

## Capítulo 15

### Estireno residual

Este capítulo explica como as doses de catalisador e de acelerador afetam o estireno residual antes e depois da pós-cura. Todos os ensaios e medições que geraram os 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 – A cura e a 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 a 20C e pós-curadas durante 8 horas a 80C. O leitor vai perceber que alguns valores do estireno residual são muito altos, o que pode ser explicado considerando que a temperatura de pico desenvolvida pelas placas de 2,0mm, curadas a 20C, é insuficiente para vencer a vitrificação. Mas a pós-cura feita durante 8 horas a 80C é mais que suficiente para dar cura plena em resinas de  $T_g = 75C$  e depois dela o estireno residual caiu para números extremamente baixos. Não podemos comentar a interligação porque a fonte dos dados nada diz sobre 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.

Seqüência de pós-cura para MEKP-33 com 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 teor de MEKP no estireno residual antes e depois da pós-cura.

**15.2 – O efeito do MEKP.** Para entender os números da tabela 15.1 é preciso conhecer as relações molares entre o MEKP-33 e o cobalto. 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 extremos 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 0,3% e 10,0% de MEKP-33. Assim, no ensaio feito com 10,0% de MEKP-33, existem quase 75 moléculas de catalisador para cada átomo de cobalto. E para 0,3% de catalisador existem 2,24 moléculas por átomo. O teor de cobalto, como indicado na tabela, foi mantido fixo em 200 ppm.

Vamos comentar primeiro os resultados da cura feita com 0,3% de MEKP-33. Nesse caso a probabilidade das moléculas de catalisador colidirem com o cobalto é pequena, porque existem apenas 2,24 delas (contando as três espécies ativas) para cada átomo de metal. Isso deixa muitas sem reagir e explica o alto estireno residual (7,02% depois de uma semana) quando a cura é feita na temperatura ambiente.

Agora observe como o estireno residual cai lentamente, passando de 7,02% depois de uma semana para 3,3% depois de 6 meses. Isso indica que a vitrificação dificulta, mas não impede a difusão e as colisões do catalisador com o cobalto. Se tivermos paciência veremos que a cura plena pode até ocorrer 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 a informação que 0,3% de MEKP-33 tem grupos hidroperóxido suficientes para fazer a pós-cura de resinas ortoftálicas de reatividade média. Por isso não desespere se algum dia você errar a dosagem e colocar pouco MEKP na resina. Se ela não curar na temperatura ambiente, faça a pós-cura.

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 para cada átomo de cobalto) e as colisões são muito freqüentes. Isso gera os radicais livres necessários para dar < 0,01% de estireno residual na temperatura ambiente e sem precisar de pós-cura. O problema é que essa quantidade monstruosa de catalisador bloqueia a interligação.

Portanto, quando a cura é feita na temperatura ambiente, o estireno residual decresce com aumentos no teor de MEKP. A enorme quantidade de radicais livres liberada 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 às custas de bloqueio da interligação. As resinas ativadas com excesso de MEKP ficam bem curadas e mal interligadas. Elas têm baixo estireno residual, mas suas propriedades mecânicas e resistência a solventes são diminuídas.

Ainda considerando a cura na temperatura ambiente, note que a escassez de radicais livres liberados por 0,3% de MEKP-33 resulta em 7,02% de estireno residual 1 semana depois da ativação. Esse teor cai lentamente para 3,3% 6 meses depois. Isso quer dizer que a resina não atinge cura plena na temperatura ambiente quando ativada com pouco catalisador. Essas observações nos levam a concluir que deve existir um intervalo ótimo para o MEKP quando a cura é feita na temperatura ambiente. A literatura publicada pelos fabricantes de resinas e de catalisadores recomenda 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 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 e com apenas 0,3% de catalisador. A explicação para isso, como dissemos várias vezes neste livro, é a regeneração do cobalto aliada à preservação dos grupos hidroperóxido das espécies dímero e monômero.

