UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE
FILMES DE VERNIZES CURADOS POR RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA E FEIXE DE ELÉTRONS
E EXPOSTOS AO ENVELHECIMENTO ACELERADO**

CARMEN SILVIA BENTIVOGLIO RUIZ

Tese de Doutorado

Profa. Dra. Luci Diva Brocardo Machado

Orientadora

SÃO PAULO

2003

“Avaliação da formação e degradação de filmes de vernizes curados por radiação ultravioleta e feixe de elétrons e expostos ao envelhecimento acelerado”

CARMEN SILVIA BENTIVOGLIO RUIZ

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Profa. Dra. LUCI DIVA BROCARDI MACHADO
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ – USP

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ – USP

Prof. Dr. GILBERTO ORIVALDO CHIERICE
IQ – SC – USP

Prof. Dr. DERVAL DOS SANTOS ROSA
Universidade São Francisco

SÃO PAULO
24 DE JUNHO 2003.

***Ao José Eduardo, companheiro e amigo, pelo amor
e dedicação à nossa família.***

Ao Gabriel, meu filho, minha razão de ser.

**Por sua obra e perseverança, ele teve o mérito de nos convencer
que os alquimistas e químicos fizeram o passado,
prepararam o presente e constróem o futuro...**

*Minha homenagem ao **Mestre José Atílio Vanin**,
que não pôde acompanhar este trabalho até aqui.
(in memoriam)
(1944-2001)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos, sem distinção, que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse concluir mais essa etapa da minha vida, porém gostaria de ressaltar alguns nomes.

Primeiramente gostaria de agradecer incondicionalmente à minha orientadora Dra. Luci Diva Brocardo Machado, por aceitar conduzir este trabalho. Desde o início, quando era co-orientadora, recebi toda a sua atenção e em todos os momentos que precisei você estava presente e atuando para que o projeto pudesse ser desenvolvido de modo eficiente. O melhor exemplo que posso levar é o modo como você, Luci, abraça sua vida profissional e pessoal com muita dignidade, dedicação e amor.

Ao Instituto de Química, por possibilitar a realização do curso de pós-graduação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, nas pessoas Dra. Maria Helena de Oliveira Sampa e MSc. Wilson Aparecido Parejo Calvo, por permitir o uso das instalações do Centro de Tecnologia das Radiações para que fosse realizado o projeto de tese.

À UCB do Brasil e à Ciba Especialidades Químicas Ltda., pelo fornecimento das matérias-primas.

À Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação, ATBCR, por permitir o acesso à literatura específica sobre o tema do projeto de tese, que é restrita aos sócios. Gostaria de agradecer também à Elaine Cristina Antonieli, secretária da ATBCR, pelo auxílio em muitos momentos ao longo destes anos e principalmente pela amizade.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de pós-graduação.

À FAPESP pelo suporte financeiro (projeto 00/14205-3).

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT, representado pela MSc. Selma Jaconis, por disponibilizar o equipamento para os ensaios de espectroscopia de absorção no infravermelho.

Ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações, CPqD Telecom & IT Solutions, representado pelo José Eduardo Volponi, por permitir o uso do fotocalorímetro.

À Renner Sayerlack S/A – Divisão Sayerlack, representada pelo Dr. Albio Calvete Rotta, por disponibilizar o colorímetro.

Ao Prof. Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho, da Escola Politécnica, pelas análises por microscopia de força atômica.

Aos professores do Instituto de Química da USP de São Paulo e de São Carlos, por terem compartilhado o seu conhecimento comigo.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, pelo auxílio na interpretação dos espectros FTIR.

À Profa. Dra Denise Freitas Siqueira Petri, pelas discussões sobre microscopia de força atômica.

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação, Cibeles Rosani Carlos, Maria Inês Cardillo e Milton César Santos Oliveira por tudo.

Aos funcionários do IPEN-CNEN/SP que me acolheram e colaboraram em diferentes etapas do trabalho, com destaque especial à Enga. Elizabeth S.R. Somessari e ao Eng. Carlos Gaia da Silveira, pelas irradiações no acelerador de elétrons; à MSc. Célia Nepomuceno, pelas medidas de dosimetria no acelerador de elétrons; ao Dr. Eddy Segura Pino, pelo auxílio na interpretação dos resultados de ensaios mecânicos; ao Dr. Paulo Rela pelas discussões sobre aceleradores de elétrons, ao Gilberto Albano, pelo auxílio na área de informática e ao MSc. Nelson Omi, pelo auxílio na utilização de programas de computador.

Mais uma vez, gostaria de agradecer à minha mãe que com sua sabedoria e eterna paciência soube me conduzir pelo caminho das pedras.

Não posso terminar sem agradecer a Deus por iluminar meu caminho e permitir que eu viva entre pessoas tão especiais.

RESUMO

Os revestimentos curáveis por radiação ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB) são sistemas líquidos reativos compostos por resinas, diluentes (monômero) e aditivos, capazes de formar compostos poliméricos termorrígidos por reações de polimerização e reticulação induzidas por radiação. Esta tecnologia tem sido empregada como alternativa aos processos convencionais no desenvolvimento de uma variada gama de produtos. Um dos grandes desafios da aplicação da tecnologia de cura UV/EB em produtos a serem submetidos ao intemperismo é a manutenção de suas propriedades físicas e de sua aparência. Este trabalho apresenta informações sobre o comportamento de quatro vernizes – com e sem aditivos estabilizantes à luz- curados por radiação UV ou EB quando submetidos ao processo de envelhecimento acelerado. Os vernizes foram caracterizados por técnicas termoanalíticas como termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e fotocalorimetria diferencial (foto-DSC); espectroscopia de absorção no infravermelho e no ultravioleta, e propriedades mecânicas. Os vernizes sob a forma de filmes de 50 μm de espessura foram curados com diferentes doses de radiação UV ou EB. A cura por radiação UV foi conduzida em túnel de luz, provido de uma lâmpada de mercúrio de média pressão e esteira rolante com velocidade variável. As diferentes doses de radiação UV de 50 a 1500 mJ cm^{-2} foram obtidas variando-se a velocidade da esteira. A cura por EB foi realizada utilizando-se acelerador de elétrons de energia de 1,5 MeV, sob atmosfera de nitrogênio, aplicando-se doses no intervalo de 1,6 a 300 kGy. O grau de cura dos diferentes filmes foi calculado por meio dos valores das entalpias de reação da cura residual obtidos por DSC. Os testes de envelhecimento acelerado dos filmes curados foram feitos em câmara de envelhecimento do tipo Weather-Ometer por períodos de exposição de 100 a 3000 horas. Os dados obtidos experimentalmente foram avaliados em função da composição dos vernizes, da dose e do tipo de radiação empregada na cura e do tempo de permanência na câmara de envelhecimento. Os resultados indicam que os filmes curados por EB apresentam maior durabilidade frente ao intemperismo do que os seus pares curados por radiação UV. Os filmes não estabilizados (sem aditivos) apresentam grande instabilidade nas condições do teste de

envelhecimento. O efeito do envelhecimento foi observado por meio de dados de dureza, brilho, rugosidade, índice de amarelecimento e alteração das bandas de absorção dos espectros FTIR.

