - Methyl Ethyl Ketone Peroxide. Performance versus composition. Anotações fornecidas por Manoel de Almeida.
- 7 - Use of additive combinations in unsaturated polyester formulations. Arthur P. Werts. 26th annual conference of the SPI. 1971.
- 8 - A new pumpable benzoyl peroxide dispersion for polyester and vinyl ester resins. R. P. Aston et al. 38th annual conference of the SPI. 1983.
- 9 - Factors affecting the cure of unsaturated polyester laminates. Simon J. Scott. 37th annual conference of the SPI. 1982.
- 10 - Material design for polyester-based composites. Laurent Suspene, Yeong-Show Yang. 46th annual conference of the SPI. 1991
- 11 - A non-foaming room temperature catalyst system for vinyl ester resins. David J. Herzog et al. 44th annual conference of the SPI. 1989.
- 12 - Effect of inhibitors on the induction time to cure unsaturated polyester resins. David Proffitt. 37th annual conference of the SPI. 1982.
- 13 - MEK peroxides, promoter-inhibitor systems and the gel & cure of unsaturated polyester resins. D. E. Rees et al. 31st annual conference of the SPI. 1976
- 14 - Azo and peroxide free radical initiators. What they are, how they differ and how they work. Chester S. Sheppard, Vasanth Kamath. 33rd annual conference of the SPI. 1978.

- 15 - Ambient temperature cure of corrosion resistant unsaturated polyester resins. Akzo Nobel.
- 16 - Organic peroxides for the cure of unsaturated polyester at room temperature. K. Stolenberg and F. Diloy. Akzo Nobel.
- 17 - Inhibitors for unsaturated polyester. L. P. Foster and S. B. Miller. Eastman Chemicals.
- 18 - Important cure criteria for chemical resistance and food handling applications of reinforced plastics. Peter Varco. 30th annual conference of the SPI. 1975.
- 19 - Unsaturated polyester resins. Curing and curing catalysts. Akzo Nobel.
- 20 - Residual styrene content. What it means to the polyester processor. L. Roskott and A Groenendaal. 33rd annual conference of the SPI. 1978.
- 21 - Quality. How it can be achieved by the choice of the catalyst system. L. Roskott. Akzo Nobel.
- 22 - Use of ketone peroxides for room temperature cure of thermosets. J. P. Cassoni et al. 32nd annual conference of the SPI. 1977.
- 23 - Specific curing systems for chemical resistant unsaturated polyester resins. P. R. Williamse et al. Akzo Chemie.
- 24 - Understanding Methyl Ethyl Ketone Peroxides. Ronald Gallagher and Clinton Robinson. Atochem North America.
- 25 - The pros and cons of dual catalyst systems. Ken Weber and Frank Long. The Norac Company.
- 26 - The role of organic peroxides in curing polyester resins and their influence on the physical properties of reinforced plastics. J. W. Cywinski. Novadel – Lucidol products division.
- 27 - Methyl Ethyl Ketone Peroxides. Relation of reactivity to chemical structure. A Thomas et al. 32nd annual conference of the SPI. 1977.
- 28 - The effect of methyl ethyl ketone peroxide composition on cure and porosity of gel coats. Scott Crump. 40th annual conference of the SPI. 1985.
- 29 - Cold curing of unsaturated polyester resins with system Benzoyl Peroxide/terciary aromatic amine. K. Demmler and J. Schlag. Kunststoffe, vol 64.
- 30 - Julimar Lopes. Comunicação pessoal.

- 31 - Manoel de Almeida. Comunicação pessoal.
- 32 - Fernando Salles. Comunicação pessoal.
- 33 - Ronaldo Araújo. Comunicação pessoal
- 34 – Carlos Marques. Comunicação pessoal
- 35 - Eliásibe Dias Oliboni. Comunicação pessoal
- 36 – Ashland. Boletim técnico
- 37 – Dow Chemical. Boletim técnico
- 38 – Reichhold . Boletins técnicos
- 39 – Akzo. Boletim técnico
- 40 – Akzo. Ambient temperature curing of corrosion resistant unsaturated polyester resins.
- 41 – The effect of free radical initiators and fillers on the cure of unsaturated polyester resins. Ernesto Rodrigues. Polymer engineering and science, July 1991, volume 31, No 14.
- 42 – Ganho de propriedades mecânicas e estéticas de gelcoats através do uso de peróxidos específicos. Manuel Julimar Lopes. Feiplar 2000.