



Biblioteca Setorial do CDSA. Abril de 2021.

Sumé - PB

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO FINAL
ESTÁGIO SUPERVISIONADO

TRABALHO APRESENTADO POR:
DEMÉTRIO NARCISO DE MEDEIROS

CAMPINA GRANDE - PB



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEQ - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MEMO/DEQ/Nº 005/87

Campina Grande - Paraíba

Em 03 de abril de 1987

Ilma. Sra.
Albanisa Eulálio Raposo
MD. Coordenadora do CAS

Sra. Coordenadora:

Estamos passando às mãos de Vossa Senhoria relatório de Es
tágio Supervisionado do Curso de Engenharia de Materiais
do Aluno abaixo mencionado.

ALUNO

NOTA

Demétrio Narciso de Medeiros

5,3

Atenciosamente

P/Andressa Vilhena
Minerva Pelinca Paz

Secretária

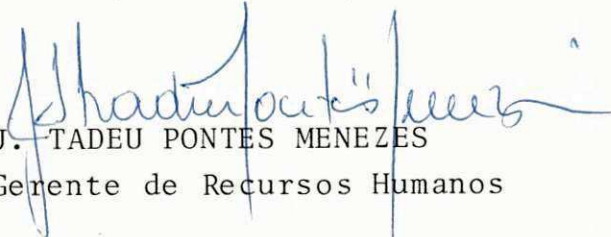


centro de pesquisas e desenvolvimento

D E C L A R A Ç Ã O

Declaramos para os devidos fins que DEMÉTRIO NARCISO DE ME
DEIROS, tem um contrato de estágio neste Centro, no PROTEM
Programa de Tecnologia dos Materiais, com a carga horária
de 20 horas semanais no período de 23.01.87 a 22.04.87.

Camaçari, 26 de março de 1987



J. TADEU PONTES MENEZES
Gerente de Recursos Humanos

TÍTULO: INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DO POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS), NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLIESTERES IN SATURADOS, TEREFTÁLICO E ISOFTÁLICO:

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos aos Técnicos: Wagner, Marcelo e Cesar pela colaboração na aquisição de equipamentos e realização de ensaios solicitados.

ESTÁGIO SUPERVISIONADO - APROVADO EM 25 / 03 / 1987

NOTA: 5,3 (CINCO E TRÊS)

EXAMINADORES:

Valdo B. Tavares

Cláudio J. Pereira

Luiz de Jesus Carvalho

Campina Grande, Pb

Í N D I C E

RESUMO	01
HISTÓRICO	02
TEXTO	03
Resinas Poliéster	04
Classificação dos Poliésteres	05
Ácidos Saturados	08
Ácidos Insaturados	10
Glicóis	10
Monômeros utilizados no processo de cura	12
Síntese dos Poliésteres	13
Sistema de Catalizadores	14
Degradação dos Poliésteres	16
Propriedades e Aplicação dos Poliésteres Estirenizados ...	17
Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)	18
Polimerização do HIPS	19
Formação das Partículas de Borracha no HIPS	21
Mecanismo de Modificação de Impacto pelas Partículas de Borracha	22
OBJETIVO	25
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
RESULTADOS	30
DISCUSSÃO	31
CONCLUSÃO	33
BIBLIOGRAFIA	34

RESUMO

O presente trabalho visa verificar a influência do HIPS (copolímero butadieno-estireno, tipo graft) na resistência ao impacto dos poliésteres isoftálico e tereftálico, os quais contêm insaturações proveniente do anidrido maléico em suas formulações.

Inicialmente preparou-se uma solução HIPS-estireno (16.5% em peso) e desta foram adicionados 0; 4.74; 9.05; 13.0 % em peso às amostras de poliésteres citados. Cada uma delas (amostras) foi polimerizada ou curada utilizando peróxido de METIL ETIL CETONA (MEKP), como iniciador da reação e moldados, pelo processo "casting", em forma de placas das quais foram retirados os corpos de prova.

Os ensaios foram realizados segundo normas da ASTM e constatou-se a diminuição da resistência ao impacto com o aumento do percentual do HIPS, o que era inesperado. Fatores como o excesso de estireno, tensões internas e aparecimento de bolhas podem ser responsáveis por estes resultados.

HISTÓRICO

CEPED - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento, fundação vinculada à Secretaria de Planejamento, Ciência e Tecnologia do Estado da Bahia. Tem como objetivos principais gerar, adaptar e transferir tecnologias adequadas ao desenvolvimento social e econômico.

Construído numa área de 20.000 m², com modernas e bem aparelhadas instalações e laboratórios de pesquisas, consta com 750 profissionais altamente qualificados que realizam estudos e pesquisas científicas e tecnológicas nas seguintes áreas técnicas:

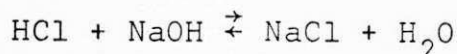
- Tecnologia da Indústria Química
- Tecnologia Mineral
- Tecnologia Agroindustrial
- Tecnologia Energética
- Tecnologia Ambiental
- Tecnologia de Habitação
- Engenharia de Projetos
- Eletrônica Aplicada
- Equipamentos e Protótipos
- Laboratórios Básicos
- Documentação e Informação

- Núcleo de Inovação Tecnológica
- TECNOLOGIA DOS MATERIAIS (PROTEM) :
 - Polímeros (Caracterização de Polímeros)
 - Cerâmica
 - Metais

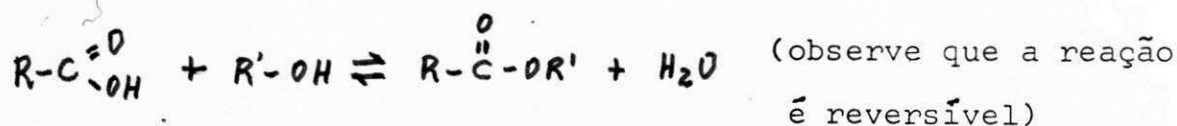
O referido aluno foi alocado no CEPED tomando parte na pesquisa MODIFICAÇÃO DE RESINAS POLIÉSTERES com POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO (HIPS), desenvolvida sob a Supervisão de João Kenkiti Tan no CEPED e Orientação de Laura Hecker na UFPb.

T E X T OResinas Poliéster:

Na química inorgânica a reação entre um ácido e uma base (reação de neutralização) dá origem a um sal e água, ex:

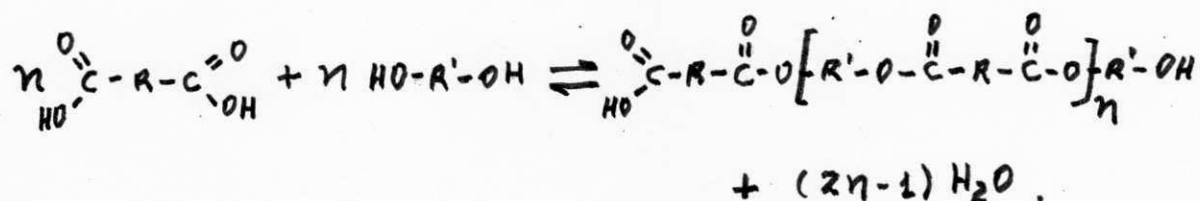


Em analogia, na química orgânica a reação entre um ácido e uma base orgânicos dá origem a um éster e água:



Assim, se esta reação ocorre entre diácidos e diálcoois a condensação dos grupos funcionais $-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$, com eliminação de água, dará origem a macromoléculas com inúmeras ligações éster ($-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{O}-$), ou seja, Poliésteres.

Conclui-se, portanto que os poliésteres constituem uma família de polímeros lineares, obtidos a partir da polimerização por condensação de ácidos dicarboxílicos com dialcoois (glicóis) e cujo sub-produto da polimerização é a água:



A reação é reversível e, para que haja uma alta conversão de monômero-polímero é necessário que a água seja removida, forçando o equilíbrio da reação no sentido dos produtos. Altas taxas de conversão são imprescindíveis para a formação de polímeros com altos pesos moleculares em reações de policondensação.

