

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DA FOTOPOLIMERIZAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE UM OLIGÔMERO
URETANO ACRILADO ALIFÁTICO PARA APLICAÇÃO EM REVESTIMENTOS
PARA MADEIRA**

Autor: Valéria do Carmo Barbosa

Orientador: Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Janeiro - 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

B234e Barbosa, Valéria do Carmo
 Estudo da fotopolimerização e degradação de um
 oligômero uretano acrilado alifático para aplicação em
 revestimentos para madeira / Valeria do Carmo Barbosa.
 --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

 Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Fotopolimerização. I. Mei, Lucia Innocentini. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of the photopolymerization and degradation of an
 aliphatic acrylate urethane oligomer for application in
 coatings for wood.

Palavras-chave em Inglês: Photopolymerization

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Leila Peres, Helio Wiebeck

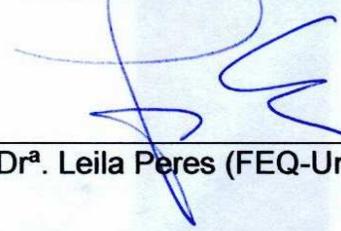
Data da defesa: 28/01/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

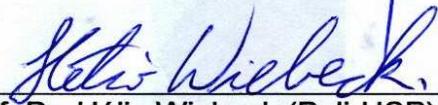
Dissertação de Mestrado defendida por Valéria do Carmo Barbosa e aprovada em 28 de janeiro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei - Orientadora



Prof^a. Dr^a. Leila Peres (FEQ-Unicamp) - Titular



Prof. Dr. Hélio Wiebeck (Poli-USP) - Titular

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela aluna Valéria do Carmo Barbosa, aprovada pela Comissão Julgadora em 28 de janeiro de 2008.



Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei - Orientadora

Ao meu pai, (em memória), que sonhou com este trabalho muito antes de mim;
A minha mãe, por acreditar neste sonho e nunca me deixar desanimar;
A minha irmã, que sempre assistiu tudo de perto;

E ao meu grande amor, minha filha.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a Dr^a Lucia Helena Innocentini Mei, que me deu a oportunidade de realizar este trabalho juntamente com o Departamento de Tecnologia de Polímeros (DTP).

À Engenheira Maria Cristina, Diretora da Renner Sayerlack, pela compreensão e pelo carinho.

À Renner Sayerlack S.A., que me permitiu a realização deste trabalho.

À minha mãe, Lourdes, minha irmã Viviane e meu cunhado Bruno, pela paciência, apoio e carinho.

Ao Fernando pelo amor e compreensão.

À amiga Isabella, por acreditar no trabalho desde o primeiro momento.

Ao prestativo José Eduardo Volponi do CPQD, pela disponibilidade nos ensaios de DPC.

Aos amigos da Renner Sayerlack, em especial a Adriana, Arnaldo, Carlos, Clemildes, Elaine, Gilberto, Julio, Lílian, Maristela, Slanzi e Syrleid.

E a todos que, direta ou indiretamente, me ajudaram e torceram por mim.

RESUMO

Vernizes obtidos por tecnologia de cura ultravioleta têm um grande campo de aplicação em revestimentos para madeira, sendo por isto bastante usada na Indústria Moveleira. Além disto, esta tecnologia é hoje importante do ponto de vista ambiental por ser considerada uma tecnologia limpa, já que sua formulação é livre de solvente, sendo considerada zero VOC ^[1, 2]. Sendo assim, esta tecnologia tem sofrido um grande avanço tecnológico, com o propósito de garantir revestimentos cada vez mais nobres e de melhor qualidade. Para isto buscam-se um aprimoramento das matérias-primas utilizadas nestas formulações, os oligômeros, monômeros e fotos-iniciadores. Além de matérias-primas, também processos de cura adequados são necessários para obter a excelência em acabamentos com tecnologia ultravioleta. Sendo assim este trabalho mostra a técnica de infravermelho, FT-IR, como uma poderosa ferramenta para avaliar e quantificar processos de cura para tecnologia ultravioleta ^[3].

ABSTRACT

Coatings that use technology of ultraviolet radiation (UV) cure have a big application field in wood recovering and are widely used in the furniture industry.

Besides that from the environmental point of view this technology is very important nowadays and the main reason is that the UV coatings formulations are free of solvent and considered zero VOC^[1,2].

Because of it, this technology has been having a great advance, with the purpose of guarantee films more and more noble and of higher quality. For this the raw materials present in these formulations, the oligomers, monomers and photoinitiators, are constantly being improved. Besides the raw materials, adequate cure process are necessary to obtain the best results in this technology.

This work shows the infrared technique, FT-IR, as a powerful tool to evaluate and quantify the UV curing process^[3].

SUMÁRIO

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO	01
CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 A cura por radiação	03
2.2 Os componentes de uma formulação curável por radiação	06
2.2.1 Os sistemas acrilados	07
2.2.2 O sistema foto-iniciador	09
2.2.2.1 Tipos de foto-iniciadores para cura por radicais livres	10
2.2.2.1.1 Foto-iniciadores do Tipo I	10
2.2.2.1.2 Foto-iniciadores do Tipo II	11
2.2.3 Estabilizantes à luz	12
2.3 O processo de cura por radiação	13
2.4 Os equipamentos utilizados no processo de cura por radiação	15
2.4.1 Equipamentos para a cura por radiação ultravioleta	15
2.4.1.1 A geração da radiação ultravioleta	16
2.4.1.2 Refletores	18
2.4.1.3 Os parâmetros que influenciam a cura por radiação	20
2.4.1.4 Radiometria	21
2.5 O envelhecimento de revestimentos curados por radiação	25
2.5.1 Ensaios de envelhecimento natural e acelerado	27
2.5.2 O efeito do envelhecimento em sistemas poliméricos	28
2.5.2.1 Mecanismos de degradação por envelhecimento	29
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Equipamentos utilizados neste trabalho	35
3.2 Matérias-Primas	35
3.2.1 Resina uretana acrilada alifática	36
3.2.2 Fotoiniciadores	36
3.2.3 Absorvedor de radiação ultravioleta após a cura	38
3.2.4 Estabilizante à luz	38

3.3	Preparação das tintas	39
3.3.1	Preparação de tintas para o estudo do melhor foto-iniciador, bem como sua concentração.	39
3.3.1.1	Avaliação da influência do teor de cada um dos fotoiniciadores – cura no DPC	40
3.3.1.2	Avaliação da influência do teor de foto-iniciador para os estudos da durabilidade dos filmes curados – cura no túnel UV	40
3.3.2	Preparação de tintas denominadas FA1, FA2, FB1 e FB2 para o estudo de estabilizante e absorvedor UV na durabilidade dos filmes curados – cura no túnel UV.	40
3.3.3	Teste reológico para as tintas	41
3.4	Obtenção e cura dos filmes	42
3.4.1	Aplicação do filme	42
3.4.2	Cura dos filmes	42
3.4.3	Radiômetros	43
3.4.4	Equipamento para envelhecimento acelerado das amostras	43
3.5	Caracterização das tintas e dos filmes curados	43
3.5.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR	43
3.5.2	Fotocalorimetria diferencial – DPC	44
3.5.3	Dureza Persoz	45
3.5.4	Medidas de brilho	46
3.5.5	Índice de amarelecimento	47
	CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	Reologia	48
4.2	Monitoramento do grau de cura	49
4.2.1	Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho - FT-IR.	49
4.2.2	Grau de cura obtido pela técnica de DPC	56
4.3	Testes de estabilidade	58
4.3.1	Resistência ao intemperismo	58
4.3.1.1	Brilho	58

4.3.1.2 Dureza:	61
4.3.1.4 Índice de Amarelecimento	65
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	72
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS	73

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A cura por radiação é uma tecnologia que vem apresentando um importante crescimento, resultado de suas vantagens tanto tecnológicas como ambientais. Em função do seu avanço tecnológico quanto ao aprimoramento das matérias-primas, oligômeros e foto-iniciadores, esta tecnologia tornou-se apropriada para o uso em materiais utilizados em ambientes externos. Um requisito importante para o uso em larga escala de materiais curados por radiação, é que eles sejam estáveis em relação à degradação causada por agentes atmosféricos. Alguns dos indícios de degradação facilmente reconhecidos são o amarelecimento, a redução do brilho, alterações da dureza, perda da aderência do substrato, aumento da permeabilidade à umidade e ao oxigênio, perda de flexibilidade e variações dimensionais.

A literatura tem apresentado uma série de resultados e associação entre os dados de envelhecimento, quer seja natural quer seja por envelhecimento acelerado em laboratório, e diversos parâmetros responsáveis pela degradação dos filmes poliméricos curados por radiação. Alguns estudos referenciais mostram que filmes de revestimento, tintas e vernizes curados por radiação ultravioleta, apresentam pouca durabilidade quando expostos a ambientes externos, se comparados a filmes obtidos por sistemas convencionais de cura, por exemplo, temperatura e catalisador.

A degradação pode ser definida em termos de mudanças físicas e químicas que ocorrem ao longo da exposição, resultando em diferentes graus de perda das propriedades que o filme apresenta logo após sua formação (9). Algumas das possíveis origens de natureza química destas alterações são: presença de grupos funcionais ativos residuais, monômero residual, foto-iniciador residual, centros de oclusão de radicais livres, produtos de foto-fragmentação, decomposição de peróxidos, reações de oxidação, reações de hidrólise, reações induzidas pela radiação UV da luz solar e reações induzidas pelo calor. Dentre as causas de natureza física, podem ser destacadas: aderência interfacial inadequada, perfil diferencial da cura, contração de volume durante a cura (estresse interno), degradação pelo calor, degradação mecânica (estresse externo e vibração), penetração de umidade, ingresso e migração de pequenas moléculas (O_2 , por exemplo). Alguns dos defeitos podem ser introduzidos em estágios iniciais pelo próprio processo de iniciação, outros podem ser

consequência do rápido processo químico de polimerização, outros podem ainda se desenvolver posteriormente, a partir da interação entre o filme polimérico e o ambiente.

As mudanças nas propriedades físicas provocadas pela ação atmosférica podem ser atribuídas à quebra da cadeia e formação das ligações cruzadas. A quebra da cadeia leva a redução da massa molar, resultando na perda das propriedades que dependem do tamanho da cadeia, como as propriedades mecânicas. Por outro lado, a formação de ligações cruzadas leva a um aumento na massa molar, que geralmente conduz a um produto mais quebradiço e à perda de flexibilidade e alongamento (10). Na prática, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente, dependendo da natureza do sistema polimérico submetido ao intemperismo. O ponto chave é que o formulador escolha a combinação de resina, monômero, e condições de cura, de modo que o revestimento final tenha as melhores propriedades, em função da massa molar e da densidade de ligações cruzadas obtidas.

Poucos trabalhos têm sido encontrados relacionando o envelhecimento de materiais curados por radiação UV com o grau de cura a que foram submetidos. Neste trabalho foi avaliado o comportamento das possibilidades mecânicas de filmes de vernizes curados por radiação UV submetidos ao intemperismo em função do grau de cura e do tempo de exposição em câmara de envelhecimento do tipo QUV. Foram avaliadas bandas de absorção característica do infravermelho relacionadas ao processo de cura. Além disso, propriedades de dureza, brilho e retenção de brilho e índice de amarelecimento relacionado ao processo de cura e da degradação dos filmes de verniz também foram avaliados.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A cura por radiação

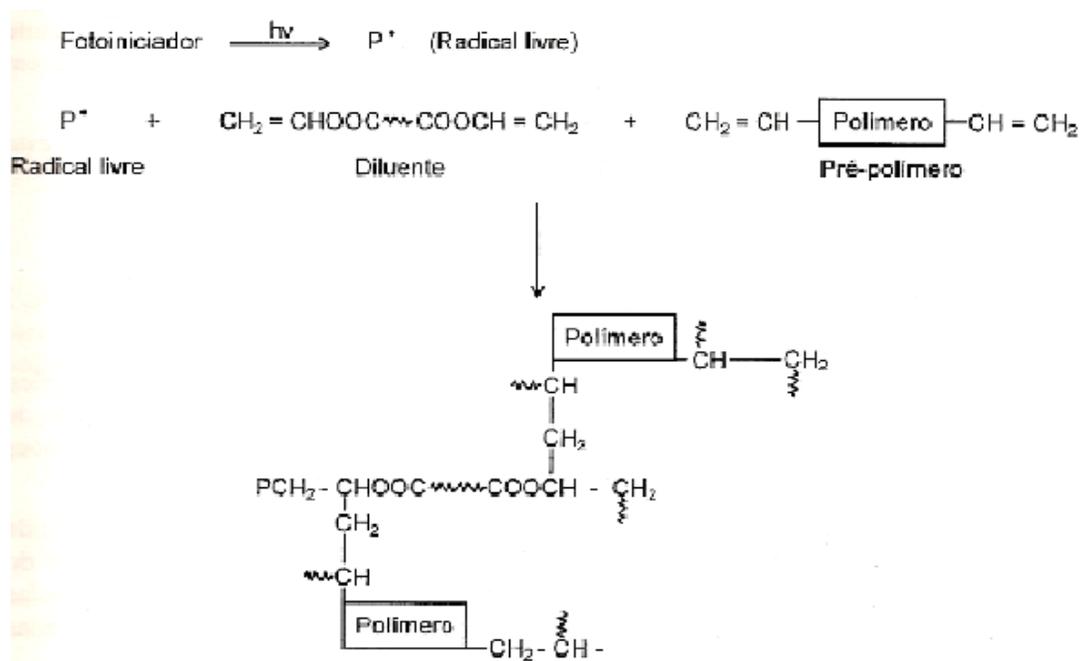
A cura de materiais poliméricos por radiação é a conversão de um líquido reativo a um sólido, por meios de reações de polimerização e reticulação entre as espécies presentes, promovidas pela interação do sistema químico com a radiação incidente (PAPPAS, 1980).

Os dois processos principais empregados em escala industrial são ativados por radiação ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB). Nos dois casos, o processo de cura envolve reações de polimerização e reticulação com etapas de iniciação, propagação e terminação.

As formulações utilizadas nestes sistemas são formadas essencialmente de oligômeros, monômeros e aditivos. O oligômero é responsável pelas propriedades do filme curado e sua aparência. O monômero é utilizado como um diluente reativo, permanecendo no produto final. Nos processos de cura por radiação UV é necessário o uso de foto-iniciadores, pois, apesar do oligômero e monômero serem capazes de absorver radiação UV de suas insaturações, a taxa na qual isto ocorre é muito lenta, levando a um processo técnico e economicamente inviável. Os foto-iniciadores são moléculas capazes de absorver a radiação UV e formar radicais livres iniciando a reação de polimerização e de formação de ligações cruzadas. (DUFOR et al., 1991). Os aditivos são incorporados à formulação com a finalidade de conferir propriedades específicas de aplicação, como alastramento, nivelamento, aderência, mudança de tensão superficial e otimizar as características desejáveis no produto curado.

A FIG. 2.1 apresenta um esquema das etapas do processo da cura por radiação ultravioleta (ALLEN et al., 1991).

Figura 2.1 – Etapas do processo de cura por radiação ultravioleta.



Uma das principais vantagens dos sistemas curáveis por radiação, é a redução da emissão de componentes orgânicos voláteis sendo essa emissão próxima a zero, uma vez que todos os componentes da formulação foto-curável reagem ou permanecem no filme curado. Além desta importante vantagem ambiental, estes sistemas consomem menos energia, pois não há necessidade de grandes estufas para evaporação do solvente ou ativação térmica, levando à redução dos custos de operação. Obviamente, a eliminação de solvente também representa uma economia calculada, pois não é necessário o gerenciamento do armazenamento, manuseio, recuperação do solvente e da sua disposição de modo seguro e ecologicamente correto, que envolvem custos consideráveis no processo produtivo. Deve-se considerar também a perda do solvente, que funciona como um simples diluente. Em outras palavras, a espessura do filme resultante após a evaporação do solvente pode ser reduzida a 40% da camada aplicada no revestimento líquido.

Outra importante vantagem desta tecnologia se relaciona ao fato do processo de cura ocorrer à temperatura ambiente, permitindo que substratos sensíveis ao calor tais como, plásticos, circuitos impressos de papel, madeira e outros possam ser revestidos ou pintados

com produtos curáveis por radiação, sem sofrer interferência nas suas propriedades originais.

Além disso, as reações são muito rápidas, da ordem de décimos de segundo na cura UV, permitindo taxas de produção significativamente maiores que os processos tradicionais da cura, como, por exemplo, em estufas. Dependendo da natureza da formulação a ser curada, as linhas de produção atingem velocidades em torno de centenas de metros por minuto, levando ao aumento da produtividade. A indução da cura por radiação possibilita também, como vantagem, os processos de operações múltiplas, isto é, um substrato por ser revestido ou impresso com uma ou mais cores, ser curado, receber mais uma camada de verniz, ser curado novamente sem a necessidade de passar pelas etapas de secagem e de resfriamento entre as operações.

Outras vantagens desta tecnologia estão nas propriedades intrínsecas dos produtos obtidos, como resistência química e mecânica associados ao alto brilho e à obtenção de superfícies macias. A superfície do filme curado é mais uniforme do que a obtida nos processos a base de solvente, onde micro-crateras são geradas em decorrência do rompimento de minúsculas bolhas do material polimérico para a liberação e volatilização do solvente durante a cura.

As linhas de produção que utilizam outras tecnologias podem ser facilmente adaptadas para o uso da tecnologia de cura por radiação. As instalações devem ser projetadas de acordo com as necessidades de produção. O investimento para instalação de equipamentos para cura por radiação ultravioleta, que é de natureza extremamente versátil, é similar ao de uma linha convencional (KOLESKE 2002).

O crescimento do uso da tecnologia de cura por radiação tem apresentado constante evolução desde seu surgimento em meados de 1950. Atualmente esta tecnologia é utilizada praticamente em todos os tipos de substratos e processos de aplicação (manual, cortina, imersão, eletrostática, cilindros, telas, etc.) do revestimento sobre o substrato. O avanço da tecnologia se deve à melhoria na reatividade e eficiência das resinas e foto-iniciadores, bem como ao constante aprimoramento dos equipamentos de cura, incluindo lâmpadas UV com comprimento de onda específico. Por todas as razões expostas acredita-se que a tecnologia de cura por radiação, que hoje já apresenta grande aceitação, possa experimentar um crescimento significativo nos próximos anos (CASTANHO et al., 1999).

A penetração do uso desta tecnologia no nosso cotidiano pode ser exemplificada com as seguintes aplicações: “compact discs”, impressão gráfica, embalagens plásticas, móveis, placas de circuito impresso em diferentes equipamentos elétricos, papéis de parede, revestimentos para madeira ou PVC, refletores de lanternas de veículos, rótulos auto-adesivos, cartões de crédito, dentre outras (ROTTA et al., 2001).

2.2 Os componentes de uma formulação curável por radiação

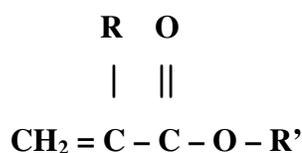
Os componentes de uma formulação curável por radiação que serão discutidos, se restringem à cura por radiação ultravioleta.

Os componentes de revestimentos e tintas curáveis por radiação são: pré-polímeros ou oligômeros, monômeros, foto-iniciadores ou foto-sensibilizadores (somente para cura por radiação ultravioleta), pigmentos e outros aditivos (PAPPAS, 1980). Os pré-polímeros ou oligômeros utilizados comercialmente são poliéster acrílico, epóxi acrilado, uretano acrilado e silicone acrilado, apresentando cadeias moleculares de comprimento médio. Os monômeros têm a mesma função dos solventes no sistema convencional, ou seja, reduzir a viscosidade dos pré-polímeros. Porém, são compostos reativos e permanecem no filme de revestimento curado, ao contrário dos solventes de sistema convencionais que são eliminados durante a cura. A maioria dos revestimentos curados por radiação são sistemas acrilados, e os monômeros, em geral, são ésteres acrílicos. Os foto-iniciadores absorvem a radiação ultravioleta dando origem às espécies reativas necessárias para iniciar a reação de polimerização. A escolha deste componente vai depender da espessura, da cor do filme que está sendo curado e da velocidade do processo. Os pigmentos e os outros aditivos utilizados nas formulações curáveis por radiação, são, na maioria dos casos, os mesmos utilizados nas tintas convencionais. O absorvedor UV é um importante aditivo incorporado à formulação para prevenir a degradação dos produtos curados quando expostos à radiação solar. São sistemas aromáticos modificados, transparentes à luz visível, e capazes de absorver a radiação UV sem formarem espécies reativas ou radicais. Devido à sua capacidade de absorver luz UV, estas substâncias podem interferir na cura por competição com o foto-iniciador pelos fótons UV emitidos pela lâmpada. Contudo, é possível juntar numa mesma formulação foto-iniciador e absorvedor UV que atuem em janela espectral diferente,

permitindo que o foto-iniciador seja ativado seletivamente. Outro tipo de aditivo que vem sendo introduzido nos sistemas curados por radiação UV é o supressor de radicais. São compostos amínicos da classe “Hindered Amine Light Stabilizers” (HALS), que não apresentam significativa absorção da radiação UV. Os aditivos HALS previnem a degradação do filme curado por conversão catalítica de radicais a compostos estáveis. Estes aditivos não interferem na cura porque sua ativação requer uma etapa lenta de oxidação de modo que seu efeito estabilizador ainda não está desenvolvido no momento da fotopolimerização, onde ocorre a geração de radicais livres por ação do foto-iniciador (BECK et al., 1999, 2000; BECK et al., 1991).

