

## Capítulo 14

### Pós-cura

O grau de interligação das resinas curadas a frio depende de muitas variáveis. As mais importantes são a taxa de liberação de radicais livres nas várias fases do processo, a arquitetura molecular do polímero e o perfil da temperatura durante a cura. Já explicamos como o excesso de radicais livres bloqueia a interligação nas fases de indução e de propagação. Explicamos também porque as resinas rígidas, assim como as que têm as duplas ligações “escondidas” e difíceis de ser acessadas, interligam pouco quando curadas na temperatura ambiente. Os capítulos anteriores mostraram que a oferta de radicais pode ser controlada escolhendo e dosando os componentes do sistema de cura em função da temperatura e da espessura do laminado. Essa é uma coisa que podemos fazer com facilidade, e que ajuda a otimizar a interligação, mas a vitrificação das resinas, principalmente das rígidas e que têm as insaturações protegidas, deixa muitas duplas ligações sem interligar. Essas resinas precisam ser pós-curadas para completar a interligação e ter bom desempenho. Este capítulo explica como fazer a pós-cura.

**14.1 – Efeito do molde e do ar.** Antes de entrar no tema vamos explicar como o grau de interligação é afetado pelas temperaturas do molde, do ar ambiente e da resina.

- O molde troca calor com a massa e sua temperatura pode ter um grande efeito no tempo de gel e na interligação da camada que fica em contato com ele. Este tópico ainda não foi bem estudado e os poucos dados que consegui sobre ele são apresentados no capítulo que trata da cura em condições extremas.
- A temperatura do ambiente tem pouca importância porque o ar não é muito eficiente para trocar calor com os laminados. Em outras palavras, se o molde e a resina forem aquecidos, a cura segue sem problemas mesmo se a temperatura ambiente for baixa.
- A temperatura da resina tem importância enorme no tempo de gel e no intervalo. Na prática as pequenas oscilações dessa temperatura são compensadas mudando as doses de catalisador e de acelerador, e às vezes adicionando um pouco de TBC ou de cobre. Esse é um procedimento corriqueiro e que faz parte da rotina diária dos transformadores.

Essas variáveis têm influência no processo e no grau de interligação quando a cura é feita na temperatura ambiente. Os moldes metálicos frios devem ser aquecidos para evitar que a resina em contato com eles fique mal curada. E os tambores retirados de câmaras refrigeradas devem ser aquecidos antes da resina ser colocada em uso.

**14.2 - O perfil de temperatura durante a cura.** O avanço da cura aumenta a temperatura e favorece as interligações. Mas o incremento das interligações reduz as vibrações moleculares e se contrapõe ao aumento da temperatura. Eventualmente as interligações avançam a ponto de praticamente imobilizar as moléculas e travar o

processo. Quando isso acontece dizemos que a resina vitrifica e nessa condição a cura avança muito devagar.

Portanto, a velocidade da cura diminui à medida que a resina interliga e vitrifica. A vitrificação pode ser retardada – e até anulada - se a temperatura for alta o suficiente para sustentar as vibrações. Isso explica porque os laminados finos, que não conseguem reter o calor para vencer a vitrificação, não curam bem na temperatura ambiente. O mesmo pode ocorrer com laminados espessos e que desenvolvem altos picos. Os altos picos são necessários, mas não são suficientes para dar cura plena.

Para obter o máximo grau de interligação é preciso atender três condições.

- A temperatura deve superar um valor crítico, necessário para vencer a vitrificação.
- Essa temperatura deve ser mantida durante o tempo suficiente para a interligação completar seu curso.
- O aquecimento deve ser lento e gradual.

Essas três condições raramente são satisfeitas quando a cura acontece na temperatura ambiente. Daí a necessidade da pós-cura.

**14.3 – A pós-cura.** Pós-cura é um processo que usa fontes externas de calor para manter os laminados aquecidos durante um tempo especificado. São raras as aplicações que precisam de pós-cura. Ela é feita principalmente para aumentar o grau de interligação de equipamentos usados em ambientes agressivos ou para baixar o estireno residual nas aplicações que têm contato com alimentos.

Vamos ver como ela funciona. Vimos que a vitrificação “congela” a resina e praticamente cessa o avanço da interligação. Nesse estado a cura acontece por difusão molecular e é muito lenta para finalidades práticas. Se aquecermos a massa acima de um ponto crítico – temperatura de transição vítrea - as interligações são retomadas e prosseguem até estabilizar em outro patamar de vitrificação, caracterizado por outra temperatura de transição vítrea. Outro aquecimento avança a interligação para um patamar ainda mais alto e assim sucessivamente até a cura plena.