Classificação dos Poliésteres

Dependendo do tipo de diácido ou diálcool usados em sua obtenção, os poliésteres classificam-se em:

. Saturados e Insaturados

Poliésteres Saturados - utilizam em sua síntese monômeros saturados os quais dão origem a produtos termoplásticos. Tem suas aplicações direcionadas para a produção de filmes e fibras. Entre os principais diácidos saturados utilizados pela indústria estão os ácidos: Tereftálico, isoftálico, ortoftálico e adípico.

Poliésteres Insaturados - nestes, os monômeros contêm insaturações (geralmente os ácidos) permitindo assim ao polímero formar, numa posterior polimerização, ligações cruzadas, ou seja, ligações covalentes intermoleculares, transformando-o num termofixo.

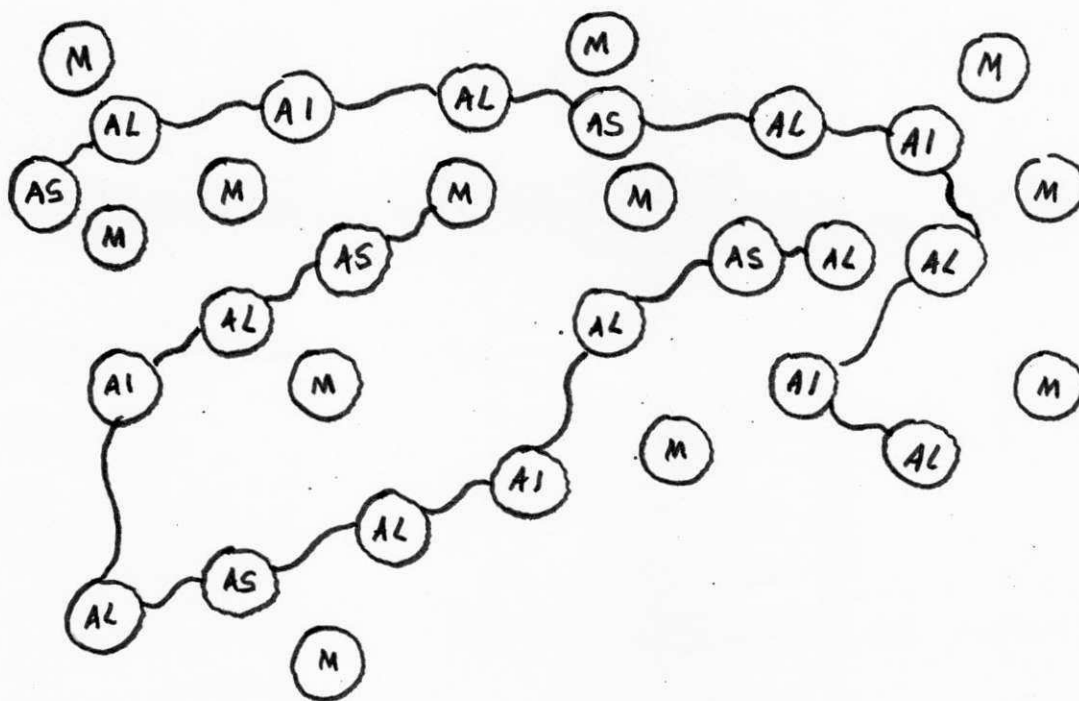
Esta posterior polimerização (também chamada, de "cura") é conseguida através da ativação das insaturações (duplas ligações) com agentes adequados formando radicais livres, possibilitando as interligações entre as macromoléculas nos diversos pontos de insaturações. É uma reação irreversível e bastante exotérmica.

Devido à pequena mobilidade das macromoléculas do poliéster, estas interligações através dos pontos de insaturações seriam inconvenientes na prática; muito lenta. Então recorre-se a adição ao sistema, de unidades monoméricas insaturadas que possuindo uma maior mobilidade (quando ativadas), agilizarão o processo de "cura".

Os ácidos insaturados mais empregados são: anidrido maléico e seu isômero, o ácido fumárico.

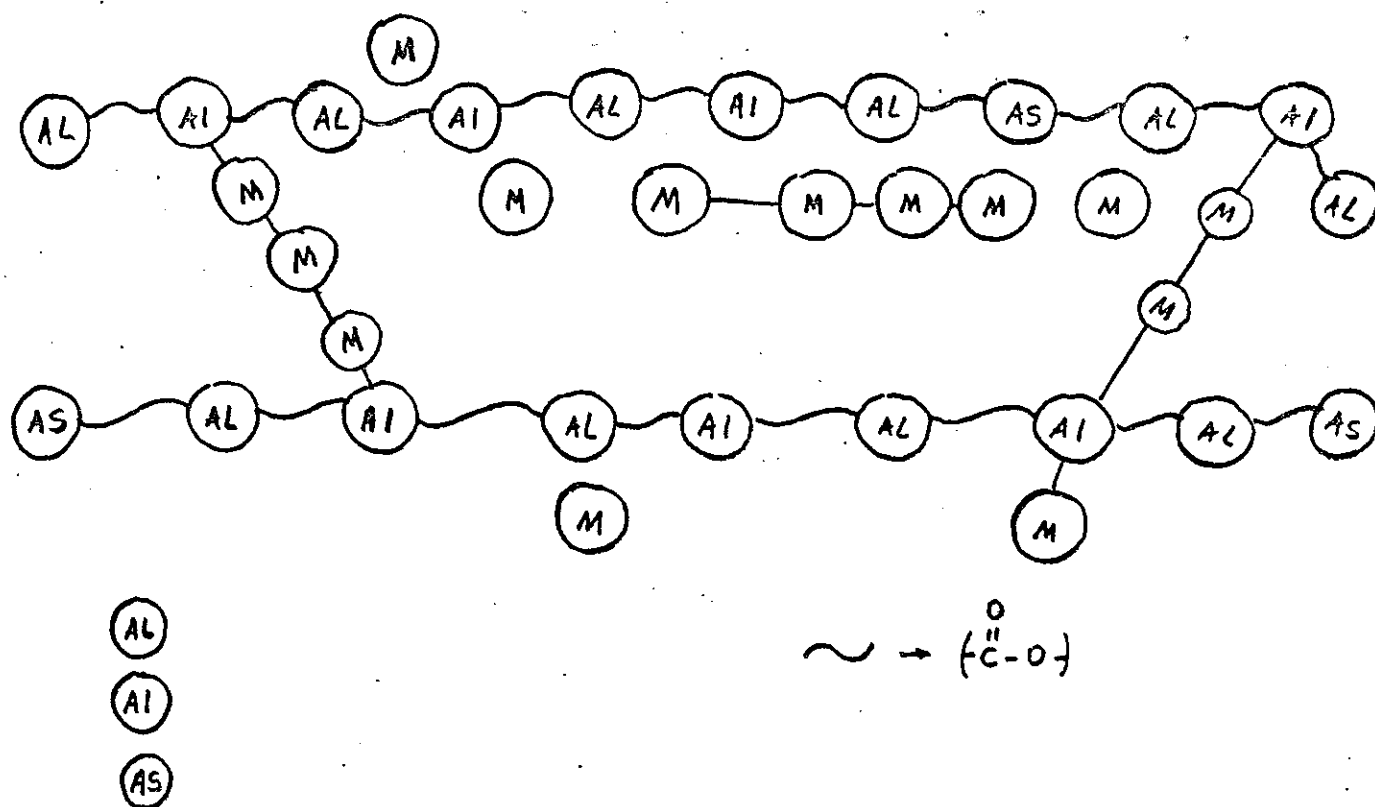
Se na síntese dos poliésteres insaturados for utilizada apenas diácidos insaturados, o espaçamento entre as insaturações seriam tão pequenos que resultaria em produtos rígidos, quebradiços e altamente reativos (pela liberação excessiva de calor) que não teria nenhuma aplicação industrial. O problema é então resolvido pela adição na formulação básica, de ácidos saturados aumentando assim a distância entre as ligações cruzadas, flexibilizando o material, diminuindo o calor liberado pela reação e a contração do material durante a polimerização ("cura").