2.2.1 Os sistemas acrilados

Os acrilados são compostos insaturados que possuem estrutura susceptível à iniciação com uma variedade de foto-iniciadores geradores de radicais livres. A estrutura geral dos acrilados pode ser representada como:



O R é um hidrogênio nos acrilados e um grupo metila nos metacrilados e, R' pode ser qualquer um dos grupos já mencionados (epóxi, uretanas, poliésteres, poliéteres, silicões e outros). Os acrilados polimerizam mais rapidamente que os metacrilados (KOLESKE, 2002).

Os acrilados monofuncionais são compostos de baixa viscosidade, normalmente utilizados como diluentes reativos. Eles possibilitam a redução da viscosidade da formulação favorecendo a obtenção de boas características de aplicação, isto é, boa fluidez para obter camadas uniformes do filme úmido. De modo geral, quando os acrilados monofuncionais são utilizados sozinhos, as propriedades finais do filme não são as normalmente desejadas. Os acrilados difuncionais ou com funcionalidades maiores (tri, tetra, pentafuncionais) são então usados em conjunto para auxiliar na rápida polimerização

e gerar reticulação, que otimiza as propriedades mecânicas, resistência a solventes e outras características.

Muitos monômeros difuncionais são usados para conferir baixa viscosidade e alta reatividade para o produto líquido, garantindo um bom balanço de densidade de reticulação no filme curado.

Os monômeros difuncionais, tendo uma massa molar maior que muitos monômeros monofuncionais, possuem, geralmente menor volatilidade, apresentando odor menos pronunciado e risco de inflamabilidade reduzido. Entretanto, eles tendem a ser mais viscosos, levando a um poder menor de redução de viscosidades do pré-polímero.

As propriedades principais que devem ser consideradas na seleção do monômero, ou do conjunto de monômeros, que será utilizado na formulação curável por radiação são o poder de diluição, a reatividade, as propriedades mecânicas fornecidas ao filme curado, a tensão superficial, o encolhimento do filme após a irradiação, a volatilidade e a resistência ao envelhecimento, principalmente devido ao desenvolvimento da cor (amarelecimento).

Os oligômeros acrilados mais utilizados na cura por radiação são epóxi acrilados e uretanas acriladas, preferencialmente as difuncionais. Estes materiais oligoméricos são compostos de alta viscosidade diluídos com monômeros acrílicos mono e difuncionais para facilitar a aplicação. As uretanas acriladas são de dois tipos e dependem do isocianato – aromático ou alifático – empregado na sua preparação. Estes tipos podem ser subdivididos em classes que dependem da natureza do polioliol utilizado na sua fabricação. A reação de um grupo isocianato com um grupo hidroxila de um monômero acrílico ou metacrílico irá gerar a uretana acrilada correspondente. Se forem utilizados diisocianatos, então serão obtidos acrilatos difuncionais. Ao contrário das resinas epóxi acriladas, as uretanas acriladas podem ser preparadas a partir de uma grande variedade de matérias-primas, possibilitando muitas reações na preparação de uma grande variedade de propriedades dos produtos finais. As uretanas acriladas provavelmente oferecem uma variedade maior de propriedades que qualquer outra classe de oligômeros usada na cura por radiação (KOLESKE, 2002).

As resinas uretanas acriladas fornecem excelente resistência química, dureza e adesão aos substratos mais difíceis. As modificações possíveis na molécula, como variações no comprimento da cadeia e níveis de insaturação e outros parâmetros funcionais, irão produzir revestimentos com grande variedade de propriedades. As uretanas alifáticas, quando comparadas com as aromáticas, geram produtos com maior estabilidade quando

expostos à radiação solar, porém são mais caras. As uretanas acriladas são recomendadas para formulações que exigem alta resistência à abrasão, como o uso no revestimento de pisos, por exemplo. Elas também são usadas em revestimentos para madeira, vernizes, tintas e adesivos. Elas são apropriadas para o uso em uma variedade de substratos plásticos flexíveis como PVC e filme poliéster devido as suas propriedades de adesão e flexibilidade (ROFFEY, 1982; ALLEN et al., 1991).

2.2.2 O sistema foto-iniciador

Os sistemas de cura por radiação UV são divididos em dois grandes grupos: (a) por formação de radicais livres e, (b) catiônico, por ação de superácidos muito reativos formados a partir da irradiação de seus aromáticos especiais.

Reações ativadas por radicais livres são extremamente rápidas e a cura é praticamente instantânea, conforme discutido anteriormente. Nos sistemas catiônicos, a ativação do foto-iniciador é igualmente rápida, mas a ação das espécies ativas formadas sobre os grupos reativos presentes nas resinas e nos monômeros, tem uma cinética sensivelmente mais lenta que a dos radicais livres. O processo de cura nestes casos pode demorar várias horas para se completar. Evidentemente, cada sistema tem suas vantagens.

No presente trabalho foi utilizado o sistema curável por ação de radicais livres, razão pela qual os iniciadores catiônicos não serão apresentados ou discutidos.

Para ocorrer uma reação fotoquímica é necessário que um fóton seja absorvido para iniciar a reação. Nem todas as moléculas absorvem radiação no comprimento de onda da radiação incidente e, mesmo que a radiação possa ser absorvida, pode não gerar radicais. Se ocorrer a geração de radicais livres, a taxa pode ser tão lenta que torna o processo inviável. Para uma aplicação prática, é necessário a presença de grupo cromóforo adequado, para ocorrer absorção de fótons, no mesmo comprimento de onda emitido pela fonte de radiação ultravioleta ou luz visível.

A radiação ultravioleta (e também a luz visível sob determinadas condições), induz os mecanismos de cura envolvendo uma reação fotoquímica no início do processo de cura pela absorção de um fóton por uma molécula presente na formulação do revestimento. A absorção do fóton leva à geração de espécies que são capazes de iniciar a polimerização dos componentes da formulação. Esta molécula foto-absorvedora é o foto-iniciador. Assim, um

foto-iniciador, ou um sistema de foto-iniciadores, são compostos de moléculas, ou de uma combinação de moléculas que, quando expostas à radiação, iniciam a polimerização em uma taxa de reação muito maior do que iria ocorrer na ausência de foto-iniciador. Se outros componentes da formulação absorvem luz no mesmo comprimento de onda que o foto-iniciador, eles competem entre si pela incidência, reduzindo a eficiência do processo de iniciação. Esta competição pode ser exacerbada, pois muitos componentes que absorvem a radiação, como os pigmentos, são usados em concentrações maiores que a concentração do foto-iniciador. Por esta razão, o sistema foto-iniciador deve ser cuidadosamente selecionado. No sistema ideal, o foto-iniciador deve ser capaz de absorver a radiação incidente com um aproveitamento de 90%, enquanto os outros componentes da formulação devem ser transparentes ao comprimento de onda da radiação emitida pela lâmpada. Esta aproximação leva ao conceito de janelas de absorção.

2.2.2.1 Tipos de foto-iniciadores para cura por radicais livres

Os foto-iniciadores utilizados nos processos de cura por radiação ultravioleta são geralmente divididos em duas classes, de acordo com o processo pelo qual as espécies de iniciação são formados: foto-iniciador do Tipo I, envolvendo reações unimoleculares e foto-iniciador do Tipo II – reações bimoleculares (DIETLIKER, 1991).

2.2.2.1.1 Foto-iniciadores do Tipo I

A maioria dos foto-iniciadores do tipo I, são compostos carbonílicos aromáticos contendo substituintes que facilitam a foto fragmentação direta, gerando radicais. Dependendo da natureza do grupo funcional e da sua localização na molécula em função do grupo carbonila, a fragmentação pode ocorrer na ligação adjacente ao grupo carbonila (clivagem α) ou na ligação química na posição β (clivagem β). O tipo mais importante de fragmentação nos processos de iniciação por radiação é a clivagem α da ligação carbono-carbono entre o grupo carbonila e o radical alquíldico nas cetonas alquil-arila, que são conhecidas como reações de Norrish Tipo I.

As reações foto-induzidas de clivagem α de alquil-aril cetonas ocorrem a partir de um estado excitado tripleto de menor energia ($n\pi^*$), que é muito mais reativo nas reações

de clivagem α que o estado singlete. Após a absorção da radiação pelo foto-iniciador, ocorrem passagens de níveis a partir do estado singlete para o estado tripleto. As taxas das reações de clivagem α do estado tripleto de menor energia são determinadas principalmente por dois fatores: (a) a configuração do estado excitado e (b) o tipo de substituinte na posição α (DIETLIKER, 1991; ROFFEY, 1982; PRYOR, 1996). As moléculas com maior número de substituições levam às taxas maiores de reação. Além disso, os substituintes capazes de estabilizar uma carga positiva no carbono α , melhoram em muito a taxa de reação. A maioria dos foto-iniciadores do Tipo I, são cetonas alquil-arila tendo um ou mais substituintes, como oxigênio, nitrogênio e, possivelmente, um substituinte aromático na posição α .

O principal objetivo do desenvolvimento de novos foto-iniciadores é encontrar estruturas que levem ao mecanismo de clivagem α (Norrish I), pois este mecanismo é o mais eficiente no processo de iniciação das reações de foto-polimerização.

2.2.2.1.2 Foto-iniciadores do Tipo II

As duas reações principais para os foto-iniciadores do Tipo II são: abstração de hidrogênio pelo iniciador no estado excitado e transferência de elétrons foto-induzida seguida de fragmentação. A abstração de hidrogênio é uma reação típica de diaril cetonas. A transferência de elétrons foto-induzida é um processo mais geral, não se limitando a classes específicas de compostos.

Os estados excitados de algumas moléculas não levam à reação de fragmentação. A molécula pode, entretanto, reagir com outra molécula para produzir uma espécie iniciadora por meio de uma reação bimolecular. Estes sistemas de iniciação são denominados de foto-iniciadores bimoleculares ou do Tipo II. A molécula que absorve a luz é denominada de sensibilizador, e o segundo composto de coiniciador. As espécies iniciadoras podem ainda ser formadas a partir do sensibilizador ou do coiniciador. Em cada sistema, a presença de ambos é necessária para o processo de iniciação. O foto-iniciador ou um sistema de foto-iniciadores pode também ser ativado por meio da transferência de energia a partir de um molécula sensibilizadora. Neste caso, o foto-iniciador é reativo mesmo na ausência do sensibilizador. Entretanto, a excitação direta pode ser difícil sob certas condições devido a

absorção competitiva da radiação pelos componentes da formulação na mesma região espectral do iniciador. Nestas condições, é preferível utilizar outro composto que possua características de absorção de radiação diferentes, como um sensibilizador. O sensibilizador é excitado e transfere sua energia para o foto-iniciador, e este produz as espécies iniciadoras. Para exemplificar, tem-se o sistema benzofenona/amina, onde a benzofenona pode ser utilizada sem a presença de uma amina, se outros componentes da formulação, como álcoois e éteres, estiverem atuando como coiniciadores. Entretanto, a adição de um composto altamente reativo, como uma amina, aumenta a eficiência da etapa da iniciação do processo, o que na prática é conveniente. Ao mesmo tempo, as aminas produzem um efeito sinérgico pela diminuição da quantidade de radicais peróxidos não reativos, aumentando a eficiência do processo de polimerização. Este processo auxilia no abrandamento da inibição por oxigênio (DIETLIKER, 1991).

2.2.3 Estabilizantes à luz

Para prevenir a degradação e minimizar o efeito do envelhecimento sobre os filmes curados por radiação, é aconselhável o uso de aditivos estabilizantes à luz. Estes aditivos são utilizados em pequenas quantidades, usualmente menores do que 3%, e agem para aumentar a vida útil dos produtos ao qual são incorporados. Existem muitas classes de estabilizantes à luz que atuam por diferentes mecanismos para proteger um polímero. Em parte, a proteção se dá pela absorção da radiação prejudicial ao polímero, interferindo na etapa do processo de foto-degradação que envolve a absorção de radiação solar pelo filme polimérico. A estabilização pode, também, ocorrer por mecanismo de supressão de radicais, onde moléculas do polímero no estado excitado ou de cromóforos oriundos da reação de radicais poliméricos com oxigênio são desativadas pelo absorvedor ultravioleta (PAPPAS, 1985).

Porém, nem todas as classes de estabilizantes à luz são compatíveis com os processos químicos e físicos que envolvem a cura por radiação ultravioleta. De modo geral, estes produtos possuem forte absorvidade na faixa do ultravioleta, incluindo os comprimentos de onda de interesse na indução da cura. Este é um problema a ser equacionado no uso dos absorvedores UV, pois estes podem vir a competir com o foto-iniciador pela radiação necessária para a etapa de iniciação do processo de cura.

As aminas bloqueadas pertencentes à classe de estabilizantes à luz denominada “HALS” (*hindered amine light stabilizers*) não são absorvedores de radiação ultravioleta. Eles são transparentes à radiação ultravioleta em comprimentos de onda superiores a 200nm e assim, não competem com o foto-iniciador pelos fótons. Quando adicionado a uma formulação, os estabilizantes HALS reagem com o radical livre formando subprodutos inofensivos. No processo de foto-degradação, HALS atuam impedindo a formação de radicais que provocam o processo de degradação. Em um mecanismo mais complexo, eles também interferem nos processos de foto-degradação e auto-oxidação. A alta atividade de estabilização dos HALS nos revestimentos curados por radiação ultravioleta pode ser devida a uma combinação de propriedades. Acredita-se que a estabilização do polímero ocorra por meio da ação catalítica desses produtos. Assim, uma concentração pequena de radicais nitroxil pode desativar vários radicais livres.

A eficiência da atividade estabilizante do HALS pode também indicar que os carbonos centrais do radical livre têm efeito determinante na foto-degradação do revestimento curado por radiação ultravioleta. Revestimentos acrílicos com alta densidade de ligações cruzadas possuem menor permeabilidade ao oxigênio. Nestas condições de deficiência de oxigênio, os radicais carbono vizinhos podem se combinar, formando ligações carbono-carbono. Os radicais nitroxil podem reagir com estes radicais carbono, prevenindo a formação de ligações cruzadas e também a quebra de cadeia ou desproporcionamento (GATECHAIR, 1985).

2.3 O processo de cura por radiação

No processo de cura por radiação ultravioleta pela polimerização por radicais livres, o foto-iniciador age como um catalisador, absorvendo a radiação disponível e produzindo as espécies de iniciação conduzindo à polimerização. O processo de polimerização pode ser dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na etapa de iniciação, o foto-iniciador (PI) absorve a radiação formando a espécie eletronicamente excitada (PI*). A maioria dos foto-iniciadores usados no processo de cura por ultravioleta é derivada de cetonas aromáticas, e o estado excitado está geralmente no estado tripleto.

Em geral, existem dois mecanismos pelos quais eles podem formar os radicais livres que iniciam a polimerização. O primeiro mecanismo (Tipo I) é a quebra homolítica da ligação levando à formação de duas unidades de radicais livres ($P\bullet$ e $I\bullet$). Quando a radiação absorvida leva à ligação entre um grupo carbonila e um carbono adjacente, a reação é denominada Norrish Tipo I. O mecanismo tipo II ocorre pela abstração do hidrogênio de uma outra molécula da formulação (RH), conduzindo à formação de duas espécies de radicais livres diferentes ($\bullet PIH$ e $\bullet R$) (PAPPAS, 1985; ALLEN et al., 1991). Estes mecanismos estão discutidos no item 2.2.2.

Os radicais resultantes da etapa de iniciação reagem com os grupamentos reativos das resinas – em geral acrilados -, iniciando o processo de polimerização. A etapa seguinte, a propagação gera a formação e crescimento do polímero pela adição de sucessivas moléculas do monômero. A etapa de terminação pode ocorrer por combinação, transferência de cadeia ou reação com oxigênio. A terminação por reação com o oxigênio, leva à formação de subprodutos como peróxidos e hidroperóxidos. Como já discutido, embora a etapa de iniciação seja diferente nos processos de cura por radiação UV, as etapas de propagação e a determinação são semelhantes.

Na cura UV, a concentração de radicais livres na superfície é mais alta. Geralmente nos sistemas curados por radiação ultravioleta, a radiação é absorvida pelo foto-iniciador na superfície, gerando localmente uma alta concentração de radicais livres e formando um gradiente de concentração ao longo da camada. Quanto maior a concentração de radicais, maior o número de radicais que não foram suprimidos pelo oxigênio e estão disponíveis para iniciar a polimerização.

A taxa de cura por radiação ultravioleta depende da formação de radicais livres, que por sua vez é função da velocidade de absorção do fóton pelo foto-iniciador. Portanto, o tipo de lâmpada, sua potência, o sistema de refletores e a velocidade da esteira, são fatores que podem alterar as propriedades do produto curado. A taxa de dose e a irradiância são variáveis que devem ser monitoradas nestes sistemas.

Uma vez gerados os radicais livres, a polimerização pode então prosseguir de acordo com as etapas descritas a seguir. Se a polimerização não tem continuidade, a formação do filme não ocorrerá. A característica comum do mecanismo de cura nos processos UV é a dupla ligação $C=C$ necessária para que ocorra a polimerização por radicais livres (ALLEN et al, 1991).

Se o radical livre inicia a polimerização em vez de sofrer uma ou mais das reações alternativas, ele é denominado um radical livre de iniciação (I●).

Para que o filme final apresente as propriedades desejadas, é necessário o aumento de sua massa molar, que é obtido por meio do crescimento da cadeia ou da etapa de propagação.

Embora a etapa de propagação, num sistema eficiente como os dos acrilados, ocorra em uma taxa maior que as outras etapas, o crescimento da cadeia possui uma limitação quanto ao tamanho que ela pode atingir e, no final, sofre algum tipo de terminação. A terminação da cadeia pode ocorrer por mecanismos de combinação ou por desproporcionamento.

Estas reações de terminação não alteram a concentração total de radicais livres. Qualquer um dos radicais é capaz de iniciar mais uma reação de cadeia. Como regra geral, quanto maior o número de radicais presentes em qualquer momento, maior a taxa de iniciação e menor a massa molar média.

A reação de inibição por oxigênio da cadeia em crescimento é similar às reações de terminação já discutidas. A cadeia polimérica em crescimento irá reagir com o oxigênio molecular formando um radical peróxido.

O radical peróxido pode sofrer transferência de cadeia, que é a terminação da cadeia. Isto pode gerar um produto com massa molar menor que a desejada e o filme resultante pode ser sub curado.

O filme gerado por este modo de terminação de cadeia pode possuir as propriedades desejadas, entretanto, a ligação peróxido é muito fraca, tornando o filme suscetível à degradação química e à degradação induzida pela radiação ultravioleta. Uma grande concentração de moléculas com terminação peróxido podem gerar um filme sub curado ou com propriedades de resistência deficientes.

2.4 Os equipamentos utilizados no processo de cura por radiação

2.4.1 Equipamentos para a cura por radiação ultravioleta

A qualidade do produto gerado na cura UV depende de alguns parâmetros que devem ser controlados durante o processo. Estes parâmetros independem da formulação

que está sendo utilizada e são dependentes das características físicas e ópticas do sistema de irradiação. Para que o processo de cura seja eficiente, o equipamento que gera a radiação UV deve ser projetado atendendo às necessidades do produto que está sendo produzido (STOWE, 1995; 1996).

Uma fonte de irradiação eletromagnética eficiente deve produzir uma alta quantidade de radiação na região do espectro onde o foto-iniciador presente na formulação do verniz absorve (entre 200 e 400 nm). A lâmpada ideal deverá produzir fótons suficientes de forma que uma unidade compacta seja capaz de converter a energia elétrica a ela fornecida em radiação ultravioleta. Além disso, deve ter um tempo de vida relativamente alto. Essa fonte deve ter uma estabilização rápida, a partir do momento que for ligada e não deve permitir a geração de radiação depois de desligada (KNIGHT, 1996).

Um equipamento de cura por radiação ultravioleta apresenta os seguintes componentes:

- Fonte de luz;
- Fonte de tensão;
- Sistemas de refletores usados para focalizar ou espalhar a luz;
- Sistemas de refrigeração para remover calor da área da lâmpada;
- Sistema de esteiras para transportar os produtos que estão sendo curados.

2.4.1.1 A geração da radiação ultravioleta

Os principais tipos de lâmpadas para aplicação em cura por radiação ultravioleta podem ser agrupados em:

- Lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média e alta pressão;
- Lâmpadas contendo haletos metálicos;
- Radiação do tipo excimer;
- Lâmpadas sem eletrodo (*electrodeless lamps*).

O método mais comum utilizado para conversão da energia elétrica em luz baseia-se na produção de um arco voltaico. Um arco é produzido quando uma corrente elétrica passa entre dois eletrodos ao ar livre ou em um invólucro de vidro contendo um gás ou vapores de metal.

Quando uma mistura de gás inerte, em geral consistindo de argônio, neônio e uma certa quantidade de vapor de mercúrio, contida em um tubo de quartzo selado, é sujeito a um campo elétrico, pode tornar-se carregada ou ionizada. Quando a voltagem deste campo elétrico aumenta, a temperatura do gás também aumenta e a pequena quantidade de mercúrio presente nesta mistura vaporiza-se, permitindo que esse metal também se ionize (McGINNIS, 1980). Dessa forma, é criado um arco de vapor de mercúrio. Uma das características mais importantes desse arco é a emissão de luz na região do ultravioleta do espectro eletromagnético.