Pela descrição anterior entendemos que deve existir uma relação íntima entre os graus de interligação e as temperaturas de transição vítrea. Aliás, dissemos em outro capítulo que a temperatura de transição vítrea é diretamente proporcional ao grau de interligação. Vamos explicar bem esse ponto para facilitar o entendimento das situações que vão surgir mais adiante.

Seja  $T_g$  a temperatura de transição vítrea obtida quando a cura é feita na temperatura ambiente. Se a resina for aquecida acima do  $T_g$  a interligação avança até vitrificar num patamar superior. Novo aquecimento eleva a transição vítrea para outro patamar, e assim

por diante até ser atingida uma temperatura que resulta em cura plena. Essa é a temperatura de transição vítrea obtida com pós-cura e que vamos representar por Tgp.

Portanto o Tga vale para a resina curada na temperatura ambiente, enquanto o Tgp vale depois da pós-cura. Tanto o Tga como o Tgp são muito dependentes da taxa de aquecimento. Quanto mais rápido for o aquecimento, menores são seus valores. Os fabricantes de resina fazem a cura e a pós-cura de seus produtos em laboratório, de maneira lenta e controlada, para obter o valor máximo possível para o Tgp. Esse valor é citado nas especificações como sendo a *temperatura de transição vítrea* e é representado pelo símbolo Tg. Portanto,

- Tga é a temperatura de transição vítrea sem pós-cura. Seu valor depende da estrutura da resina, do intervalo e do pico exotérmico.
- Tgp é a temperatura de transição vítrea depois da pós-cura. Seu valor depende da resina, da taxa de aquecimento, da duração e da temperatura de pós-cura.
- Tg é a máxima temperatura de transição vítrea, obtida fazendo a pós-cura em condições controladas. O Tg é uma propriedade fundamental das resinas e seu valor é citado nas especificações dos fabricantes.

A pós-cura precisa de radicais livres. Nos laminados curados com MEKP isso não é problema. Como sabemos, o cobalto é regenerado e parte dos grupos hidroperóxido ficam de reserva para ser acionados na pós-cura. Os laminados ativados com esses sistemas podem ser pós-curados a qualquer momento. As coisas são bem diferentes para os sistemas de BPO. Sabemos que os grupos amina do DMA são preservados e ficam dormentes na massa. Esses grupos consomem lentamente o BPO até destruí-lo completamente e deixar a massa sem fonte de radicais livres, o que nos obriga a fazer a pós-cura sem muita demora. Se a espera for muito longa o DMA consome todo o BPO e fica impossível disponibilizar os radicais livres necessários para completar o processo.

Se o que estou dizendo for correto, o tempo de espera pode ser alongado usando doses baixas para o DMA e altas para o BPO. Essa combinação deixa um alto resíduo de catalisador, com sobre vida suficiente para permitir a pós-cura após longos períodos de espera. Mas mesmo assim as aminas vão acabar por consumir o BPO e o sistema eventualmente deixa de responder à pós-cura. Esse expediente pode alongar o tempo de espera mas não nos livra dessa limitação. Isso explica porque os sistemas de BPO são refratários à pós-cura feita muito tempo depois da laminação.

**14.3.1 - Tempo de espera.** A tabela 14.1 mostra uma sugestão para os tempos de espera máximos quando a cura é feita com BPO. De acordo com a explicação anterior os tempos de espera podem ser alongados usando muito catalisador e pouco acelerador. Os teores mostrados na tabela 14.1 não obedecem as sugestões para as relações molares e ficam fora dos intervalos aceitáveis. Eles não dão cura adequada na temperatura ambiente e devem ser usados apenas para os laminados que vão ser pós-curados.

<i>DMA-100</i>	<i>BPO – 50%</i>	<i>Tempo de espera</i>
<i>0,10% a 0,50% (grupo A) 0,30% a 0,90% (grupo M) 0,10% a 0,30% (grupo B)</i>	<i>2,0% a 4,0%</i>	<i>Máximo 15 dias. Estes são os intervalos aceitáveis e usados para fazer a cura na temperatura ambiente.</i>
<i>0,05% a 0,10%</i>	<i>5,0% a 6,0%</i>	<i>Máximo 3 meses. Este intervalo não dá cura adequada na temperatura ambiente e só deve ser usado nos laminados que vão ser pós-curados.</i>
<i>0,02% a 0,05%</i>	<i>5,0% a 6,0%</i>	<i>Máximo 6 meses. Este intervalo não dá cura adequada na temperatura ambiente e só deve ser usado nos laminados que vão ser pós-curados.</i>