A seguir será esquematizado o estado anterior e posterior à "cura" do poliéster.



SISTEMA: POLIÉSTER - MONÔMERO, ANTERIOR A "CURA"

- Ⓐ DIÁLCOOL
- Ⓐ DIÁCIDO INSATURADO
- Ⓐ ÁCIDO SATURADO
- Ⓐ MONÔMERO INSATURADO



SISTEMA: POLIÉSTER - MONÔMERO, APÓS A CURA

Pela observação da figura acima verificamos que sempre permanece alguma insaturação sem reagir constituindo ponto fraco para o polímero, já que estas são susceptíveis à degradação de natureza química e/ou física. A incidência destas insaturações não polimerizadas podem ser amenizadas pela dosa adequada dos monômeros, catalizadores e aceleradores.

Observa-se também a possibilidade de monômeros não reagidos. Numa aplicação tal como, estruturas de poliéster em contato com alimentos, um tratamento prévio deverá ser feito p/ eliminação destes.

Outro fato que merece destaque ao observarmos a figura acima é a polimerização dos monômeros (que no presente caso é o estireno e além do mais é ele o mais utilizado comercialmente) entre si, formando poliestireno, bem como interligações entre as cadeias de poliéster à partir de 2, 3 ou mais monômeros interligados; pois as ligações estireno-estireno são

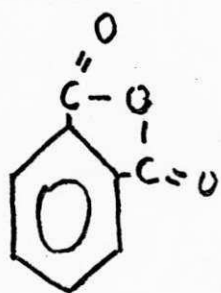
mais susceptíveis à degradação pela radiação ultravioleta, o que explica em parte, a tendência ao amarelecimento exibida pelos poliésteres, expostos à ação dos raios solares. O Poliestireno por ser bastante frágil e quebradiço também deturpa as propriedades mecânicas do poliéster.

Nessa forma conclui-se que não se deve utilizar excesso de estireno durante a "cura" das resinas poliésteres para que não haja perda nas propriedades de resistência à intempérie e mecânica do produto final.

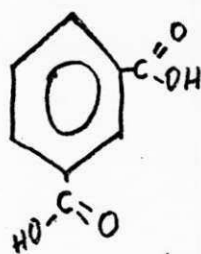
Principais compostos químicos utilizados na obtenção de poliésteres e alguns comentários acerca.

Ácidos Saturados

Como já citamos, os principais são o ácido ortoftálico (em forma anidra) e seus isômeros, ácido isoftálico e Tereftálico.



Anidrido ftálico
(ortoftálico)



Ác. isoftálico



Ácido tereftálico

O ortoftálico foi o primeiro a ser utilizado comercialmente, com o seu uso objetivava-se diminuir o inconveniente da cristalização (o que impede a obtenção de resinas transparentes), pois foi comprovado que a presença do anel benzêni

co reduziria este efeito, o que é lógico, pois são cadeias lineares de Poliéster com anéis benzênicos pendentes (assimetria) impedindo assim a proximidade das cadeias poliméricas para formação de uma estrutura cristalina (ordenada). Além do mais sua inclusão nas cadeias de poliéster tornam as resinas menos quebradiças e mais compatíveis com o estireno.

Por outro lado o ácido ortoftálico possui suas desvantagens, a proximidade dos grupos carboxílicos (ver figura acima, posição orto) torna-o menor reativo, necessitando um excesso de poliol na sua formulação para acelerar a reação, consequenciando poliésteres de baixo peso molecular.

Já nos ácidos isoftálico e tereftálico (posição meta e para respectivamente) estes grupos encontram-se mais afastados eliminando a necessidade do excesso de glicol (apenas o excesso normal que garante as perdas por volatilização) e portanto são poliésteres de pesos moleculares mais altos.

Estas diferenças entre estes isômeros acarreta as seguintes propriedades quando utilizadas na síntese de poliésteres:

- As resinas ortoftálicas são mais rígidas que as iso e tereftálicas, seja pela maior proximidade dos grupos éster (pois seu caráter polar gera forças eletrostáticas intermoleculares de origem secundária) seja pela maior proximidade das insaturações.
- As resinas ortoftálicas, devido seu baixo peso molecular, apresentam menor resistência a solventes. E possuindo um maior número de grupo terminais -OH e -COOH estarão mais susceptíveis à ação da água e agentes agressivos.

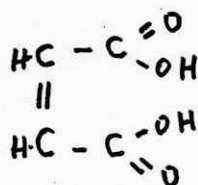
- Em relação às tereftálicas e isoftálicas as ortofálicas apresentam resistência mecânica inferior e menor viscosidade quando em solução.

Obs: O ácido adípico é também utilizado para flexibilizar os poliésteres. Ácidos mais longos que este geralmente induz à cristalização da resina e são utilizados em poliésteres flexíveis para produção de fibras.

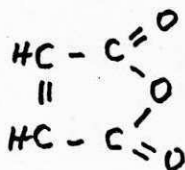
Ácidos Insaturados

De uso generalizado temos o ácido maléico e seu isômero, o ácido fumárico.

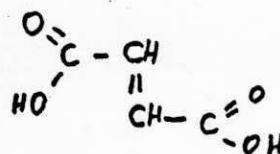
O ácido maléico é usado em sua forma anidra (anidrido maléico) que além de ter baixo ponto de fusão, libera menos água de condensação o que torna a reação de poliesterificação mais eficiente.



Ácido Maléico



Anidrido
Maléico



Ácido fumárico

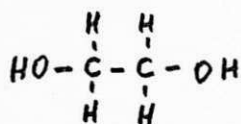
Glicóis (diálcoois)

De importância fundamental em relação às características dos produtos finais à base de poliésteres, é a escolha do glicol a ser usado em sua síntese.

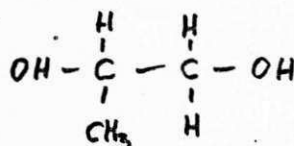
Propriedades como: Flexibilidade, cristalinidade, sensibilidade a água e ao calor, inércia química etc, são em particular afetados por tal escolha. Com o uso de glicóis de maior comprimento da cadeia molecular sintetiza-se poliéster

res mais flexíveis porém melhores propriedades são conseguidas pelo uso de ácidos de cadeia longa, por exemplo, o ácido adípico na produção de poliésteres flexíveis.

Etileno glicol é o mais simples dos glicóis mas dá origem a poliésteres com tendência à cristalização. Por este motivo o propileno glicol é quase que universalmente empregado na síntese dos poliésteres:



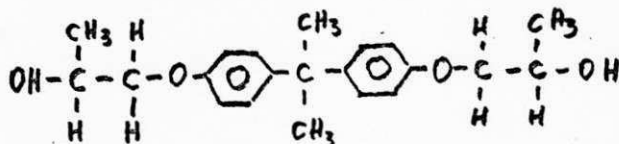
Etileno Glicol



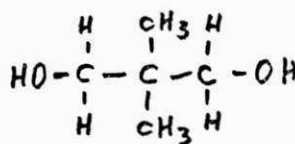
Propileno Glicol

Se observarmos sua estrutura verificaremos que é assimétrica prevenindo assim a tendência à cristalização e beneficia as propriedades de resistência ao impacto e ao calor.