As fontes de luz mais comuns utilizadas em fotoquímica são de vapor de mercúrio e são classificadas de acordo com a pressão de vapor deste elemento presente dentro do bulbo. Temos então lâmpadas de baixa pressão (10^{-2} a 10^{-3} Torr), de média pressão (10^2 a 10^4 Torr) e de alta pressão (maior que 10^4 Torr). O controle da temperatura da superfície do bulbo, da sua pressão interna e da intensidade do arco de mercúrio deve ser levado em conta no projeto de um equipamento gerador de luz ultravioleta (MARTIN, 1981).

As lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão consistem de um tubo de quartzo contendo eletrodos nas suas extremidades, preenchido com uma mistura de baixa pressão de mercúrio e argônio. A radiação ultravioleta emitida por essa lâmpada consiste quase que exclusivamente de radiação com comprimentos de onda de 254 nm na região do espectro, que são fortemente absorvidos pela maioria dos compostos orgânicos e, portanto, têm um poder de penetração muito baixo. As vantagens da sua utilização são a alta eficiência na produção da radiação UV (aproximadamente 60%), que se inicia quase que instantaneamente assim que a lâmpada é ligada, e a não ocorrência de aumento significativo da temperatura após o uso (ROFFEY, 1982). Esta lâmpada é utilizada somente em aplicações especiais. Como exemplo, a pré cura de revestimentos claros, para trazer à superfície, determinados aditivos com o objetivo de provocar efeitos especiais.

A lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão é mais utilizada em vernizes e tintas claras. Produz aproximadamente 29% de luz ultravioleta em uma faixa de espectro de entre 200 e 400 nm. Elas podem ser construídas em diferentes comprimentos, variando desde alguns centímetros até 2,5 metros. Apresentam diferentes níveis de potência, desde 40 watts cm^{-1} até 200 watts cm^{-1} e podem ser projetadas com potências maiores, para aplicações especiais.

As lâmpadas de mercúrio de média pressão em geral são feitas de quartzo ‘livre de ozônio’ onde o material convencional é dopado com aditivos especiais que absorvem a radiação com comprimentos de onda menores que 220 nm, que são os responsáveis pela geração deste gás. Lâmpadas com o mesmo comprimento de arco, mesma potência e provenientes do mesmo fabricante podem apresentar comportamento diferente, além da variação na intensidade dos picos da radiação emitida (SIEGEL e LUSTER, 1996). Além das radiações ultravioleta e visível, essas lâmpadas apresentam também uma forte emissão de raios infravermelhos. Essa radiação melhora de forma considerável o processo de fotopolimerização, mas pode ser um problema quando se irradiam substratos sensíveis ao calor ou produtos contendo componentes mecânicos ou elétricos, que degradam com o aumento da temperatura (KNIGHT, 1996). As lâmpadas de média pressão envelhecem gradualmente, de maneira diferente das lâmpadas comuns, que param de emitir luz subitamente. O ato de ligar e desligar freqüentemente o equipamento também diminui a vida útil das lâmpadas que é de 1000 a 2000 horas de uso.

No que se refere às lâmpadas de arco de vapor de mercúrio de alta pressão elas operam com uma pressão acima de 10 atmosferas e são relativamente compactas. Elas emitem um espectro de radiação semelhante ao mostrado pelas lâmpadas de média pressão mas com bandas largas. Também apresentam alta emissão de luz visível (KNIGHT, 1996). Existem dois tipos diferentes de lâmpadas de alta pressão: a de fonte compacta e a do tipo capilar. As lâmpadas de fonte compacta são úteis quando se deseja uma fonte concentrada de luz de alta potência. Ao do tipo capilar, devido à alta potência e diâmetro reduzido do tubo, produzem uma alta emissão de calor e necessitam de resfriamento através de uma camisa de água (KNIGHT, 1996; MCGINNIS, 1980).

As lâmpadas de haletos metálicos não constituem um tipo específico, mas sim variações de uma lâmpada de mercúrio. Elas são obtidas pela introdução de haletos metálicos voláteis à mistura de mercúrio e argônio e são chamadas de dopadas ou aditivadas. O efeito destes aditivos consiste em deslocar o espectro para comprimentos de onda maiores. Os haletos metálicos disponíveis são iodetos de chumbo, ferro, magnésio, gálio, tálio, entre outros. Estes haletos podem ser utilizados sozinhos ou de forma combinada (KOLESKE, 2002).

“Excimer” é um termo usado para uma combinação de dois átomos excitados. A molécula diatômica é composta geralmente de um átomo de gás inerte e de um haleto. Estes

átomos estão ligados somente quando eles estão em um estado excitado. O estado excitado e, portanto, o excimer, tem um tempo de vida muito curto, da ordem de nanossegundos, depois do qual os átomos se dissociam e liberam a energia do estado excitado como fótons da radiação ultravioleta que possuem uma alta seletividade. Isto é, a radiação emitida é de natureza quase monocromática. As lâmpadas do tipo excimer são intencionalmente diferentes das demais lâmpadas que produzem radiação ultravioleta. Os eletrodos não estão localizados no meio gasoso, mas são separados por uma barreira dielétrica, geralmente de quartzo. O eletrodo interno é sólido, mas o eletrodo externo é uma grade de metal que transmite a radiação gerada pela dissociação dos excimer. Uma vantagem destas lâmpadas é que elas não geram radiação na região do infravermelho e, portanto, operam sem aumentar a temperatura do substrato. A superfície da lâmpada alcança uma temperatura de aproximadamente 35 a 40°C. Esta é uma vantagem positiva quando são utilizados substratos sensíveis ao calor (KOLESKE, 2002).

As lâmpadas sem eletrodo foram desenvolvidas pela Fusion Systems Corporation. Essa lâmpada não contém eletrodos e a mistura convencional de mercúrio e argônio é excitada por uma fonte externa de radiação de microondas de alta potência. As principais vantagens dessa lâmpada são: como não possuem eletrodos podem operar a 200 watt cm^{-1} em temperaturas mais baixas e por períodos mais longos de tempo e maior eficiência de produção de ultravioleta na região de 200 a 400 nm (cerca de 40%) (KOLESKE, 2002; MCGINNIS, 1980).

O usuário, ao escolher o tipo de lâmpada, deverá considerar características, como: eficiência da produção de luz ultravioleta, custos de operação, escolha das faixas de potência disponíveis e custo envolvido na troca das lâmpadas. No mercado, mais de 95% das aplicações da cura utilizam lâmpadas de arco de mercúrio ou lâmpadas sem eletrodo. A lâmpada que melhor atende as características citadas anteriormente é a lâmpada de arco de mercúrio de média pressão (KNIGHT, 1996).

2.4.1.2 Refletores

Os refletores são utilizados para direcionar o raio ultravioleta para o substrato. Podem ser fabricadas em diferentes configurações para dar uma variedade de formas de distribuição do feixe de luz.

Em geral, são classificados em refletores focalizados e não focalizados, mas, como é impossível construir um refletor que possa focalizar todas as radiações emitidas, a classificação mais correta seria a que define os refletores como de alta e baixa intensidade (KNIGHT, 1996).

De maneira geral, existem dois tipos mais comuns de refletores, os elípticos e os parabólicos. Os refletores elípticos são usados para aumentar a intensidade do pico e com isso aumentar a velocidade de cura. Os refletores parabólicos têm um único ponto focal e qualquer energia irradiada deste ponto é refletida em uma direção paralela ao eixo refletor, formando um feixe de luz paralelo da mesma largura do feixe refletor, apresentando intensidade mais alta no centro do feixe.

Os equipamentos de cura por radiação ultravioleta, hoje em dia, estão disponíveis no mercado em diferentes tipos, formas e tamanhos. O fabricante projeta o equipamento de acordo com as necessidades do usuário.

2.4.1.3 Os parâmetros que influenciam a cura por radiação

Como citado anteriormente, existem alguns parâmetros que podem influenciar o processo de cura e, conseqüentemente, o comportamento do material curável por ultravioleta. Alguns desses parâmetros estão relacionados com a lâmpada ou o conjunto de lâmpadas que está sendo utilizado e constituem o elemento chave do processo. Entre estes parâmetros estão a especificação da lâmpada, a irradiância, a dose de radiação ultravioleta e a radiação infravermelha emitida (STOWE, 1995; 1996).

Quanto às lâmpadas usadas no processo de cura por radiação ultravioleta essas recebem uma especificação do fabricante que é dada por watt por polegada ou watt por centímetro. Esta especificação define a medida da potência aplicada que está sendo distribuída em todo o comprimento da lâmpada e refere-se apenas à potência aplicada, sendo uma indicação do consumo elétrico da lâmpada. Somente uma pequena porção dessa potência aplicada à lâmpada será transformada em luz ultravioleta. O restante é convertido em luz visível e radiação no infravermelho (RADCLIFF, 1996).

Deve-se sempre ter em mente que lâmpadas com a mesma especificação, provenientes de um mesmo fabricante e com o mesmo tempo de uso, podem apresentar diferenças no espectro de radiação ultravioleta emitido. Assim, quando se tem somente a especificação da lâmpada não se tem informação suficiente sobre o desempenho do sistema

de irradiação. A irradiância, também denominada de intensidade do pico da radiação UV, apresenta o número de fótons por unidade de área que estão chegando à superfície do material que está sendo irradiado, isto é, o fluxo de fótons. Esse fluxo de fótons pode também ser chamado de taxa ou dose. A irradiância é expressa em watts ou miliwatts por cm^2 e varia com a potência da lâmpada, com a eficiência e foco do refletor e com a distância existente entre a lâmpada do material que está sendo curado. A irradiância não varia com a velocidade com que a amostra está sendo transportada dentro do túnel de luz UV. O pico de irradiância ou intensidade de pico é o valor máximo de irradiância medido diretamente sob a lâmpada.

Quanto à dose de irradiação ultravioleta, essa é a quantidade total de energia que chega à superfície do material por unidade de área. Isto é, a dose é a quantidade total de fótons por unidade de área que atingiram a superfície do material a ser curado durante o tempo que esse ficou exposto à luz ultravioleta. A dose é inversamente proporcional à velocidade com que o material está sendo irradiado e, diretamente proporcional ao número de exposições, isto é, ao número de vezes que o material passa no túnel UV. A dose é expressa em joules ou milijoules por cm^2 . Ela é função da irradiância e da potência da lâmpada. Nenhuma informação relacionada com irradiância, foco ou pico da radiação UV é expressa em dose.

O período de estabilização da lâmpada é um parâmetro que deve ser monitorado, pois as lâmpadas de mercúrio com eletrodos, quando ligadas, demoram um certo tempo até atingir a estabilização do espectro de luz emitido. Nesse período, a emissão de fótons não é constante e pode ser prejudicial ao processo de cura.

Outro parâmetro que influencia o desempenho do processo de cura UV é a quantidade de radiação na região do infravermelho produzida pelo bulbo de quartzo de uma lâmpada UV. Essa radiação será coletada e focalizada para a superfície de trabalho, dependendo da eficiência do refletor e o efeito de aquecimento que ela produz pode ser benéfico ou não. O aumento da temperatura na superfície de trabalho pode aumentar a velocidade de cura, mas, também pode causar danos irreparáveis ao substrato, se ele for termo-sensível (STOWE, 1995; 1996). A quantidade de radiação na região do infravermelho produzida por uma lâmpada aumenta à medida que essa lâmpada envelhece. Com o tempo de uso, a irradiância dos picos de UV de menor comprimento de onda, diminuem, enquanto que a produção de radiação da região do infravermelho aumenta.

2.4.1.4 Radiometria

Os radiômetros são instrumentos importantes que devem estar sempre à disposição do operador de um equipamento de cura UV, tanto no laboratório como numa linha de produção. Existem modelos simples, que medem apenas a dose de radiação ultravioleta que o material está recebendo, e outros modelos mais sofisticados, que medem a temperatura da superfície de irradiação, o pico de irradiância (ou intensidade de pico para todas as regiões do UV e fornecem informações sobre o foco da lâmpada e as condições do refletor). Os radiômetros disponíveis comercialmente medem doses UV até um máximo de 250 J/cm^2 e irradiância em um intervalo de $0,5 \text{ mW/cm}^2$ até 5 mW/cm^2 .

A utilização de medidas radiométricas traz uma série de benefícios, tais como: controle do desempenho da lâmpada através de medidas de dose e irradiância, redução do tempo de ajuste do equipamento e do número de amostras para ajuste do processo e evita a troca da lâmpada antes do término de sua vida útil (RADCLIFF, 1994; 1996).

É importante ressaltar que, quando se faz a comparação de cura de uma tinta, verniz ou revestimento entre dois ou mais equipamentos de cura UV diferentes, deve-se sempre especificar a irradiância, a dose, a distribuição do espectro (ou o tipo de lâmpada) e o modelo do radiômetro utilizado para as medidas.

Stowe (2000 a e b), em seus trabalhos, faz uma relação entre os métodos radiométricos para o projeto de processo e para seu posterior monitoramento. O autor descreve o projeto do processo como sendo a otimização das condições de exposição à radiação ultravioleta em função das propriedades desejadas no produto final. O projeto do processo determina os requisitos de exposição como, por exemplo, pico de irradiância, eficiência do foco, perfil da irradiância, distribuição espectral, temperatura e tempo. A radiometria fornece informações quantitativas sobre os requisitos críticos do processo e estabelece os limites dentro dos quais o processo será bem sucedido. O controle do processo resume-se em manter as condições propostas dentro dos limites estabelecidos e poder detectar os problemas que podem ocorrer durante o processo, como envelhecimento da lâmpada, presença de sujeira no sistema lâmpada/refletor e outros. Além disso, o autor discute os vários modelos de radiômetros disponíveis no mercado e suas aplicações.

Outros trabalhos trazem informações sobre o funcionamento de alguns radiômetros (BEYING, 1999) e também da importância do controle das medidas radiométricas no

processo de cura (RIDYARD, 1999). Nestes trabalhos, os autores discutem, como mencionado anteriormente, a necessidade do controle da irradiância e da dose de radiação aplicada no processo de cura por radiação ultravioleta para se obter produtos com características desejadas e, que não sofram variações ao longo do tempo de vida útil em função do desgaste do conjunto de equipamento de cura.

Alguns estudos foram relatados na literatura considerando o efeito destas variáveis no processo de cura e nas propriedades do filme curado. O efeito da dose de radiação e da irradiância nas propriedades de tração do filme curado obtido foi estudado por Byron e Matranga (1996) e Byron et al. (1997). O estudo considerou os efeitos da dose de radiação ultravioleta e da irradiância na cura de formulações fotocuráveis contendo uma mistura de monômeros, avaliando o filme curado quanto às propriedades como tração, alongamento e módulo. O efeito da massa molar e a relação oligômero/monômero, em massa, também foram estudados. Os resultados mostraram que, quando o pico de irradiância foi mantido constante com o aumento da dose de radiação ultravioleta, as propriedades de tração e módulo aumentaram e os valores de alongamento não sofreram alteração. Estes resultados foram interpretados em função do efeito da dose de radiação ultravioleta na densidade de reticulação do filme polimérico. Os resultados também indicaram que as propriedades de tração são independentes da irradiância, até um valor de $2,8 \text{ W/cm}^2$, significando que, se utilizadas condições de processo onde o pico de irradiância seja grande, poderá ser aumentada a velocidade da linha e, conseqüentemente, da produtividade sem afetar as propriedades de tração do filme obtido. Porém, estes resultados são conflitantes se consideram que um aumento na intensidade da radiação ultravioleta implica na emissão de mais fótons, levando ao aumento da taxa de formação de radicais livres na etapa de iniciação. Com isto, além do aumento das taxas de iniciação e polimerização, ocorre o aumento da taxa de terminação, reduzindo a massa molar média e a densidade de reticulação do filme polimérico. A razão pela qual o experimento não gerou resultados compatíveis com o esperado foi o uso de um substrato que interferiu nos resultados e nas propriedades de tração. Foi utilizada uma folha de Mylar, um filme poliéster, sobre o filme não curado, para prevenir a inibição por oxigênio durante o processo de cura e para facilitar a obtenção de um filme de espessura uniforme. Porém, este material absorve radiação ultravioleta, intensamente, na região de 308 nm do espectro eletromagnético, prejudicando a cura do filme polimérico.

Outro estudo realizado considerou o efeito da variação da irradiância, mantendo constante a dose de radiação (SCHAEFFER et al., 1996). Neste trabalho, foram avaliadas tanto formulações que seguem o mecanismo de cura por radicais livres como catiônico. Os resultados foram relatados em função do grau de cura dos filmes determinado por meio de espectroscopia Raman. Os tipos de lâmpadas utilizadas no estudo as do tipo “H” “D” e “V”. As do tipo H são constituídas de vapor de mercúrio e apresentam uma forte emissão na região do espectro de 200 a 254 nm, com um pico muito alto e específico em 365 nm. As lâmpadas do tipo D e V, além do mercúrio, contém haletos metálicos de ferro e gálio, respectivamente, em um compartimento selado de quartzo. As lâmpadas do tipo H são utilizadas em aplicações para curar filmes muito finos e transparentes (menor que 12 μm) enquanto a lâmpada do tipo D para camadas mais espessas de materiais transparentes (em alguns casos até 50 μm) ou tintas de impressão pigmentadas. A lâmpada do tipo V tem sido utilizada quando a formulação possui dióxido de titânio em sua composição.

Pelos resultados obtidos, os autores sugeriram que o uso de uma fonte de radiação ultravioleta que possua alta irradiância, combinado-se a isto o tipo correto de lâmpada, a cura será eficiente mesmo sob condições desfavoráveis. Este fato foi evidenciado pelos resultados de conversão obtida, utilizando maior irradiância, para curar filmes espessos e pigmentados na cor branca.

Stowe (2000 c) descreve com muita eficiência a influência da irradiância, do pico de irradiância, da dose, da distribuição espectral e da radiação no infravermelho no processo de cura por radiação ultravioleta. A importância da irradiância é explicada em função da absorção da radiação ultravioleta que chega à superfície do filme. O fluxo de fótons disponível ao longo da espessura do filme irá depender da característica de absorção do filme. Quanto maior o fluxo de fótons, isto é, a irradiância na superfície, maior será o fluxo de fótons em qualquer profundidade ao longo da espessura do filme. A redução da energia da radiação que atravessa um material é descrita pela lei de Lambert-Beer. A energia que não é absorvida em uma camada mais superficial do filme e não é refletida, é transmitida e disponível nas camadas mais internas. Segundo os resultados apresentados pelo autor, a absorção óptica (teórica) de um filme em qualquer espessura é de 0,40 a 0,43. Em outras palavras, a absorção máxima na camada mais interna do filme (interface filme/substrato) ocorrerá quando houver a melhor combinação possível entre a espessura do filme e a absorção. Porém, os resultados demonstram que, mesmo sob as melhores condições, a

energia absorvida na superfície do filme é três vezes maior que a energia absorvida na interface filme/substrato.

As formulações foto-curáveis têm, dependendo de seus componentes, características espectrais próprias, e estas características irão determinar o melhor comprimento de onda para a cura mais efetiva.

O pico de irradiância depende das características da lâmpada. O autor estudou a influência de três tipos de lâmpada, que forneciam a mesma energia total, mas, com níveis de irradiância diferentes. Os bulbos possuíam diâmetros diferentes, com o menor deles gerando o pico mais alto. O autor estudou também a influência do tipo de refletor utilizado. Todos estes fatores já foram discutidos anteriormente, mas é importante citar estes estudos, que são recentes e mostram que ainda existe uma grande insistência dos fabricantes de equipamentos, para que a comunidade que trabalha com a cura por radiação ultravioleta fique atenta a estes critérios de seleção, uma vez que muitos problemas poderiam ser resolvidos considerando-se estas variáveis.

No estudo realizado por Bao e Jonsson (2000 a) foi avaliada a influência da intensidade da distribuição da massa molar do polímero obtido. Foram consideradas as influências da irradiância e da concentração do foto-iniciador na distribuição da massa molar e na massa molar, com o propósito de definir condições para o controle e otimização desta variáveis. Monômeros monofuncionais foram utilizados, e os autores comprovam que a massa molar do polímero pode ser controlada pelo balanço adequado entre o teor de foto-iniciador e a irradiância. Em outro trabalho (BAO e JONSSON, 2000 b), os mesmos autores estudaram a influência da intensidade da radiação em função da espessura do filme e da concentração de foto-iniciador. Os resultados foram semelhantes ao do estudo anterior, levando a conclusão que para obter vários níveis satisfatórios de conversão é necessário o balanço adequado entre a irradiância e teor de foto-iniciador. Porém, aqui é necessário considerar que o fator mais importante é a escolha do sistema de foto-iniciador utilizado, e todo o mérito deve ser atribuído à atuação destes no processo de cura.

Um outro estudo considerou o efeito da dose da irradiância nas propriedades térmicas e mecânicas de filmes curados por radiação ultravioleta a partir de formulações contendo misturas de monômeros acrilados (CHRISTMAS et al., 2000). Os resultados obtidos permitem concluir que a dose de radiação ultravioleta influencia nas propriedades de tração e transição vítrea, não exercendo influência sobre as propriedades de alongamento

dos filmes curados. Os autores relacionam os resultados observados à densidade de reticulação obtida em função da dose de radiação aplicada. Outra constatação dos autores é que não há influência do pico de irradiância em quaisquer das propriedades investigadas.

Os trabalhos discutidos até então mostram que existem alguns resultados contraditórios relacionados às características do sistema de cura (lâmpadas, refletores, etc). No estudo de um sistema foto-curável deve-se ter sempre em mente que todo o universo que compõe este sistema é único e deve ser monitorado cuidadosamente. O conjunto que compõe o equipamento de cura utilizado e os componentes da formulação foto-curável que será submetida a este equipamento possuem características próprias.

