

## Capítulo 16

### Como medir a cura

A cura é iniciada por radicais livres provenientes dos catalisadores. Esses radicais são muito reativos e quebram algumas das insaturações [C=C] da resina e do estireno. Ao fazer isso eles iniciam uma reação em cadeia que interliga as moléculas e transforma a massa originalmente líquida, primeiro em gel e depois em sólido. O avanço da interligação reduz a liberdade de vibração das moléculas até elas ficarem praticamente imobilizadas, ou vitrificadas. Quando isso acontece a cura passa a ser controlada por difusão e fica muito lenta. Como veremos a seguir, se a vitrificação ocorrer em temperaturas muito abaixo da transição vítrea, a cura cessa antes da hora e deixa muitas insaturações sem reagir.

**16.1 – Cura e interligação.** As duplas ligações da resina e do estireno podem ter três destinos durante a cura.

- Algumas permanecem intactas e ficam sem reagir. Elas são conhecidas como insaturações residuais e podem ser medidas para indicar o grau de polimerização.
- Outras interligam as moléculas do estireno com as do poliéster, e ao fazer isso reticulam e solidificam a massa. Essa é a maneira desejável de conversão, que aumenta a capacidade da resina resistir o ataque de solventes e reter propriedades mecânicas em altas temperaturas.
- As que sobram são destruídas por oxigênio e por excesso de radicais livres, e são convertidas sem interligar as moléculas. A cura deve ser feita com cuidado para minimizar essa maneira de conversão.

A igualdade abaixo relaciona esses três eventos.

$$[C=C] \text{ iniciais} = [C=C] \text{ interligadas} + [C=C] \text{ destruídas} + [C=C] \text{ residuais}$$

O grau de cura é definido dividindo o número de duplas ligações [C=C] convertidas pelo número original delas.

$$\text{Grau de cura} = \frac{\{[C=C] \text{ interligadas} + [C=C] \text{ destruídas}\}}{\{[C=C] \text{ iniciais}\}}$$

Admitindo que o calor liberado na polimerização seja proporcional ao número de insaturações convertidas, o grau de cura pode ser medido pela expressão

$$\text{Grau de cura} = (\text{calor liberado para cura parcial})/(\text{calor total liberado para cura plena})$$

Mas o que realmente nos interessa é saber quantas das insaturações convertidas foram interligadas. A maneira natural de fazer isso é através do grau de interligação, que é definido como

$$\text{Grau de interligação} = \{[C=C] \text{ interligadas}\} / \{[C=C] \text{ iniciais}\}$$

Admitindo que o grau de interligação seja proporcional à temperatura de transição vítrea e à dureza, ele pode ser medido pelas relações

$$\text{Grau de interligação} = [Tg \text{ da amostra}] / [Tg \text{ máximo para interligação plena}]$$

$$\text{Grau de interligação} = [\text{dureza da amostra}] / [\text{dureza máxima para interligação plena}]$$

O grau de cura é determinado contando todas as insaturações convertidas, sem discriminar entre as interligadas e as destruídas. Um alto grau de cura indica a existência de poucas duplas ligações residuais e poucas moléculas de estireno livre na massa, independente 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 solventes 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 pode ser estabelecido diretamente medindo a exotermia ou calor residual da amostra no ensaio de DSC. O grau de interligação é mais difícil de ser medido, porque não temos como saber diretamente quantas das duplas ligações consumidas foram interligadas e quantas foram destruídas. Na prática ele é estimado indiretamente medindo propriedades 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 por ter grande relevância prática e para enfatizar a sutil e importante diferença entre os graus de cura e de interligação. Como dissemos no capítulo 1, a figura 16.1 mostra que é possível obter altos graus de cura aumentando a oferta de radicais livres no sistema. Mas deixa claro que isso inibe a interligação. O transformador deve escolher e dosar seus 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 a ele o conhecimento necessário para conduzir a cura por uma trilha favorável e suave, sem excesso de radicais livres, e com boa interligação.

Esta figura é a mesma fig 1.4, que foi repetida aqui por motivos didáticos

*Figura 16.1*

*Mostra a evolução dos graus de cura e de interligação com a concentração de radicais livres. Note que excesso de radicais livres favorece a cura mas bloqueia a interligação.*

A figura 16.2 mostra que um mesmo grau de cura pode corresponder a vários graus de interligação. A literatura sobre as resinas poliéster e viniléster não faz essa distinção e trata essas duas grandezas como se fossem a mesma coisa. Mas nós insistimos que existe uma diferença importante entre elas e que a cura deve ser feita de modo a maximizar a interligação.