Recentemente dois novos compostos tem sido utilizados com sucesso. Neopentil glicol (NPG) e Bisfenol propoxilado.



Bisfenol propoxilado



Neopentil Glicol

(NPG)

Se observarmos a estrutura do NPG notaremos os grupos metila que irão proteger as ligações éster da resina contra hidrólise. A alta resistência ao ataque da água faz com que os poliésteres que possuam o NPG em sua formulação sejam caracterizados por pequena absorção de água melhor resistência às intempéries e excelente manutenção do brilho superficial (excelentes para gel-coats).

Quando o Bisfenol propoxilado é utilizado, ácidos não insaturados não serão utilizados. tais ácidos dariam origem a gru

pos éster muito próximos prejudicando a inércia química do polímero, que a possui, graças à menor frequência de grupos ésteres ao longo das cadeias em relação aos outros já citados.

Vale salientar, que as resinas poliéster sintetizadas a partir do Bisfenol propoxilado representam, atualmente, o máximo de resistência na família dos poliésteres.

Monômeros utilizados na "posterior polimerização" ou "cura

Como já mencionamos, nesta fase são usados monômeros insaturados que interligam as cadeias poliméricas. Dentre eles temos: Estireno, dicloro estireno, dialil ftalato, triálil cianureto e metacrilato de metila. Destes, por razões técnicas e econômicas, é o estireno o de uso geral. Sobre ele nos detalharemos um pouco.

O estireno além de promover a "cura" da resina, formando um reticulado tridimensional e portanto a resina passa do estado viscoso para sólido insolúvel e infusível, serve também de solvente e veículo para baixar sua viscosidade.

Durante a polimerização, a insaturação do estireno é rompida e este faz a interligação entre cadeias adjacentes. O anel benzênico (presente no estireno) torna-o mais compatível com poliésteres sintetizados a partir dos ácidos ortoftálicos, isoftálicos, tereftálicos e Bisfenol A.

Normalmente é utilizado um excesso de estireno garantindo assim, uma maior probabilidade das colisões, insaturações-monômero consequenciando um grau de "cura" elevado, mas este excesso de estireno citado, deverá estar dentro de certos limites, pois se este é ultrapassado, o poliéster após curado terá suas propriedades abaladas, principalmente resistência química e mecânicas.

Por exemplo:

O excesso de estireno torna as resinas quebradiças e sensíveis ao calor, bem como provoca o amarelecimento da resina.

→ A percentagem de estireno aceitáveis para a maioria dos poliésteres é 45% em peso, na formulação.

Síntese das Resinas Poliéster:

Na síntese dos poliésteres, p/sua boa execução, deve-se atentar para os seguintes parâmetros:

- Escolha do ácido (ou ácidos) saturado a ser usado na síntese da resina.
- Proporção relativa entre ácidos saturados e insaturados.
- Escolha do glicol
- Comprimento da cadeia molecular
- Escolha do monômero (ou monômeros)
- Sistema de inibição da polimerização
- - etc.

A síntese processa-se em reatores adequados sob atmosfera inerte. Alimenta-se ao reator, primeiramente, os ácidos e o propileno glicol. Em seguida inicia-se o aquecimento e a poliesterificação tem início. A temperatura do sistema deverá ficar em torno de 170 - 190 °C e a água resultante da polimerização por condensação, mencionada, deverá ser retirada através de um sistema de refluxo (geralmente é adicionado uma certa percentagem de tolueno ou xileno para facilitar a remoção por destilação azeotrópico). A medida que a reação prossegue a viscosidade aumenta e o número ácido* decresce.

Quando este atinge um valor entre 40-50 deixamos de aquecer o reator e adicionamos o inibidor. (cerca de 0.02% em peso da carga do reator). A temperatura começa a decrescer e quando os termômetros indicam 90°C é feita a adição do estireno, o qual, servirá como solvente, veículo da resina e agente de posterior polimerização ("cura").

Todo este processo dura aproximadamente 15 horas.

*Número Ácido - número de miligramas de KOH requeridas para neutralizar um grama do poliéster. Este número deve ser acompanhado do teor de estireno na resina. Seu significado físico é que ele reage com os grupos -COOH terminais, neutralizando-se, então, quanto maior o número ácido significa que maior é quantidade de grupos terminais, e portanto, baixo peso molecular ou vice-versa.

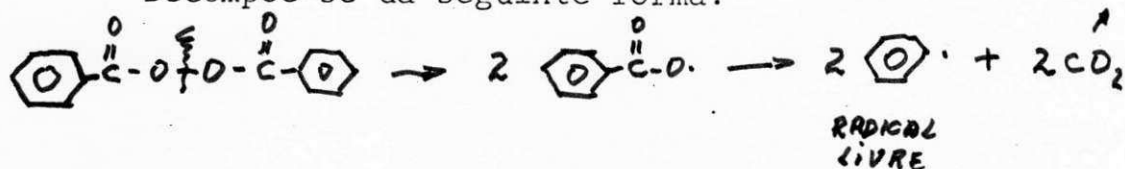
Sistema de Catalizadores Utilizados na "cura" de Poliésteres:

Como já sabemos o processo de interligação monômero-poliéster, através das insaturações são ativadas por radicais livres. Estes podem ser gerados de 3 maneiras distintas:

- Radiação eletromagnética - através da incidência de radiações de comprimentos de onda variáveis.
- Atividade térmica - Temperaturas elevadas promovem colisões entre as macromoléculas do poliéster e do monômero gerando radicais livres.
- Decomposição de catalizadores - estes decompõem-se facilmente (sob determinadas condições) gerando radicais livres, que devido ao seu baixo peso molecular, são dotados de grande atividade, agilizando o processo de "cura".

Peróxido de Benzoíla (BPO) - pode ser fornecido sob a forma de pó, 100% puro, e em pasta (50% em dibutilftalato) ou ainda sob forma líquida.

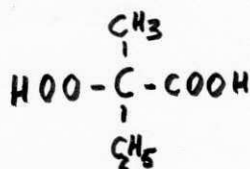
Decompõe-se da seguinte forma:



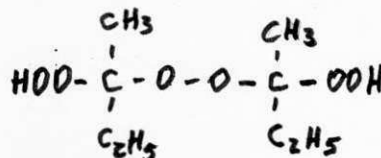
Peróxido de Metil Etil Cetona (MEKP)

É fornecido como uma solução (líquida) de 50% de peróxido em dimetilftalato. Este tipo de catalizador não possui fórmula química definida, encontra-se como uma mistura de peróxidos e hidroperóxidos.

No MEKP disponível comercialmente, os seguintes peróxidos orgânicos estão presentes:



Peróxido A



Peróxido B

A geração de radicais é acelerada se estas espécies reagem com sais de cobalto e amins terciárias, sendo por isso estes últimos chamados de aceleradores no processo de "cura".

Pesquisas mostram que a quantidade relativa entre as espécies A e B no catalizador influem na eficiência destes. Catalizadores MEKP com grande percentagem da espécie A em relação à B dão origem a tempos de gel* mais curtos e com menor variação à temperatura ambiente. Além do mais, a espécie A mostra-se mais reativa no processo de cura de poliésteres.

- * Tempo transcorrido entre a adição dos agentes que promovem a "cura" (catalizadores, aceleradores) e a gelatinização da resina.

Degradação dos Poliésteres

Todos os materiais de engenharia se deterioram quando expostos à ação do meio ambiente. No caso específico das resinas poliésteres os indícios de degradação se manifestam como amarelecimento, perda de brilho superficial, perda da translucidez, etc. Para uma melhor resistência a estes fenômenos alguns parâmetros devem ser cuidadosamente controlados:

- Composição química, peso molecular e grau de "cura" da resina.
- Tipo e teor de monômero.

