

Éster-vinílicas: altas temperaturas e alongamento

Laminados de
éster-vinílica:
resistência
mecânica

Versáteis, resistentes a uma grande gama de produtos químicos e com alongamento atraente, as resinas éster-vinílicas possuem perfil diferenciado para dominar também os mercados de mineração e náutico. Veja por quê

Entre as resinas para composites que mais se destacam em termos de resistência a produtos químicos, as éster-vinílicas, também chamadas de epóxi éster-vinílicas ou vinilésteres, ocupam um lugar privilegiado. De grande versatilidade, as resinas éster-vinílicas caracterizam-se por conjugar, num só produto, elevada resistência a altas temperaturas e alongamento diferenciado, o que as indica para aplicações – a maioria industriais – continuamente sujeitas a ambientes corrosivos diversos e a elevadas solicitações térmicas e mecânicas.

Corrosão

A corrosão sempre foi um visitante indesejado em plantas industriais. Responsável pelo rápido desgaste e posterior inutilização de tanques, tubos e instalações as mais diversas, a corrosão provocada por produtos químicos é sinônimo de problemas a curto, médio e longo prazos que sempre resultam em trabalhos de recuperação e inevitavelmente em maiores custos. Um número pode ajudar a visualizar o problema. Segundo o professor Fábio Merçon, da UERJ (Rio de Janeiro, RJ), estima-se que mais de 30% do aço produzido no mundo seja usado para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão. Real ou não essa estimativa, o mercado de composites desenvolveu, a partir dos anos 60, e para combater especificamente esse tradicional problema, resinas que se caracterizam pelo elevado potencial de proteção de instalações em aço carbono, concreto e outros substratos: as resinas éster-vinílicas.

Diferenciação

Derivadas do epóxi, que lhes fornece a cadeia molecular central – bem mais extensa que a das resinas poliésteres comuns –, as resinas éster-vinílicas apresentam ligações éster apenas nas extremidades da cadeia. “Isso confere a elas um maior alongamen-

to, ao passo que o desenho das ligações, derivado do epóxi, lhes atribui resistência mecânica aprimorada e ótima resistência a altas temperaturas”, afirmou Alexandre Jorge, gerente de desenvolvimento de negócios da Ashland (Araçariçuama, SP). O maior alongamento dessas resinas se deve a que as ligações cruzadas formadas durante a cura localizam-se somente nas extremidades da molécula, o que deixa toda sua estrutura livre para alongar sob tensão.

Tg e alongamento

Comparativamente, as resinas poliésteres possuem ligações cruzadas ao longo de toda a cadeia, o que aumenta a rigidez do produto curado. “Regra geral, as resinas poliésteres que se tornam mais resistentes a altas temperaturas perdem em alongamento, tornando-se quebradiças”, afirmou Antonio Carvalho, gerente de desenvolvimento da Reichhold (Mogi das Cruzes, SP). “As éster-vinílicas, por sua vez, englobam em uma única molécula duas propriedades que você não consegue obter dos poliésteres simultaneamente: alta temperatura de distorção térmica (HDT ou Tg) e alto alongamento de ruptura”. O HDT específico das resinas éster-vinílicas varia a depender do tipo de resina, o mesmo ocorrendo com o alongamento.

Outras características

Outra distinção das resinas éster-vinílicas em relação às resinas poliésteres tradicionais é a menor contração. “As resinas poliésteres convencionais caracterizam-se pela contração elevada”, afirmou Antonio Carnizelli, gerente técnico da Cray Valley (Taboão da Serra, SP). “Já as éster-vinílicas praticamente não contraem”. Outra propriedade é a adesão. “Os grupos livres de hidroxila que existem nas resinas



Tanques em filament winding: aplicação tradicional

Hereina

Composites World



Plantas industriais: resistência química superior



Veja porque a Reichhold é a parceira ideal para os fabricantes de Composites

Consolidando seu papel como parceira ideal para o segmento de Composites, a Reichhold investe continuamente em P&D para fornecer soluções inteligentes aos seus clientes, combinando sua experiência e tecnologia global às necessidades locais do mercado em que atua.