ABSTRACT

The materials curable by ultraviolet (UV) or electron beam (EB) radiation such as inks, adhesives and coatings are reactive compounds made up of resin, monomer, photoinitiator and additives which undergo polymerization and crosslinking under irradiation producing thermoset products. This technology has been used in a great variety of industrial applications, replacing the conventional curing process in the development of new products. One of the challenging applications has been to design weatherable radiation cured coating which maintain their desirable physical properties and aesthetic appearance. This research reports information about the behavior of four UV and EB curable clear coatings -with or without light stabilizer additives- under accelerated weathering. Thermogravimetry, differential scanning calorimetry, differential photocalorimetry, infrared and ultraviolet spectroscopy and tensile properties were used to evaluate these formulations. Clear coating 50 μm thick films were cured with UV and EB radiation at different doses. The UV curing process was carried out at room temperature using an UV tunnel, with a medium pressure mercury lamp and a transport belt with variable speed. The ultraviolet radiation doses were in the range of 50 to 1500 mJ cm^{-2} . The EB curing process was performed under N_2 atmosphere, with doses in the range from 1,6 to 300 kGy using the IPEN-CNEN/SP Dynamitron electron beam accelerator with energy of 1.5 MeV. The cure degree was determined by means of the residual reaction heat of the undercured samples obtained from photo-DSC or DSC measurements. The accelerated aging tests were carried out using a Weather-Ometer chamber with exposition times in the range of 100 to 3000 hours. The experimental data obtained from the photo-aged samples were evaluated and correlated to the formulation composition, type of radiation – UV or EB, radiation dose and residence time in the aging chamber. The results have shown that the EB cured films have a better resistance to photoinduced weathering effects than UV cured ones. UV/EB films with light stabilizers have shown larger stability than those counterparts with no additives. The aging effects were evaluated by parameters such as hardness, gloss, surface roughness, yellowness index and changes in the FTIR absorption bands.

SUMÁRIO

Página

AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xxx
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	001
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	004
2.1 A Cura por Radiação.....	004
2.2 Os Componentes de uma Formulação Curável por Radiação.....	007
2.2.1 Os sistemas acrilados.....	008
2.2.2 O sistema fotoiniciador.....	011
2.2.2.1 Tipos de fotoiniciadores para a cura por radicais livres.....	012
2.2.2.1.1 Fotoiniciadores do Tipo I.....	012
2.2.2.1.2 Fotoiniciadores do Tipo II.....	013
2.2.3 Estabilizantes à luz.....	014
2.3 O Processo de Cura por Radiação.....	016
2.4 Os Equipamentos Utilizados no Processo de Cura por Radiação.....	024
2.4.1 Equipamento para a cura por radiação ultravioleta.....	024
2.4.1.1 A geração da radiação ultravioleta.....	025

2.4.1.2 Refletores.....	029
2.4.1.3 Os parâmetros que influenciam a cura por radiação.....	029
2.4.1.4 Radiometria.....	031
2.4.2 Equipamento para o processo de cura por feixe de elétrons.....	036
2.5 O Envelhecimento de Revestimentos Curados por Radiação.....	037
2.5.1 Ensaio de envelhecimento natural e acelerado.....	039
2.5.2 O efeito do envelhecimento em sistemas poliméricos.....	040
2.5.2.1 Mecanismos de degradação por envelhecimento.....	042
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	050
3.1 Equipamentos e Metodologia.....	050
3.1.1 Preparação dos Vernizes.....	050
3.1.1.1 Agitador.....	050
3.1.1.2 Balança Analítica.....	050
3.1.1.3 Viscosímetro.....	050
3.1.2 Obtenção e cura dos filmes.....	050
3.1.2.1 Mesa aplicadora e extensores.....	050
3.1.2.2 Túnel UV.....	051
3.1.2.3 Radiômetros.....	052
3.1.2.4 Acelerador de elétrons.....	052
3.1.2.5 Porta amostra para cura por feixe de elétrons.....	052
3.1.3 Equipamento para envelhecimento acelerado das amostras.....	053
3.1.4 Caracterização das matérias-primas, dos vernizes e dos filmes curados.....	053
3.1.4.1 Calorimetria exploratória diferencial - DSC.....	053

3.1.4.2 Fotocalorimetria diferencial - foto-DSC.....	054
3.1.4.3 Termogravimetria – TG.....	056
3.1.4.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR.....	056
3.1.4.5 Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta..	057
3.1.4.6 Ensaio mecânicos.....	057
3.1.4.7 Dureza – pêndulo könig.....	058
3.1.4.8 Medidas de brilho.....	059
3.1.4.9 Índice de amarelecimento – colorimetria.....	060
3.1.4.10 Microscopia de força atômica.....	061
3.2 Matérias – Primas.....	062
3.2.1 Resina uretana alifática diacrilada.....	063
3.2.2 Monômero - 1,6 hexanodiol diacrilado (HDODA).....	063
3.2.3 Fotoiniciador.....	064
3.2.4 Absorvedor de radiação ultravioleta.....	065
3.2.5 Estabilizante à luz.....	065
3.3. Preparação dos Vernizes.....	066
3.3.1 Vernizes preparados para o estudo da influência do teor de fotoiniciador sobre a cura UV.....	066
3.3.1.1 Avaliação da influência do teor de fotoiniciador – cura em foto-DSC.....	067
3.3.1.2 Avaliação da influência do teor de fotoiniciador – cura em túnel UV.....	067
3.3.2 Vernizes preparados para os estudos da durabilidade dos filmes curados.....	067