Para melhor compreensão a degradação poderá ser classificada como química e física, dependendo da natureza do agente de degradação. Os agentes físicos são: chuvas, ventos, oscilações de temperatura e radiações solares, etc. Os agentes químicos são: substâncias quimicamente agressivas, solventes, oxidantes, redutores, etc.

OBS: Esta classificação é apenas para efeitos didáticos, na prática estes efeitos podem ocorrer simultaneamente acelerando ainda mais os efeitos degradativos.

Mecanismo de Ação dos Agentes Físicos

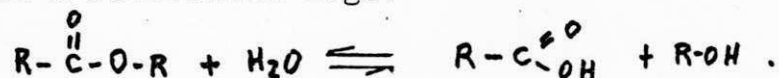
As radiações ultra-violetas, de alta energia, oriundas das radiações solares, são absorvidas pela massa do poliéster causando a ruptura, principalmente por serem mais sensíveis a este agente, das ligações estireno-estireno, provocando o amarelecimento da resina.

Pela ação das chuvas, as resinas absorvem umidade e "incham" ficando submetidas a tensões internas. As oscilações de temperatura agravam este estado de tensão consequenciando o aparecimento de microfissuras no poliéster. Sob a ação do vento, poeiras são carregadas para estas e em resposta o poliéster vai perdendo suas propriedades de translucidez e brilho.

Mecanismo de Ação dos Agentes Químicos

Como sabemos os pontos susceptíveis ao ataque por agentes químicos são os grupos terminais carboxílicos e hidroxilas, as ligações éster e as insaturações.

Os grupos terminais e as ligações éster são passíveis de hidrólise, pois se relembrarmos, a reação de poliesterificação é reversível logo:



Já as insaturações (fonte de eletrons) são alvos fáceis de agentes oxidantes em ambientes agressivos.

Podemos concluir que, quanto mais espaçadas estiverem as ligações éster e quanto menos insaturações houver (significa poliéster bem curado) melhor será a resistência química da resina. Peso molecular alto também favorecerá esta propriedade, pois quanto maior o peso molecular menor será a quantidade de grupos terminais (-OH e -COOH) e menor será o ataque por solventes.

Propriedades e Aplicação dos Poliésteres Estirenizados

Excelente estabilidade dimensional após cura, excepcional resistência a ambientes quimicamente agressivos, excelentes propriedades elétricas, fácil pigmentação, fácil modificação para aplicações especiais, baixo custo de processamento para obtenção de peças, pequenas ou grandes, reforçadas ou

não com fibras de vidro, ^{com}semelhança ao vidro, porém amarela do e boa resistência mecânica.

Aplicações: Telhas de grandes dimensões, tanques, casco de barcos, carrocerias de carros esportes, peças de uso doméstico como: cadeiras, bandejas e artigos esportivos.

Poliestireno de Alto Impacto (HIPS)

Introdução

O HIPS e o ABS (copolímero: estireno-butadieno-acrilonitrila), ^{no}copolímeros do tipo "graft", pertencem a uma classe de polímeros termoplásticos de engenharia de elevada importância econômica.

No presente trabalho, nos deteremos apenas sobre o primeiro. O HIPS é preparado, geralmente, por polimerização em massa do monômero estireno contendo borracha dissolvida, seguida por uma fase de inversão ou por ^{ou por vários tipos de}vários tipos de polimerização por emulsão. A morfologia deste polímero tem sido objeto de numerosas investigações e consiste de uma matriz de poliestireno com domínios borrachosos bem dispersados (partículas de borracha com poliestireno ocluído) como consequência dos "grafts" de poliestireno nas cadeias da borracha.

São estes domínios os responsáveis pelas excelentes propriedades mecânicas do HIPS (em relação a seus homopolímeros) principalmente, resistência ao impacto, pois estes possuem a habilidade de absorver impactos, como será mostrado mais adiante. (Ver micrografia anexa).

Polimerização do Poliestireno de Alto Impacto (HIPS):

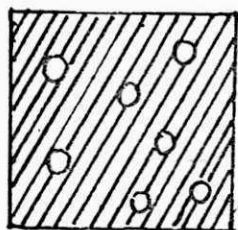
A reação inicia com uma solução de borracha, polibutadiênica, em estireno e mais alguns aditivos (catalizadores p/iniciar a reação, agentes de **transferência** de cadeia, etc). A polimerização do estireno tem início e a solução torna-se, repentinamente, opaca, o que é bastante lógico, pois dois polímeros dissolvidos no mesmo solvente a tendência é uma separação de fases. Portanto neste estágio, a mistura consiste de duas soluções:

- Uma solução de borracha em estireno como a fase contínua e
- uma solução de Poliestireno em estireno como uma fase dispersa que apresenta-se sob a forma de pequenas gotículas suspensa na solução de borracha.

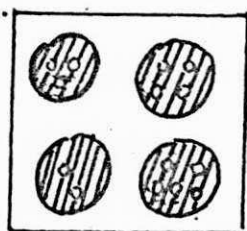
No entanto como a polimerização está se desenvolvendo, a quantidade de poliestireno presente na solução aumenta continuamente e a relação entre solução de borracha/ solução de poliestireno diminui. De maneira que, ao alcançar entre 8 a 15% de conversão de estireno em poliestireno, o volume da solução de poliestireno em estireno torna-se maior do que a quele de solução de borracha em estireno, ocorrendo a FASE DE INVERSÃO.

Após esta, a solução de poliestireno em estireno torna-se a fase contínua e a solução borracha-estireno a fase dispersa em forma de domínios borrachosos com poliestireno o cluído em seu interior. A figura abaixo esclarece o que foi dito:

Antes da Fase de Inversão



Depois da Fase de Inversão



□ Solução de Poliestireno em Estireno

▨ Solução de Polibutadieno em Estireno

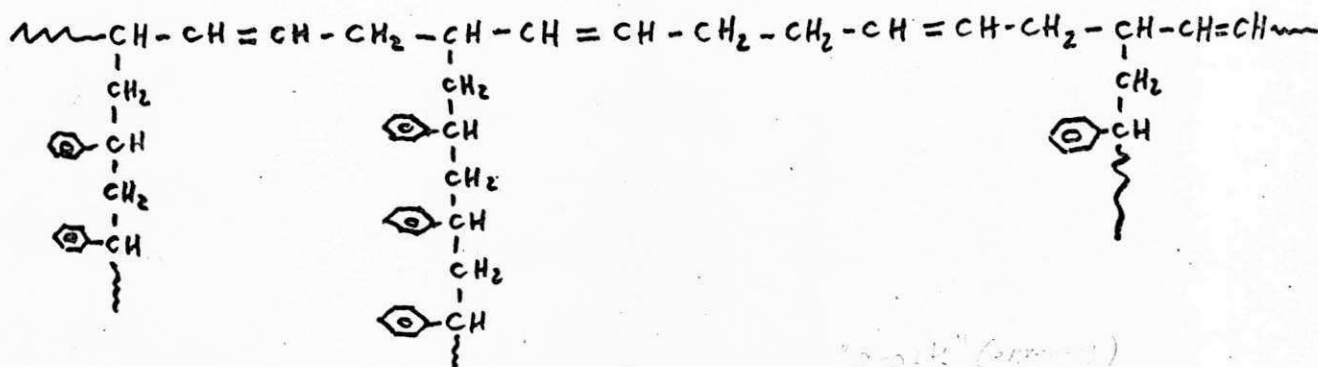
A existência do poliestireno ocluído nos domínios de borracha é benéfico e o controle do tamanho destas oclusões bem como dos domínios se faz necessário para a manutenção de determinadas propriedades.