A Reichhold estará presente na **Feiplar 2010, stand C2**, com suas inovações e soluções em resinas, gelcoats e pastas pigmentadas. Visite a Feiplar e descubra porque a Reichhold é a sua parceira ideal.

Confira abaixo as inovações em produtos Reichhold para a Feiplar 2010:

Pás Eólicas

POLYLITE® 413-573: nova resina poliéster insaturada com sistema especial e inovador de promoção e inibição, adequado para permitir longo tempo de gel com excelente grau de cura, aliado a baixa exotermia de reação que minimiza a marcação dos reforços conhecidos como print through. Aprovada pela certificação internacional Det Norske Veritas (DNV), é indicada principalmente para a fabricação de pás eólicas e para a produção de grandes embarcações.

Caixas D'Água

POLYLITE® 33209-50: lançamento Reichhold para a fabricação de caixas d' água, pelos processos de moldagem spray up e hand lay up. Esta inovadora tecnologia atende 100% as exigências de toxicidade destacadas pela norma NBR 13210, referente à migração específica de estireno e clorometano (< 20µg/L) e estireno residual (2500 mg/kg), com simples pós cura de 3 horas entre 45 - 50 °C.

Saneamento

POLYLITE® PD 3535: inovadora resina poliéster com alongamento de ruptura superior a 3,5% e HDT maior que 80°C, o que faz dela um produto ideal para uso em saneamento, em aplicações de tanques e tubulações, e acessórios reforçados com fibras de vidros, moldados em processos aberto (laminação manual ou à pistola) ou por filament winding.

Fabricação de Moldes

POLYLITE® 33542-25: nova solução 100% Reichhold para tooling, formulada para cura à temperatura ambiente com peróxidos de MEK convencionais. Inovadora tecnologia de processo simples, contração zero, 50% de redução de custo, 80% de redução de tempo e garantia de moldes com maior tempo de vida.



REICHHOLD

Everywhere Performance Matters

Vendas: 0800 194 195
vendas@reichhold.com
Visite nosso novo website: www.reichhold.com



Aplicações náuticas: vantagens em resistência osmótica

um revestimento de outro tipo de material ou mesmo de composites”, explicou.

Tipos

Dois tipos principais de éster-vinílicas derivadas do epóxi destacam-se no mercado: as resinas com base em bisfenol A e as resinas com base em bisfenol F, também chamadas de novolac. Nesses dois tipos, o que os diferencia entre si é um dos reagentes (o bisfenol), enquanto o outro é, em ambos os casos, a epícloridrina. Mas a definição não é consensual. “Voltando um pouco mais, diria que as resinas éster-vinílicas originam-se da reação de metacrilatos com radicais epóxi ou de poliéster bisfenólico”, retrucou Carvalho, da Reichhold, para o qual existe um terceiro tipo de resina éster-vinílica: a híbrida de poliéster bisfenólico. “Ela é uma mistura de éster-vinílica com bisfenólica”, afirmou Carvalho. Seja como for, o mercado é dividido, em sua quase totalidade, pelas resinas éster-vinílicas de bisfenol A e de bisfenol F ou novolac. A participação delas, no mercado de resinas termofixas como um todo, está em 15% no máximo. “Calculo que as resinas éster-vinílicas de forma geral (bisfenol A e novolac) respondem por 10 a 15% das nossas solicitações”, disse Marco Aurélio Forte, assistente técnico da Fiber Center (Santo André, SP).

Outras propriedades

Além do alongamento de ruptura, que no caso das bisfenóis A é de 5 a 6% (enquanto as bisfenóis F amargam apenas 3%), outras propriedades que podem ser elencadas para diferenciar as resinas éster-vinílicas de bisfenol A das de bisfenol F ou novolac são: menor temperatura de distorção térmica, menor coeficiente de difusão e muito menor preço, sempre para as resinas de bisfenol A. “O coeficiente de difusão ou permeabilidade é dado pela maior ou menor quantidade de interligações com o estireno”, explicou Carvalho. “É isso o que explica a menor resistência à penetração de solventes para as éster-vinílicas de bisfenol A”.