Esta fig está identificada como “grau de interligação”

*Figura 16.2*

*Mostra as relações entre os graus de cura e de interligação. Note que para um mesmo grau de cura é possível ter vários graus de interligação. Observe como a interligação aumenta com rapidez quando a cura se aproxima de 100%. A curva 1 mostra a relação obtida quando a cura é feita com excesso de radicais. A curva 3, ao contrário, vale para cura controlada e com a quantidade certa de radicais.*

Na prática os graus de cura e de interligação são medidos tomando como referência os máximos valores possíveis de ser obtidos. Explicando melhor, o grau de cura medido pela exotermia residual é determinado comparando o calor liberado pela amostra com o liberado pela mesma resina curada em condições ideais para dar “cura plena”. Da mesma maneira o grau de interligação é medido comparando o Tga ou o Tgp da amostra com o Tg obtido em condições ideais e que supomos corresponder a “interligação plena”. Deve ficar claro que o termo “plena” nas expressões anteriores se aplica aos máximos valores possíveis de ser obtidos na prática. Isso deve ser lembrado todas as vezes que encontrarmos tabelas ou referências aos graus de cura e de interligação. Em realidade os valores citados são relativos aos máximos possíveis de ser obtidos, e não aos máximos teóricos. Isso não enfraquece o significado dessas medições, 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 a cura.** O grau de cura pode ser medido pela exotermia residual e pelo estireno residual. O primeiro método supõe que o calor liberado na cura seja diretamente proporcional ao número de interligações que são convertidas. O segundo supõe que a quantidade de estireno livre pode ser relacionada com o grau de cura.

**16.2.1 - Exotermia residual.** A exotermia residual é medida num ensaio conhecido como DSC – sigla que em Inglês significa Calorimetria Diferencial de Varredura - que calcula o calor que residual que a amostra precisa liberar para atingir cura plena. Vamos mostrar como isso é feito.

Uma pequena amostra (10 a 15 mg) da resina parcialmente curada é colocada no calorímetro e gradualmente aquecida – 2C/min – até ser 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 um ensaio DSC feito numa resina semi 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 (T<sub>g</sub>). Isso aparece no gráfico como uma variação brusca na quantidade de calor absorvida. A partir daí a cura é retomada e a amostra passa a liberar calor até “todas” as insaturações ser convertidas. Quando isso ocorre a cura cessa, a amostra passa novamente a absorver energia para ser aquecida e o ensaio pode ser encerrado.

*Figura 16.3*

*Mostra um diagrama típico do ensaio DSC para resinas poliéster ou viniléster. O calorímetro mede a quantidade de calor absorvida ou liberada pela amostra em função do tempo ou da temperatura. No início a amostra absorve calor para ser aquecida. Depois do T<sub>g</sub> ela libera calor, e a quantidade liberada serve para medir o grau de cura.*

O calorímetro mede o calor residual liberado no ensaio. Considerando que

$$(calor\ total\ para\ cura\ plena) = (calor\ para\ cura\ parcial) + (calor\ residual)$$

Concluimos que o grau de cura pode ser determinado pela expressão.

$$\text{Grau de cura (\%)} = 100 \times [1 - (\text{calor residual})/(\text{calor total})]$$

Em geral o calor total liberado para dar cura plena é informado pelo fabricante da resina e não precisa ser medido. Mas se isso precisar ser feito, o procedimento é o mesmo usado para a amostra semi curada. A figura 16.4 mostra um diagrama com as energias liberadas para dar cura plena (área 1) e pela cura residual (área 2). O grau de cura para esse caso é dado por

$$\text{Grau de cura} = 100 \times [1 - (\text{área 1})/(\text{área 2})]$$

*Figura 16.4*

*Mostra as energias liberadas para cura plena (área 2) e para completar a cura (área 1).*

O ensaio DSC é muito elegante, não é destrutivo, e pode ser usado para determinar o grau de cura de amostras retiradas de equipamentos em uso ou prontos para ser colocados em uso. Muitas vezes esse ensaio pode ser usado também para medir o grau de interligação.

