



PULTRUSÃO

Sistemas de Cura - Critério de Seleção

Akzo Nobel Polymer Chemicals

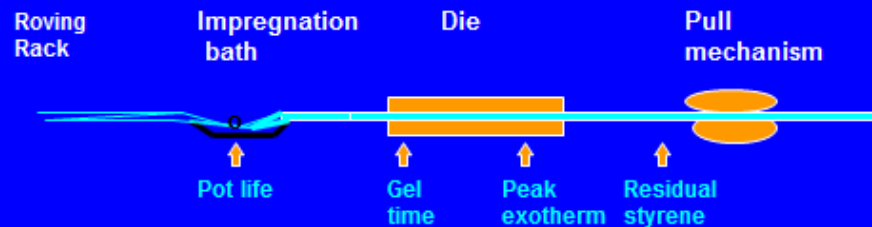
Conteúdo

- Introdução
- Experimento
- Efeito dos vários sistemas de cura
- Conclusão

Descrição

- Processo de Impregnação Contínuo
- Resina : normalmente Alta reatividade
- Processo de Cura à quente
- Temperatura de Cura entre 90 – 160 C

Princípio do Processo



Processo de Pultrusão

Principais Parâmetros de Controle :

- **Pot life :**
 - Estabilidade da mistura de resina catalisada no banho de impregnação
 - em torno de um dia , entretanto 3 a 4 dias seria ideal
- **Gel time :**
 - início de processo de cura. Deve ser tão rápido quanto possível.
 - Rápido Gel Time seguido de cura rápida reduz força de tração.
- **Pico Exotérmico / Velocidade de Cura:**
 - Diretamente relacionados ,
 - Velocidade de cura = tempo para atingir o pico máximo de exotermia.
 - Cura deve estar concluída antes do resfriamento da peça(evitar peróxido remanescente).

Processo de Pultrusão

- Sistemas de Cura no processo de pultrusão são , em geral , baseados na combinação de :
- **Kicker peróxidos :**
 - Determina o gel time no processo de cura
 - Alta reatividade
 - Radicais baixa eficiência de cura
- **Finalisadores :**
 - Ótima cura no perfil pultrudado
 - Responsável pelo baixo residual de estireno

Sistemas de Cura

- Kicker peróxidos
 - Perkadox 16S (peroxi dicarbonatos)
 - Trigonox HM
- Peróxidos de Media reatividade
 - Trigonox 21S (peroctoatos)
 - Perkadox BT-50 (peróxido de di-benzoila (BPO))
- Peróxidos Finalizadores :
 - Trigonox 22 (perketais)
 - Trigonox C (perbenzoatos)
 - Trigonox 42S (peroxi esteris)
- Nota: Para alguns processos, aceleradores de cobalto (1%) podem ser utilizados.

Parte Experimental

- Resina Poliéster Ortoftálica Alta Reatividade.
- Peróxidos utilizados : tabelas 1 e 2 . Em alguns experimentos o Cobalto , como 2- etil hexanoato de cobalto 1 % foi incluso.
- Temperatura do Molde : 90 , 120 e 150 oC
- 70 % fibra e 30 % resina

Tabela 1. Dados segurança dos mais importantes peróxidos para processo pultrusão

Peróxidos	Forma Física	Peroxido (%)	O2 Ativo (%)	SADT (°C)	Tem (°C)	Ts (°C)
Kicker Peróxidos						
Perkadox 16S (Peroxidicarbonatos)	Pó	95	3.8	40	35	20
Trigonox HM	Líquido	45	8.8	50	45	Am
Peróxidos Média Relatividade						
Trigonox 21S (peroxoatos)	Líquido					b
Perkadox BT-50 (BPO)	Pó	97	7.0	35	25	10
		50	3.3	60	50	Am
Peróxidos Finalizadores						
Trigonox 22 (Peróxido ciclohexano)	Líquido					b
	Líquido	50	6.2	70	50	Am
Trigonox 42S (peroxi esteris)	Líquido	97	6.7	55	50	b
Trigonox C (perbenzoatos)		98	8.1	60	50	Am