Bisfenol A

É consensual no mercado que a grande maioria das aplicações de resinas éster-vinílicas utiliza resinas derivadas do bisfenol A. Por vários motivos, dentre os quais se destaca a abrangência de suas propriedades. “As éster-vinílicas de bisfenol A atendem a uma gama bastante grande de resistência química nos diferentes tipos de ambientes, tipo alcalinos, ácidos, solventes leves e alguns meios oxidantes”, afirma

Jorge, da Ashland. “O mercado aceita melhor resinas que tenham utilização em vários segmentos”, afirmou Wagner Silva, consultor técnico da VI Fiberglass (Guarulhos, SP). “Os aplicadores dizem que compensa mais trabalhar com produtos que possuam abrangência maior. Isso se aplica mesmo no caso de resinas poliésteres modificadas, muito limitadas em termos de gama de produtos”. As temperaturas suportadas pela resina vão de 85° C até 100° C, em grande maioria dos casos.

Mercados

No mercado de corrosão, os principais clientes das resinas éster-vinílicas de bisfenol A e F são fabricantes de tanques, tubos, tubulações e aplicações diversas (lavadores de gases, por exemplo) para indústrias como cloro-soda, papel e celulose, álcool e açúcar, assim como para a indústria química e petroquímica. “Em todos esses mercados, são também importantes os prestadores de serviços, que fazem trabalhos de revestimento os mais variados”, afirmou Renato Ferrara, vendedor técnico da Redelease (São Paulo, SP). Segundo Ferrara, em 90% dos casos as exigências são atendidas por resinas éster-vinílicas de bisfenol A. “As resinas de bisfenol A atendem uma gama bastante grande de resistência química aos diferentes tipos de ambientes, não tão agressivos até uma determinada temperatura”, afirmou Jorge, da Ashland, segundo o qual as resinas de bisfenol A cumprem com as exigências da norma ASTM C581. Em linha geral, quando as exigências anticorrosão e contra a temperatura são superiores, entram em cena as resinas bisfenol F ou novolac.

Bisfenol F ou novolac

As resinas éster-vinílicas de bisfenol F ou novolac são indicadas para aplicações bem específicas, em que a temperatura de trabalho das aplicações supera, no mínimo, 120° C, alcançando em determinadas situações até 200° C. “A estrutura das resinas novolac é mais compacta, gerando um maior agrupamento da molécula, por meio de crosslinks (ligações cruzadas) muito mais densos”, explicou Jorge, da Ashland. “Essa estrutura mais fechada gera maior estabilidade térmica, o que torna a resina mais resistente, por



Peças de grandes dimensões: cuidados na fabricação

Os negócios podem dar certo

Mas para isso, seu distribuidor de matérias-primas precisa ter ampla experiência no mercado de plástico reforçado e, assim, poder oferecer as melhores soluções em produtos e assistência técnica.

Há 20 anos no mercado, a Fiber Center distribui as principais marcas desta indústria, conta com profissionais especializados e, acima de tudo, com a assistência técnica que a consagrou "Distribuidor do Ano" por cinco vezes nos últimos oito anos.



Feche seus negócios com
chave de ouro.
Feche com a Fiber Center.



SEDE E FÁBRICA:

Rua Prof. Giovanni Baptista Raffo, 215 - Chácara Estância Paulista
CEP 08653-005 - Suzano - SP / (11) 4746-5700 / Fax: (11) 4748-3651
Fax vendas: (11) 4746-5716

BELO HORIZONTE: (31) 3411-4080 / **CAMPINAS:** (19) 3281-5111

CURITIBA: (41) 3021-5357 / **SÃO JOSÉ DO RIO PRETO:** (17) 3238-4530

MEGA LOJA DE SANTO ANDRÉ: (11) 4422-9200

FIBER
CENTER

www.fibercenter.com.br



Cascos de embarcações: aplicação vantajosa

exemplo, a solventes”. Essa estabilidade das resinas éster-vinílicas novolac chega a até 150° C, com picos, em alguns casos, de até 200° C. “Nesses casos, você precisa ter uma engenharia trabalhando em cima do equipamento para conseguir alcançar esse tipo de aplicação”, explicou Jorge. Em termos mecânicos, a resina bisfenol F também oferece vantagens. “Essa resistência mecânica é direcionada a empresas que fabricam tanques”, disse Silva, da VI.