2.5 O envelhecimento de revestimentos curados por radiação

A tecnologia de cura por radiação, desde sua introdução, vem apresentando um crescimento contínuo, resultado de suas vantagens tecnológicas e ambientais. Em conjunto com outras tecnologias, a cura por radiação tem um importante papel no futuro da indústria de tintas e revestimentos, especialmente na substituição de sistemas que promovem a emissão de solventes (LAWSON, 1996 e CASTANHO et al., 1999).

A principal dificuldade da substituição é a obtenção de produtos que apresentem propriedades iguais ou superiores às obtidas pelo uso de sistemas à base de solventes. Um dos mais importantes requisitos para uso em larga escala de materiais curados por radiação na indústria de tintas é que eles sejam estáveis em relação à degradação causadas por agentes atmosféricos. Alguns estudos prévios acadêmicos ou industriais mostram que filmes de revestimentos, tintas e vernizes curados por radiação ultravioleta apresentam pouca durabilidade quando expostos a ambientes externos, se comparados aos filmes obtidos por sistemas convencionais de cura, por exemplo, temperatura ou catalisador. A degradação pode ser definida em termos nas mudanças físicas e químicas que ocorrem ao longo da exposição, resultando em diferentes graus de perda das propriedades que o filme apresenta logo após sua formação. Alguns dos indícios de degradação facilmente reconhecidos são: amarelecimento, redução do brilho, alterações na dureza, perda de aderência ao substrato, aumento da permeabilidade à umidade e ao oxigênio, perda de flexibilidade e variações dimensionais (HOLMAN, 1996).

A origem da degradação da estrutura de filmes poliméricos finos pode ser relacionada a mudanças de natureza química ou física (DAVIDSON, 1994). Algumas das possíveis origens de natureza química dessas alterações são: presença de grupos funcionais ativos residuais, monômero residual, foto-iniciador residual, centros de oclusão de radicais livres, produtos de foto-fragmentação, decomposição de peróxidos, reações de oxidação, reações de hidrólise, reações induzidas pela radiação UV da luz solar e reações induzidas pelo calor. Entre as causas de natureza física, podem ser destacadas: aderência interfacial inadequada, perfil diferencial de cura, contração de volume durante a cura (estresse interno), degradação pelo calor, degradação mecânica (estresse externo e vibração), penetração de umidade, ingresso e migração de pequenas moléculas (O_2 , por exemplo). Alguns dos defeitos podem ser induzidos em estágios iniciais pelo próprio processo de iniciação, outros podem ser consequência do rápido processo químico de polimerização, outros, ainda, podem se desenvolver posteriormente, a partir da interação entre o filme polimérico e o ambiente. Estudos mostram que filmes de revestimentos curados por radiação são instáveis e sofrem um lento processo de alterações pós-cura resultando em uma gradual perda de insaturações detectáveis, por exemplo, por espectroscopia de emissão na região do infravermelho. Estas mudanças ocorrem mesmo no escuro, mas certamente são aceleradas pela exposição à luz solar (CASTANHO et al., 1999).

O envelhecimento provocado por agentes atmosféricos naturais é um fenômeno complexo sujeito a muitas influências. Obviamente, tais influências não são constantes e podem variar dependendo do clima, localização geográfica e estação do ano (KAMAL e HUANG, 1992). Em decorrência de todas essas variáveis, o envelhecimento natural pode ser apenas precariamente reproduzido em laboratório e os resultados dos testes artificiais não podem ser comparados aos obtidos em condições naturais em toda sua extensão. Entre outras influências, a intensidade da luz e sua distribuição espectral, a temperatura, a umidade e a presença de microorganismos, de material particulado e de componentes químicos do meio ambiente (ozônio, NO_x e sais, por exemplo) são fatores muito importantes.

A literatura específica consultada tem apresentado uma série de resultados e associações entre dados obtidos, seja de envelhecimento natural, seja de envelhecimento acelerado em laboratório, e diversos parâmetros responsáveis pela degradação dos filmes poliméricos curados por radiação UV. O grau de cura é uma medida direta da extensão das

reações de polimerização e reticulação processadas. Revestimentos subcurados apresentam dureza insuficiente e baixa resistência a umidade e aos agentes químicos. Revestimentos sobre curados podem ser duros, porém frágeis e apresentar sinais de degradação tais como baixa aderência, perda de brilho e mudanças de coloração (PERERA, 1988).

2.5.1 Ensaio de envelhecimento natural e acelerado

O teste de envelhecimento por agentes atmosféricos mais aceito no mundo todo é realizado na Flórida – EUA (SOUTH FLORIDA TEST SERVICE). Entretanto, tais testes são muito caros. Assim, cientistas desenvolveram vários métodos de laboratório para simular e acelerar o envelhecimento, porém precauções extremas devem ser tomadas no estabelecimento de padrões para avaliação dos resultados (PAPPAS, 1985). Os testes de envelhecimento executados em laboratório levam em conta apenas três fatores principais: luz, temperatura e umidade. Os equipamentos do tipo “Weather-Ometer” utilizam lâmpada de arco de xenônio em quartzo e uma série de filtros que permitem simular a luz solar que incide sobre a terra. Além disso, os equipamentos têm a capacidade de alternar períodos de sombra e luz, e ambiente seco ou névoa úmida. As condições de alternância são estabelecidas com base nas condições climáticas de alguns sítios terrestres bem definidos. A região sul do Estado norte-americano da Flórida é um destes sítios. Neste, o clima é subtropical, quente (34°C de média de temperatura mais alta no verão), úmido (médias anuais de: umidade relativa do ar de 79%, precipitação pluviométrica de 201 cm e tempo seco de 4200 horas) e com alta incidência de radiação ultravioleta (média anual de 280 MJ m⁻²). Sua localização geográfica longe da costa previne os efeitos adversos da névoa salina e sua poluição industrial ou urbana é mínima (ATLAS, 2000). Apesar de não reproduzir fielmente todas as variáveis naturais, os testes feitos em laboratório são muito utilizados, pois não alteram os mecanismos de degradação, apresentam boa repetibilidade e reprodutibilidade, permitem controle independente sobre os fatores de estresse e permitem acelerar o tempo real de exposição.

2.5.2 O efeito do envelhecimento em sistemas poliméricos

O envelhecimento de um polímero pode ser causado por fatores como ação atmosférica, auto oxidação, ação de intempéries (GATECHAIR, 1985).

As mudanças nas propriedades físicas provocadas pela ação atmosférica podem ser atribuídas à quebra da cadeia e formação de ligações cruzadas. A quebra da cadeia leva à redução da massa molar, resultando na perda das propriedades que dependem do tamanho da cadeia, como as propriedades mecânicas. Por outro lado, a formação de ligações cruzadas leva a um aumento de massa molar, que geralmente conduz a um produto mais quebradiço e à perda de flexibilidade e alongamento. Na prática, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente, dependendo da natureza do sistema polimérico submetido ao intemperismo. O ponto chave é que o formulador escolha a combinação de resinas, monômeros e condições de cura, de modo que o revestimento final tenha as melhores propriedades possíveis em função da massa molar e da densidade de ligações cruzadas obtida. Outros tipos de reações podem causar a formação de subprodutos do sistema polimérico que apresentem cor.

Uma quota significativa da foto-degradação de revestimentos ocorre a partir de reações de auto-oxidação. As reações por radicais livres são cíclicas, então, a formação de um radical livre leva a muitas quebras de cadeia ou reações de ligações cruzadas. Como na maioria dos revestimentos curados por radiação ultravioleta o processo de cura ocorre pelo mecanismo de radicais livres, é possível que o foto-iniciador residual haja como um pró-degradante. Outro fator é que, como o processo de cura ocorre na presença de ar, a maior contribuição para a terminação da cadeia será pela adição de oxigênio. Assim, o próprio processo de cura por radiação ultravioleta pode levar a presença de pró-degradantes, como peróxidos e hidroperóxidos.

2.5.2.1 Mecanismos de degradação por envelhecimento

O processo de envelhecimento de revestimentos envolve muitos mecanismos que incluem combinações de calor, luz e oxigênio interagindo com o sistema polimérico.

A primeira etapa envolve a absorção da luz pelo polímero. A luz pode ser absorvida por qualquer componente presente na formulação, não necessariamente pelo próprio polímero ou pelo foto-iniciador remanescente. Após a absorção da luz, o polímero ou outro componente passa ao estado eletronicamente excitado. As moléculas nos seus estados excitados são muito reativas e podem passar por vários processos para dissipar esta energia. Um processo comum que ocorre é uma reação fotoquímica que leva à formação de um

radical livre. A perda das propriedades do polímero ocorre como consequência da formação dos radicais livres.

Outro processo decorrente da formação de radicais livres é a auto-oxidação (GATECHAIR, 1985).

O processo de auto-oxidação leva à rápida degradação do polímero por ser um processo cíclico. O radical livre reage com oxigênio formando o radical peróxido. Este, por sua vez, pode abstrair uma molécula de hidrogênio de outra molécula do polímero, levando à formação de hidroperóxidos e também um novo radical polimérico. É sabido que a formação de um radical livre pode gerar a formação de milhares de espécies hidroperóxidos que contribuem para a quebra da cadeia polimérica, sendo ainda o processo acelerado pelo calor.

O radical polimérico reage com o oxigênio formando cromóforos sensíveis à luz. Este cromóforo pode ser um hidroperóxido ou algum produto de decomposição, como uma cetona formada durante o processo de auto-oxidação. O cromóforo é excitado pela radiação ultravioleta e pode conduzir a várias reações fotoquímicas envolvendo o sistema polimérico, gerando a formação de mais radicais livres. Este processo é importante em um sistema polimérico que não absorve luz, como as resinas uretanas acriladas alifáticas e resinas epóxi acriladas alifáticas (bem como poliolefinas e outros polímeros). Nestes sistemas, o processo de auto-oxidação pode ser o estágio inicial de degradação, entretanto, como somente cromóforos sensíveis à luz são gerados, ambos os processos participam na degradação do sistema polimérico.

Os processos podem ocorrer simultaneamente e sinergicamente. Por exemplo, o processo de auto-oxidação pode produzir o cromóforo que eventualmente leva ao amarelecimento, ou, alternativamente, o cromóforo sensível à luz pode conduzir a fotólise, formando radicais que são predispostos à auto-oxidação. Entretanto, o sistema polimérico determine que tipo de degradação irá ocorrer primeiro e o quanto susceptível é o revestimento aos vários processos de degradação. Portanto, é necessário conhecer a susceptibilidade das várias estruturas poliméricas a estes mecanismos degradativos para poder escolher o melhor sistema possível.

Na formulação de revestimentos, o uso de resinas aromáticas (epóxi, uretanas e blendas poliéster estirenada) é conveniente devido às suas excelentes propriedades físicas. As resinas aromáticas são as mais apropriadas devido a sua resistência à abrasão e a sua

flexibilidade. Porém, esta característica aromática é responsável pela baixa resistência ao intemperismo.

As uretanas aromáticas oxidam gerando produtos altamente coloridos (quinonimida e outra estrutura quinóide). As epóxi bisfenólicas, são muito utilizadas em revestimentos devido à sua resistência química e ao calor bem como sua dureza. Infelizmente, quando usado como acabamento estes polímeros estão sujeitos ao amarelecimento, ao rompimento e ao risco. As formulações com resinas poliéster estirenadas estão entre as mais antigas classes de resinas utilizadas em cura por radiação ultravioleta. O cromóforo aromático do estireno confere sensibilidade à luz pode melhorar a sua resistência (PAPPAS, 1985). Embora a presença de vários aditivos e as modificações estruturais tenham melhorado o desempenho dessas resinas, os polímeros aromáticos são inerentemente instáveis à luz.

Os polímeros que não absorvem luz foram concebidos justamente para melhorar o desempenho das formulações que precisam apresentar propriedade de resistência ao intemperismo. Polímeros como poliéteres, poliésteres, uretanas, epóxi e acrílicos alifáticos devem gerar revestimentos estáveis à luz. Na prática, entretanto, todos estes sistemas tendem a foto-degradação. Esta susceptibilidade a foto-degradação pode originar-se de impurezas, resíduos de foto-iniciador, pigmentos ou outros componentes foto-ativos, adicionados à formulação. Alternativamente, podem ocorrer processos de auto-oxidação, levando à formação de cetonas. Uma vez formadas, estas espécies que absorvem luz promovem a foto-degradação do revestimento por várias combinações de abstração de hidrogênio ou reações de cisão.

Algumas considerações são feitas nos boletins técnicos dos fornecedores de matérias-primas sobre a escolha dos monômeros ideais que devem ser utilizados nas formulações foto-curáveis para revestimentos resistentes ao intemperismo (UCB RADCURE, 1992). Na ausência de ligações éter, a diminuição da funcionalidade do monômero, conseqüentemente da densidade de ligações cruzadas, gera revestimentos que suportam mais a ação das adversidades ambientais. Assim, pode-se considerar que monômeros acrilados mono ou difuncionais devam ter preferência aos monômeros acrilados multifuncionais. Os mecanismos que promovem o amarelecimento e a fragilidade do revestimento (tendência a tornar-se quebradiço) podem envolver a abstração de hidrogênio.

As ligações éter ativam os grupos adjacentes C-H, facilitando a abstração de hidrogênio. Isto facilita a reação do radical livre formado com o oxigênio gerando um peróxido. Uma vez formado esse peróxido leva a abstração do hidrogênio dos átomos de carbonos vizinhos formando numerosos grupos peróxido e hidroperóxido. Com o aumento da concentração dos grupos peróxido, cresce a probabilidade de ocorrerem reações de ligações cruzadas, onde dois grupos peróxido podem reagir formando uma ponte de peróxido mais oxigênio (PAPPAS, 1985).

Uma regra geral para a escolha do monômero é usar o de menor funcionalidade que mantenha a menor concentração de ligações éter (ou hidrogênios abstraíveis) possível. Naturalmente, isto deve ser balanceado com a necessidade de obter-se outras características com flexibilidade e taxa de cura.

Como o foto-iniciador atua no processo de cura por radiação ultravioleta gerando radicais livres, espera-se que a sua escolha tenha um efeito significativo no envelhecimento. A dependência das propriedades do sistema polimérico em relação ao foto-iniciador está na estrutura química deste. No caso do sistema benzofenona-amina, a amina atua como um co-iniciador, tornando o processo de iniciação mais eficiente, porém esta amina contribui para o amarelecimento do revestimento exposto ao intemperismo devido à sua oxidação. Os mecanismos de degradação que levam à formação de peróxidos e abstração de hidrogênio devem ser mais severos com benzofenonas ou tioxantonas como consequência de sua capacidade de abstrair hidrogênios. Uma outra fonte de amarelecimento parece estar relacionada à presença de substituintes clorados nos foto-iniciadores. Isto pode ser observado claramente em formulações contendo acetofenonas cloradas onde o amarelecimento é acentuado. Para prevenir a degradação e minimizar o efeito do envelhecimento nos filmes curados é aconselhável o uso de aditivos estabilizantes à luz.

Alguns estudos são apresentados na literatura considerando o efeito do envelhecimento nas propriedades dos filmes curados por radiação ultravioleta. Na maioria dos artigos encontrados, a discussão se centraliza no tipo de oligômero que deve ser utilizado para minimizar o efeito do envelhecimento, no foto-iniciador ou no sistema de foto-iniciadores que deve ser adicionado à formulação, e no uso de aditivos que previnam ou retardem a degradação do filme curado.

Cauffman (1994) estudou o envelhecimento em oligômeros acrilados em função da massa molar desses oligômeros. O envelhecimento acelerado foi realizado em câmara do

tipo QUV. Pelos resultados de retenção de brilho o autor concluiu, para o sistema estudado, que os oligômeros com massa molar menor (entre 1200 e 1400) apresentavam retenção de brilho maior que os oligômeros com massa molar maior. Considerando que o estudo foi feito com oligômeros de mesma funcionalidade, provavelmente o desempenho dos produtos gerados, esteja relacionado ao grau de reticulação obtido. Em outro artigo, Kennedy (1994) discorre sobre os vários fatores que podem influenciar o processo de degradação de revestimentos curados por radiação ultravioleta.

Entre esses fatores estão: (a) as duplas ligações do acrilado que não reagiram, atuando como sítio potenciais de degradação, (b) o foto-iniciador remanescente e resíduo de monômero que permanecem no filme que continuam a absolver radiação levando as reações de abstração de hidrogênio, gerando sítio de degradação, (c) a formação de hidroperóxidos, que atuam como precursores da degradação do polímero e, (d) a estrutura da cadeia polimérica, que irá determinar as propriedades do filme curado, podendo ser crítica para a durabilidade deste filme. Segundo o autor, o fator mais importante que deve ser considerado é a estrutura química do oligômero e do monômero utilizado na formulação. Para ele, após avaliar os resultados obtidos no estudo com diversos monômeros, alguns processos que ocorrem durante a degradação de revestimentos curados por radiação ultravioleta não estão ainda totalmente entendidos.

Yang (1996, 1997) também estudou a degradação de uma série de oligômeros em câmaras de envelhecimento do tipo QUV e propôs um possível mecanismo de degradação em função da estrutura química desses oligômeros. O autor inclui que oligômeros alifáticos de baixa viscosidade são mais eficientes quanto à resistência ao envelhecimento acelerado. Uma discussão ampla é feita por Holman (1996) sobre os fatores que influenciam a degradação de um polímero foto-curável, como: a presença de foto-iniciador residual; o uso de aminas terciárias (quando se usa sistema de iniciação do tipo II, para minimizar o efeito da inibição por oxigênio no processo de cura) que leva à formação de Hidroperóxi-aminas, cuja decomposição forma produtos coloridos; a formação de peróxidos; a adesão interfacial; os efeitos da permeabilidade do filme à água; e, finalmente, a estrutura da resina e do monômero. Em um trabalho de Holman e Kennedy (1997), que é uma síntese dos trabalhos anteriores, os autores tentam identificar e investigar as possíveis razões para a durabilidade deficiente dos revestimentos curados por radiação. Segundo os autores, o fator

mais importante é a resistência à abstração de hidrogênio dos monômeros e oligômeros, e que a características de permeabilidade do revestimento curado à água afeta a adesão ao substrato. Os fatores estudados já foram discutidos.

Goss e Moorehead (1996) avaliaram o envelhecimento de uma série de formulações contendo diferentes oligômeros (uretana, epóxi e poliéster), considerando processos de cura por radicais livres e catiônico. Os resultados mostraram que o desempenho das uretanas foi melhor que o desempenho das demais resinas, mas não ficou claro se o iniciador catiônico pode provocar o amarelecimento. Miyakawa e Ishikawa (1997) apresentaram uma metodologia para monitorar a degradação de polímeros foto-curáveis por aplicação de detecção por quimiluminescência. Os autores consideram que a intensidade de quimiluminescência emitida pode indicar o grau de degradação da resina. Esta emissão se dá a partir das reações bimoleculares de radicais peróxidos formados no processo de auto-oxidação da resina. Assim, os autores aplicaram este método para estimar a durabilidade de composições curadas por radiação ultravioleta. Porém, o método é limitado a tempos de exposição muito curtos, aproximadamente 75 horas.

Há e Kim (1997) fez uma comparação entre o envelhecimento acelerado em câmara QUV (1000 horas) e o envelhecimento natural na Coréia por alguns meses. Os autores não chegaram a resultados satisfatórios, isto é, eles concluíram que os resultados obtidos em exposição eram contrários. Valet e Wostratzky (1998) fazem uma longa explanação sobre o uso de estabilizantes à luz, observadores UV ou HALS, na proteção de polímeros contra o intemperismo. Neste artigo são apresentados novos tipos de foto-iniciadores que podem ser usados em formulações pigmentadas e a influencia do uso de estabilizante à luz no processo de cura. Porém, os experimentos são restritos a sistemas pigmentados.

Decker e Zahouily (1999) e Decker et al. (2002) apresentaram ensaios comparando a resistência ao envelhecimento de filmes curados por radiação e por temperatura. Segundo os autores, a principal razão dos filmes curados por radiação apresentarem uma maior degradação que os filmes curados por temperatura é a presença de foto-iniciador residual. Beck et al. (1999, 2000) também realizam um estudo do envelhecimento acelerado em câmara QUV de uma série de oligômeros: epóxi acrilado, poliéster acrilado, e uretana acrilada. Os resultados sugerem que os produtos contendo aminas apresentam amarelecimento acentuado sob condições térmicas severas e os sistemas aromáticos mostraram amarelecimento por degradação fotoquímica. As resinas poliéter e poliéster

acriladas apresentaram estabilidade limitada e a resina uretana alifática mostrou-se mais resistente à ação de intempéries. Em dois artigos específicos sobre aplicação de revestimentos fotocuráveis na indústria automobilística, Wolfgang e Méier-Westhues (1999), Rekowski e Frigge (1999) descrevem as características que estes revestimentos devem apresentar para viabilizar sua aplicação neste segmento de mercado. As características principais são a resistência à degradação oxidativa em altas temperaturas, à degradação química por hidrólise e espécies químicas presentes no meio ambiente (espécies poluentes) e à degradação fotoquímica por meio da ação da radiação ultravioleta. Assim, estabelecidos os objetivos, deve-se desenvolver o melhor sistema incluindo formulação correta (componentes adequados) e equipamento de cura com características adequadas, para se obter o produto final desejado.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos utilizados neste trabalho:

- Agitador para preparação das tintas: modelo Dispermat F1, da marca VMA Getzmann do Laboratório Analítico da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack;
- Balança da marca Micronal, modelo B3600, com capacidade máxima de 3,6 kilogramas e resolução de 0,01g;
- *Differential Photocalorimeter* (DPC), modelo Thermal Analyst 2000, marca TA Instruments do CPqD Telecom e IT Solutions;
- Medidor de brilho Micro TRI Gloss, fabricado pela Byk Gardner, utilizando ângulo de 60°, marca BYK;
- Durômetro Pêndulo König/Persoz, marca Sheen Instruments Ltda, modelo 707/KJ com contador de oscilações Pendulus Hardness Rocker Counter, também da marca Sheen;
- Equipamento de cura UV, marca Giardina;
- Espectrofotômetro FT-IR da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 1000;
- Estufa modelo 170 tipo Vert, marca Fabbe;
- Radiômetro da marca EIT, modelo Power Puck;
- Viscosímetro copo Ford nº 4, marca TKB Erichsen Comercial e Técnica Ltda;
- *Accelerated Weathering Tester QUV*, modelo QUV;
- Espectrofotômetro de modelo Spectraflash 600 e marca Datacolor Internacional;

OBS: Com exceção do DPC, os demais equipamentos pertencem ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos da Renner Sayerlack S.A. – Unidade Sayerlack.