Am
b

SADT = Temperatura decomposição auto - acelerada

Tem = Temperatura de emergência

Ts = Temperatura recomendável de armazenamento

Tabela 2. Temperatura crítica e pot life de vários sistemas de cura em resinas UP (General purpose) de alta reatividade

	Sistema de cura	Temperatura crítica Tcr (°C)	Pot life a 20 °C
Kicker	1 phr Perkadox 16S	45	2 dias
	1 phr Trigonox HM	50	6 horas
Média Reatividade	1 phr Trigonox 21S	60	9 dias
	2 phr Perkadox BT-50	70	10 dias
Finalizadores	2 phr Trigonox 42S	80	20 dias
	2 phr Trigonox 22	70	21 dias
	1 phr Trigonox C	80	30 dias
	1 phr Trigonox C + 1 phr Acelerador cobalto	70	8 dias

Tcr = Temperatura do molde para uma hora de cura apropriada

Parte Experimental

- Parâmetros investigados :

Curva tempo x temperatura medida no meio do laminado

- Gel Time (temp.molde – 16.7 C e temp.molde + 5.6 C)
- Tempo para o Pico Exotérmico : início do processo até a maior temperatura alcançada .
- Pico Exotérmico : Temperatura mais alta observada.
- Monômero Residual : por GC e determinado no laminado após T+3 min. , onde T = tempo necessário para atingir o pico exotérmico e T+3 min = tempo peça fria (zero radical gerado)

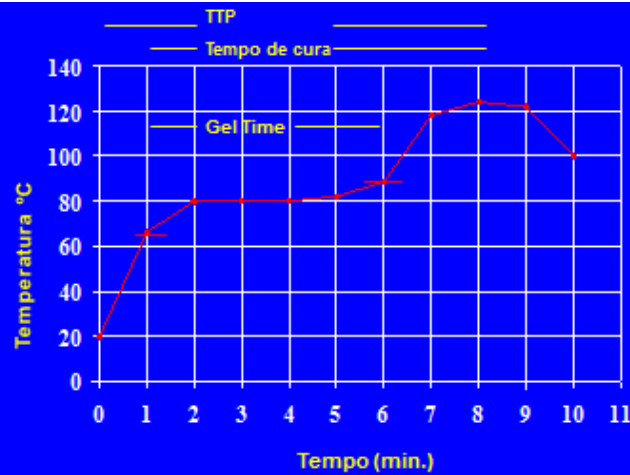


Figura 1. Exemplo de curva tempo x temperatura a 80 °C

Gel time = intervalo de tempo entre 63.3 °C até 85.6 °C
 Tempo de cura = intervalo de tempo entre 63.3 °C até pico
 TTP = intervalo de tempo entre 20 °C até o pico
 Pico exotérmico = maior temperatura alcançada (exotermia)

Sistema de Cura para laminados de 4 mm a 90 °C (30 % resina).

High reactive UP resin	100	100	100
Trigonox HM	---	0.5	---
Perkadox BT-50	---	---	1.5
Trigonox C	1.5	1	0.5
Pot Life (20 °C) 4 mm laminates (dias)	35	2	52
Time temperature			
Gel time (min.)	9.8	1.9	3.1
Time to peak (min.)	25.2	5.1	7.1
Peak exotherm (°C)	98	99	98
	2	3	1.9

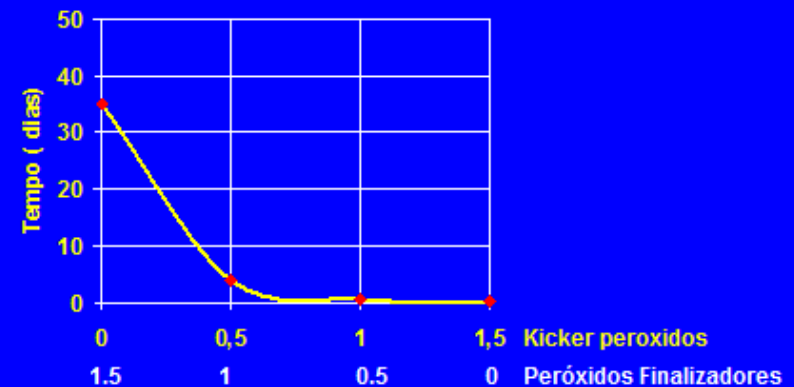
Residual styrene after a cure time

Sistema de Cura para laminados de 4 mm a 120 °C (30 % resina).