<i>Seqüência 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>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>
<i>3 meses @ 20C</i>	<i>2,75</i>	<i>2,35</i>	<i>2,35</i>	<i>2,37</i>	<i>2,13</i>	<i>2,09</i>
<i>idem + 8h @ 80C</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;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>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>	<i>&lt;0,01</i>

*Tabela 15.2 (Fonte: referência 20)*

*Mostra o efeito do teor de cobalto no estireno residual antes e depois da pós-cura.*

**15.3 – O efeito do cobalto.** A tabela 15.2 mostra que as alterações na dose de cobalto têm pouco efeito no 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 isso.

As relações molares [MEKP/Co] para os teores extremos da tabela 15.2 são 295 e 2,95 respectivamente para 10 ppm e para 1000 ppm de cobalto e 2.0% de MEKP-33. Ninguém discute que a velocidade da cura depende da frequência das colisões entre os átomos de cobalto e as moléculas de MEKP. É claro que - para igual teor de MEKP – ela é maior quando a relação molar [MEKP/Co] é 2,95:1 que quando ela é 295:1. No primeiro caso

temos apenas 10 ppm de cobalto, contra 1000 ppm no segundo. O teor de MEKP, como indicado, foi mantido constante em 2,0%.

Os átomos de cobalto colidem com as moléculas de MEKP que lhe ficam próximas. Eles são regenerados e seguem fazendo isso até a resina vitrificar. A rapidez da cura depende do teor de cobalto. Mas o grau de cura é estabelecido pela quantidade de moléculas de catalisador que ficam na esfera de ação dele. Supondo que essa esfera seja fixa, o estireno residual vai depender apenas do teor de catalisador. A dose do cobalto tem grande efeito na rapidez do processo, mas tem pouca influência no grau de cura e no 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 do MEKP matam os átomos de cobalto que lhe ficam próximas e seguem fazendo isso até a resina vitrificar. O grau de cura é definido pela quantidade de átomos de cobalto que ficam na esfera de ação do MEKP. Dado que essa esfera é fixa, o estireno residual vai depender 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 do MEKP 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 também no grau da cura. Mas a dose de cobalto influi só na velocidade e tem pouca influência no grau de cura. Muito interessante.

Fica assim explicado porque o pico de temperatura e o estireno residual são muito sensíveis ao teor de MEKP e pouco dependem do teor de cobalto. A tabela 15.2 mostra que o estireno residual cai apenas 19%, 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 se 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 se os teores de MEKP forem muito altos.*

O leitor pode perguntar porque a tabela 15.1 mostra que 2,24 moléculas de MEKP para 1 átomo de cobalto deram 7,02% de estireno residual, enquanto a tabela 15.3 mostra que uma relação molar semelhante, 2,95:1, resulta em apenas 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%. E como acabamos de explicar, é o teor de MEKP, e não o de cobalto, que define o estireno residual. Em outras palavras, 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 estireno residual quase não muda, independente da cura ser feita com 10 ppm ou com 1000 ppm de cobalto.

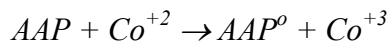
Vimos em outra parte deste livro que quando a cura é feita na temperatura ambiente o teor de cobalto-6 deve ficar entre 0,1% (60 ppm) e 1,0% (600 ppm). A tabela 15.2 mostra que a pós-cura é eficaz e dá estireno residual menor que 0,01% até com 10 ppm de cobalto (0,02% de cobalto-6). Essa informação pode ser útil para quem precise trabalhar com baixos teores de metal.

Seqüência de pós-cura para AAP-35 com 200 ppm de cobalto	Teor de AAP-35 (%)				
	0,3	1,0	2,0	5,0	10,0
1 semana @ 20C	6,03	4,45	3,15	0,75	0,02
idem + 8h @ 80C	0,02	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3 meses @ 20C	4,57	3,05	1,96	0,06	0,01
idem + 8h @ 80C	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
6 meses @ 20C	3,59	2,24	1,27	0,02	<0,01
idem + 8h @ 80C	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

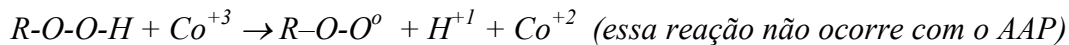
Tabela 15.3 (Fonte: referência 20)  
Mostra o efeito do AAP-35 no estireno residual.