3.2 Matérias-Primas

As tintas utilizadas no estudo são constituídas basicamente por uma resina uretana acrilada alifática, base água, e aditivos de cura ou foto-iniciadores. Em algumas destas tintas foram adicionados também absorvedores de radiação ultravioleta.

A resina utilizada para este trabalho é comercialmente distribuída pela Bayer do Brasil Ltda. Foto-iniciador e absorvedores UV, como o próprio óxido de titânio, são produzidos comercialmente pela Ciba Especialidades Químicas Ltda.

3.2.1 Resina uretana acrilada alifática

A estrutura química da resina pode ser representada como na Figura 3.1;

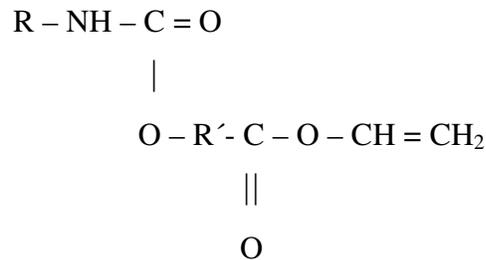


Figura 3.1 – Representação geral de uma resina uretana acrilada.

As propriedades físicas e químicas da resina são:

- Não voláteis = dispersão de uretana acrilada 39% em água.
- Densidade, 20°C = 1,05 g/cm³
- Viscosidade dinâmica, 20°C = 10 mPa.s
- pH = 8,2
- Cor = branco leitosa

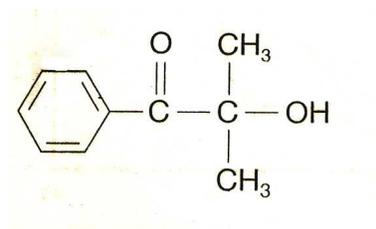
Esta resina é indicada para formulações aplicadas na cura UV em revestimento para madeira, que necessitam boa durabilidade em sistemas externos.

Utiliza-se esta resina também quando é necessário um bom desempenho de flexibilidade do filme, aderência ao substrato e resistência ao amarelecimento com o envelhecimento.

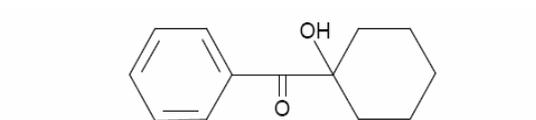
3.2.2 Foto-iniciadores

Neste trabalho foi estudada a eficiência de três tipos de foto-iniciadores, sendo que dois deles ilustrados na Figura 3.2;

- Darocur 1173 (2 hidroxi-2 metil-1-fenil-1propanona)



- Irgacure 184 (1 hidroxi ciclohexil-fenil-cetona)



- Irgacure 819 (óxido de bis-acil fosfina): fórmula não fornecida pelo fabricante.

Figura 3.2 - Tipos de foto-iniciadores utilizados neste trabalho

Algumas propriedades dos foto-iniciadores utilizados neste trabalho são apresentadas na tabela. 3.1:

Tabela 3.1 - Propriedades físicas e químicas dos foto-iniciadores utilizados neste trabalho.

PROPRIEDADES	Darocur 1173	Irgacure 184	Irgacure 819
Aspecto	Líquido amarelo	Pó fino branco	Pó amarelo
PM	164	204	418
Faixa de absorção na luz UV (nm)	240-320	240-320	300-370

Estes foto-iniciadores, podem ser utilizados em aplicações tais como tintas e vernizes para papel, metal e materiais plásticos curados por radiação ultravioleta.

3.2.3 Absorvedor de radiação ultravioleta após a cura

Aditivo adequado para ser usado em tintas e vernizes expostos a condições ambientais consideradas agressivas, devido a sua boa estabilidade térmica e a intempéries.

Neste trabalho foi utilizado o absorvedor Tinuvin 400 (UVA), fornecido pela CIBA e com estrutura química da Figura 3.3;

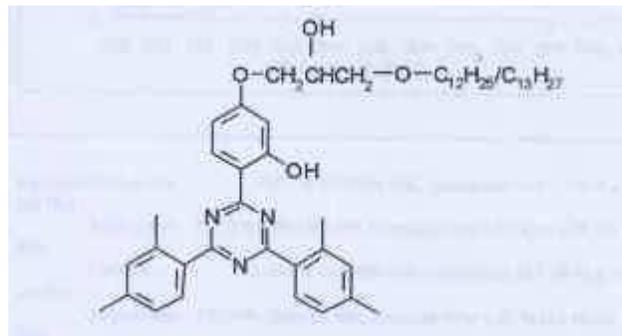


Figura 3.3 - Estrutura química do absorvedor UVA denominado Tinuvin 400

As propriedades físicas e químicas do aditivo são (CIBA, 1998):

- Massa Específica, 20°C = 1,071 g/cm³
- Viscosidade, 20°C = 7400 mPa s
- Forma física = solução viscosa amarela
- Pureza do produto comercial empregado = 97,9%
- Faixa de absorção = 290 a 350 nm

3.2.4 Estabilizante à luz

Aditivo que pertence à classe das aminas estericamente bloqueadas (“hindered amines light stabilizers” – HALS). Proporciona um aumento significativo no tempo de vida de revestimentos, reduzindo a ocorrência de falhas com rompimento do filme, perda de brilho, bolhas, delaminação e alteração de cor. A durabilidade desses revestimentos pode

ser melhorada pelo uso de HALS em associação com um absorvedor UV. Nome comercial, Tinuvin 123, fornecedor CIBA.

A estrutura química do estabilizante empregado é observada na Figura 3.4;

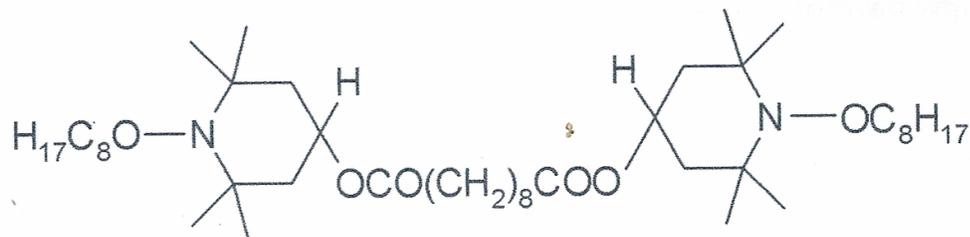


Figura 3.4 - Estrutura química do estabilizante Tinuvin 123.

As propriedades físicas e químicas do aditivo são (CIBA, 1998):

- Massa Específica, 20°C = 0,99 g/cm³
- Viscosidade, 20°C = 400 mPa s
- Pureza do produto comercial empregado = 97,9%
- Faixa de absorção = 350-400 nm.

3.3 Preparação das tintas

A preparação das tintas foi realizada, baseada na experiência dos formuladores do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Renner Sayerlack – Unidade Cajamar.

3.3.1 Preparação de tintas para o estudo do melhor foto-iniciador, bem como sua concentração.

Para este estudo foram preparados oito vernizes, variando o foto-iniciador e também sua quantidade em cada formulação. Estas formulações foram preparadas sem a presença de absorvedores/estabilizantes UV. Tanto a eficiência do foto-iniciador, como a influência do teor deste na cura, foi avaliada por fotocalorimetria diferencial (DPC).

A tabela 3.2 mostra a composição dos vernizes denominados genericamente por TRANS I e TRANS II.

Tabela 3.2 - Composição das formulações das tintas TRANS I e TRANS II.

COMPONENTES	TRANS I	TRANS II	Quantidade % massa
RESINA	Bayhydrol UV XP 2420	Bayhydrol UV XP 2420	99,5; 99; 98,5; 98
FOTOINICIADOR	Darocur 11 73	Irgacure 184	0,5; 1,0; 1,5; 2,0

3.3.1.1 Avaliação da influência do teor de cada um dos foto-iniciadores – cura no DPC.

As amostras TRANS I (formulações 1,2,3,4) e TRANS II (formulações 1,2,3,4) foram transferidas para cápsulas de grafite para ensaio no DPC. A massa de amostra foi mantida em aproximadamente 5 mg.

3.3.1.2 Avaliação da influência do teor de foto-iniciador para os estudos da durabilidade dos filmes curados – cura no túnel UV.

As oito formulações foram aplicadas sobre placas de metal medindo 20 x 10 cm. A espessura dos filmes foi mantida em aproximadamente 50 µm de camada líquida, obtida por aplicação a pincel. Os filmes foram então colocados por 5 min, em estufa a 60°C para evaporar a água, e submetidas a cura em túnel UV com lâmpada de mercúrio de média pressão. A velocidade da esteira foi de 5 e 10 metros/min.

3.3.2 Preparação de tintas denominadas FA1, FA2, FB1 e FB2 para o estudo de estabilizante e absorvedor UV na durabilidade dos filmes curados – cura no túnel UV.

Para este estudo foram preparadas quatro tintas, onde foi fixado o foto-iniciador Darocur 1173, variando-se apenas sua quantidade. Como estabilizante à luz e absorvedor UV, foi utilizado Tinuvin 400 (UVA) e Tinuvin 123 (HALS), respectivamente. Nas formulações onde o dióxido de titânio foi utilizado como absorvedor UV, além do foto-

iniciador Darocur 1173, também foi utilizado o Irgacure 819. Os teores de absorvedor UV e estabilizantes à luz foram fixados com base em valores recomendados pelo fabricante e pela literatura. A concentração de foto-iniciador foi definida com base em dados experimentais descritos anteriormente.

A tabela 3.3 traz a composição das tintas denominadas genericamente de FA1, FA2 e FB1, FB2.

Tabela 3.3 - Composição das formulações das tintas denominadas FA1, FA2, FB1 e FB2 para estudo de estabilizante e absorvedor UV.

COMPONENTES	FA1 (% massa)	FA2 (% massa)	FB1 (% massa)	FB2 (% massa)
RESINA	96	95	78,5	77,5
FOTOINICIADOR	1	2	1,5	2,5
ESTABILIZANTE UV	2	2	-	-
ABSORVEDOR UV	1	1	-	-
DIÓXIDO DE TITÂNIO (PASTA)	-	-	20	20

3.3.3 Teste reológico para as tintas

Foi realizado o ensaio de viscosidade baseado na norma ASTM D1200-94 (*Reapproved 1999*). Este ensaio controla a viscosidade por um copo Ford, que é um copo fabricado em alumínio com orifício em bronze. Neste é contado o tempo de escoamento (em segundos) de um volume de tinta específico, através do orifício de bronze que é calibrado. A figura 3.5 a seguir traz o desenho de um copo Ford e suas dimensões.

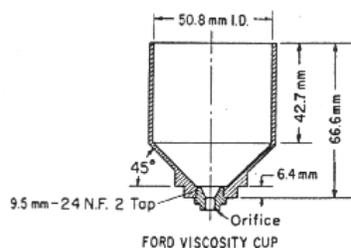


Figura 3.5 - Copo Ford e suas medidas (Fonte: Certificado de calibração da TKB).

3.4 Obtenção e cura dos filmes

3.4.1 Aplicação do filme

As tintas foram aplicadas sobre substrato de metal, com auxílio de pincel. A espessura da camada foi controlada por massa.

3.4.2 Cura dos filmes

Na cura dos filmes, foi utilizado o equipamento de cura UV (Túnel UV) descrito na seção 3.1. Este é constituído de uma lâmpada de mercúrio de média pressão, que opera nas potências de 125, 200 e 300 W pol^{-1} , um conjunto de refletores do tipo elíptico e uma esteira de velocidade variável (3 a 30 m min^{-1}). A figura 3.6 mostra este equipamento.



Figura 3.6 - Túnel UV da marca Germetec (GERMETEC)

Para a cura, as tintas foram aplicadas em placas de metal como descrito no item 3.4.1, levadas na estufa por 5 minutos à 60°C (para a evaporação da água) e depois colocadas no túnel de cura por radiação ultravioleta, com uma lâmpada de Hg nas velocidades de 5 e 10m/min. As dosagens de energia UV correspondentes a cada uma destas velocidades encontram-se na tabela 3.4 a seguir:

Tabela 3.4 – Dosagens de radiação ultravioleta utilizadas na cura dos filmes.

VELOCIDADE	Dosagem (mJ.cm^{-2})– UVA*	Irradiância (mW.cm^{-2})– UVA*
5 m/min	544	236
10 m/min	272	236

Na cura das formulações FB1 e FB2 foi necessária utilização de lâmpada de gálio, pois o dióxido de titânio compete com a radiação da lâmpada de mercúrio.

3.4.3 Radiômetros

O monitoramento da emissão de radiação UV pela lâmpada foi realizado pelo equipamento também descrito em 3.1. Este mede a dose total de radiação ultravioleta emitida pela lâmpada e a irradiância nas faixas de UVA (320 a 390 nm), UVB (280 a 320 nm), UVC (250 a 260 nm) e UVV (395 a 445 nm).

3.4.4 Equipamento para envelhecimento acelerado das amostras

Os testes de envelhecimento acelerado foram realizados em câmara de intemperismo QUV, segundo projeto de norma 01:115.29-014 da ABNT.

Os filmes permaneceram expostos por 800 horas, onde nas primeiras 500 horas o monitoramento (medidas de dureza, brilho e amarelecimento) foi realizado de 100 em 100 horas. Depois deste período, o monitoramento foi apenas no final, ou seja, quando completou o ciclo de 800 horas.

3.5 Caracterização das tintas e dos filmes curados

3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR

As análises por FTIR foram realizadas em Espectrofotômetro modelo Spectrum One, fabricado pela Perkin Elmer. Os espectros de filmes foram obtidos com 4 corridas e resolução de 4 cm^{-1} .

Os experimentos no FTIR foram realizados no intuito de acompanhar as bandas de absorção características dos componentes das formulações envolvidos no processo de cura, possibilitando avaliar qualitativamente e quantitativamente o grau de cura das mesmas.

A banda escolhida para a comparação do grau de cura dos vernizes corresponde à deformação angular da ligação **C - H** fora do plano pertencente à dupla ligação da molécula de acrilato ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), sendo determinada em $811,74 \text{ cm}^{-1}$. Para esta, utilizando o software Spectrum v3.02 obteve-se a 1ª derivada que nos dá o valor exato do ponto máximo de absorção do pico (neste estudo $811,74 \text{ cm}^{-1}$). Aplicando-se a 2ª derivada consegue-se definir os pontos de máximo e mínimo do pico em estudo e assim definir a linha de base para o cálculo da área do pico escolhido. Com os dados da altura máxima do pico (definido com a 1ª derivada) e da largura do pico (definida pelos pontos de máximo e mínimo da 2ª derivada), consegue-se calcular a área da banda selecionada. Para poder comparar a área da banda em $811,74 \text{ cm}^{-1}$ entre os espectros estudados, definiu-se que esta área seria comparada com a área de uma banda de referência. Neste estudo a banda de referência escolhida foi a banda da ligação uretânica, que corresponde a $776,88 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda também foi utilizada no trabalho de Groote (GROOTE 2003) para avaliar a cura de filmes por radiação ultravioleta. Portanto, foram aplicadas a 1ª e a 2ª derivadas nesta banda para o cálculo da área da mesma (mesmo procedimento realizado para a banda em estudo) e com o valor das áreas das duas bandas de cada espectro encontrou-se a razão dada pela equação 3.1:

$$\text{Razão de áreas} = \frac{\text{área da banda em estudo } (811,74 \text{ cm}^{-1})}{\text{área da banda de referência } (776,88 \text{ cm}^{-1})}$$

Com esta razão é possível comparar-se a área da banda que relaciona grau de cura para um mesmo verniz em diferentes velocidades (5 e 10 m/min), sendo assim possível obter os diferentes graus de cura em cada velocidade.

3.5.2 Fotocalorimetria diferencial – DPC

As medidas foram obtidas no equipamento descrito no item 3.1, equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão, com potência de 200W/pol, sendo os ensaios

realizados em temperatura de 25°C, tempo de estabilização de 1 minuto, seguido de exposição à radiação ultravioleta de 5 minutos. As amostras foram acondicionadas em cadinho de alumínio coberto com uma janela de quartzo para a passagem da luz UV.

A fotocalorimetria diferencial é a técnica de obtenção de dados que mais se aproxima dos processos de cura que ocorrem no túnel UV. Ela mede o calor absorvido ou liberado por um material, que sofre uma rápida transformação química durante sua exposição à radiação UV sob condições controladas de temperatura. O fotocalorímetro expõe a amostra a um feixe precisamente controlado de luz UV de alta intensidade. Cada amostra que neste trabalho foram as formulações citadas no item 3.31, é introduzida em uma cápsula aberta (sem tampa) e colocada na célula DSC. O equipamento controla a temperatura com precisão e alta sensibilidade, necessárias às medidas quantitativas de variações de entalpia, por vezes pequenas, associadas às reações induzidas por calor e por radiação (foto- iniciadas). A luz incidente é focalizada sobre a célula de medida do DSC, onde esta localizada a referência e a amostra. Uma série de lentes convergentes assegura um feixe homogêneo e constante para todos os comprimentos de onda. O feixe localizado atravessa os filtros que impedem a propagação de raios infravermelhos eventualmente emitidos pela lâmpada, os quais podem provocar o aquecimento indesejável da amostra.

O tempo de exposição da amostra à luz UV é controlado por um obturador que é automaticamente comandado pelo computador, conforme programação do operador.

O software utilizado para o controle dos tempos de estabilização e irradiação foi o DPC 4.1, e a massa utilizada de cada amostra foi de aproximadamente 0.5g, pesada em balança Mettler ME30 da Micronal.

3.5.3 Dureza Persoz

Os ensaios de determinação da dureza das amostras foram realizados em equipamento Pendulum, descrito no item 3.1, e seguindo norma ASTM D4366-95.

Este método avalia a dureza de um material, medindo o tempo de amortecimento da oscilação de um pêndulo, que está apoiado em duas esferas de aço inoxidável. Estas, por sua vez, são apoiadas sobre a superfície do revestimento. As oscilações são monitoradas por um contador automático que registra quantas vezes o pêndulo passa por ele (este

contador está situado a um ângulo de 4° de cada lado). Na **Figura 3.7** a seguir é mostrada uma fotografia do aparelho utilizado nos testes.

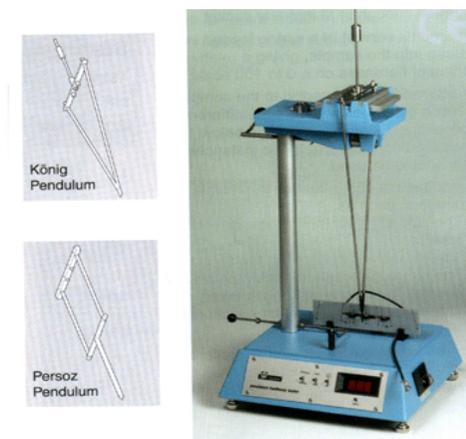


Figura 3.7 – Equipamento onde foram realizados os ensaios de dureza dos filmes

3.5.4 Medidas de brilho

As medidas de brilho foram realizadas segundo método descrito pela norma ASTM D 523.

O brilho é a impressão visual de reflexão da luz causada por uma determinada superfície. Quanto mais polida e lisa uma superfície, maior será o fenômeno de reflexão de luz, e maior será a impressão visual do brilho. Nestes casos o ângulo de incidência da luz é igual ao ângulo de reflexão (reflexão especular). Em superfícies rugosas, a luz é espalhada em todas as direções e por isto a impressão visual da reflexão é menor.

Existem medidores de brilho que quantificam a reflexão especular; a intensidade de luz é registrada em uma estreita faixa do ângulo de reflexão. Os resultados são relacionados à quantidade de luz refletida por um padrão preto, com índice de refração, e não à quantidade de luz incidente. O valor medido para este padrão é igual a 100 unidades de brilho (calibração). Quando se trata de materiais transparentes, os valores podem ser maiores devido à múltipla reflexão do material e, neste caso, os resultados são apresentados em percentual de reflexão da luz.

Os medidores de brilho e os procedimentos para seu manuseio são especificados internacionalmente para permitir a comparação dos valores medidos. Destaca-se que o

ângulo de iluminação é muito importante, sendo que as medidas de brilho dos filmes deste trabalho foram realizadas em ângulo de 60°.