A tabela 16.1 mostra o calor liberado – em cal/g – por uma resina ortoftálica de reatividade média curada em temperatura constante. O fabricante informa que a quantidade de calor liberada na cura plena dessa resina é 100 cal/g. Usando esse valor e os números da tabela, podemos calcular os graus de cura de acordo com a definição anterior. Duas coisas chamam a atenção nesta tabela. A primeira é que para temperaturas baixas os sistemas mais rápidos dão cura melhor. Observe que para 60C o BPO dá 88% de cura contra 85% para o MEKP. Mas em altas temperaturas essa condição inverte. Isso é esperado tendo em vista que os sistemas rápidos inundam a massa com radicais livres quando a cura é feita em altas temperaturas. A segunda é que o MEKP não deu cura plena a 120C. Isso pode ser explicado pela maneira como o ensaio foi feito, mantendo a amostra em temperatura constante e igual a 120C. Essa condição não é ideal para dar cura plena.

<i>Temperatura de ensaio</i>	<i>Calor para cura parcial</i>	<i>Grau de cura</i>
------------------------------	--------------------------------	---------------------

$^{\circ}C$	Cal/grama	%
<i>1,0% de MEKP-33 + 240 ppm de cobalto</i>		
<b>60</b>	<b>85</b>	<b>85</b>
<b>80</b>	<b>91</b>	<b>91</b>
<b>100</b>	<b>95</b>	<b>95</b>
<b>120</b>	<b>98</b>	<b>98</b>
<i>2,0% de BPO-50 + 2000 ppm de DMA</i>		
<b>25</b>	<b>31</b>	<b>31</b>
<b>40</b>	<b>81</b>	<b>81</b>
<b>60</b>	<b>88</b>	<b>88</b>
<b>80</b>	<b>87</b>	<b>87</b>
<b>100</b>	<b>91</b>	<b>91</b>

*Tabela 16.1 (Fonte: referência 41)*

*Mostra os graus de cura em função da temperatura para uma resina ortoftálica de reatividade média que libera 100 cal/grama quando curada em condições controladas.*

**16.2.2 - Estireno residual.** Quando a cura acontece na temperatura ambiente muitas moléculas de estireno não interligam e ficam livres na massa. Um exemplo típico é apresentado a seguir, para um laminado de 2,0 mm de espessura curado com MEKP + cobalto e mantido na temperatura ambiente.

<i>estireno livre ao ser iniciada a cura</i>	<i>40,0%</i>
<i>estireno residual após 1 semana da cura</i>	<i>4,5%</i>
<i>estireno residual após 3 meses da cura</i>	<i>4,0%</i>
<i>estireno residual após 6 meses da cura</i>	<i>3,5%</i>

O pequeno decréscimo mostrado acima pode ser atribuído à evaporação e ao avanço da cura. Os números indicam que na temperatura ambiente o 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>	<i>&lt;0,1%</i>
--	-----------------

O estireno residual não é um bom indicador do grau de cura, e é especificado apenas para os 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 1,8 mm usados para fazer caixas d'água, podem perder estireno por evaporação e dar valores residuais baixos sem necessariamente ter graus de cura muito avançados.

**16.3 - Medição do grau de interligação.** O grau de interligação é estimado de maneira indireta através de outras propriedades que são influenciadas por ele. A seguir mostramos alguns métodos usados para fazer isso.

**16.3.1 - Dureza Barcol.** A dureza Barcol serve de indicador grosseiro para o grau de interligação. Ela mede a resistência que a resina oferece à penetração de uma agulha padrão comprimida nela com uma força também padronizada. Quanto maior a resistência à penetração 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 é com a espessura da camada. A agulha do durômetro Barcol tem 0,8 mm de comprimento e pode dar resultados inconsistentes se a camada 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 viniléster 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>

**16.3.2 - 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 dela 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

$$\text{Grau de interligação (\%)} = [(Tg \text{ da amostra}) / (Tg)] \times 100$$

Onde Tg é a máxima temperatura de transição vítrea, obtida quando a cura é feita em condições controladas. O Tg é uma propriedade fundamental das resinas, que não precisa ser determinado porque é informado pelo fabricante. O Tg 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 as temperaturas são baixas. O aquecimento prossegue e eventualmente o corpo de prova atinge a temperatura de transição vítrea - T<sub>g</sub>. Quando isso ocorre as vibrações moleculares são retomadas e o módulo sofre uma queda brusca. O equipamento registra essa queda e é assim que o T<sub>g</sub> é determinado. A partir daí as interligações são reiniciadas e o módulo aumenta até atingir interligação plena que é identificada na figura 16.5 como T<sub>gp</sub> para indicar que a amostra foi “pós-curada” no ensaio. Depois do T<sub>gp</sub> as interligações cessam e o módulo cai rapidamente com o aumento da temperatura. O T<sub>g</sub> medido nesse ensaio, ou no DSC, é o T<sub>g</sub> da amostra que deve ser usado para determinar o grau de interligação.