Pesquisadores mostraram que a intensidade de mistura durante a polimerização tem um efeito dominante sobre a morfologia final do copolímero. Por exemplo se a agitação estiver abaixo de um certo limite a fase de inversão poderá não ocorrer. Poderia se pensar que houvesse uma separação das duas fases em vez de uma bem dispersada na outra, mas principalmente, por dois motivos isto não ocorre:

1. A reação da mistura é comumente acompanhada de agitação. *forte*
2. As partes do Poliestireno que graftizam nas cadeias do polibutadieno agem como estabilizadores (assim como o sabão estabiliza uma emulsão água/óleo).

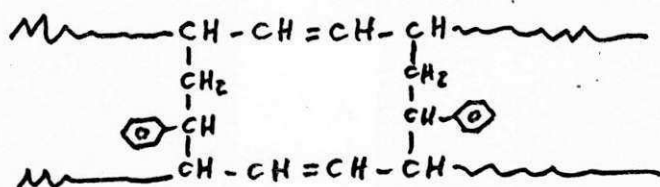
Formação das Partículas de Borracha

As partículas de borracha surgem ou formam-se a partir das gotículas deformáveis da solução borracha-estireno que constitui a fase dispersa depois da INVERSÃO. Essas gotículas (domínios), consistem de moléculas de borracha (polibutadieno), com um número limitado de cadeias de poliestireno graftzadas quimicamente. Ver figura abaixo:



Observando-se, verifica-se que os grafting ocorre nas posições alílicas e não nas insaturações. Pesquisas de demonstraram que a ligação dupla remanescente no polibutadieno proporciona hidrogênios alílicos reativos, os quais dão origem a radicais livres muito mais estáveis (fenômeno da ressonância).

Com o progresso da conversão, a viscosidade da mistura em reação aumenta e as gotículas da fase borracha tornam-se menos deformáveis e por volta de 80% de conversão, a mistura é completamente solúvel em estireno, produzindo uma solução clara. Como a polimerização continua além deste ponto, as moléculas de borracha começam a formar ligações cruzadas, pois com o decréscimo do monômero estireno os radicais livres começam a atacar as cadeias de polibutadieno, aumentando a tendência à graftização, acompanhada por reticulações quando, por exemplo, uma cadeia ou monômero de poliestireno torna-se envolvida com duas moléculas de borracha:



Dessa forma a massa das partículas de borracha tornam-se (devido ao excesso de grafting e ligações cruzadas) insolúveis em estireno e que constituem, portanto, a origem das partículas de borracha do HIPS.

Concorrente à formação das partículas de borracha a polimerização do estireno ocluído nos domínios de borracha continua a ocorrer como segue:

1. O estireno nas oclusões, poliestireno-estireno, continua a polimerizar tornando-se sólido.
2. O estireno no qual as macromoléculas de borracha estão dissolvidas, começa a polimerizar formando uma nova fase poliestireno-estireno dentro das partículas de borracha.

Mecanismo de Modificação de Impacto pelas Partículas de Borracha.

Os polímeros tipicamente, falham por um dos dois mecanismos abaixo: Fissuramento e escoamento por cisalhamento.

O primeiro mecanismo o qual é favorecido sob condições de alta tensões de dilatação (impacto), é caracterizado pela formação de bandas de microvazios que se deslocam perpendicularmente à tensão aplicada.

O segundo mecanismo, escoamento por cisalhamento, em contraste, é um volume conservativo e resulta do escoamento plástico do polímero ao longo de linhas de máxima tensão

de cisalhamento, a qual encontram-se a 45° da aplicação da carga. Ambos fissuramento e escoamento por cisalhamento são capazes de absorver energia e são intensificadas pela presença de uma fase descontínua, como as partículas de borracha.

Falaremos a seguir detalhes sobre o mecanismo de absorção de energia por fissuramento em sistemas, cuja fase descontínua são as partículas de borracha existentes no HIPS.

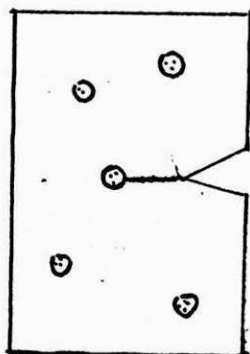
Em primeiro lugar, as partículas devem estar bem ligadas à matriz a fim de permitir um eficiente transferência de tensões entre as duas fases e fornecer um efetivo mecanismo de terminação das fissuras. Além do mais a exigência para uma boa adesão entre as fases é uma importante razão para superior resistência a ¹⁰o impacto de copolímeros tipo graft em relação às blendas.

Se uma partícula é retirada da matriz (suponha-se), a fissura, é regenerada no lado oposto do vazio e continua a crescer até a ruptura do material (falha). A eficiência da absorção depende, principalmente, do tamanho das partículas, bem como das oclusões de poliestireno internas às partículas.

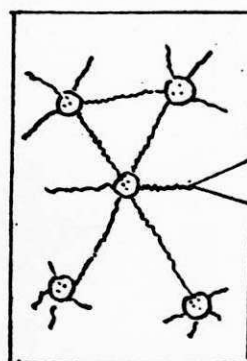
Embora o número de fissuras aumentem proporcionalmente ao número de partículas presente, aumentando assim a eficiência da absorção, a terminação destas decai rapidamente com o decréscimo do diâmetro das partículas, pois concentram mais as tensões perdendo a capacidade de absorver e de distribuir para vizinhas a tensão excessiva.

Em resumo, o mecanismo de absorção pelas partículas ocorre da seguinte maneira: as tensões originadas pelo impacto geram as fissuras ou microfissuras; estas crescem se propagam e não existindo a fase descontínua (partículas de borracha) continuam crescendo dando origem a uma ruptura e consequentemente falha do material.

No caso de existir as partículas de borracha as microfissuras são absorvidas por estas, se as tensões que a acompanham forem pequenas, caso contrário, as tensões são grandes, absorvem uma parte e a outra é transmitida às partículas vizinhas até absorção do impacto. O resultado é a superior resistência ao impacto destes materiais. A figura abaixo esclarece o que foi dito:



Tensões absorvidas por apenas uma partícula; não retransmitidas a outras.



Exemplo de tensões parte absorvidas, parte transmitida às partículas vizinhas.