3.5.5 Índice de amarelecimento

As medidas do índice de amarelecimento foram obtidas utilizando-se o equipamento descrito em 3.1, em acordo com a norma ASTM E 313-98 que recomenda a equação 3.2:

$$YI = 100 \frac{C_x X - C_z Z}{Y} \quad (\text{Eq.3.2})$$

Onde: C_x e C_z = coeficientes tabulados na tabela 1 da ASTM E313-98

O software utilizado foi o ColorTools QC.

Utilizaram-se os coeficientes da iluminação padrão D₆₅, 1964.

O equipamento combina os dados de três elementos: fonte de luz, observador e objeto. O sistema recomendado pela CIE e amplamente utilizado é o sistema CIELab. Este sistema consiste de dois eixos a^* e b^* que apresentam as características de cor como verde e vermelho, azul e amarelo. No terceiro eixo, a luminosidade L^* , perpendicular aos eixos a^* b^* , representa a quantidade de energia luminosa refletida pela amostra. Com este sistema, qualquer cor pode ser especificada pelas coordenadas L^* , a^* , e b^* . Assim, o amarelecimento de um objeto é medido através do eixo b^* expresso por um delta. Valores positivos representam objetos mais amarelados em relação a um padrão pré-estabelecido, enquanto valores negativos objetos mais azulados.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e a discussão dos resultados obtidos neste trabalho será mostrada na seguinte ordem:

- Teste físico: reologia;
- Monitoramento do grau de cura;
- Avaliação do comportamento dos filmes após exposição ao intemperismo.

4.1 Reologia

O estudo da viscosidade de resinas para aplicação em madeira é de fundamental importância para o sucesso da aplicação das mesmas no produto final. Se a viscosidade das mesmas for baixa, elas poderão escorrer pela peça substrato formando caminhos de imperfeição no produto final. Por outro lado, se a viscosidade for alta, a aplicação das resinas torna-se impossível ou prejudicada pela formação de imperfeições. Assim, a reologia das formulações foi avaliada por viscosidade em copo Ford 4 e os resultados encontrados nas medidas estão apresentados na tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1 – Valores de viscosidade para as tintas acrílicas estudadas.

FORMULAÇÕES (ver tabelas 3.2 e 3.3)	Viscosidade (segundos)
TRANS I	
F1	12,8
F2	13,3
F3	13,2
F4	13,3
TRANS II	
F1	12,9
F2	13,1
F3	13,1
F4	13,3
FA1	15,6
FA2	18,8
FB1	16,6
FB2	16

Os valores de viscosidade encontrados para as formulações estão dentro do padrão recomendado para sua utilização em equipamentos de linhas de pintura de Indústrias de Móveis.

4.2 Monitoramento do grau de cura

4.2.1 Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR).

Alguns autores sugerem a aplicação da técnica de FT-IR no monitoramento do grau de cura de materiais foto-curáveis. Sendo assim, foram obtidos espectros das formulações

estudadas antes e após o processo de cura, sendo as absorções envolvidas neste processo identificadas e avaliadas.

A atribuição foi realizada de acordo com trabalhos descritos na literatura (NECKERS, 1998; LOWE E OLRDRING, 1994; ROEGES, 1993; LAGE, 1999; SILVERSTEIN, 2000).

A tabela a seguir traz a atribuição das principais absorções relacionadas às formulações estudadas.

Tabela 4.2 – Principais absorções no infravermelho referente às formulações apresentadas nas tabelas 3.2 e 3.3

Identificação	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
A	775	Deformação angular CH fora do plano Deformação angular C(=O)-O fora do plano
B	810	Deformação angular CH fora do plano do grupo acrilato (H ₂ C=CH-C=O)
C	1025	Estiramento N-C(=O)-O
D	1108	Estiramento anti simétrico C-O-C alifático (éter)
E	1192	Estiramento C-O-C
F	1240	Estiramento C(=O)-O
G	1298	Deformação angular no plano CH ₂ Wagging CH ₂
H	1375	Wagging CH ₂ alifático
I	1408	Estiramento C-C=C-C
J	1460	Deformação angular CH ₂ alifático no plano
K	1529	Deformação angular NH no plano Estiramento C-N
L	1637	Estiramento C=C (acrilato)
M	1725	Estiramento C=O
N	2868 – 2970	Estiramento simétrico e assimétrico CH ₂
O	3338	Estiramento N-H com ligação hidrogênio

Como em trabalho realizado por RUIZ (2003), foi feito o monitoramento qualitativo e quantitativo da reação de cura das formulações foto-curáveis, acompanhado as seguintes bandas de absorção:

- Banda em 810 cm^{-1} : associada à deformação angular CH fora do plano da dupla ligação do acrilato ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$)
- Banda em 1410 cm^{-1} : atribuída à ligação carbono-carbono entre os grupos C=C e C=O);
- Banda em 1630 cm^{-1} : associada ao estiramento C=C do grupo acrilato.

Para este estudo foi escolhida a banda referente à deformação angular CH fora do plano, da dupla ligação do acrilato ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), determinada em $811,74\text{ cm}^{-1}$.

A figura 4.1 mostra os espectros da formulação TRANS I - F1 antes da cura e também o espectro do filme curado a 5 e 10 m/min, evidenciando a banda escolhida e a banda usada como referência, (referente à ligação uretana $776,88\text{ cm}^{-1}$) para os cálculos quantitativos, como descritos por Groote (GROOTE 2003).

Os valores de área das bandas para os cálculos quantitativos foram obtidos pelo *Software Spectrum Versão 3.2 da Perkin Elmer*.

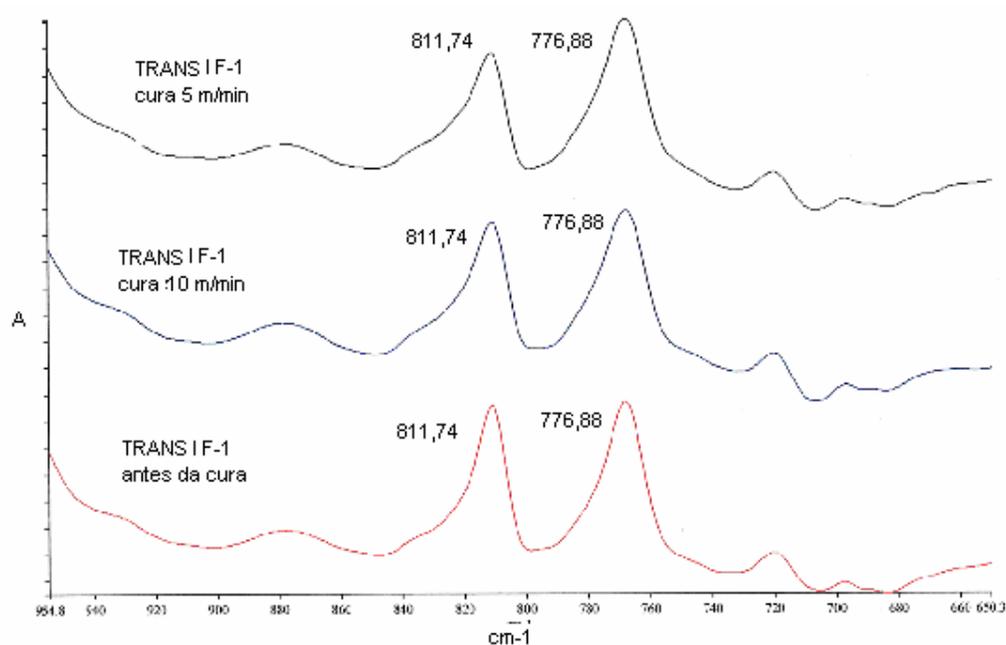


Figura 4.1- Região utilizada no estudo de grau de cura - formulação TRANS I – F1 (formulação expressa na tabela 3.2).

Na figura 4.1 observa-se a diminuição da banda de absorção em $811,74 \text{ cm}^{-1}$, tanto na cura a 5 m/min como também a 10 m/min. Isso já era esperado, pois esta diminuição referente à ligação C=C, indica o seu consumo e assim a cura do produto.

A razão das áreas das bandas de absorção a $811,74 \text{ cm}^{-1}$ (banda de interesse) e $776,68 \text{ cm}^{-1}$ (banda de referência), nas velocidades de cura de 5 e 10 m/min para todas as formulações estudadas, estão expressos na tabela a seguir.

Tabela 4.3- Razão das áreas das bandas referentes ao grupo acrilato (principal) e grupo uretano (referência) para as formulações em estudo.

Formulações	Razão das áreas das bandas de absorção 811,74 / 776,68 cm ⁻¹		
	Antes da cura	Cura à 5m/min	Cura à 10m/min
TRANS I			
F1	0,67	0,40	0,46
F2	0,72	0,14	0,33
F3	0,72	0	0,31
F4	0,61	0,13	0,09
TRANS II			
F1	0,59	0	0,42
F2	0,54	0,18	0,37
F3	0,64	0	0
F4	0,64	0,09	0,08
FA1	1,23	0,71	-
FA2	1,19	0,01	-

Para melhor interpretar os resultados de grau de cura, apresentados na tabela, foram construídos gráficos que são apresentados nas figuras 4.2-4.4 e seguidos da discussão.

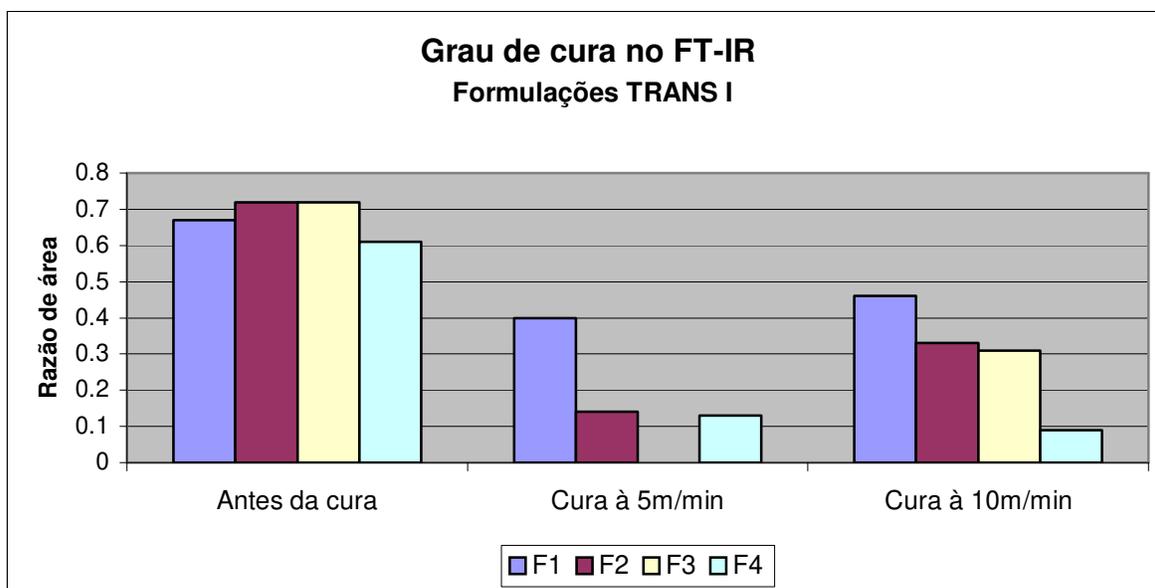


Figura 4.2- Razão para as áreas das bandas de absorção $811,74$ e $776,88\text{cm}^{-1}$ para as formulações TRANS I (formulações expressas na tabela 3.2).

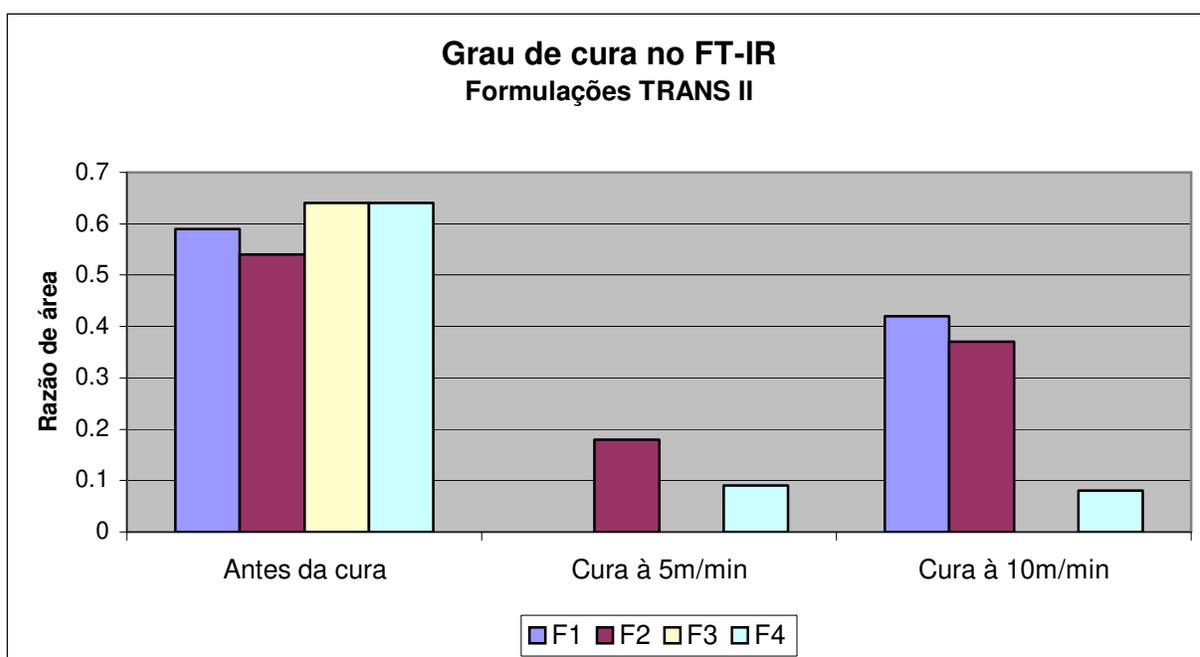


Figura 4.3- Razão para as áreas das bandas de absorção $811,74$ e $776,88\text{cm}^{-1}$ para as formulações TRANS II (formulações expressas na tabela 3.2).

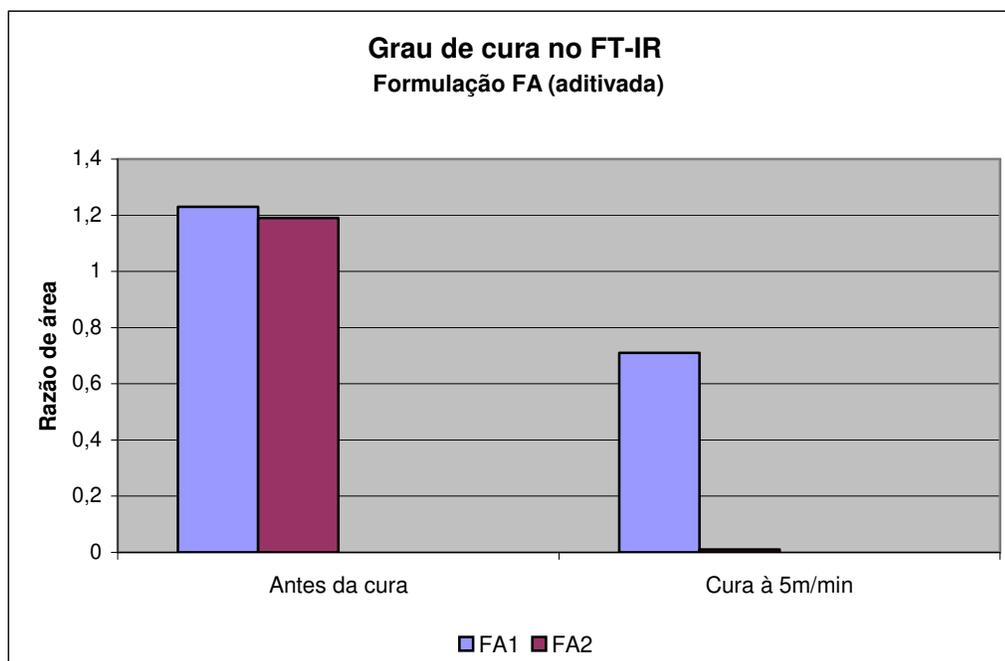


Figura 4.4- Razão para as áreas das bandas de absorção $811,74$ e $776,88\text{ cm}^{-1}$ para as formulações aditivadas com absorvedor e estabilizante de luz UV (formulações expressas na tabela 3.3).

Analisando os gráficos das figuras 4.2, 4.3 e 4.4, observamos que a cura a 5 m/min é bem mais eficiente para promover a reação de polimerização, independente do fotoiniciador utilizado. Isto se deve a menor velocidade da esteira que então permite o maior tempo de exposição do filme à radiação UV.

Já na cura a 10 m/min , apesar do filme ficar aparentemente curado, restam mais duplas ligações do grupo acrílico não reagido. Ao contrário do que ocorre na cura a 5 m/min , a maior velocidade da esteira não permite um tempo suficiente de exposição do filme à radiação UV.

Quanto aos foto-iniciadores estudados, comparando os resultados das formulações TRANS I e TRANS II, observa-se que nas formulações onde foi utilizado o foto-iniciador Irgacure 184, a quantidade de ligações duplas no filme polimerizado é menor do que nas formulações onde foi utilizado o foto-iniciador Darocur 1173. Assim, o foto-iniciador Irgacure 184 é o que proporciona maior grau de cura. Vale lembrar que a eficiência de foto-iniciadores foi estudada anteriormente por pesquisadores (Dietliker et al, 1991) e observou-

se que os resultados são válidos apenas para os sistemas e aplicações em estudo, sendo assim a eficiência do foto-iniciador específica para cada caso.

Quanto às formulações onde foi adicionado aditivo do tipo absorvedor e estabilizante de UV, figura 4.4, a cura ficou diretamente relacionada com a quantidade de foto-iniciador utilizada, sendo que na formulação contendo 2% de foto-iniciador, o filme formado fica praticamente isento de ligações duplas do grupo acrílico não reagido.

Para as formulações onde foi utilizado dióxido de titânio, este estudo não pode ser realizado, pois o titânio começa a absorver no infravermelho a partir de 800 cm^{-1} , deformando a região de absorção das bandas utilizadas neste estudo.

4.2.2 Grau de cura obtido pela técnica de DPC.

Pela técnica de DPC é possível obter valores como entalpia de reação, tempo de indução e pico máximo de reação, e assim avaliar a influência do teor de cada um dos foto-iniciadores nas formulações. Estes valores foram fornecidos pelo *software Specialty Library* da *TA Instruments* utilizando o método *Isothermal Kinetics* e serão apresentados na tabela a seguir.

Tabela 4.4 - Entalpias, tempo de indução e pico máximo de reação dos vernizes.

FORMULAÇÕES	Entalpia (J/g)	Indução (segundos)	Pico máximo (segundos)
TRANS I			
F1	152,33	26,05	0,07
F2	199,73	25,31	0,06
F3	214,24	23,39	0,05
F4	298,88	31,70	0,06
TRANS II			
F1	232,76	33,45	0,09
F2	303,23	34,90	0,07
F3	390,91	43,75	0,09/0,06
F4	553,55	57,88	0,06

Avaliando os dados da tabela 4.4 verifica-se que à medida que se aumenta a quantidade de foto-iniciador nas formulações, tanto TRANS I como TRANS II, os valores de entalpia também aumentam. Este mesmo comportamento foi observado nos ensaios de cura acompanhados com o espectro no infravermelho (item 4.2.1). Isto significa que o aumento de foto-iniciador ocasionou um aumento também no grau de cura. Assim pode-se dizer que os resultados de cura por infravermelho confirmam os resultados obtidos de entalpia pelo DPC.

Comparando os resultados das formulações TRANS I e TRANS II, observa-se que nos dois casos, as formulações denominadas F4 foram as que apresentaram melhor resultados de cura, devido a maior quantidade de foto-iniciador nestas formulações, conforme explicado no parágrafo anterior.

Comparando os resultados das formulações TRANS I e TRANS II, observa-se que nas formulações onde foi utilizado o foto-iniciador Irgacure 184, os valores de entalpia são maiores do que nas formulações onde foi utilizado o foto-iniciador Darocur 1173. Assim o foto-iniciador Irgacure 184 é o que proporciona maior grau de cura, conforme resultado já observado no item 4.2.1.

Analisando agora os dados de tempo de indução, que é a conversão de 1% das espécies reativas do meio (neste caso as insaturações dos grupos acrílicos) e os tempos necessários para atingir o pico máximo após o início da reação, observa-se que os tempos de início da reação foram muito próximos. Vale lembrar que estes valores são calculados pelo software do equipamento.

4.3 Testes de estabilidade.

4.3.1 Resistência ao intemperismo.

4.3.1.1 Brilho.

O brilho dos filmes é uma propriedade física de fundamental importância para determinar o tipo de acabamento que se terá no móvel: fosco, semibrilho ou brilhante, e uma vez que o brilho é determinado é fundamental que esta propriedade seja mantida por toda vida útil do móvel. Assim, o brilho inicial dos filmes, bem como sua variação a cada ciclo de 100 horas de exposição ao teste de intemperismo acelerado, foi avaliado em medidor de brilho Micro TRI Gloss, fabricado pela Byk Gardner, (marca Byk), utilizando ângulo de 60°.