3.3.3 Avaliação da influência de parâmetros da amostra e de processo sobre a cura UV e EB.....	068
3.3.3.1 Avaliação da espessura da camada na entalpia da reação de cura em foto-DSC.....	069
3.3.3.2 Avaliação da espessura da camada na cura em túnel UV.....	069
3.3.3.3 Influência da dose de radiação na cura UV.....	069
3.3.3.4 Influência da presença de absorvedor UV e estabilizante à luz sobre a cura UV.....	069
3.3.3.5 Influência da atmosfera inerte ou oxidante sobre a cura UV.....	070
3.3.3.6 Obtenção e cura de filmes por radiação UV para avaliar as variáveis de processo.....	070
3.3.3.7 Obtenção e cura de filmes por feixe de elétrons para avaliar as variáveis de processo.....	071
3.3.4 Preparação e seleção dos filmes para ensaio de envelhecimento acelerado.....	071
3.3.4.1 Envelhecimento dos filmes.....	072
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	074
4.1 Caracterização dos Componentes do Verniz.....	074
4.1.1 Termogravimetria.....	074
4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial.....	075
4.1.3 Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	078

4.1.4 Caracterização por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta	083
4.2 Parâmetros que influenciam o processo de cura.....	084
4.2.1 Parâmetros que influenciam o processo de cura por radiação ultravioleta.....	084
4.2.1.1 Teor de fotoiniciador.....	084
4.2.1.1.1 Amostras do verniz UV _{inic.} curadas em foto-DSC..	084
4.2.1.1.2 Amostras do verniz UV _{inic.} curadas em túnel UV...	086
4.2.1.2 Espessura da camada aplicada.....	087
4.2.1.2.1 Amostras do verniz UV ₁ curadas em foto-DSC.....	087
4.2.1.2.2 Amostras do verniz UV ₁ curadas em túnel UV.....	089
4.2.1.3 Dose de radiação ultravioleta aplicada.....	090
4.2.1.4 Atmosfera onde ocorre o processo de cura.....	092
4.2.1.5 Taxa de dose.....	096
4.2.2 Parâmetros que influenciam o processo de cura por feixe de elétrons.....	097
4.3 Avaliação do Perfil de Cura em Função da Dose de Radiação Aplicada.....	099
4.3.1 Dosimetria.....	099
4.3.1.1 Medidas de dose de radiação ultravioleta no túnel UV.....	099
4.3.1.2 Medidas de dose de radiação no acelerador de elétrons...	101
4.3.2 Caracterização dos filmes curados.....	102
4.3.2.1 Avaliação dos filmes curados por radiação ultravioleta.....	102
4.3.2.2 Avaliação dos filmes curados por feixe de elétrons.....	108

4.4 Avaliação do Efeito do Envelhecimento Acelerado nos Filmes Curados por Radiação Ultravioleta e por Feixe de Elétrons.....	114
4.4.1 Medidas de dureza.....	114
4.4.2 Medidas de brilho.....	130
4.4.3 Medidas de rugosidade média.....	147
4.4.4 Medidas de índice de amarelecimento.....	151
4.4.5 Avaliação por espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR.....	163
4.4.6 Avaliação visual.....	171
 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 174
 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 177
 ANEXO 1 ESTUDOS PRELIMINARES DO VERNIZ E FILME CURADO.....	 185
 ANEXO 2 CURRICULUM VITAE.....	 203

LISTA DE TABELAS

CONSIDERAÇÕES GERAIS

TABELA 2.1 Influência da funcionalidade do monômero nas propriedades do filme curado.....	010
---	-----

PARTE EXPERIMENTAL

TABELA 3.1 Geometria para leitura de brilho.....	060
TABELA 3.2 Composição das formulações do verniz UV _{inic}	067
TABELA 3.3 Composição dos vernizes EB ₁ , EB ₂ , UV ₁ e UV ₂ (% em massa).....	068
TABELA 3.4 Condições de cura por radiação ultravioleta.....	070
TABELA 3.5 Condições de irradiação no acelerador de elétrons.....	071
TABELA 3.6 Condições de máquina - irradiação por feixe de elétrons.....	072

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 4.1 Componentes do Verniz – Resultados de DSC.....	075
TABELA 4.2 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR da resina apresentado na FIG. 4.4.....	079
TABELA 4.3 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR do monômero apresentado na FIG. 4.5.....	080
TABELA 4.4 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR do fotoiniciador apresentado na FIG. 4.6.....	081
TABELA 4.5 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR do verniz apresentado na FIG. 4.7.....	082
TABELA 4.6 Verniz UV _{inic} curado em foto-DSC - Influência do teor de fotoiniciador.....	085
TABELA 4.7 Verniz UV _{inic} curado em túnel UV - Influência do teor de fotoiniciador.....	086
TABELA 4.8 Verniz UV ₁ curado em foto-DSC - Influência da espessura da camada.....	088

TABELA 4.9 Verniz UV ₁ curado em túnel UV - Influência da espessura da camada.....	090
TABELA 4.10 Amostras de Verniz UV ₁ e UV ₂ curadas em túnel UV – Influência da dose de radiação ultravioleta aplicada.....	092
TABELA 4.11 Verniz UV ₁ curado em atmosfera de nitrogênio e ar.....	093
TABELA 4.12 Verniz UV ₂ curado em atmosfera de nitrogênio e ar.....	094
TABELA 4.13 Influência da taxa de dose (UV) nas propriedades do filme curado.....	096
TABELA 4.14 Influência dos parâmetros de processo nas propriedades do filme curado.....	097
TABELA 4.15 Valores de dose em função da velocidade da esteira obtidas com radiômetro IL 390B Light Bug.....	100
TABELA 4.16 Valores de Irradiância (mW cm^{-2}) – Potência = 300 W pol^{-1}	100
TABELA 4.17 Valores de Dose de radiação (mJ cm^{-2}) – Potência = 300 W pol^{-1}	101
TABELA 4.18 Resultados de dosimetria no acelerador de elétrons.....	101
TABELA 4.19 Grau de Cura dos filmes curados com doses de radiação UV de 30 a 1500 mJ cm^{-2} . Massa de amostra de $4,5 \pm 0,3 \text{ mg}$	103
TABELA 4.20 Ensaio de tração dos filmes curados por radiação UV a partir dos vernizes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos).....	106
TABELA 4.21 Tentativa de atribuição das bandas do espectro de IR (ATR) do filme curado apresentado na FIG. 4.23.....	107
TABELA 4.22 Grau de cura dos filmes curados com doses de radiação de 1,5 a 300 kGy . Massa de amostra de $4,5 \pm 0,3 \text{ mg}$	109
TABELA 4.23 Ensaio de tração dos filmes curados por feixe de elétrons.....	112
TABELA 4.24 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR (ATR) do filme curado apresentado na FIG. 4.28.....	113