Mercados

Os mercados para as resinas éster-vinílicas de bisfenol F ou novolac são bem mais específicos que os das resinas de bisfenol A. “As novolac são utilizadas somente em aplicações muito especiais, em que as exigências de resistência química e térmica são muito elevadas”, disse Carvalho, da Reichhold. “As epóxi novolac têm um diferencial muito grande principalmente em ambientes de ácidos muito fortes”, afirmou Jorge, da Ashland. Em alguns casos, devido ao custo, a resina novolac sofre a competição de similares mais baratas. “Em contato com solvente, a novolac é tão mais cara que os poliésteres de alta interligação com excepcional resistência a solventes concorrem com elas”, explicou. No geral, as novolac são aplicadas comparativamente em poucas situações. “As novolac respondem por um traço no cômputo total”, disse Forte, da Fiber Center.

Bisfenol A ou F?

Entre resinas bisfenol A tradicionais e bisfenol F ou novolac de elevado desempenho, os fabricantes de resinas costumam também disponibilizar resinas de bisfenol A aprimoradas, em especial quanto à temperatura de distorção térmica, que supera a de bisfenóis A tradicionais. “Nessas resinas, o que muda é o tamanho das moléculas, cada vez menor e consequentemente com maior reatividade”, explicou Carvalho, segundo o qual uma resina mais reativa pode ser usada em temperaturas mais altas. Essa estratégia vem sendo utilizada por transformadores que preferem resinas com alongamento superior ao das novolac. “Não são raros os transformadores que mudam para resinas com maior alongamento”, disse Silva, da VI. A comparação, nesse caso, é inevitável. “As resinas de bisfenol A aprimoradas vêm tendo boa aceitação por causa de sua maior flexibilidade e menor rigidez, se comparadas às novolac tradicionais”, afirmou Ferrara, da Redelease. Apesar disso, num mercado habituado a equipamentos sujei-

tos a temperaturas sempre mais altas, as opções por resinas bisfenol F vêm bem a calhar. “Está aumentando o número de clientes que pedem resinas que agüentem maiores temperaturas”, disse Silva. “Em alguns casos, é necessário utilizar as resinas de bisfenol F ou novolac”, admitiu Carvalho, da Reichhold. “Quanto maiores as exigências, especialmente em termos de temperatura, mais é necessário utilizar resinas bisfenol F diferenciadas”.

Especialidades

Em que consistem as especialidades, tomando-se como referência as resinas éster-vinílicas tradicionais? Um primeiro destaque pode ser dado à maior vida útil, em inglês *shelf of life*, das resinas como um todo. “Há alguns anos, o transformador precisava utilizar a resina em 4 meses, no máximo. Hoje, pode guardá-la por um ano, em média”, disse Carvalho, da Reichhold. Mas, se essa característica não é bem uma novidade, outros destaques existem no mercado.

Blendas

Um desses destaques é uma blenda de éster-vinílica com uretano, disponível em vários fabricantes de matéria-prima e ótima por atribuir maior flexibilidade à aplicação. “Essa resina é muito usada para fazer primers e para aderência com metais”, contou Carvalho. “A blenda com uretano proporciona maior alongamento, suportando graus maiores de esforço mecânico”, disse Silva. “A blenda com uretano proporciona um desempenho muito bom também em solventes”, afirmou Forte, da Fiber Center. Outro destaque pode ser dado às resinas éster-vinílicas halogenadas, com bromo ou cloro. “Os halogênios atribuem resistência à propagação de chama”, explicou Jorge, da Ashland.

Adesão, inibidores, etc.

Outra novidade são resinas com elevado alongamento e altíssima força de adesão (o dobro das éster-vinílicas de bisfenol A tradicionais), indicadas para, por exemplo, laminação de equipamentos feitos em duas ou mais partes. A inserção de novos pacotes de inibidores também podem fazer a diferença. “Em resinas como novos inibidores, a resistência mecânica inicial é muito maior do que nas resinas antigas, proporcionando propriedades mecânicas diferenciadas num período muito menor”, explicou Jorge. “As resinas atuais vêm em ‘pacotes’ muito melhores do que no passado”, disse Carvalho, informando que os atuais fabricantes de resinas já disponibilizam as resinas com os novos pacotes de inibidores.