As medidas foram realizadas em triplicata, com desvio de 0,5cm entre elas, que é um valor aceito para que uma medida de brilho seja representativa pela norma de teste de análise da Renner Sayerlack. Os valores apresentados na tabela 4.5 estão expressos em porcentagem e foram obtidos pela divisão do valor encontrado pelo valor inicial de brilho, (média das triplicatas), para cada tinta.

Tabela 4.5– Avaliação de brilho (em porcentagem) dos filmes das formulações expostos ao intemperismo acelerado. (conforme norma ASTM D523).

FORMULAÇÕES	Brilho						
	Inicial	100 horas	200 horas	300 horas	400 horas	500 horas	800 horas
TRANS I							
F1-5	100	98	98	98	97	95	89,5
F1-10		99	99	99	97	95,5	91
F2-5	100	99	94	94	93	153	85
F2-10		99	96	97	99	97	87
F3-5	100	99	95	97	97	95	93
F3-10		99	97	98	99	99	95
F4-5	100	99	99	99	98	179	91
F4-10		98	95	97	91	92	86
TRANS II	100						
F1-5	100	98	88	93	92	84,5	85
F2-10		99	99,5	99,5	97	98	91
F2-5	100	99	99	99	98	96,5	90
F2-10		99	93	96	97	97	97
F3-5	100	98,5	99,5	95	99,5	97,5	94
F3-10		99,5	99,5	96	96	97	98,5
F4-5	100	99	100	99	99	98	95
F4-10		99	99	99	99	95	96
FA1	100	99	97,5	97,5	97	90	86
FA2	100	98,5	91	91	91	92,5	84
FB1	100	97	90	77	62	51	37
FB2	100	97	90	87	77	71	54

Avaliando os dados da tabela 4.5 verifica-se que, tanto nas formulações TRANS I como TRANS II, a queda de brilho foi mais acentuada nas formulações onde foi usado 0,5% de foto-iniciador, independente da velocidade de cura. Acredita-se que este resultado

se deva à baixa concentração de foto-iniciador, a qual impediu uma reação de cura completa. Com isso, as duplas ligações dos grupos acrílicos que não reagiram podem ser atacadas pela radiação, ocorrendo então o processo de degradação do filme e, conseqüentemente, a diminuição do brilho. Por sua vez, nas formulações onde a quantidade de foto-iniciador foi superior a 1%, os valores de brilho ficaram bem constantes. Isto pode ser explicado pelo índice de refração do filme curado que aumenta proporcionalmente ao aumento da reticulação do filme. Assim observamos que o fator determinante para a queda de brilho não foi o tipo de foto-iniciador, mas sim a quantidade deste utilizada nas formulações.

Avaliando agora as formulações contendo aditivos do tipo absorvedor UV e estabilizante à luz, (FA1, FA2) observamos uma queda acentuada de brilho quando comparadas as formulações onde não foi utilizado nenhum tipo de aditivo. Desta forma estes aditivos não protegeram o filme como era esperado.

A explicação para este resultado está na competição dos aditivos estabilizantes Tinuvin 400 e HALS com o foto-iniciador, uma vez que a faixa de absorção de luz UV destes coincide com a do foto-iniciador.

O mesmo comportamento foi observado nas formulações onde o óxido de titânio foi utilizado como absorvedor UV (FB1, FB2). Nestas a queda de brilho foi ainda mais intensa que nas formulações FA1 e FA2. Isto porque o óxido de titânio, como pode ser visto em seu espectro de absorção de radiação UV na figura a seguir, absorve a luz ultravioleta (até aproximadamente 415 nm), competindo também com o foto-iniciador.

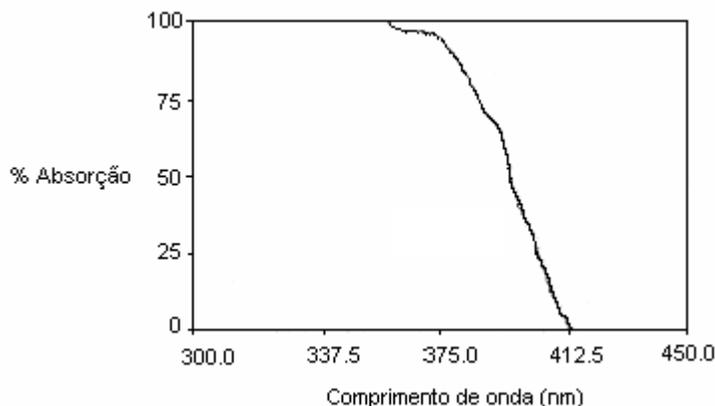


Figura 4.5– Espectro de absorção do TiO_2 . (BRAITHWAITE, 1991).

Portanto, devido esta competição, a cura não é completa, sobram duplas ligações de grupos acrílicos não reagidos que são atacadas pela radiação, ocorrendo então o processo de degradação do filme, da mesma forma que ocorreu quando foi utilizado apenas 0,5% de foto-iniciador.

4.3.1.2 Dureza:

A dureza do acabamento é uma propriedade física de fundamental importância para determinar a resistência final que terá a superfície do móvel. E esta resistência está diretamente relacionada com as matérias primas usadas na formulação do acabamento: resinas, monômeros, aditivos. Da mesma forma que para propriedade brilho, é fundamental que a dureza seja mantida por toda vida útil do móvel. Assim, a dureza inicial dos filmes, bem como sua variação a cada ciclo de 100 horas de exposição no teste de intemperismo acelerado, foi medida em equipamento Pendulum, descrito no item 3.1.

Recomenda-se que esta medida seja realizada na região central da extensão do filme sendo, portanto impossível realiza-la em triplicata.

Tabela 4.6– Avaliação de dureza das formulações estudadas (formulações expressas nas tabelas 3.2 e 3.3).

FORMULAÇÕES	Dureza						
	Inicial	100 horas	200 horas	300 horas	400 horas	500 horas	800 horas
TRANS I							
F1-5	103	85	58	50	66	40	54
F1-10	81	64	51	63	86	70	84
F2-5	104	82	57	73	106	92	103
F2-10	128	106	79	88	114	118	121
F3-5	125	112	91	79	99	94	120
F3-10	135	122	61	76	102	96	111
F4-5	158	130	65	91	115	122	119
F4-10	137	127	63	85	103	101	110
TRANS II							
F1-5	122	100	65	62	83	53	84
F2-10	128	116	59	61	69	65	94
F2-5	125	100	73	57	78	76	87
F2-10	135	128	70	58	76	79	89
F3-5	212	188	64	71	73	112	87
F3-10	207	108	68	65	81	93	94
F4-5	199	178	80	80	96	107	99
F4-10	195	177	77	59	91	97	104
FA1	52	47	41	34	56	48	62
FA2	53	47	50	31	63	61	85
FB1	51	53	42	56	87	65	101
FB2	54	79	48	45	62	59	96

Para interpretar os resultados apresentados na tabela, foram construídos gráficos que serão apresentados nas figuras seguintes.

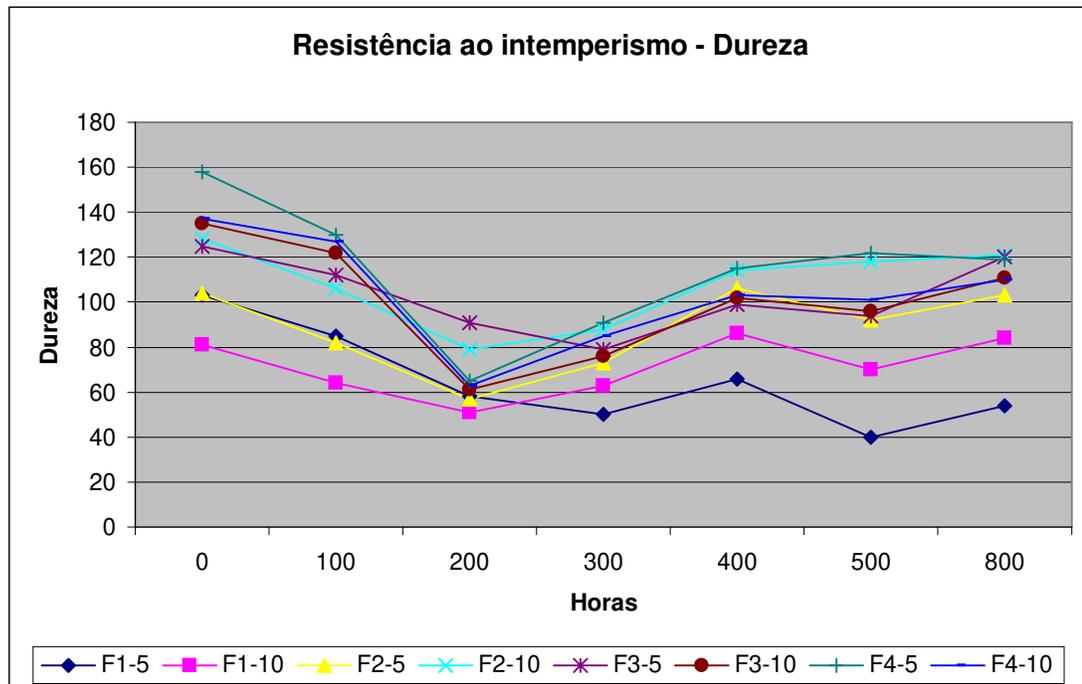


Figura 4.6– Gráfico de dureza para as formulações TRANS I curadas a 5 e 10 m/min (formulações expressas na tabela 3.2).

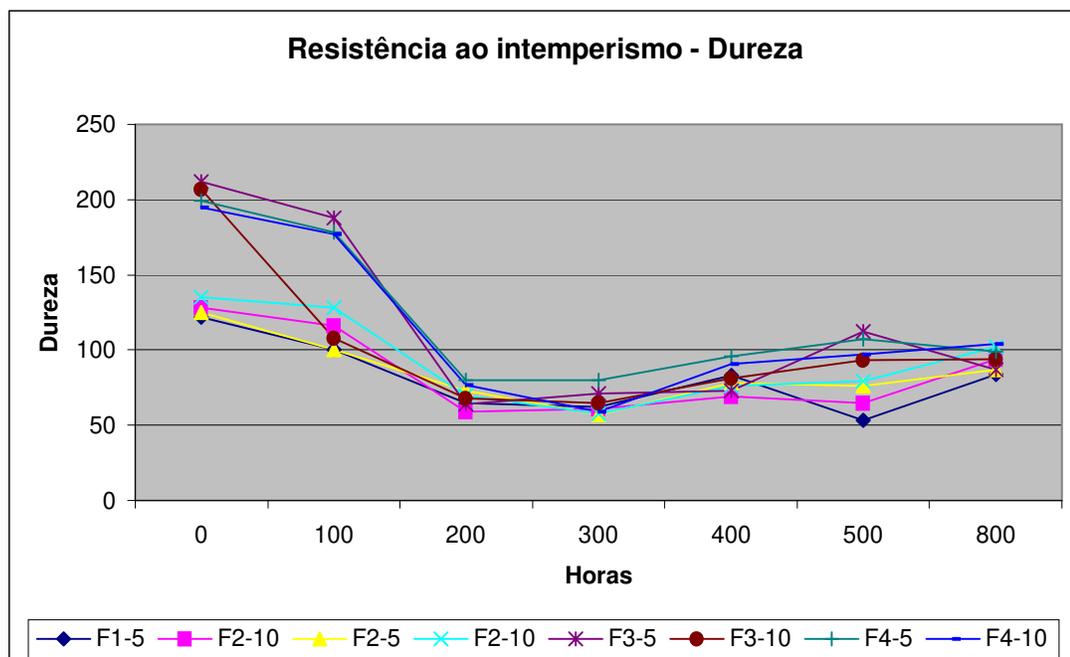


Figura 4.7– Gráfico de dureza para as formulações TRANS II curadas a 5 e 10 m/min (formulações expressas na tabela 3.2).

Avaliando as curvas da figura 4.6, referente às formulações TRANS I, observa-se que a formulação que obteve o melhor resultado inicial de dureza foi a F4-5. Porém esta dureza não permaneceu estável durante os ciclos de exposição, uma vez que ao final foi observada uma diferença de 75% no valor inicial de dureza, 25 % de perda da propriedade. Em contrapartida, formulações como a F2-5 e F3-5 apresentaram variação de dureza inferior a 5%, 10 e 125 respectivamente, com o tempo de exposição.

O mesmo comportamento foi observado nas formulações TRANS II, figura 4.7, onde o maior valor de dureza foi obtido na formulação F4-5 (199), mas também foi onde houve uma das maiores variações após 800 horas de exposição (50%). Formulações como F2-5 e F3-5 foram as que apresentaram menores variações, aproximadamente 30%.

Comparando então os valores das formulações TRANS I e TRANS II observa-se que o foto-iniciador Irgacure 184 foi o que resultou formulação de dureza inicial superior, confirmando o resultado de maior grau de cura obtido pelo DPC. Nos filmes das formulações TRANS II, o melhor resultado de variação de dureza (30%) corresponde ao pior resultado das formulações TRANS I onde foi utilizado o foto-iniciador Darocur 1173. Portanto nem sempre um maior grau de cura corresponde a um filme com melhores propriedades.

O fator rigidez, associado a maior grau de cura, pode resultar em filmes que por alta tensão entre ligações conferem baixa mobilidade da cadeia do polímero, ocasionando rompimento ao longo desta quando exposto a intempéries. Assim a cadeia do polímero fica mais suscetível a ataques químicos (reações de hidrólise e oxidação) e à radiações, o que explica a menor resistência a intempéries.

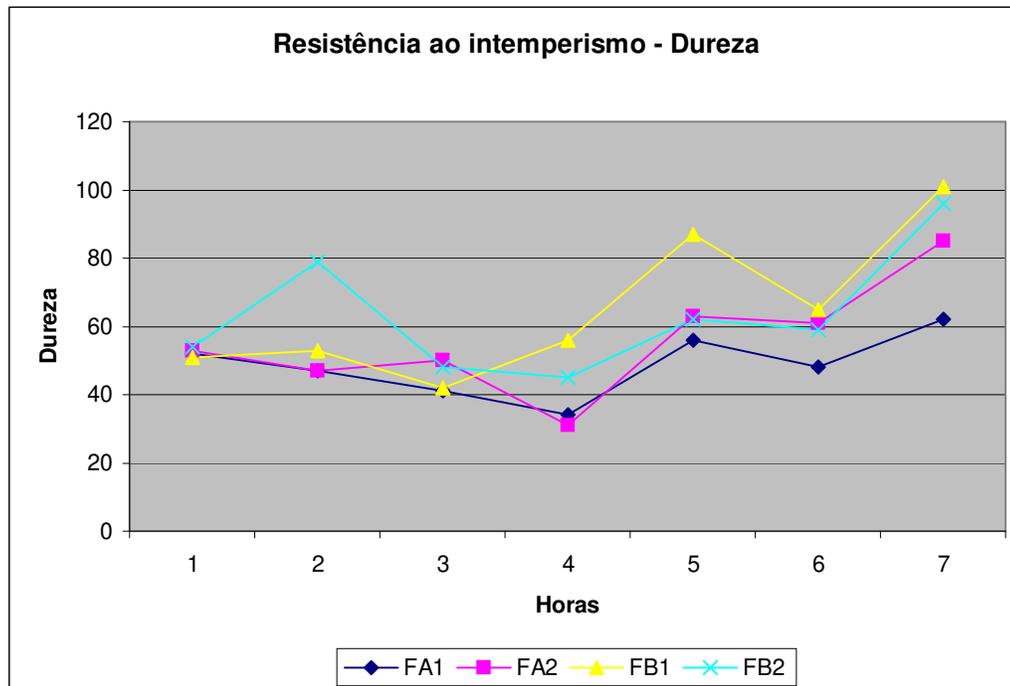


Figura 4.8– Gráfico de dureza para as formulações aditivadas com absorvedor e estabilizante de luz UV, curadas a 5 e 10 m/min (formulações expressas na tabela 3.3).

Avaliando agora as fórmulas aditivadas, figura 4.8, observa-se que tanto nas formulações transparentes como na formulação com dióxido de titânio, a dureza final ficou superior a inicial. Este fenômeno pode ser explicado por uma continuidade na cura destes filmes durante a exposição. Foi explicado na seção 4.3.1.1 o fator de competitividade do foto-iniciador com os aditivos absorvedores e estabilizantes de luz, inclusive o titânio. Assim, a cura não é completa, restando ligações duplas de grupos acrílicos que, na presença de foto-iniciador residual da formulação e luz UV do equipamento, promove a continuidade da reação de polimerização, resultando assim ao final de 800 horas, um filme mais rígido por estar mais reticulado que no início.

4.3.1.4 Índice de Amarelecimento:

A impressão visual de um filme amarelecido é uma propriedade não desejada, pois não agrega beleza ao móvel, sendo por isto necessário que a “cor” do verniz se mantenha

com o tempo. Desta forma, o índice de amarelecimento de um verniz é uma medida importante de ser monitorada e estudada.

Neste trabalho o amarelecimento dos filmes foi a cada ciclo de 100 horas de exposição, no teste de intemperismo acelerado. As medidas foram realizadas em equipamento Datacolor, descrito no item 3.1, sendo as medidas realizadas em triplicata, com desvios sempre menores que 0,05. Este valor é gerado pelo próprio equipamento, que não aceita valores superiores, dando erro de leitura se isto ocorrer.

O índice de amarelecimento foi avaliado de ciclos em ciclos de exposição dos filmes ao intemperismo acelerado QUV. Cada ciclo corresponde a 100 horas de exposição. A tabela a seguir mostra os resultados encontrados.

Tabela 4.7- Resultados de índice de amarelecimento para as formulações estudadas.

FORMULAÇÕES	Amarelecimento					
	Inicial	200 horas	300 horas	400 horas	500 horas	800 horas
TRANS I						
F1-5	0	-0,20	0,01	-0,19	-0,32	-14
F1-10	0	0,00	0,11	-0,07	0,13	0,14
F2-5	0	0,01	-0,40	-0,37	-0,24	-0,20
F2-10	0	0,11	0,14	0,27	0,30	0,37
F3-5	0	0,66	0,72	0,48	0,74	1,09
F3-10	0	0,50	0,56	0,53	0,62	0,75
F4-5	0	0,05	-0,25	-0,71	-0,15	0,08
F4-10	0	0,21	0,22	0,27	0,26	0,43
TRANS II						
F1-5	0	0,27	0,05	-0,23	0,05	-0,05
F2-10	0	-0,09	-0,11	-0,23	0,43	0,01
F2-5	0	0,66	0,38	0,79	0,51	0,49
F2-10	0	0,67	0,45	-0,03	0,32	0,53
F3-5	0	0,36	0,06	-0,12	0,14	0,55
F3-10	0	0,52	0,20	0,22	0,23	0,45
F4-5	0	0,19	0,18	0,18	0,25	0,29
F4-10	0		0,21	0,02	0,10	0,22
FA1	0	0,18	0,37	0,53	0,59	0,96
FA2	0	0,05	0,52	0,44	0,63	0,91
FB1	0	0,13	0,13	0,14	0,14	0,26
FB2	0	-0,04	0,40	0,54	0,58	1,01

Nota: os valores de índice de amarelecimento para 100 horas de exposição não constam nesta tabela por motivo de perda de dados pelo computador.

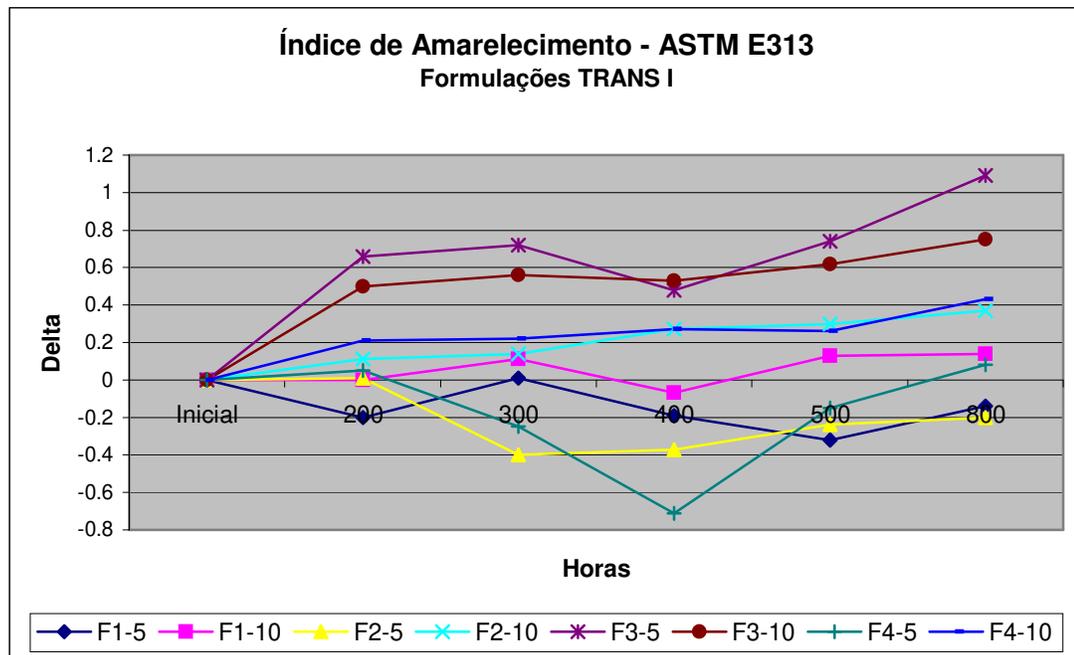


Figura 4.9- Gráfico do Índice de amarelecimento para as formulações TRANS I (formulações expressas na tabela 3.2).