RESULTADOS E DISCUSSÃO

TABELA 4.25 Valores de dureza dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	115
TABELA 4.26 Valores de dureza dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	115
TABELA 4.27 Valores de dureza dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	116
TABELA 4.28 Valores de dureza dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	116
TABELA 4.29 Valores de retenção de brilho dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	131
TABELA 4.30 Valores de retenção de brilho dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	131
TABELA 4.31 Valores de retenção de brilho dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	132
TABELA 4.32 Valores de retenção de brilho dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	132
TABELA 4.33 Valores de brilho (%) para os filmes curados radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	141
TABELA 4.34 Valores de brilho (%) para os filmes curados radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	141
TABELA 4.35 Valores de brilho (%) para os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	142
TABELA 4.36 Valores de brilho (%) para os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	142
TABELA 4.37 Valores de rugosidade média dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir dos vernizes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos).....	147
TABELA 4.38 Valores de rugosidade média dos filmes curados por feixe de elétrons a partir dos vernizes EB ₁ (sem aditivos) e EB ₂ (com aditivos).....	148

TABELA 4.39 Valores de índice de amarelecimento (IA) para os filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	152
TABELA 4.40 Valores de índice de amarelecimento (IA) para os filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	152
TABELA 4.41 Valores de índice de amarelecimento (IA) para os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	153
TABELA 4.42 Valores de índice de amarelecimento (IA) para os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	153
TABELA 4.43 Atribuição das bandas para avaliação da degradação dos filmes envelhecidos.....	163
TABELA 4.44 Valores da altura dos picos dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	165
TABELA 4.45 Valores da altura dos picos dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB ₂ (com aditivos) e envelhecidos.....	166
TABELA 4.46 Valores da altura dos picos dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	168
TABELA 4.47 Valores da altura dos picos dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV ₁ (sem aditivos) e envelhecidos.....	168

ANEXO 1

TABELA A1 Composição 1 das amostras de vernizes testados.....	185
TABELA A2 Amostras de verniz curadas em foto-DSC – Composição 1.....	186
TABELA A3 Composição 2 das amostras de vernizes testados.....	187
TABELA A4 Resultados de foto-DSC da composição 2.....	188
TABELA A5 Amostras de verniz curadas no foto-DSC em cápsulas pretas Composição 2.....	189
TABELA A6 Dados de foto-DSC para as amostras de verniz curadas em cápsulas pretas no túnel UV – Composição 2.....	191

TABELA A7 Composição das formulações.....	195
TABELA A8 Verniz curado em DSC.....	196
TABELA A9 Filmes curados em túnel UV - Influência da dose de radiação.....	198
TABELA A10 Filmes curados em túnel UV a partir da formulação com 0,3% de fotoiniciador – Influência da dose de radiação.....	199

LISTA DE FIGURAS

CONSIDERAÇÕES GERAIS

FIGURA 2.1 Etapas dos processos de cura por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons.....	005
FIGURA 2.2. Comparação da penetração da radiação UV e feixe de elétrons na camada do revestimento.....	019
FIGURA 2.3 Fatores que promovem o envelhecimento de um filme curado por radiação e seus possíveis efeitos.....	041
FIGURA 2.4 Processo cíclico de auto-oxidação.....	043
FIGURA 2.5 Processos cíclicos envolvidos na fotodegradação.....	043

PARTE EXPERIMENTAL

FIGURA 3.1 (a) Mesa aplicadora com extensores e (b) representação esquemática de um extensor (espiral).....	051
FIGURA 3.2 Unidade de cura por radiação ultravioleta – Túnel UV – Labcura – (a) entrada do túnel e (b) saída do túnel.....	051
FIGURA 3.3 Acelerador de elétrons e esteira rolante.....	052
FIGURA 3.4 Porta amostras para a cura por feixe de elétrons: (a) aberto e (b) hermeticamente fechado.....	053
FIGURA 3.5 Modelo esquemático de um fotocalorímetro.....	055
FIGURA 3.6 Dimensões de corpo de prova utilizados nos ensaios de tração e alongamento onde: W= largura da seção estreita = 4,5 mm; L= comprimento da seção = 20 mm e espessura da amostra=40 μm	058
FIGURA 3.7 Modelo esquemático (a) do equipamento e (b) pêndulo könig.....	058
FIGURA 3.8 Geometria para leitura de brilho.....	060
FIGURA 3.9 Sistema CIELab de avaliação de cor.....	061
FIGURA 3.10 Princípio de construção de um microscópio de força atômica.....	062
FIGURA 3.11 (a) câmara de envelhecimento acelerado e (b) distribuição dos corpos-de-prova no interior da câmara.....	073

RESULTADOS E DISCUSSÃO

FIGURA 4.1	Curvas TG de (a) resina; (b) monômero; (c) fotoiniciador; (d) verniz e (e) filme curado com dose de radiação UV de 30 mJ cm^{-2} , obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de ar na vazão de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.....	074
FIGURA 4.2	Curvas DSC de (a) resina; (b) monômero, (c) fotoiniciador; (d) absorvedor ultravioleta; e (e) HALS obtidas com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio hermético, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.....	076
FIGURA 4.3	Curvas DSC do Monômero (a) cápsula aberta e (b) cápsula fechada.....	078
FIGURA 4.4	Espectro IR da resina uretana alifática diacrialada.....	079
FIGURA 4.5	Espectro IR do monômero.....	080
FIGURA 4.6	Espectro IR do fotoiniciador.....	081
FIGURA 4.7	Espectro IR do verniz.....	082
FIGURA 4.8	Espectro de absorção na região do ultravioleta do fotoiniciador, absorvedor UV e estabilizante à luz (HALS).....	083
FIGURA 4.9	Curvas foto-DSC com influência do teor de fotoiniciador do Verniz UV _{inic}	084
FIGURA 4.10	Curvas foto-DSC com influência do teor de fotoiniciador no Verniz UV _{inic} curado em túnel UV.....	086
FIGURA. 4.11	Curvas foto-DSC com influência da espessura da camada do Verniz UV ₁ , (a) 2,4 mg; (B) 4,4 mg; (c) 6,6 mg e (d) 11,2 mg.....	088
FIGURA. 4.12	Curvas foto-DSC com efeito da espessura da camada no Verniz UV ₁ curado em túnel UV, (a) 1,4 mg; (b) 2,6 mg; (c) 4,2 mg, (d) 6,4 mg.e (e) 11,2 mg.....	089
FIGURA. 4.13	Curvas foto-DSC da cura residual com influência da dose de radiação aplicada nas amostras do Verniz UV ₁ (sem aditivos)...	091
FIGURA. 4.14	Curvas foto-DSC da cura residual com influência da dose de radiação aplicada nas amostras do Verniz UV ₂ (com aditivos)...	091