Novas novolac

Uma novidade que está vindo por aí, por enquanto importadas, são as resinas novolac com maior alongamento. “Esse tipo de resina, ao mesmo tempo que atende ambientes com solventes, retém propriedades mecânicas em alta temperatura bastante boa, além de ter um alongamento de ruptura 50% mais alto que as novolac tradicionais”, contou Jorge, da Ashland. Outra novidade, ainda em resinas novolac, são novas resinas de altíssima interligação, maior que as

A REDELEASE E A VI FIBER SÃO NOMEADOS DISTRIBUIDORES OFICIAIS DA AkzoNobel

Butanox® é a marca líder mundial de peróxidos de metil etil cetona (MEKP). Esses produtos são usados para a cura de resinas termofixas e revestimentos. Butanox® é um ingrediente vital para produzir desde banheiras a carros esportivos, assim como varas de pesca e tanques de armazenagem química. E agora você pode contar com as distribuidoras VI Fiber & Redelease.



Butanox®
AGORA TEM
ENDEREÇO
CERTO!

Redelease
Distribuindo Qualidade, Fornecendo Soluções

Central de Vendas
Tel.: 11 2907.1840

Vila Guilherme
Rua José Bernardo Pinto, 670
Vila Guilherme - 02055-001
São Paulo - SP

Freguesia do Ó
Rua Enéas Luiz Carlos Barbanti, 628/630
Freguesia do Ó - 02911-000
Tel.: 11 3931.9755

redelease@redelease.com.br
www.redelease.com.br



Fiberglass

Investindo no futuro com responsabilidade

Guarulhos
Tel.: 11 2413.0344
mascote@vifiber.com.br
www.vifiber.com.br



novolac atuais. “O HDT desse tipo de resina é por volta de 160° C, uma enormidade”, apresentou Carvalho.

Especificações

Na prática, a opção, em grandes obras, por uma ou outra resina, seja poliéster ou bisfenólica, é algo que quase sempre depende da especificação por parte dos escritórios de engenharia responsáveis pelas obras. “As resinas já vêm especificadas”, constatou Carvalho. Isso faz com que a iniciativa por escolher resinas diferenciadas, ao menos em grandes obras, não exija tanto a iniciativa do transformador. Independente disso, as resinas poliésteres dificilmente são as escolhidas. “Hoje, a diferença de preço entre éster-vinílicas e poliésteres não é tão significativa como no passado”, contou Jorge, da Ashland.

Epóxi

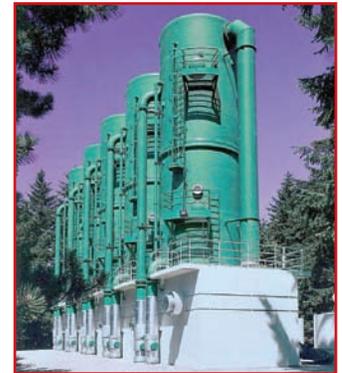
O leitor pode, por outro lado, estar se perguntando: por que não escolher logo pelas resinas epóxi, cujo radical proporciona tão boas propriedades às resinas éster-vinílicas? Boa pergunta. “Realmente, as epóxi proporciona, alongamento alto e temperatura de uso elevada. Acontece que as resinas epóxi são difíceis e muito custosas de processar”, explicou Carvalho. “Isso criou para as éster-vinílicas um nicho de mercado excepcional, nicho que vem sendo aproveitado pelos fabricantes de resinas e transformadores desde os anos 50, quando as éster-vinílicas foram sintetizadas pela primeira vez”. Fica a questão: será que o mercado para as éster-vinílicas pode crescer ainda mais?