**15.4 - O efeito do AAP.** A tabela 15.3 é em tudo semelhante à apresentada antes para o MEKP-33. Ela confirma que altos teores de catalisador, seja ele AAP, MEKP ou BPO, baixam o nível de estireno residual. Mas o leitor não deve se esquecer que isso acontece às custas de bloqueio da interligação. Os números mostram que o AAP 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. Vamos começar com o cobalto.

Ao reagir com o AAP o  $\text{Co}^{+2}$  é oxidado à forma menos ativa  $\text{Co}^{+3}$ .



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 a cura é feita com MEKP. Dito isso, passamos às relações molares.

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% das moléculas de catalisador sem reagir. E essas moléculas não são destruídas porque, como dissemos, o cobalto não é reciclado para a forma divalente capaz de fazer isso. 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 não se esqueça que nas altas temperaturas da pós-cura o  $Co^{+3}$  é ativado para quebrar as moléculas que ficaram sem reagir. Tudo muito parecido com o que ocorre com o MEKP.

Seqüência de pós-cura para 2% de AAP-35	Teor de cobalto (ppm)					
	10	50	100	200	500	1000
1 semana @ 20C	4,18	3,89	3,58	3,15	2,41	1,88
idem + 8h @ 80C	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3 meses @ 20C	3,38	2,88	2,34	1,96	1,33	1,09
idem + 8h @ 80C	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 é degenerado pelo AAP.*

**15.5 – O efeito do cobalto com AAP.** A tabela 15.4 mostra o efeito das doses de cobalto no estireno residual quando a cura é feita com AAP. 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 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. A explicação para isso foi dada antes e não precisa ser repetida.

<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 estireno residual depois da pós-cura e para cura feita na temperatura ambiente.*

**15.6 – O efeito do BPO.** A tabela 15.5 mostra o efeito dos teores de BPO no estireno residual antes e depois da pós-cura. Vamos analisar primeiro os números antes da pós-cura.

Observe que o estireno residual cai muito pouco em resposta aos incrementos do BPO. Note como 10,0% de BPO-50 baixa o estireno residual para apenas 2,17% após uma semana. As tabelas anteriores mostraram valores respectivamente < 0,01% e < 0,02% para iguais teores de MEKP-33 e de AAP-35. Quando a cura é feita com MEKP isso se deve à

regeneração do cobalto, que eventualmente quebra os grupos hidroperóxido necessários para completar a cura. Mas o cobalto degenera quando usado com AAP e essa explicação não vale. Uma possibilidade é que isso talvez se deva ao aproveitamento total e imediato dos 200 ppm de metal 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 a pós-cura. O leitor vai perceber que eu posso estar errado, mas sou consistente em meus erros.

Para explicar o alto estireno residual obtido com 10,0% de BPO-50 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 uma 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

$$\left[ \frac{BPO^o}{AAP^o} \right] = 0,25$$

Assim, o BPO libera apenas  $\frac{1}{4}$  dos radicais liberados pelo AAP e isso pode explicar porque ele deixa muito estireno sem reagir. Muito interessante.

<i>Seqüência 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)*

*Esta tabela mostra que 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 VER o teor de DMA deve ficar entre 1000 ppm (0,1% de DMA-100) e 3000 ppm (0,3% de DMA-100).*

**15.7 – O efeito do DMA.** A tabela 15.6 mostra que o teor de DMA deve ficar entre 500 ppm e 5000 ppm para curar resinas ortoftálicas na temperatura ambiente. Observe como o estireno residual aumenta fora desses limites. Vimos anteriormente que outro autor fixa o limite superior do DMA em 8000 ppm para resinas ortoftálicas, 9000 ppm para isoftálicas e 3000 ppm para viniléster. Esses limites devem ser respeitados para otimizar a cura na temperatura ambiente.

A tabela 15.6 confirma que quando a cura é feita 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 essa dupla a pós-cura deve ser feita o mais rápido possível. 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 a pós-cura feita 6 meses depois da ativação. Isso confirma o que dissemos na tabela 14.1 do capítulo anterior. A explicação para isso foi dada em outras partes deste livro.