FIGURA 4.15 Curvas foto-DSC do verniz UV ₁ em atmosfera de ar com espessura de (a)110 μm , (b)200 μm e (c)300 μm e de nitrogênio com espessura de (a')110 μm , (b')200 μm , (c')300 μm , (d')400 μm , e (e')460 μm	093
FIGURA 4.16 Curvas foto-DSC do verniz UV ₂ em atmosfera de ar com espessura de (a)110 μm , (b)200 μm e (c)300 μm e de nitrogênio com espessura de (a')110 μm , (b')200 μm , (c')300 μm , (d')400 μm e (e')460 μm	094
FIGURA 4.17 Dose em função da velocidade da esteira – Potência = 300 W pol^{-1}	099
FIGURA 4.18 Dose em função da velocidade da esteira – Potência = 200 W pol^{-1}	099
FIGURA 4.19 Curvas DSC dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta de (a) 30 mJ cm^{-2} ; (b) 50 mJ cm^{-2} ; (c) 100 mJ cm^{-2} ; (d) 200 mJ cm^{-2} ; (e) 600 mJ cm^{-2} ; (f) 1200 mJ cm^{-2} e (g) 1500 mJ cm^{-2} , obtidas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio hermético, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.....	102
FIGURA 4.20 Curvas TG dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta de 30 a 1500 mJ cm^{-2} e do verniz não curado, obtidas com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.....	104
FIGURA 4.21 Tração na ruptura dos filmes curados por radiação ultravioleta sem aditivos (UV ₁) e com aditivos (UV ₂).....	105
FIGURA 4.22 Alongamento na ruptura dos filmes curados por radiação ultravioleta sem aditivos (UV ₁) e com aditivos (UV ₂).....	105
FIGURA 4.23 Espectro IR (ATR) do filme curado com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm^{-2}	107
FIGURA 4.24 Curvas DSC dos filmes do verniz EB ₁ curados com doses de (a) 1,5 kGy, (b) 2,5 kGy, (c) 5 kGy, (d) 10 kGy, (e) 20 kGy, (f) 30 kGy, (g) 40 kGy e (h) 50 kGy, obtidas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio hermético...	108
FIGURA 4.25 Curvas TG dos filmes curados por feixe de elétrons com doses de radiação de 1,5 a 300 kGy obtidas com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.....	110

FIGURA 4.26 Tração na ruptura dos filmes curados por feixe de elétrons sem aditivos (EB ₁) e com aditivos (EB ₂).....	111
FIGURA 4.27 Alongamento na ruptura dos filmes curados por feixe de elétrons sem aditivos (EB ₁) e com aditivos (EB ₂).....	111
FIGURA 4.28 Espectro IR (ATR) do filme curado com feixe de elétrons com dose de 10 kGy.....	113
FIGURA 4.29 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 50 mJ cm ⁻²	117
FIGURA 4.30 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 100 mJ cm ⁻²	117
FIGURA 4.31 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 200 mJ cm ⁻²	118
FIGURA 4.32 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm ⁻²	118
FIGURA 4.33 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 600 mJ cm ⁻²	119
FIGURA 4.34 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 800 mJ cm ⁻²	119
FIGURA 4.35 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 1000 mJ cm ⁻²	120
FIGURA 4.36 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB ₁ (sem aditivos) e EB ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 5 kGy.....	121

- FIGURA 4.37 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 10 kGy.....121
- FIGURA 4.38 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.....122
- FIGURA 4.39 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 40 kGy.....122
- FIGURA 4.40 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 60 kGy.....123
- FIGURA 4.41 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 80 kGy.....123
- FIGURA 4.42 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos), que não foram expostos em câmara de envelhecimento.....124
- FIGURA 4.43 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 100 horas.....125
- FIGURA 4.44 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 300 horas.....125
- FIGURA 4.45 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 500 horas.....126
- FIGURA 4.46 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 1000 horas.....126
- FIGURA 4.47 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 1500 horas.....127
- FIGURA 4.48 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 2000 horas.....127

- FIGURA 4.49 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 3000 horas.....128
- FIGURA 4.50 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 50 mJ cm⁻².....133
- FIGURA 4.51 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 100 mJ cm⁻².....133
- FIGURA 4.52 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 200 mJ cm⁻².....134
- FIGURA 4.53 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm⁻².....134
- FIGURA 4.54 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 600 mJ cm⁻².....135
- FIGURA 4.55 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 800 mJ cm⁻².....135
- FIGURA 4.56 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 1000 mJ cm⁻².....136
- FIGURA 4.57 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 5 kGy.....137
- FIGURA 4.58 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 10 kGy.....137
- FIGURA 4.59 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.....138

FIGURA 4.60 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB ₁ (sem aditivos) e EB ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 40 kGy.....	138
FIGURA 4.61 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB ₁ (sem aditivos) e EB ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 60 kGy.....	139
FIGURA 4.62 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB ₁ (sem aditivos) e EB ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 80 kGy.....	139
FIGURA 4.63 Brilho em função da dose de radiação aplicada para os filmes curados EB ₁ e UV ₁ (sem aditivos), EB ₂ e UV ₂ (com aditivos) não envelhecidos.....	143
FIGURA 4.64 Brilho em função da dose de radiação aplicada para os filmes curados EB ₁ e UV ₁ (sem aditivos), EB ₂ e UV ₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 100 horas.....	143
FIGURA 4.65 Brilho em função da dose de radiação aplicada para os filmes curados EB ₁ e UV ₁ (sem aditivos), EB ₂ e UV ₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 300 horas.....	144
FIGURA 4.66 Brilho em função da dose de radiação aplicada para os filmes curados EB ₁ e UV ₁ (sem aditivos), EB ₂ e UV ₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 500 horas.....	144
FIGURA 4.67 Brilho em função da dose de radiação aplicada para os filmes curados EB ₁ e UV ₁ (sem aditivos), EB ₂ e UV ₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 1000 horas.....	145
FIGURA 4.68 Brilho em função da dose de radiação aplicada para os filmes curados EB ₁ e UV ₁ (sem aditivos), EB ₂ e UV ₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 1500 horas.....	145
FIGURA 4.69 Brilho em função da dose de radiação aplicada para os filmes curados EB ₁ e UV ₁ (sem aditivos), EB ₂ e UV ₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 2000 horas.....	146
FIGURA 4.70 Imagem da superfície do filme curado com dose de 80 kGy não exposto na câmara de envelhecimento acelerado.....	149