*Figura 16.5*

*A passagem pelo T<sub>g</sub> reinicia as vibrações moleculares e causa uma queda brusca e sutil no módulo de elasticidade. Essa queda é registrada no ensaio DMA e é assim que o T<sub>g</sub> da amostra é determinado. A figura mostra que abaixo da transição vítrea o módulo é pouco sensível à temperatura. O T<sub>g</sub> limita a temperatura de trabalho para laminados submetidos a cargas contínuas.*

**16.3.3 - Temperatura de termo distorção – HDT.** A temperatura de termo distorção (em Inglês Heat Distortion Temperature) mede o grau de interligação, da mesma maneira que a temperatura de transição vítrea. A diferença entre esses indicadores é que o T<sub>g</sub> está relacionado a uma propriedade fundamental da resina - passagem do estado vítreo ao borrachoso - enquanto o HDT mede apenas um ponto na curva “módulo x temperatura”. A discussão que segue esclarece isso.

O HDT é determinado em corpos de prova imersos em óleo e ensaiados como vigas carregadas no centro com uma carga P conhecida. Veja a figura 16.6. O ensaio é executado aumentando gradualmente a temperatura do óleo e observando o aumento da flecha no centro do corpo de prova. A teoria por trás desse ensaio é simples de entender. Ela se baseia no fato citado antes que a queda do módulo é acentuada quando a temperatura passa pelo T<sub>g</sub>. A rápida queda do módulo, percebida pelo aumento brusco na deflexão (flecha) do corpo de prova, é usada para indicar a passagem pela transição vítrea. A temperatura de termodistorção (HDT) é definida como aquela em que a flecha aumenta 0,25 mm em relação ao valor original. O HDT é um ensaio simples e rápido que serve para estimar o T<sub>g</sub>. Os valores do HDT obtidos em corpos de prova feitos de resina pura (sem fibras de vidro) são muito próximos aos do T<sub>g</sub>.

*Figura 16.6*

*O ensaio para determinar o HDT é feito em corpos de prova de resina pura, sem fibras de vidro. O corpo de prova é submetido a uma carga constante e fica imerso num banho de óleo de temperatura variável. O HDT é definido como a temperatura em que a flecha no centro do vão atinge 0,25 mm.*

O ensaio para determinar o HDT não tem muita sensibilidade e por isso deve ser feito em corpos de prova fundidos só com resina, para evitar que as fibras de vidro mascarem os resultados. Esse é um grande limitador, que infelizmente impede o uso desse ensaio simples e barato para medir o grau de interligação de equipamentos. O mesmo não ocorre com a temperatura de transição vítrea. O Tg pode ser medido em corpos de prova extraídos de equipamentos e pode ser comparado com o Tg para dar o grau de interligação. O HDT serve para dar uma aproximação grosseira para o valor do Tg e só foi citado neste livro porque existem muitos dados publicados sobre cura e pós-cura que fazem referência a ele. No futuro o HDT deverá perder importância e ser substituído pelo Tg.

A tabela 16.1 e a figura 16.7 esclarecem melhor as semelhanças e as diferenças entre os Tg's e os HDT's

<i>Tg</i>	<i>É a máxima temperatura de transição vítrea, que corresponde à maior interligação possível de ser obtida. O Tg é medido em corpos de prova curados em condições favoráveis para promover a interligação e deve ser informado pelo fabricante da resina.</i>
<i>Tga</i>	<i>Corresponde à interligação dos 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 dos laminados pós-curados. Geralmente seu valor é um pouco menor que o Tg, porque na prática a cura segue uma rota que não resulta em interligação plena. O Tgp pode ser medido e 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 a máxima interligação possível. Os valores do HDT são muito próximos aos do Tg, e devem ser informados pelo fabricante da resina.</i>
<i>HDTa</i>	<i>Não tem a mesma utilidade prática do Tga para medir a interligação de</i>

