

INFLUÊNCIA DO TEOR DE HEXAMETILENOTETRAMINA NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE RESINAS FENÓLICAS

Pedro Luiz Pelissari e Nelson Rossi Perez

Laboratório Químico de Pesquisas, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. FRAS-LE S.A. Caxias do Sul, RS.

RESUMO

O trabalho relata o estudo do comportamento térmico de resinas fenólicas usando Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), em função do conteúdo de Hexametilenotetramina (Hexa), industrialmente usado como acelerador da reação de cura. Foram obtidas as exotermas de cura a partir das correspondentes varreduras e calculou-se as taxas de transição e entalpias de reação, associando-as com o percentual de Hexa presente na amostra, variando de 1 a 20%.

SUMMARY

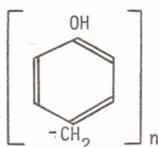
PELISSARI, P.L. and PEREZ, N.R., 1981. Contend Influence of Hexamethylenetetramine in the Thermal Behaviour of Phenolic Resins. *Ciência e Natura* (3):29-33.

The work describe the study of a phenolic resin behaviour, using Differential Scanning Calorimetry (DSC) in variation of function of the Hexamethylenetetramine content (Hexa), industrially used as a cure reaction accelerator. The cure exotermes were obtained from the corresponding scannings and also calculated the transition rate and the reaction enthalpies, relating it with the percentage of Hexa in the sample, changing from 1 to 20%.

INTRODUÇÃO

Existem muitos tipos de resinas fenólicas, sendo a estrutura básica comum a todas elas. As variações apresentadas são em função da razão molar da mistura inicial, do pH da reação (catálise ácida ou básica), do efeito de orientação por catalisadores metálicos, de aditivos modificantes, do fenol ou do formaldeído livre, etc. (1, 2, 3, 5). As resinas fenólicas não são geralmente reativas ao calor, sendo necessário um agente de *crosslinking*, tal como o Hexametilenotetramina, para que o calor as converta em resinas endurecidas (5).

A estrutura mais comumente aceita para as resinas fenólicas é aquela de cadeias com comprimentos variáveis, as quais são formadas por núcleos fenólicos ligados por pontes metilênicas nas posições *orto* e *para*, relativas aos grupos hidroxilos. Uma molécula típica pode ser representada por:



A trifuncionalidade do fenol indica a possibilidade de cadeias (2). Os polímeros termofixos no estado curado são, em geral, insolúveis e infundíveis; portanto, difíceis de serem examinados por algumas técnicas analíticas. Isto resulta da estrutura altamente ramificada (alto teor de ligações cruzadas), a qual por sua vez é responsável por muitas das propriedades, características e pela performance desejada destes materiais (4).

A conversão das resinas fenólicas em estruturas com alto teor de ligações cruzadas requer de alguma substância que provoque a interligação das cadeias. O Hexametilenotetramina (Hexa) é o "endurecedor" mais satisfatório comumente usado. O mecanismo de reação entre a resina e o Hexa não é muito bem conhecido. Muito pouco se conhece sobre a estrutura das resinas com ligações cruzadas, mas acredita-se que consiste em um núcleo fenólico unido por pontes metilênicas tridimensionais.

O Nitrogênio originalmente presente no Hexa permanece de 65 a 75% quimicamente ligado nas cadeias do produto final (1).

MATERIAL E MÉTODOS

O material usado foi uma resina fenólica comercial e Hexa metilenotetramina. A resina fenólica recebeu tratamento de purificação para eliminar água, fenol livre, Hexa e outros aditivos adicionados. Uma amostra de 10 g de resina foi dissolvida em 100 ml de álcool etílico e precipitada com 2000 ml de água levemente acidificada. Filtrou-se e deixou-se secar em corrente de ar.

Usou-se um Calorímetro de Varredura Diferencial, modelo DSC-2C Perkin-Elmer, com registrador Recorder 56, dupla pena. As amostras foram pesadas em auto-balança modelo AD-2Z Perkin-Elmer. As condições de varredura usadas foram: Range do DSC: 10 mcal/s (toda escala) e velocidade da carta: 10 mm/min. Índio metálico foi usado como padrão de calibração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados, segundo as condições de trabalho, estão expressos na Tabela I.

As resinas fenólicas comerciais possuem percentagem de Hexa variável, dependendo do grau de polimerização (ponto de corte) do material.

TABELA I. VARIAÇÃO DA ENTALPIA DE REAÇÃO E DA TAXA DE TRANSIÇÃO, EM FUNÇÃO DO TEOR DE HAXAMETILENOTETRAMINA.