FIGURA 4.71	Imagens da superfície dos filmes curados com dose de 80 kGy e expostos ao envelhecimento acelerado durante 300 horas, (a) amostra sem aditivos (EB ₁) e (b) amostra com aditivos (EB ₂).....	150
FIGURA 4.72	Imagens da superfície dos filmes curados com dose de 80 kGy e expostos ao envelhecimento acelerado durante 1500 horas, (a) amostra sem aditivos (EB ₁) e (b) amostra com aditivos (EB ₂).....	150
FIGURA 4.73	Imagens da superfície dos filmes curados com dose de 80 kGy e expostos ao envelhecimento acelerado durante 3000 horas, (a) amostra sem aditivos (EB ₁) e (b) amostra com aditivos (EB ₂).....	150
FIGURA 4.74	Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 50 mJ cm ⁻²	154
FIGURA 4.75	Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 100 mJ cm ⁻²	154
FIGURA 4.76	Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 200 mJ cm ⁻²	155
FIGURA 4.77	Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm ⁻²	155
FIGURA 4.78	Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 600 mJ cm ⁻²	156
FIGURA 4.79	Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 800 mJ cm ⁻²	156
FIGURA 4.80	Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV ₁ (sem aditivos) e UV ₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 1000 mJ cm ⁻²	157

- FIGURA 4.81 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 5 kGy.....158
- FIGURA 4.82 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 10 kGy.....158
- FIGURA 4.83 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.....159
- FIGURA 4.84 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 40 kGy.....159
- FIGURA 4.85 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 60 kGy.....160
- FIGURA 4.86 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 80 kGy.....160
- FIGURA 4.87 Espectro IR (ATR) dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₁ (sem aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.....164
- FIGURA 4.88 Espectro IR (ATR) dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ (com aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.....164
- FIGURA 4.89 Espectro IR (ATR) dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₁ (sem aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.....167
- FIGURA 4.90 Espectro IR (ATR) dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₂ (com aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.....167
- FIGURA 4.91 Fotografia dos filmes de verniz UV₁ e UV₂ aplicados em placas de vidro, curados com dose de radiação UV de 200 mJ cm⁻² e expostos ao envelhecimento acelerado durante (a) 100, (b) 300, (c) 500, (d) 1000, (e) 2000 e (f) 3000 horas.....172

FIGURA 4.92 Fotografia dos filmes de verniz EB₁ e EB₂ aplicados em placas de vidro, curados com dose de 40 kGy e expostos ao envelhecimento acelerado durante (a) 100, (b) 300, (c) 500, (d) 1000, (e) 2000 e (f) 3000 horas..... 173

ANEXO 1

FIGURA A1 Curvas foto-DSC das amostras de verniz da composição 1 com influência do teor de fotoiniciador, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio com massa de amostra de aproximadamente 5 mg..... 187

FIGURA A2 Curvas foto-DSC das amostras de verniz da composição 2 com influência do teor de fotoiniciador de (a) 0,3%; (b) 0,6%; (c) 1,0%; (d) 3,0% e (e) 5,0%, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio com massa de amostra de aproximadamente 5 mg..... 188

FIGURA A3: Curvas foto-DSC das amostras de verniz da composição 2 com influência do teor de fotoiniciador de (a) 0,3%; (b) 0,6%; (c) 1,0%; (d) 3,0% e (e) 5,0%, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio pintado na cor preta, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg..... 190

FIGURA A4: Curvas foto-DSC das amostras curadas em túnel UV, com massa de amostra de 10,4 mg e doses (A) 112 mJ cm⁻² e (B) 188 mJ cm⁻² obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio pintado na cor preta..... 191

FIGURA A5: Curvas foto-DSC das amostras curadas em túnel UV, com massa de amostra de 5,4 mg e doses (A) 112 mJ cm⁻² e (B) 188 mJ cm⁻² obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio pintado na cor preta..... 192

FIGURA A6 Curvas foto-DSC dos filmes curados em túnel UV com doses de radiação de (a) 120 mJ cm⁻² e (b) 200 mJ cm⁻², obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio pintado na cor preta..... 194

FIGURA A7 Curvas DSC das amostras de verniz com teores de fotoiniciador de (a) 0,3%; (b) 0,6%; (c) 1,1%; (d) 3,1% e (e) 5,0%, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio hermético..... 196

FIGURA A8 Curvas TG dos vernizes com teores de fotoiniciador de (a) 0,3%; (b) 0,6%; (c) 1,1%; (d) 3,1% e (e) 5,0%, obtidas com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min⁻¹, em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg..... 197

- FIGURA A9 Curvas DSC dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta de (a) 120 mJ cm^{-2} ; (b) 200 mJ cm^{-2} e (c) 400 mJ cm^{-2} , obtidas com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio hermético, com massa de amostra de aproximadamente 10 mg.....198
- FIGURA A10 Curvas TG dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta (a) 120 mJ cm^{-2} ; (b) 200 mJ cm^{-2} e (c) 400 mJ cm^{-2} , obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina.....199
- FIGURA A11 Curvas DSC dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta de (a) 115 mJ cm^{-2} ; (b) 200 mJ cm^{-2} e (c) 390 mJ cm^{-2} , obtidas com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio hermético, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.....200
- FIGURA A12 Curvas TG dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta (a) 120 mJ cm^{-2} ; (b) 200 mJ cm^{-2} e (c) 400 mJ cm^{-2} , obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.....200
- FIGURA A13 Preparação da cápsula para os ensaios DSC com as tampas interna e externa.....201