OBJETIVO

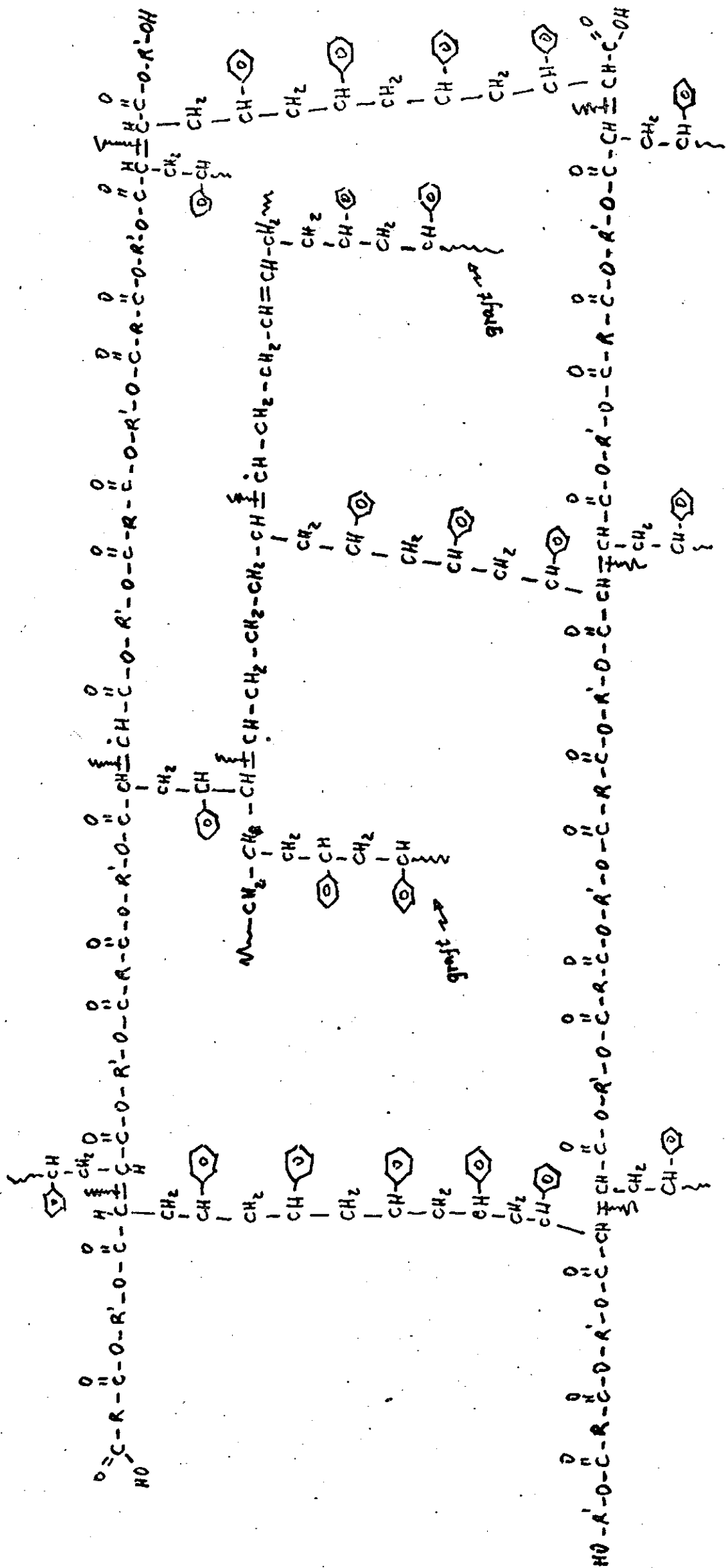
Mesmo levando em conta os mecanismos usados para uma maior flexibilidade das resinas poliésteres, alguns deles citados na abordagem teórica, como o aumento do espaçamento entre as reticulações, o poliéster obtido é ainda um material bastante frágil e de pouca resistência ao impacto, elevada dureza e baixa resistência ao módulo de flexão quando não reforçado.

É então objetivo do presente trabalho tentar uma melhoria nestas propriedades sem, contudo, alterar em muito, suas propriedades intrínsecas ao polímero como: Alta resistência a ambientes agressivos quimicamente, boa resistência a intempéries, baixo custo e quando reforçados com fibra de vidro excelentes propriedades mecânicas e estruturais.

Por outro lado temos o HIPS, um copolímero termoplástico com excelentes propriedades mecânicas, principalmente resistência ao impacto, boa flexibilidade e resistência química, que encontra largas aplicações, principalmente no "mundo das cartáveis".

A partir deste levantamento, acredita-se na hipótese (que será averiguada neste trabalho) de obter-se melhor resistência ao impacto e ductilidade do poliéster pela adição do HIPS.

Como sabemos a polimerização final ocorre com a geração de radicais livres, por catalizadores, nos pontos de insaturações (quebra das duplas ligações) das macromoléculas de poliéster e do monômero e por extensão espera-se também, que as duplas ligações remanescentes nas cadeias do polibutadieno, sejam ativadas, participando assim do processo de "cura" com o intuito de flexibilizá-lo. Observe o mecanismo abaixo:



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram empregadas duas amostras de poliéster, ambas contendo insaturações proveniente da adição de anidrido maléico na sua formulação. Os poliésteres assim obtidos era derivados de propileno glicol e dos ácidos iso e tereftálico. Estas amostras foram fornecidas pela RESANA S.A., sob a forma de um líquido viscoso, com aproximadamente 42% em peso de estireno.

O poliestireno de alto impacto (HIPS), nos foi fornecido, em forma de Pellets, pela EDN - ESTIRENO DO NORDESTE S.A.

Inicialmente foi preparada uma solução, HIPS-estireno, 16.5% em peso, da seguinte forma:

- 60 g de estireno
- 12 g de HIPS

Em um sistema sob refluxo, aquecimento em torno de 70°C e agitação constante, o poliestireno foi adicionado aos poucos de maneira que até aproximadamente 10%, a solução apresentou-se límpida, acima deste, tornou-se opaca mostrando dificuldade de solubilização.

OBS: 1. Como neste trabalho o objetivo é a determinação da influência do HIPS nas propriedades mecânicas do poliéster (tere e isoftálico), nossa única variável será, obviamente, a percentagem de HIPS no poliéster, mantendo-se todas as outras condições constantes.

2. As placas de poliéster modificado, das quais serão confeccionados os corpos de prova, foram obtidas pelo processo de moldagem "casting". Os moldes foram confeccionados a partir de placas de vidro, garras e tubos plásticos.

Generalizando o procedimento para não se tornar repetitivo, podemos assim resumir, o que desenvolvemos:

Polimerização do Sistema (poliéster + HIPS + Catalizador + estireno) → moldagem das placas (processo "casting") → cura → confecção dos corpos de prova → ensaios.

Para a obtenção das 10 amostras de poliésteres modificados, sendo 5 do poliéster isoftálico - HIPS e 5 do poliéster tereftálico-HIPS, foi utilizada a seguinte formulação geral:

- 90 g de poliéster em solução de estireno (iso ou tereftálico)

- 0.36 g de MEKP (catalizador) promove cura à temperatura ambiente.

- X g de solução: HIPS - Estireno (modificador de impacto) , onde X variou de: 0; 4.5; 9.0; 13.5; 18.0 (g). Em termos de percentagem fica: 0; 4,74; 9.05; 13.0; 16.6(%) de HIPS no poliéster.

OBS: 0% de HIPS, significa que teremos os poliésteres puros, a razão, é para que sirvam como referência.

A sequência de passos na polimerização de todas as amostras foi a seguinte:

A resina poliéster estirenizada (isofáltica ou Tereftálica), uma vez pesada, foi transferida para um reator e levado a aquecimento em banho à aproximadamente 70°C. Com agitação constante a quantidade X de solução HIPS-estireno foi

adicionada e esta temperatura foi mantida aproximadamente durante 10 minutos. Em seguida, o aquecimento desligado, foi deixado que esfriasse à 35 - 40 °C (sempre com agitação) quando só então o catalizador foi adicionado. Mais 2 minutos de agitação para homogeneização do catalizador e a mistura escoada em moldes em forma de placas, das quais serão obtidos os corpos de prova p/ ensaio de impacto..

Como a polimerização à temperatura ambiente promovida pelo MEKP é bastante lenta e não dispunhamos de aceleradores, as placas após endurecimento foram levadas à estufa a aproximadamente 70°C para conclusão da reação.

- Foi verificado o comportamento da dureza (ROCKWELL M) com a variação de HIPS nos Poliésteres.

- Os corpos de prova foram confeccionados e ensaiados segundo a norma ASTM, D - 256 (ENSAIO DE IMPACTO IZOD).

Esclarecimentos sobre o procedimento acima:

O aquecimento ($\approx 70^{\circ}\text{C}$) baixará um pouco a viscosidade do sistema (Poliéster - HIPS) favorecendo, em conjunto com a agitação, uma boa dispersão do sistema polimérico e principalmente da borracha não graftizada ao Poliestireno que sendo bastante incompatível ao poliéster tende a segregar. A adição do catalizador à temperatura baixa é pelo fato de que sendo este ativo à baixa temperatura se adicionada em temperatura elevada, ocasionaria uma reação muito violenta, prejudicando as propriedades do polímero.