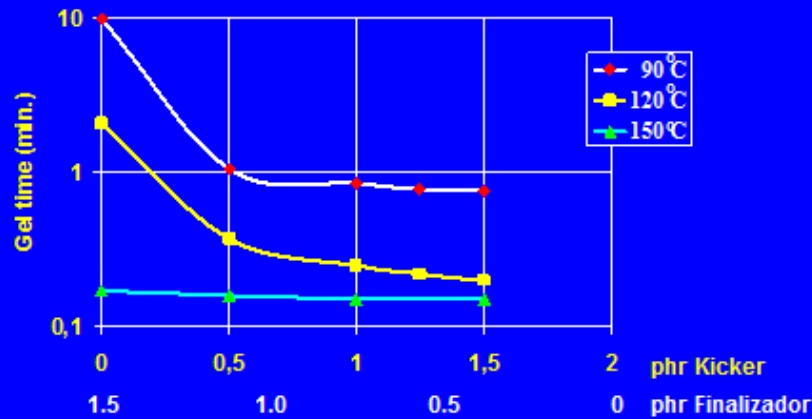
High reactive UP resin	100	100	100
Trigonox HM	---	0.5	---
Perkadox BT-50	---	---	1.5
Trigonox C	1.5	1	0.5
Pot Life (20 °C) 4 mm laminates (dias)	35	2	52
Time temperature			
Gel time (min.)	2.1	0.5	0.6
Time to peak (min.)	4.8	2.9	2.6
Peak exotherm (°C)	174	152	160
	<0.1	0.5	0.3

Residual styrene after a cure time

Pot Life versus diferentes dosagens de peróxidos

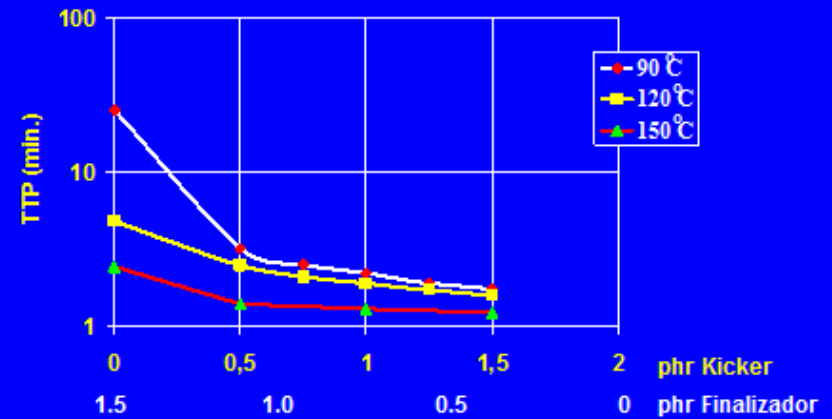


Efeito do Gel Time versus dosagem dos peróxidos kicker e finalizadores



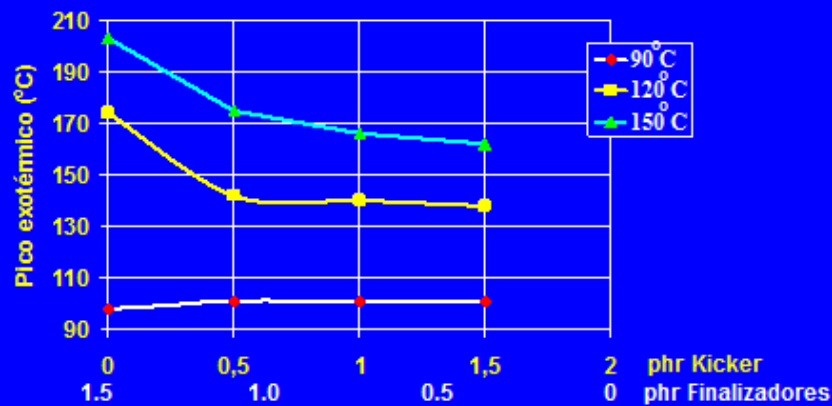
O gel time em laminados de 4 mm a 90-120-150 °C