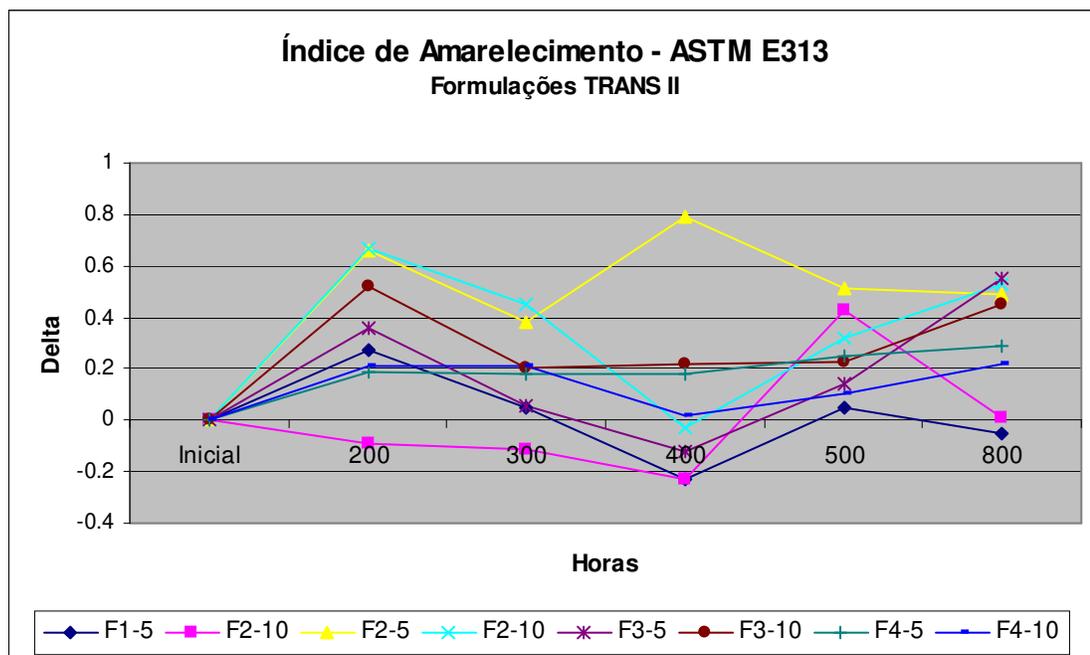


Figura 4.10- Gráfico do Índice de amarelecimento para as formulações TRANS II (formulações expressas na tabela 3.2).

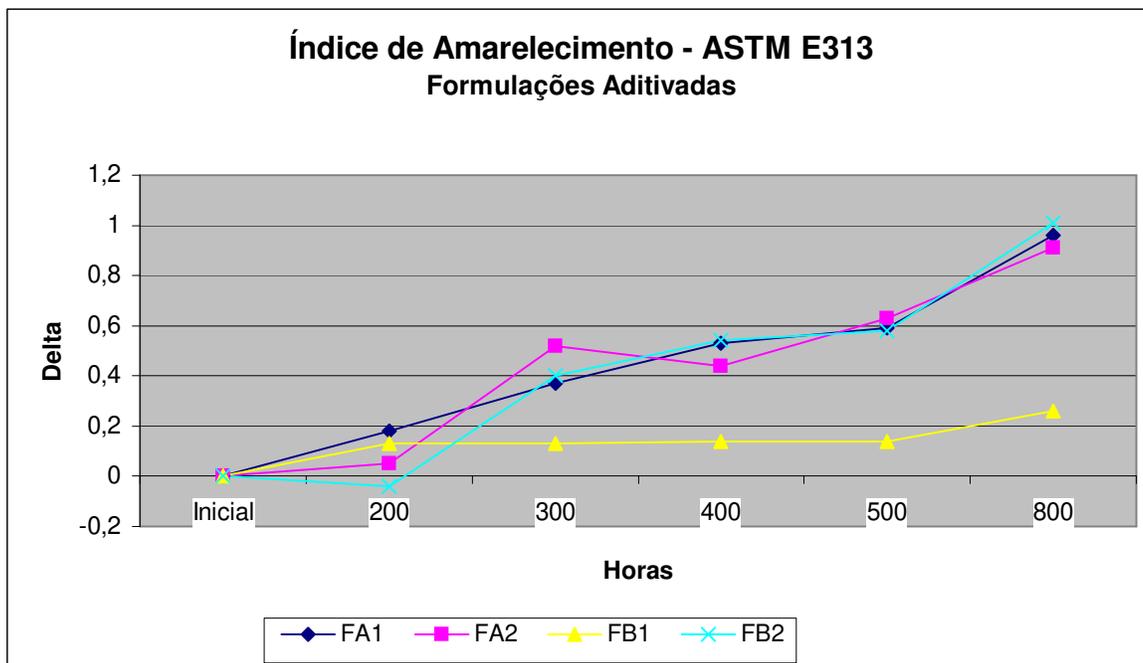


Figura 4.11- Gráfico do Índice de amarelecimento para as formulações aditivadas TRANS I (formulações expressas na tabela 3.3).

Observa-se nos gráficos das figuras que todas as formulações amarelecem com o tempo, apesar de se tratar de um sistema alifático.

A percepção visual do amarelecimento em vernizes está relacionada com o fundo sobre o qual este verniz é aplicado. O caso mais drástico para a percepção visual é aplicação sobre um fundo branco. O sistema CIELab (sistema internacional usado na avaliação de cor e dado pela coordenadas LAB) determina para estes casos um limite de DE 0,5, significando que para valores maiores há percepção visual do amarelecimento do verniz.

O fato deste amarelecimento pode ser relacionado com a quantidade de duplas ligações não reagidas em cada um dos sistemas, e também com a quantidade de foto-iniciador, uma vez que a presença de foto-iniciador na composição dos vernizes induz a promoção de cor no processo de envelhecimento. Tanto que os valores de delta superiores a 0,5 foram encontrados nas formulações onde foi utilizado menos foto-iniciador (maior incidência de duplas ligações do grupo acrílico não reagido), ou onde foram utilizadas maiores quantidades de foto-iniciador com velocidade de cura de 10 m/min; ou seja, além

da maior incidência de duplas ligações, também há um excesso de foto-iniciador livre no meio.

Avaliando o gráfico da figura 4.9 referente às formulações TRANS I, observamos que apenas as formulações F1-5 e F3-10 tiveram valor DE superior a 0,5 ao final das 800 horas de estabilidade. Comparando estes resultados com os dados obtidos no infravermelho (item 4.2.1), podemos relacionar o amarelecimento da formulação F1-5 ao número de ligações duplas dos grupos acrílicos não reagidos. Estas duplas ligações são mais susceptíveis ao ataque da radiação, que irá ocasionar o amarelecimento do filme. Quanto à formulação F3-10, o amarelecimento pode ser explicado pela quantidade de foto-iniciador livre, pois a velocidade de cura não foi suficiente para promover toda reação.

No gráfico da figura 4.10, referente às formulações TRANS II, ao final das 800 horas de estabilidade, apenas as formulações F2-10 e F3-10 apresentaram um valor de delta superior a 0,5. Novamente, relacionando estes valores com os dados no infravermelho (item 4.2.1), para a formulação F2-10 observamos um alto teor de duplas ligações do grupo acrílico não reagido. Quanto a F3-10, o valor obtido foi surpreendente, uma vez que esta foi uma das formulações onde todas as ligações duplas foram consumidas. Uma explicação para esse fato seria a presença de um excesso de foto-iniciador, que induziu ao amarelecimento, como explicado anteriormente.

Comparando as formulações TRANS I e TRANS II quanto ao amarelecimento, podemos afirmar que o foto-iniciador Irgacure 184 foi o que proporcionou um menor amarelecimento do filme, por possuir um substituinte cíclico na posição alfa (Dietliker 1991).

Na formulação onde foi adicionado o dióxido de titânio (FB1), o efeito de amarelecimento foi inferior a DE 0,5. Para explicar este valor, podemos atribuir a menor quantidade de foto-iniciador para competir com os aditivos, e a presença do óxido de titânio, muito utilizado em filtros solares já que, como pode ser visto em seu espectro de absorção de radiação UV (figura 4.7), absorve a luz ultravioleta (até aproximadamente 415 nm) protegendo assim o polímero.

Analisando agora o gráfico da figura 4.11, podemos observar que a adição de aditivos do tipo absorvedor e estabilizante UV não contribui muito para evitar o amarelecimento do filme. Como já foi citado no item 4.3.1.1, isto se dá pela competição do foto-iniciador com os aditivos, que acabam por atrapalhar a cura, não contribuindo para bloquear os efeitos da radiação que causam o amarelecimento.

De uma forma geral, sabe-se que a variação de cor nos vernizes, e em polímeros, se dá devido à ação dos raios ultravioletas, emitidos pelo sol, que promovem reações que amarelecem os filmes. Um exemplo de reação que pode ocorrer neste caso, principalmente em compostos aromáticos, está representada na figura a seguir.

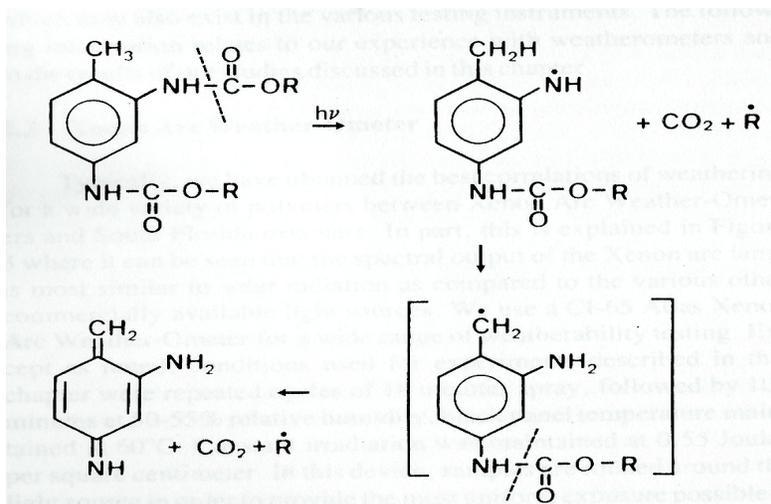


Figura 4.12 – Fotodegradação de grupos cromóforos aromáticos baseados em TDI (tolueno diisocianato), formando produtos quinóides de coloração amarela (PAPPAS, 1985).

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – Conclusões.

Com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- 1- Um oligômero uretano acrilado alifático é um sistema bastante estável, e por isto pode ser utilizado na Indústria Moveleira em revestimentos para exteriores.
- 2- Ajustes de formulação como tipo, quantidade de foto-iniciador e uso de estabilizantes, são importantes para determinar a cura e estabilidade destes revestimentos.
- 3- A técnica de Infravermelho associada a testes de rotina de uma Fábrica de Tintas, é uma poderosa ferramenta para estudar a polimerização e degradação de um revestimento como o apresentado neste trabalho.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.

Baseado nos resultados deste trabalho são sugestões para trabalhos futuros:

- 1- Estudo estatístico para os resultados apresentados.
- 2- Criar combinações de formulações utilizando novos foto-iniciadores e estabilizantes que estão sendo disponibilizados no mercado.
- 3- Avaliar outros tipos de oligômeros que sejam do tipo uretano acrilado alifático.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, N.S.; JOHNSON, M.A.; OLDRING, P.K.T. and CSALIM, M.S., Prepolimers and Reactive Diluents for UV and EB Curable Formulations, IN: **Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints**, Vol 2, editado por P.K.T. OLDRING, SITA Technology Ltda, Londres, 1991.

BAO R.; JÖNSSON, S., Depth Profile of Double Bond Conversion as a Function of Absorbed Light Intensity, **Radtech North América Proceeding**, p 461-466, 2000.

BAO R.; JÖNSSON, S., Molecular Weight Distributions as a Function of Light Intensity, **Radtech International Proceeding**, p 707-720, 2000.

BEYING, A., UV Monitoring – Why and How? **Proceedings of Radtech`99 Conference**, Radtech Europe, p. 685-690, 1999.

BECK, E.; ENENKEL, P.; KÖNIGER, R.; LOKAI, M.; MENZEL, K.; SCHWALM, R., Weathering of radiation Curable Coatings, **Proceedings of Radtech`99 Conference**, Radtech Europe, p.531-536, 1999.

BECK, E.; ENENKEL, P.; KÖNIGER, R.; LOKAI, M.; MENZEL, K.; SCHWALM, R., Radiation Curable Components for Exterior Uses, **Radtech 2000 Technical Proceedings**, Radtech International North America, p.619-630, 2000.

BYRON, K.C.; ESMAELIYAN, M.; KING, C., The effects of UV Dose and Peak Irradiance on the Tensile Properties of UV-Polymerized Films, 2, **Proceedings of Radtech Conference**, Radtech International North America, vol 1, p. 430-436, 1997.

CASTANHO, A.; CARILLO, C.; MACHADO, L.D.B.; MARIOTTO, L.E. – **Por que a cura UV/EB?** Processos e Desafios na Virada do Milênio. In: 6º Congresso Internacional de Tintas, São Paulo – SP, Anais, vol. 1, 307-316, 1999.

CASTANHO A.; CARILLO, C.; MACHADO, L.D.B.; MARIOTTO, L.E. – **Por que a cura UV/EB?** Processos e Desafios na Virada do Milênio. In: 6º Congresso Internacional de Tintas, São Paulo – SP, Anais, vol.1, 307-316, 1999.

CAUFFMAN, T.E., **The Influence of Urethane Acylate Molecular Weight and Structure on Accelerated Weathering**, Radtech`94 Conference Proceedings, Radtech North America, p. 229-238, 1994.

CHRISTMAS, B.; MENDOZA, G. And BUEHNER, R., The effect of Relatively Low UV Dose and Peak Irradiance on Tensile and thermal properties of UV-Polymerized Films, **Radtech Technical Proceeding**, p 721-740, 2000.

DAVIDSON, R.S., **Weathering of Unpigmented Radiation Cured Coating**, PRA Publication, 1994.

DECKER, C., ZAHOUILY, K., Valet, A.; **Weathering Performance of Thermoset and Photoset Acrylate Coatings**, Radtech Report, p. 21-29, novembro/dezembro, 2002.

DECKER, C., ZAHOUILY, K., **Weathering Resistance of Thermoset and UV-Cured Acrylate Clearcoats**, Radtech`99 Conference Proceedings, Radtech Europe, p. 209-214, 1999.

DIETLIKER, K.K.; **Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints: Photoinitiators for Free Radical and cationic Polymerization**; 1991, p. 91, 141.

DIETLIKER, K.K., Photoinitiators for Free Radicals and Cationic Polymerisation, IN: Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and paints, Vol 3, editado por P.K.T. OLDRING, SITA Technology Ltda, Londres, 1991.

DUFOR, P.; KNIGHT, RE.; PINCUS, A.; SKELHORNE, J.G.; TANIHATA, T., Markets and Curing Equipments, IN: **Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints**, Vol 1, editado por P.K.T. OLDRING SITA TechnologyLtda, Londres, 1991.

GATECHAIR, L.R., Weathering of UV Cured Coatings, IN: **UV Curing: Science and Technology**, Vol 2, editado por Peter Pappas, Technology marketing Corporation, Connecticut, 1985.

GOSS, W.K., MOOREHEAD, T.E., **Weatherability and Yellowing Behavior of Uv/EB Curing Systems**, Proceedings of Radtech`96 Conference, radtech International North America, vol 2, p. 557-558, 1996.

GROOTE, P.; ROOSE, P.; RANDOUX, T.; VAN DEN BRANDA, S.; DEMARTEAU, W.; **Evolution of visco-elastic properties and crosslinking density of radiation-cured coatings with conversion**, IN: Radtech Europe 2003, 11., Conference Proceedings, Berlin, Germany (2003).

HOLMAN R.; KENNEDY, R., **Outdoor Durability of Radiation Cured Coatings, Weatherability of UV – Cured Coatings**, Proceedings of Radtech`97 Conference, Radtech international Asia, p. 445-448, 1997.

HOLMAN, R.J., **The Degradation and Durability of Radcure Coatings**, Paint & Ink International, March/April, p. 12-17, 1996.

KAMAL, M.R.; HUANG, B., **Handbook of Polymer Degradation**, Hamid, S.H.; Amin, M.B.; Maadhad. A.G. Ed., Maecel Dekker Inc, p 127-169,1992.

KNIGHT, R.E.; UV Curing Equipment and Applications. IN: **Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints**. Edited by Oldring, P.K.T., SITA Technology, Vol I, Cap. VI, London, England, 1996.

KOLESKE, J.V., **Radiation Curing of Coatings**, Manual número 45 da ASTM International Manual Series, Cap. 2, 2002.

LAGE, L.G.; **Caracterização de Poliuretanas por Espectroscopia Vibracional e Análise Térmica**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1999.

LAWSON, K., Status of UV/EB Curing In North America, **Radtech`96 Conference Proceedings**, Radtech North America, Nashville, USA, 1996.

LOWE, C.; OLDRING, P.K.T., **Exposure Testing**, IN: Test Methods for UV & EB Curable Systems, SITA Technology, Londres, 1994.

MARTIN, M.; Selecting UV Curing Equipment. IN: **Curing in Screen Printing for Printed Circuits and the Graphic Arts**. Edited por Wentink, s.G. e Kich, S.D., Technology Marketing Corporatin, Cap IV, Connecticut, USA, 1981.

McGINNIS, V.D.; Light Sources. IN: **UV Curing: Science and Technology**, 2^a ed. Edited by Pappas, S.P.; Technology Marketing Corporation, Cap. IV, Connecticut, USA, 1980.

NECKERS, D.C., JAGER, W., **Analytic Techniques for Monitoring Photopolymerization Process**, IN: Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks and Paints, vol 7, SITA TechnologynLtd, John Wiley and Sons, Londres, 1998.

PAPPAS, S.P. (Ed), **UV Curing: Science and Technology**, Vol. II, Technology Maketing Corporation, Connecticut, USA, 1985.

PAPPAS, S.P. (Ed), **UV Curing: Science and Technology**, Vol. I, Technology Marketing Corporation, Connecticut, USA, 2^a ed., 1980.

PERERA, D.Y., **FATIPEC**, 1, p. 1,1988.

PRYOR, W.A., **Free Radicals**, Cap 5 e 6, McGraw Hills, Inc., USA, 1966.

RADCLIFF, R.; **What a Radiometer Will Do for You**. Journal of Radiation Curing, vol 21, no.4, p.14-17, 1994.996).

RADCLIFF, R.; **UV Radiometry: Myths and Magic**. Radtech Report, May-June, p.19-21, 1996.

REKOWSKI, V.; FRIGGE, E., **Process in UV Clear Coats for Exterior Use**, Radtech`99 Conference proceedings, Radtech Eurpe, p. 89-94, 1999.

RIDYARD, A., **Why Measure UV?**, Radtech`99 Conference Proceedings. Radtech Europe, p697-704, 1999.

ROTTA, A.C.; MACHADO, L.D.B.; PANICO, ^a e MARIOTTO, L.; Um panorama das Novas das Novas Aplicações UV/EB para o Mercado Brasileiro, IN: **7º Congresso Internacional de Tintas**, Vol II, p. 659-666, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas – ABRAFATI, São Paulo, 1991.

ROFFEY, C.G., **Photopilimerization of Surface Coatings**, Cap. 2, John Wiley and Sons LTD., 1982.

ROEGES, N.P.G.; **A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures**, John Wiley and Sons, UK, 1995.

RUIZ, C.S.B.; **Avaliação da formação e degradação de filmes de vernizes curados por radiação ultravioleta e feixe de elétrons e expostos ao envelhecimento acelerado**, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil (2003).

SCHAEFFER, B.; Jönsson, S.; AMIN, M., **The Criticality of Peak Irradiance (Light Intensity) As It Relates to Efficient UV Curing**, Radtech Technical Proceedings, p.314-319, 1996.

SIEGEL, S. B.; LUSTER, D.; UV Lamp Performance Over Time. **Proceedings of Radtech North America 96 Conference**, Nashville, USA, April 28 – May 2, vol I, p263, 1996.

STOWE, R.W.; The Curing Process Window, Practical Relationships Between UV Lamp and Material Properties. **Conference Proceedings Radtech Europe**, Maastrich, Netherlands, September 25 to 27, p. 40, 1995.

STOWE, R.W.; Improving Process Efficiency Through Variable and Selectable Elements of High Peak Irradiance UV Lamps. **Conference Proceedings Radtech North America**, Nashville, USA, April 28 – May 2, p. 472, 1996.

STOWE, R.W., Practical Aspects of Irradiance and Energy Density in UV Curing, **Radtech Technical Proceedings**, p. 536-544, 2000a.

VALET, A.; WOSTRATZKY, D., **Weatherfast UV Curable Clearcoats**, Radtech'98 Conference Proceedings, Radtech North America, p396-410, 1998.

YANG B.; **Weather Resistant Oligomers**, Radtec'96 Conference Proceedings. Radtech North America, Vol 1, p. 227-232, 1996.

YANG B.; **Environmental Resistance of UV Curable Oligomers**, Proceedings of Radtech'97 Conference, Radtech International Asia, p. 457-460, 1997.

WOLFGANG, F.; MEIER-WESTHUES, U., **New Alternatives for UV-Curing Clearcoats Based on Urethane Acrylate Chemistry**, Proceeding of Radtech'99 Conference, Radtech Europe, p. 179-192, 1999.