RESULTADOS:

Ensaio de Impacto IZOD (Norma ASTM, D - 256)

Poliéster Isoftálico - HIPS

Percentagem de HIPS	Resistência ao Impacto (Kg.cm/cm)	Fratura Tipo C (Frágil)
0	1.282	
4.74	1.383	
9.05	0.991	
13.0	0.987	
16.6	0.89	

Poliéster Tereftálico - HIPS

Percentagem de HIPS	Resistência ao Impacto (Kg.cm/cm)	Fratura Tipo C (Frágil)
0	1.262	
4.74	1.712	
9.05	1.077	
13.0	1.264	
16.6	1.042	

Dureza Rockwell M

Poliéster Tereftálico - HIPS

Poliéster Isoftálico - HIPS

% de HIPS

% de HIPS

0	110.4
4.74	106.8
9.05	107.5
13.0	107.4
16.6	104.0

0	111
4.74	109.2
9.05	107.8
13.0	106.8
16.6	105.6

DISCUSSÃO:

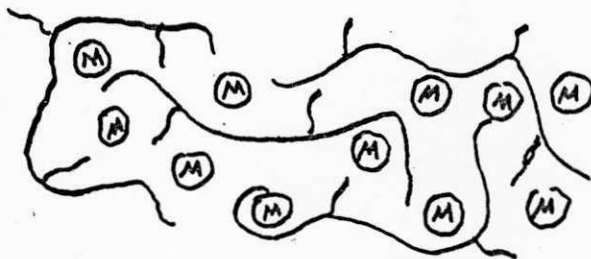
Observando-se os resultados verifica-se um aumento da resistência ao impacto dos poliésteres (tere e isoftálico) até um percentual de 4,74% (em peso) de HIPS. Acima deste valor, a referida propriedade decresceu com o percentual crescente de HIPS, contrariando o que esperávamos. Já a dureza (diminuindo com o percentual crescente de HIPS) nos mostra algo de ductilidade adquirida pelo poliéster.

Analisando o problema, encontramos três fatores negativos que podem ter mascarado os resultados:

1. Tensões Internas nas Placas Moldadas. O Poliéster se contrai bastante durante a cura e devido a sua boa aderência ao vidro não pode fazê-la livremente ficando altamente tensionado. Isto foi enfatizado ao longo da experiência pelo fissuramento das placas de vidro, algumas vezes chegando a quebrá-las.
2. Excesso de Estireno. O excesso de Estireno fragiliza o poliéster e deixa-o mais sensível ao calor. Ao recebermos as amostras de poliéster enviadas pela RESANA S.A., estas já vinham em solução, com a quantidade de estireno permitida. Ao adicionarmos o HIPS, também em solução de estireno, causamos um excesso.
3. Aparecimento de grande quantidade de bolhas internas às partículas de borracha (sendo esta a principal causa, supomos, pela fragilidade do material).

Observando-se o aspecto das placas verifica-se que as bolhas surgem dentro das partículas de borracha dispersas. A explicação mais plausível que encontramos foi a seguinte:

O HIPS possui baixa solubilidade em estireno (6 - 10%) devido principalmente a incompatibilidade da borracha com este. A partir deste percentual a solução começa a tornar-se opaca e depois de um certo valor aproximadamente um gel (líquido muito viscoso), onde neste estado o polímero não está mais solubilizado e sim "inchado" pelo monômero estireno e cuja estrutura, como mostrado abaixo, é um emaranhado de macromoléculas com monômeros preso entre si.



Imaginamos que a medida que a polimerização prossegue a percentagem de estireno começa a decrescer de maneira que um gradiente de concentração força a saída destas moléculas de estireno, que ao fazerem, expandem os géis de borracha criando os vazios internos ou seja, bolhas. Fato este que foi intensificado pelo aquecimento ao qual foi submetido para acelerar a "cura".

Para correção destes fatores as seguintes providências deverão ser tomadas:

- Utilizar um desmoldante durante o processo de moldagem.
- Retirar uma certa quantidade de estireno, que será compensada pelo estireno da solução HIPS-estireno.
- Utilizar uma solução HIPS-estireno na faixa de solubilidade permitida (6 - 10%).

CONCLUSÃO

Verifica-se pelos resultados que a dureza diminuiu com o aumento do percentual de HIPS no poliéster, significando que este conseguiu algo de ductilidade com a modificação. Quanto à resistência ao impacto, os resultados experimentais indicam um aumento inicial e posterior diminuição desta propriedade com maiores concentrações de HIPS, o que não era previsto. No momento a causa deste resultado não está clara, contudo, conforme discutido no relatório, a três fatores (excesso de estireno, tensões internas ao polímero e grandes quantidades de bolhas) que podem ter mascarado os resultados. É necessário portanto, que se façam outras experiências antes de se afirmar rigorosamente sobre a real influência do HIPS nas propriedades mecânicas dos poliésteres.

BIBLIOGRAFIA

- PLASTICS POLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY
Mahendra D. Baijal
Páginas 271 - 276 e 484 a 486

- QUÍMICA DO POLIÉSTER
OCFIBRAS LTDA

- USE OF KETONE PERÓXIDOS FOR ROOM TEMPERATURE CURE OF
THERMOSETS RESINS.
Jornal sobre a: 32nd Anual Technical Conference, 1977
Instituto de Plásticos Reforçados/Compositos

- QUÍMICA ORGÂNICA
Robert T. Morrison . Robert N. Boyd
Páginas: 291 a 306

- PHYSICAL CHEMISTRY OF POLYMERS
A. Tager
Páginas: 72 a 76

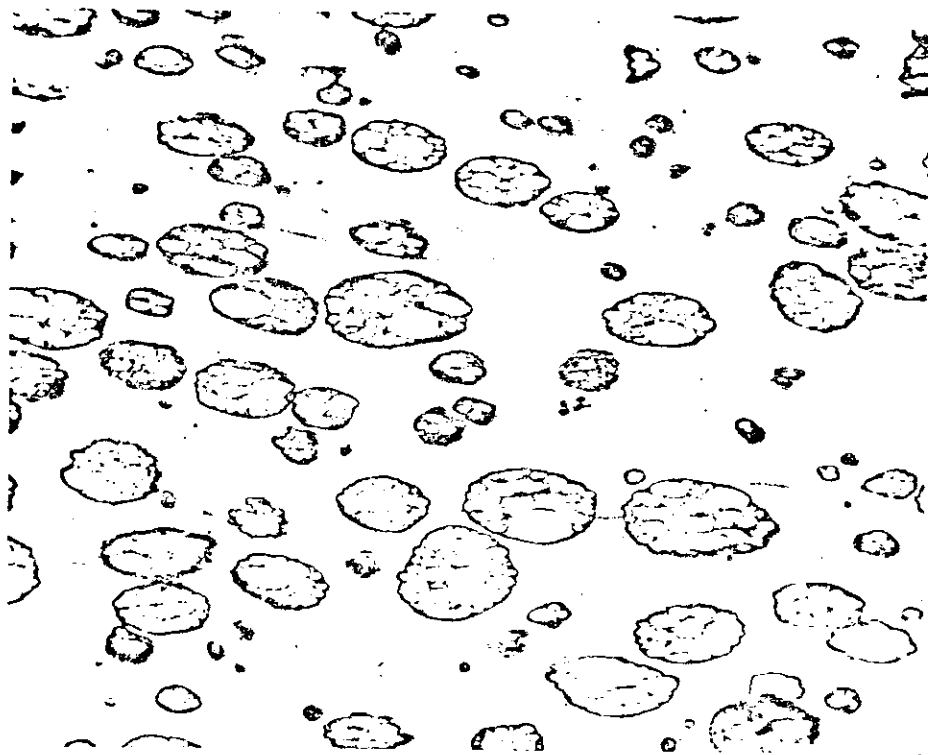


Figure 6.30 Osmium stained thin section of HIPS showing rubbery domains and occluded styrene particles.