Efeito do TTP variando dosagem do Kicker e Peróxidos Finalizadores



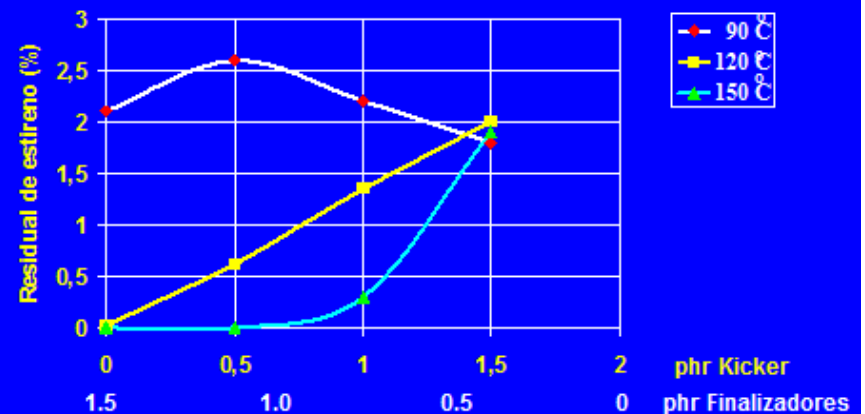
O TTP calculado em laminado de 4 mm a 90-120-150 °C.

Efeito do Pico Exotérmico versus dosagem Kicker e Peróxidos Finalizadores



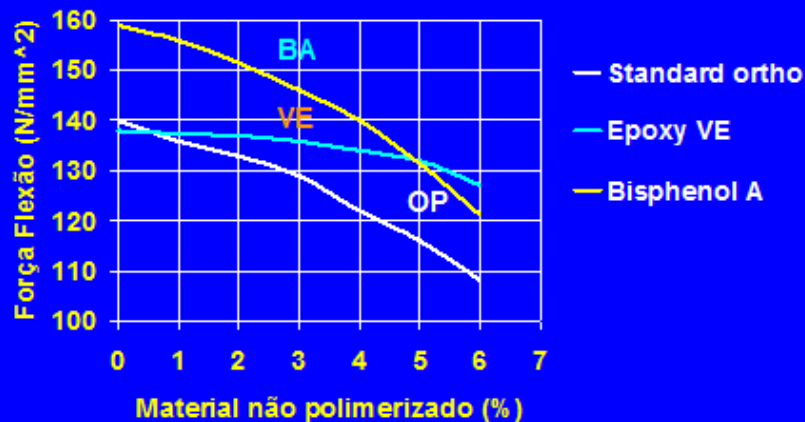
Laminados de 4 mm a 90-120-150 °C.

Efeito do Residual de Estireno versus dosagem Kicker e Finalizadores



Laminados de 4 mm a 90-120-150 °C
Tempo total cura = TTP + 3 min.

A importância de uma boa cura



Efeito do material não polimerizado versus força de flexão

Conclusão (1)

- Gel time e velocidade de cura podem ser efetivamente ajustados pelo uso:
 - Peróxido altamente reativos, chamados kicker+
 - Peróxido baixa reatividade como finalizadores.
- Otimização por adição de um peróxido de média reatividade - homogeneidade do sistema de cura.
- Ajuste do pico exotérmico, até certo ponto por:
 - escolha adequada do peróxido finalizador
 - e/ou aumento da dosagem do chamado peróxido kicker

Sistema de Cura com 03 peróxidos a 120 C laminados de 5 mm – 70 % Fibra

Ortoftálica Alta Reatividade	100	100
Trigonox HM	0.3	0.3
Perkadox BT-50 (BPO)		0.5
Trigonox C	1	0.5
Gel time (min.)	0.4	0.3
TTP (min.)	2.5	1.1
Pico exotérmico (°C)	142	136
Residual estireno após T + 3 min. (%)	0.6	0.4

Conclusão (2)

- Alta performance do pultrudado somente é alcançado através de um sistema de cura ótimo.
- Trigonox HM : boa alternativa como kicker.
- Pot life é muito curto.
- Vantagens : líquido, temperatura ambiente.
- Ganho produtividade
- Menor exotermia