*Tabela 14.1*

*Mostra os tempos de espera para fazer a pós-cura de resinas curadas com sistemas de BPO/DMA.*

<i>Temperatura de pós-cura</i>	<i>Duração da Pós-cura</i>	<i>HDT</i>	<i>Tgp</i>	<i>Grau de interligação (%)</i>	<i>Grau de Cura (%)</i>
<i>25C</i>	<i>5 horas</i>	<i>41</i>	<i>34</i>	<i>32</i>	<i>74</i>
	<i>1 dia</i>	<i>46</i>	<i>40</i>	<i>38</i>	<i>77</i>
	<i>2 dias</i>	<i>48</i>	<i>43</i>	<i>41</i>	<i>81</i>
	<i>7 dias</i>	<i>51</i>	<i>47</i>	<i>45</i>	<i>82</i>
	<i>27 dias</i>	<i>53</i>	<i>51</i>	<i>49</i>	<i>89</i>
<i>65 C</i>	<i>5 horas</i>	<i>82</i>	<i>76</i>	<i>72</i>	<i>95</i>
	<i>1 dia</i>	<i>89</i>	<i>82</i>	<i>78</i>	<i>96</i>
	<i>2 dias</i>	<i>90</i>	<i>83</i>	<i>79</i>	<i>97</i>
	<i>7 dias</i>	<i>93</i>	<i>84</i>	<i>80</i>	<i>98</i>
	<i>27 dias</i>	<i>95</i>	<i>88</i>	<i>84</i>	<i>98</i>

82 C	5 horas	98	100	95	99
	1 dia	102	100	95	100
	2 dias	103	100	95	100
	7 dias	106	100	95	100
	27 dias	108	105	100	100
150 C	2 horas	108	105	100	100

*Tabela 14.2 (Fonte: referência 4)*

*Mostra a influência da duração e da temperatura de pós-cura no HDT, no Tgp e no grau de cura de uma barra cilíndrica de 3,2 mm de diâmetro, fundida com VER de bisfenol A (Tg = 105C) e curada com MEKP/Cobalto + DMA. Note que o HDT é maior que o Tgp, que por sua vez é maior que a temperatura de pós-cura.*

A tabela 14.2 mostra como a temperatura e a duração da pós-cura afetam a interligação e a cura de uma resina viniléster de bisfenol A curada com MEKP/Co + DMA. Vamos fazer uma análise detalhada dela.

- Ela confirma que o grau de interligação depende da temperatura e da duração da pós-cura.
- Na temperatura ambiente (25C) a cura e a interligação aumentam lentamente. O grau de cura demora 27 dias para subir de 74% para 89%. Nesse mesmo tempo o grau de interligação passa de 32% para 49%. Os mesmos incrementos modestos podem ser observados no HDT e no Tga (nesse caso, como a “pós-cura” é feita na temperatura ambiente, é melhor falar em Tga que em Tgp). Isso comprova que na temperatura ambiente a cura e a interligação evoluem devagar.
- A pós-cura feita a 65C dá 95% de cura após 5 horas mas não dá cura plena mesmo depois de 27 dias.
- Na temperatura de 82C a cura segue com mais rapidez, chegando a 99% depois de 5 horas e a 100% depois de 1 dia. A máxima interligação, indicada pelo Tgp = Tg = 105C e pelo HDT = 108C, demora 27 dias para ser alcançada. Este resultado deixa claro que a temperatura de pós-cura não precisa exceder o Tg para dar interligação plena.
- Quando a pós-cura é feita acima do Tg (105C), a cura e a interligação plenas podem ser atingidos em menos de 2 horas.

A tabela 14.2 deixa claro que o grau de interligação depende da duração e da temperatura de pós-cura. Isso pode ser explicado considerando que as temperaturas mais altas têm efeito maior nas vibrações moleculares e facilitam a interação dos radicais livres com as insaturações. Portanto, altas temperaturas implicam em curta duração da pós-cura e vice-versa. Se a pós-cura for feita muito abaixo do Tg a resina vitrifica num Tgp baixo e demora para atingir cura plena. Mas se ela for feita acima - ou mesmo um pouco abaixo - do Tg, a interligação e a cura seguem rapidamente para seus valores máximos. Observe que a 150C a interligação plena é obtida em menos de 2 horas.

Eu tentei fazer um gráfico para mostrar a evolução dos Tgp's de resinas ortoftálicas, viniléster e bisfenólicas em função da temperatura e do tempo de pós-cura. Infelizmente ele ficou muito complicado e difícil de entender e por isso foi descartado. Esse gráfico mostraria três fatos interessantes.