	<i>laminados, porque as fibras mascaram a transição do estado vítreo para o borrachoso, e os resultados obtidos não servem para medir o grau de interligação de equipamentos.</i>
<i>HDTp</i>	<i>Idem acima.</i>

*Tabela 16.1*

*Mostra as diferenças e semelhanças entre os Tg's e os HDT's.*

*Figura 16.7*

*Mostra a relação entre o Tg e o HDT em função do grau de interligação. O HDT é um pouco maior que o Tg, porque ele depende das interligações e das forças de Van der Waals, ao passo que o Tg é indicado apenas pelas interligações.*

A tabela 16.2 mostra como os graus de cura e de interligação se relacionam com as temperaturas de transição vítrea e de termo distorção de resinas viniléster de bisfenol A.

<i>HDT</i>	<i>Tga ou Tgp</i>	<i>Grau de interligação</i>	<i>Grau de cura</i>
<i>41C</i>	<i>34C</i>	<i>32%</i>	<i>74%</i>
<i>53C</i>	<i>51C</i>	<i>49%</i>	<i>89%</i>
<i>82C</i>	<i>76C</i>	<i>72%</i>	<i>95%</i>
<i>98C</i>	<i>100C</i>	<i>95%</i>	<i>99%</i>
<i>108C</i>	<i>105C</i>	<i>100%</i>	<i>100%</i>

*Tabela 16.2 (Fonte: referência 4)*

*Mostra as relações entre as temperaturas de transição vítrea e de termo distorção com o grau de cura e de interligação para VER de bisfenol A. Essa tabela tem três*

*informações interessantes. A primeira é que a resina pode estar 95% curada, mas apenas 72% interligada. A segunda é que o Tg é geralmente menor que o HDT. A terceira é que o Tg (105C) praticamente coincide com o HDT máximo (108C). Pela maneira como o ensaio HDT é executado, isso deve acontecer sempre. Os ensaios foram feitos em corpos de prova extraídos de placas fundidas e sem fibras de vidro.*

**16.3.4 - Sensibilidade à acetona.** A interligação da resina que cura exposta ao ar é inibida por dois eventos. O primeiro é a escassez de estireno causada pela evaporação. O segundo é a invasão do oxigênio do ar, que penetra na massa e bloqueia a interligação.

Vamos falar primeiro sobre a evaporação do estireno. Os polímeros de alto peso molecular são sólidos e podem ter alta dureza 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 residual forma uma camada seca de alta dureza e que dá a falsa impressão de estar bem interligada. O durômetro Barcol não é capaz de detectar isso porque a superfície sólida pode oferecer grande resistência à penetração da agulha. Assim, a medição da dureza pode nos levar a concluir que a resina está bem curada quando de fato ela não está. Esse erro de interpretação é comum nas superfícies que perdem estireno por evaporação durante a pós-cura e dão resultados magníficos para a dureza. Mas, quando colocadas em contato com solventes essas superfícies ficam amolecidas e têm desempenho insatisfatório. Esse erro pode ser evitado fazendo um ensaio de sensibilidade a solventes. Para isso basta esfregar acetona na superfície que cura exposta ao ar. Se a resina amolecer e ficar pegajosa, é porque a interligação não aconteceu. 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 mesmo sem ser esfregada com acetona.

Vamos agora tratar do efeito 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 só 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 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 do ar penetra na massa e reage com as insaturações como mostrado abaixo.

## As fórmulas indicadas como cap 16, pg 11 entram aqui

As reações (I) e (II) matam as duplas ligações e impedem a cura. Elas ocorrem com grande intensidade nas resinas viniléster e poliéster e explicam a inibição intensa observada nelas. Mas a reação (III) preserva a insaturação e além disso forma um grupo hidroperóxido que pode ser ativado pelo cobalto para gerar radicais livres que iniciam a interligação. Portanto, algumas duplas ligações são anuladas pelo oxigênio (reações I e II) e por isso ele inibe a cura. Outras são preservadas e os grupos hidroperóxido formados ao lado delas (reação III) favorecem a cura acelerada pelo cobalto. Isso explica o “poder secativo” do cobalto e esclarece como ele pode fazer a cura das tintas sem a adição de MEKP. Explica também porque 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 uma 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 os graus de cura ou 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. O capítulo 12 mostra com detalhes como fazer a pós-cura.

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.