% HEXA	AH (Cal. g. ⁻¹)	TAXA DE TRANSIÇÃO (Cal.g. ⁻¹ .s. ⁻¹)
1,0	14,68	0,35
3,0	49,45	1,22
5,0	100,96	2,00
8,0	109,30	2,18
10,0	115,49	2,14
12,0	120,39	2,00
15,0	107,27	1,84
20,0	97,80	1,77

O efeito da adição de Hexa está ilustrado nas Figuras 1 e 2. Inicialmente a adição de Hexa resulta em um aumento da taxa de transição e da entalpia de reação tendendo a um máximo. Concentrações de Hexa acima de 12% implicam em reações mais lentas. As concentrações entre 8 e 10% se mostram mais convenientes. Acima de 15% de Hexa encontramos pobre desenvolvimento da reação de cura.

As figuras 3, 4, 5 e 6 apresentam as exotermas típicas de resinas fenólicas.

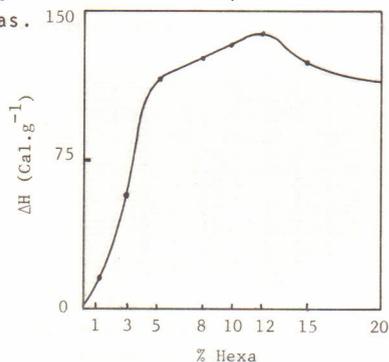


Figura 1. Variação da entalpia de reação em função da percentagem de Hexa.

CONCLUSÕES

A temperatura de transição, isto é, da reação de cura, não é afetada pelo conteúdo de Hexametilenotetramina e ocorre a 163° C (435°K). Existe uma faixa ideal de adição de Hexa em resinas fenólicas de 8 a 10%; acima da qual, obtemos menores entalpias e menores taxas de velocidade de reação indicando, respectivamente, menor grau de cura e maior tempo para que a reação de cura ocorra.

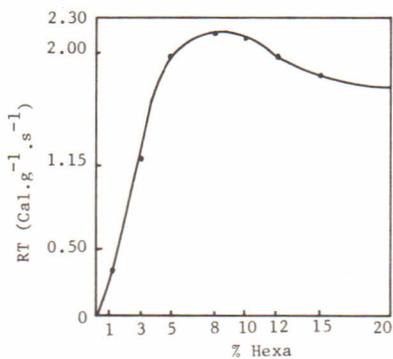


Figura 2. Variação da taxa de transição em função da porcentagem de Hexa.

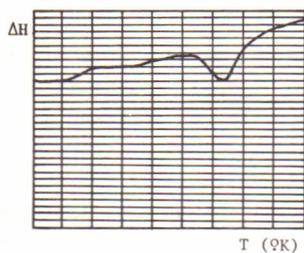


Figura 3. Hexa 1%. Range 10 mcal/seg. Chart speed 10 mm/min. P.A. 9,14 mg.

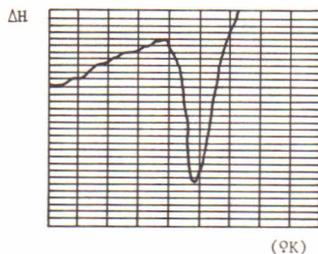


Figura 4. Hexa 5%. Range 10 mcal/seg. Chart speed 10 mm/min. P.A. 12,14 mg.

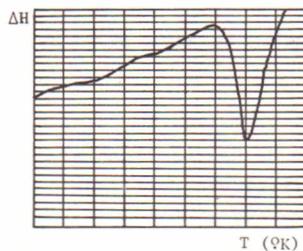


Figura 5. Hexa 8%. Range 10 mcal/seg. Chart speed 10 mm/min. P.A. 10,16 mg.

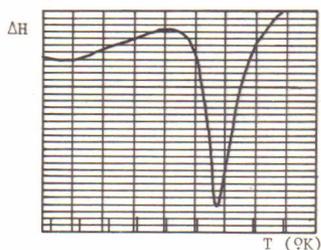


Figura 6. Hexa 10%. Range 10 mcal/seg. Chart speed 10 mm/min. P.A. 12,12.

BIBLIOGRAFIA CITADA

1. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 10 (1969).
2. GUZZETTI, A.J.; DIENES, G.J. and ALFREY JR, T., *J. Colloid Sci.*, 5, 202 (1950).
3. FRASER, D.A.; HULL, R.Q.; and RAUM, A.L.J., *Appl. Chem.* 7, 676 (1957).
4. RAY, R. and WESTWOOD, A.R.; *European Pol. Journal*, 2, 25 (1975).
5. PEER, H.G.; *Rec. Trav. Chim.*, 79, 825 (1960)

Recebido em outubro, 1981; aceito em novembro, 1981.