Novos mercados

Tradicionalmente utilizadas no mercado de corrosão, que responde por quase todas suas aplicações, as resinas éster-vinílicas podem, porém, abarcar novos mercados, como por exemplo o de pás para energia eólica. “Não vejo por que esse mercado não coloca como opção as resinas éster-vinílicas”, afirmou Carvalho. “É puro desconhecimento”. “Uma pá eólica precisa de resinas com resistência à fadiga mecânica muito alta. Até alguns anos atrás, muitos especialistas diziam que era quase impossível que uma resina EV pudesse ter aplicação nesse mercado, tradicional da resina epóxi pura”, disse Jorge, da Ashland. “Acontece que essa opção existe, já sendo comercializada em alguns desses transformadores”. Outro mercado em vista é o de tubulações para o mercado de óleo e gás. “Venho participando de reuniões da ISO 14692, aplicada ao mercado de óleo e gás, e segundo ela podem ser usadas também resinas poliéster e éster-vinílicas”, contou Carvalho, da Reichhold. “Ou seja, já está na norma, sendo que para efetivamente a usarem serão necessários, é claro, muitos ensaios”, explicou.

Outros mercados ainda de destaque são o de mineração e o náutico. “A extração e refino de metais oferece às resinas éster-vinílicas uma grande oportunidade, já explorada no exterior, pois praticamente todas as etapas do processo de extração de metais podem contar com elas”, explicou Jorge, da Ashland. Nessas aplicações, as éster-vinílicas proporcionam diversas vantagens em relação a ligas metálicas, dentre

as quais a maior resistência química aos sais de cloro ácidos (sendo idêntica a resistência ao ácido clorídrico) e resistência superior em relação ao aço inoxidável. “As aplicações em composites requerem também menor manutenção”, disse Jorge. Tubos e tanques para esse mercado estão incluídos nessas utilizações potenciais. Aplicações específicas do mercado náutico também são interessantes para as resinas éster-vinílicas, que contudo não oferecem resistência



Tanques de armazenagem: aplicação tradicional das éster-vinílicas

aos raios ultravioleta. “Para se evitar as bolhas osmóticas, é ideal o uso das éster-vinílicas”, disse Carvalho, da Reichhold. “Para o raio UV basta colocar um gelcoat isoftálico, sendo que por baixo dele aplica-se a resina éster-vinílica, e pronto, acabou o problema”. Isso sem contar com o próprio gelcoat. “Ao se fazer um gelcoat para uma embarcação ou para uma piscina, o ideal é utilizar éster-vinílica, graças a sua melhor performance contra a hidrólise”, disse Carnizeli, da Cray Valley. “O gelcoat de resina éster-vinílica tem uma resistência maior, sendo superior aos convencionais, mesmo os de primeira linha”, disse Forte, da Fiber Center. “Com respeito ao amarelamento, isso já foi resolvido através de formulações, utilizando aditivos inibidores absorvedores de ultravioleta, especiais para diminuir essa degradação”.

Outro mercado interessante é o de sistemas de tratamento dos gases de combustão (Fuel Gas Dessulphurization ou FGD), que é um sistema onde são tratados os gases de combustão para tirar o enxofre e diminuir o lançamento desses gases na atmosfera. “Esse é um mercado muito grande nos Estados Unidos, talvez seja um de nossos maiores mercados nos Estados Unidos”, contou Jorge, da Ashland. Outro mercado ainda é o de fertilizantes, já com obras no Brasil.

Crescimento

Há um virtual consenso entre fabricantes de matérias-primas e distribuidores de que o mercado de resinas éster-vinílicas cresce à taxa média de 10% ou 12% ao ano. Para o futuro, as perspectivas são otimistas, tanto nos mercados tradicionais como nos novos. “Houve um crescimento bastante significativo em todos os mercados, com ênfase no de papel e celulose. Além disso, as éster-vinílicas têm aumentado o seu uso em aplicações em que a resina tradicional era a poliéster isoftálica e iso com NPG”, disse Jorge. “No mercado náutico, por exemplo, onde promove um aumento da vida útil do casco, qual seja, no *steam coat*, ela já substituiu as isoftálicas e as bisfenólicas, sendo que estas não possuem nenhuma vantagem em relação às éster-vinílicas”. “Um mercado crescente é o do álcool”, disse Carnizeli. “A todo momento, abre uma nova usina. Você tem aí o potencial de utilizar as resinas éster-vinílicas”, afirmou. “Um mercado aquecido, normalmente e expansão, é o petrolífero”, afirmou Silva, da VI. Já para as resinas mais baratas, essa substituição contudo é difícil, em virtude das diferenças de preço.