- A duração da pós-cura depende da estrutura molecular da resina. As flexíveis e fáceis de curar precisam de tempos mais curtos que as outras.
- O Tgp é sempre maior que a temperatura de pós-cura. Por exemplo, se a pós-cura for feita a 60C o Tgp é 70C, se feita a 70C o Tgp é 80C, etc. E quanto maior a duração do processo mais acentuada é essa diferença. Isso quer dizer que a pós-cura pode ser feita abaixo do Tg e dar cura plena.
- O Tgp aumenta com a duração e com a temperatura até estabilizar num valor máximo que em alguns casos pode ser igual ao Tg. Nesse ponto a resina atinge a plenitude de cura e quando isso acontece não adianta aumentar a temperatura ou alongar o processo.

*Nota: No capítulo 9, quando comentamos a tabela 9.3, vimos que os laminados curados com BPO deram pico de 113C e Tga = 78C, contra 60C e Tga = 54C respectivamente para os ativados com MEKP. Observe que nesses casos os Tga's são inferiores às respectivas temperaturas de pico. Isso parece contradizer a afirmação que os Tg's são maiores que as temperaturas de pós-cura. Não existe contradição. Lembre-se que os dados da tabela 9.3 foram obtidos com picos de duração muito curta, enquanto na pós-cura as altas temperaturas são sustentadas artificialmente por um tempo longo.*

**14.3.2 - O binômio tempo x temperatura.** A pós-cura pode ser feita com várias combinações de tempo e de temperatura. As VER novolac têm Tg maior que 140C e devem ser pós-curadas em temperaturas mais altas ou durante tempos mais longos que as VER de bisfenol A, que têm Tg = 105C. Como regra geral, as resinas de alto desempenho devem ser pós-curadas em temperaturas altas para dar cura plena. Na prática os transformadores preferem trabalhar com temperaturas baixas e tempos longos. Isso dá bons resultados, mas para assegurar que a vitrificação foi de fato vencida, sugerimos que o laminado seja mantido durante pelo menos 1 hora em temperatura acima do Tg.

Outro ponto importante é a taxa de aquecimento. A figura 14.1 mostra a evolução do Tgp de uma resina pós-curada com diferentes taxas de aquecimento. Se o aquecimento for muito rápido o Tgp é sempre menor que o Tg e a interligação plena não é atingida.

Portanto, o aquecimento deve ser lento para evitar bloqueio da interligação. Mas o que exatamente queremos dizer com aquecimento lento? É isso que vamos explicar agora.

*Figura 14.1*

*Mostra a evolução do Tgp para diferentes taxas de aquecimento. Se o aquecimento for muito rápido, o excesso de radicais livres bloqueia a interligação e o Tgp não atinge o valor máximo correspondente ao Tg. Por outro lado, se a taxa de aquecimento for menor que a taxa crítica, o Tgp pode se igualar ao Tg. Nesses casos a pós-cura resulta em interligação plena.*

A figura 14.1 é apenas qualitativa e serve para alertar que o aquecimento deve ser gradual. Ela diz que o Tgp de um laminado colocado numa estufa pré aquecida a 130C é menor que o obtido se a temperatura for elevada gradualmente até 130C. Infelizmente não conheço nenhum estudo quantitativo sobre o efeito da taxa de aquecimento no grau de interligação e por isso não posso fazer uma recomendação definitiva sobre ela. Mas posso fazer uma sugestão bem razoável baseada nos resultados dos ensaios de DSC e de DMA. Esses ensaios medem o Tgp de corpos de prova aquecidos gradualmente e indicam que a taxa de aquecimento de 2 C/minuto é adequada. Isso quer dizer que são necessários 60 minutos (1 hora), para aquecer um laminado da temperatura ambiente (25C) até os 145C necessários para pós-curar resinas viniléster novolac. Assim, o ciclo de pós-cura dessas resinas deve durar pelo menos de 3 horas, sendo 1 hora para aquecer, 1 hora para manter o laminado aquecido e mais 1 hora para esfriar.

A figura 14.2 mostra dois perfis de temperatura para pós-curar resinas VER novolac e deixa claro que podemos compensar as baixas temperaturas alongando o processo.

*Figura 14.2*

*Mostra que as baixas temperaturas podem ser compensadas alongando o tempo de pós-cura. A figura mostra que as resinas VER novolac podem ser pós-curadas durante 3 horas a 145C ou 8 horas a 80C.*

Vamos fechar essa seção lembrando que os laminados devem estar curados antes de ser pós-curados, isto é, devem ter dissipado totalmente a exotermia da cura normal na temperatura ambiente antes de ser aquecidos artificialmente. Isso deve ser assim para evitar o excesso de radicais livres que pode ocorrer se a pós-cura for sobreposta à cura.