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AFM	Microscopia de força atômica (<i>Atomic force microscopy</i>)
CIELab	Comission Internationale de l'Eclairage
L*	Luminosidade
a*	Tonalidade vermelho/verde
b*	Tonalidade azul/amarelo
cP	centipoise (1 cp = 1 milipascal segundo)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EB	Feixe de elétrons (<i>electron beam</i>)
Foto-DSC	Fotocalorimetria diferencial
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
ΔH	Entalpia / calor de reação
$h\nu$	Energia da radiação eletromagnética
HALS	<i>Hindered amine light stabilizer</i>
HDODA	1, 6 Hexanodiol diacrilado
IA	Índice de amarelecimento
J	Joule
mJ	Milijoule
keV	Quiloelétron-volt
MeV	Megaelétron-volt
kGy	quilogray (10 kGy = 1 Mrad) – Unidade de dose de radiação EB
mA	Miliampere
MEHQ	Metil etil hidroquinona

pol	Polegada
PVC	Policloreto de vinila
rad	Unidade de dose de radiação EB pouco usada atualmente (unidade de energia absorvida = 100 erg/g)
T	Temperatura
t	Tempo
TG	Termogravimetria
UV	Radiação eletromagnética da região do ultravioleta
Verniz EB₁	Verniz sem fotoiniciador para cura por EB
Verniz EB₂	Verniz sem fotoiniciador e com aditivos estabilizantes à luz para a cura por EB
Verniz UV₁	Verniz com fotoiniciador para cura UV
Verniz UV₂	Verniz com fotoiniciador e aditivos estabilizantes à luz para cura UV
W	Watt

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A cura de revestimentos por radiação ultravioleta (UV) ou por feixe de elétrons (EB) é uma tecnologia estabelecida de alto valor, juntamente com sistemas à base de água, com alto teor de sólidos e em pó. Uma das principais vantagens de sistemas curáveis por radiação é a redução das emissões de componentes orgânicos voláteis, por serem sistemas isentos de solventes. A velocidade de conversão do sistema líquido em sólido é da ordem de fração de segundo, permitindo taxas de produção maiores que as dos processos tradicionais de cura como, por exemplo, em estufa. Outras importantes vantagens estão relacionadas à economia de energia, uma vez que a cura ocorre à temperatura ambiente, e à obtenção de melhores propriedades do produto final como dureza, resistência química e ao risco, alto brilho e outras.

O crescimento do uso da tecnologia de cura por radiação tem apresentado constante evolução desde o seu surgimento nos anos 50, na Europa. Atualmente, esta tecnologia é utilizada, praticamente, em todos os tipos de substratos - madeira, vidro, plástico, metal, papel - e processos de aplicação. O avanço da tecnologia se deve à melhoria na reatividade e eficiência das resinas e fotoiniciadores, bem como ao constante aprimoramento dos equipamentos de cura, incluindo lâmpadas UV com comprimento de onda específico e aceleradores de elétrons mais compactos e de menor custo.

Os componentes das formulações utilizadas para a cura por radiação são pré-polímeros ou oligômeros, monômeros e fotoiniciador (somente para a cura por radiação UV), pigmentos e aditivos. Os oligômeros apresentam cadeias moleculares de comprimento pequeno. Os monômeros têm a mesma função dos solventes no sistema convencional, ou seja, reduzir a viscosidade do pré-polímero. Porém, são compostos reativos e permanecem no filme curado, ao contrário dos solventes do sistema convencional que são eliminados durante a cura. Os fotoiniciadores absorvem a radiação ultravioleta dando origem às espécies reativas necessárias para iniciar a reação de cura. Eles não são necessários quando o processo de cura é induzido por feixe de elétrons. Os pigmentos e aditivos utilizados nas formulações curáveis por radiação são, na maioria dos casos, os mesmos utilizados nas tintas convencionais. Os estabilizantes à luz são uma importante classe de aditivos que podem ser

incorporados à formulação para prevenir a degradação dos produtos curados quando expostos à radiação solar.

Estes sistemas, sob a ação da radiação, polimerizam e reticulam formando filmes poliméricos, sem a emissão de solventes. Normalmente, a cura se realiza à temperatura ambiente, permitindo assim sua aplicação em processo com substratos termossensíveis, apresentando baixo consumo de energia e alta produtividade, resultando em processos industriais altamente eficientes.

As propriedades dos filmes poliméricos curados por radiação estão diretamente relacionadas aos componentes utilizados na formulação e ao tipo de radiação, UV ou EB, utilizada na indução das reações de cura.

A cura por radiação é uma tecnologia que vem apresentando um importante crescimento, resultado de suas vantagens tanto tecnológicas como ambientais. Esta tecnologia representa uma importante alternativa para a indústria de tintas e revestimentos, especialmente na substituição de processos que promovem a emissão de solventes (LAWSON, 1996; CASTANHO et al., 1999). A principal dificuldade desta substituição é a obtenção de produtos que apresentem propriedades iguais ou superiores às obtidas pelos sistemas à base de solventes. Um dos mais importantes requisitos 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 ao substrato, aumento da permeabilidade à umidade e ao oxigênio, perda da flexibilidade e variações dimensionais. O envelhecimento provocado por agentes atmosféricos naturais é um fenômeno complexo sujeito a muitas influências. Tais influências não são constantes e podem variar dependendo do clima, localização geográfica e estação do ano. Em decorrência dessas variáveis, o envelhecimento natural pode ser apenas precariamente reproduzido em laboratório e os resultados dos testes artificiais não podem ser comparados àqueles obtidos em condições naturais em toda a sua extensão.

Mesmo assim, a literatura específica tem apresentado uma série de resultados e associação entre os dados de envelhecimento obtidos quer seja natural quer seja de envelhecimento acelerado em laboratório, e diversos parâmetros responsáveis pela degradação dos filmes poliméricos curados por radiação UV (DECKER e ZAHOUILY, 1999; DECKER et al., 2002; REKOWSKI e

FRIGGE, 1999). Entretanto, muito pouco tem sido encontrado em relação a estudos com materiais curados por feixe de elétrons ou que relacionem o envelhecimento com o grau de cura a que foi submetido o filme.

Esta lacuna existente na literatura motivou a realização desse trabalho que tem como objetivo avaliar o comportamento de filmes de vernizes curados por radiação UV ou EB e submetidos ao intemperismo em relação ao grau de cura destes e ao tempo de exposição em câmara de envelhecimento.

Os resultados foram obtidos a partir de testes de envelhecimento acelerado em equipamento conhecido como Weather-Ometer. As propriedades avaliadas antes e após a permanência dos filmes na câmara foram: dureza, brilho e retenção de brilho, rugosidade, índice de amarelecimento e alterações na altura de bandas de absorção na região do infravermelho características do processo de degradação dos filmes.