**14.4 - Como fazer a pós-cura.** Está claro que os graus de cura e de interligação dependem da duração e da temperatura de pós-cura. Mas o grau de interligação, ao contrário do de cura, é influenciado também pela taxa de aquecimento. É por isso que os incrementos de temperatura devem ser lentos e graduais. Os aquecimentos bruscos liberam radicais em excesso e bloqueiam a interligação.

A pós-cura deve ser feita da seguinte maneira.

- *A temperatura deve ser determinada em função da resina e da duração do processo. Nossa recomendação é que ela seja maior que o Tg - máxima temperatura de transição vítrea. Não existe estudo específico para isso, mas a temperatura de pós-cura pode ser até 20C abaixo do Tg e dar bons resultados.*
- *A taxa de aquecimento deve ser gradual para evitar excesso de radicais livres. Nossa recomendação é que ela não exceda 2C/minuto.*
- *A duração depende da temperatura. Se a temperatura for maior que o Tg o processo não precisa exceder 3 horas, sendo 1 hora para aquecimento, 1 hora para a pós-cura propriamente dita e 1 hora para o esfriamento. O laminado deve ficar pelo menos 1 hora acima do Tg.*
- *Os tempos de espera para iniciar a pós-cura de laminados curados com sistemas BPO-DMA devem ser como na tabela 14.1*
- *Os laminados curados com MEKP + cobalto podem ser pós-curados a qualquer momento e sem preocupação com tempo de espera. Esses sistemas devem ser preferidos para laminados a ser pós-curados.*
- *Existem ambientes (dizem que o hipoclorito de sódio é um deles) que exigem o uso de sistemas BPO-DMA. Nesses casos o teor de DMA deve ser baixo e o de BPO alto como mostrado na tabela 14.1*
- *A pós-cura deve ser feita com ar seco.*

O que segue é uma afirmação feita antes, mas que é repetida aqui por sua pertinência. As resinas usadas em ambientes agressivos têm altos Tg e exigem altas temperaturas de pós-cura. Na prática isso não é fácil de fazer e muitos transformadores preferem alongar o tempo de pós-cura para trabalhar com temperaturas mais baixas.

A literatura diz que para contato com alimentos os laminados devem ser pós-curados e depois lavados com vapor. O banho de vapor deve ser feito apenas na parte interna do equipamento.

**14.5 - A pós-cura por exposição ao sol.** Os laminados finos têm altos teores de estireno residual porque não desenvolvem temperatura suficiente para vencer a vitrificação. A tabela 14.9 mostra que esses laminados podem ser “pós-curados” por exposição ao sol,

mas o tempo de exposição deve ser longo para compensar a baixa temperatura de “pós-cura”. A tabela mostra que a interligação evolui bem quando o laminado é exposto ao sol. Este fato pode ser bem aproveitado para pós-curar caixas d’água. Mais detalhes sobre a pós-cura de caixas d’água podem ser encontrados no capítulo 16.

<i>Tempo de exposição ao sol (meses)</i>	<i>Grau de interligação (%)</i>	<i>Temperatura de transição vítrea T<sub>gp</sub> (°C)</i>
0	55	47
1	66	56
2	74	63
3	74	63
4	74	63
2 horas @ 90C	100	85

*Tabela 14.9 (Fonte: referência 2)*

*Mostra a evolução da interligação com o tempo de exposição ao sol. Laminados de 4,0mm feitos com resina ortoftálica de reatividade média (T<sub>g</sub> = 85C). A cura foi feita com 1,25% de MEKP-33 e 0,25% de cobalto-6.*

A tabela 14.9 mostra que a temperatura atingida pelo laminado durante a exposição ao sol deve ter ficado em torno de 55C, porque o T<sub>gp</sub> não passou de 63C. Se tivéssemos usado uma resina de T<sub>g</sub> mais baixo, como 70C, é possível que a exposição ao sol desse cura plena. Esse tópico será retomado em outro capítulo.

<b>Tempo de pós-cura (horas)</b>				
<b>HDT da resina (°C)</b>				
<b>Temperatura de pós-cura (°C)</b>	<i>65</i>	<i>85</i>	<i>100</i>	<i>130</i>
<b>40</b>	---	---	---	---
<b>50</b>	12	---	---	---
<b>60</b>	6	12	---	---
<b>70</b>	2	6	12	
<b>80</b>	2	2	6	12
<b>100</b>	2	2	2	6
<b>120</b>	2	2	2	2