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 A Cura por Radiação

A cura de materiais poliméricos por radiação é a conversão de um líquido reativo em um sólido, por meio 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 fotoiniciadores, pois, apesar do oligômero e monômero serem capazes de absorver radiação UV através de suas insaturações, a taxa na qual isto ocorre é muito lenta, levando a um processo técnico e economicamente inviável. Os fotoiniciadores são moléculas capazes de absorver a radiação UV e formar radicais livres iniciando a reação de polimerização e de formação de ligações cruzadas. Na cura por EB, os elétrons que compõem o feixe emitido por um acelerador possuem energia suficiente para romper qualquer tipo de ligação química presente em um composto orgânico, formando radicais livres. Assim, na formulação para cura por EB não é necessária a incorporação de fotoiniciadores (DUFOR et al., 1991). Os aditivos são incorporados à formulação com a finalidade de conferir propriedades específicas de aplicação, como alastramento, nivelamento, aderência, mudanças na tensão superficial e otimizar as características desejáveis no produto curado.

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

FIGURA 2.1 Etapas dos processos de cura por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons.

Uma das principais vantagens de 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 fotocurável reagem ou permanecem no filme curado. Além desta importante vantagem ambiental, estes sistemas consomem menos energia, pois não há necessidade de grandes estufas para a 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 da ordem de 40% ou menor do que a camada aplicada do 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, 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 e de centésimos de segundo na cura EB, permitindo taxas de produção significativamente maiores que os processos tradicionais de cura, como, por exemplo, em estufa. 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, com vantagens, os processos de operações múltiplas, isto é, um substrato pode 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 associada ao alto brilho e à obtenção de superfícies macias. A superfície do filme curado é mais uniforme do que a obtida nos processos à base de solventes, onde microcrateras 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 a instalação de equipamentos para a cura por radiação ultravioleta, que é de natureza extremamente versátil, é similar ao de uma linha convencional. Para a instalação da tecnologia de cura por feixe de elétrons, o capital envolvido é maior. Esta tecnologia é especialmente indicada quando um grande volume de produção, associado a altas velocidades de linha, é necessário,

e para a cura de camadas espessas de produtos pigmentados. Atualmente, aceleradores de elétrons mais compactos e com custos relativamente mais modestos para o setor estão possibilitando a expansão do uso industrial destes equipamentos (KOLESKE, 2002).

O crescimento do uso da tecnologia de cura por radiação tem apresentado constante evolução desde o 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 fotoiniciadores, bem como ao constante aprimoramento dos equipamentos de cura, incluindo lâmpadas UV com comprimento de onda específico e aceleradores de elétrons mais compactos e de menor custo. Por todas as razões expostas acredita-se que a tecnologia de cura por radiação, hoje já com 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 créditos, 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 e por feixe de elétrons com formação de radicais livres.

Os componentes de revestimentos e tintas curáveis por radiação são: pré-polímeros ou oligômeros, monômeros, fotoiniciador ou fotossensibilizadores (somente para cura por radiação ultravioleta), pigmentos e aditivos (PAPPAS, 1980). Os pré-polímeros ou oligômeros utilizados comercialmente são poliéster acrilado, epóxi acrilado, poliuretano acrilado e silicone acrilado. Apresentam cadeias moleculares de comprimento médio. Os monômeros têm a mesma função que os 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 sistemas convencionais que são eliminados durante a cura. A maioria dos revestimentos curados por radiação são sistemas acrilados, e os monômeros, em geral, são estéres acrílicos. Os fotoiniciadores 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. Eles não são necessários quando o processo de cura empregado é por feixe de elétrons (EB). Os pigmentos e os 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 fotoiniciador pelos fótons UV emitidos pela lâmpada. Contudo, é possível juntar numa mesma formulação fotoiniciador e absorvedor UV que atuem em janela espectral diferente, permitindo que o fotoiniciador 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 fotoiniciador (BECK et al., 1999, 2000; DECKER et al., 1991).

2.2.1 Os sistemas acrilados

Os acrilatos são compostos insaturados que possuem estruturas susceptíveis à iniciação com uma variedade de fotoiniciadores geradores de radicais livres. A estrutura dos acrilatos pode ser ilustrada como:

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

Os acrilatos monofuncionais são compostos de baixa viscosidade normalmente utilizados como diluentes reativos. Eles possibilitam a redução da viscosidade da formulação favorecendo atingir boas características de aplicação, isto é, boa fluidez para obter camadas uniformes do filme úmido. De modo geral, se acrilatos monofuncionais são utilizados sozinhos, as propriedades finais do filme não são as normalmente desejadas. Os acrilatos difuncionais ou com funcionalidades maiores (tri, tetra, pentafuncionais) são usados 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 ao 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 um odor menos pronunciado e risco de inflamabilidade reduzido. Entretanto, eles tendem a ser mais viscosos, levando a um poder menor de redução de viscosidade do pré-polímero.

O monômero 1,6 hexanodiol diacrilado, conhecido como HDODA ou HDDA, possui excelentes características para a cura por radiação UV ou EB. Ele possui viscosidade baixa e é muito reativo. Este monômero gera filmes com boa elasticidade e contribui para melhorar a adesão, além de possuir excelentes propriedades de resistência ao intemperismo.

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 de cor (amarelecimento).

A TAB. 2.1 resume a influência da funcionalidade dos monômeros das formulações curáveis por radiação e nas propriedades do produto curado.

TABELA 2.1 Influência da funcionalidade do monômero nas propriedades do filme curado (YAMASAKI, 1997).

Funcionalidade	Velocidade de Cura	Flexibilidade e Alongamento	Dureza	Encolhimento	Adesão	Resistência ao Solvente
Monoacrilado						
Diacrilado						
Triacrilado						
Poliacrilado	↓	↑	↓	↓	↑	↓

Obs: O sentido das setas indica o aumento da propriedade representada.

Os oligômeros acrilados mais utilizados na cura por radiação são os epóxi acrilados e as uretanas acriladas, preferencialmente as difuncionais. Estes materiais oligoméricos são compostos de alta viscosidade diluídos com monômeros acrílicos mono ou 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 poliol 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 ou metacrilada 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 variações na preparação e 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 uma grande variedade de propriedades. As uretanas alifáticas acriladas geram produtos com maior estabilidade quando expostas à radiação solar que as uretanas aromáticas, 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 às suas propriedades de adesão e flexibilidade (ROFFEY, 1982; ALLEN et al., 1991).

2.2.2 O sistema fotoiniciador

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 sais 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 fotoiniciador 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 aplicações práticas, é necessária a presença de grupo cromóforo adequado para a 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 fotoabsorvedora é o fotoiniciador. Assim, um fotoiniciador ou um sistema de fotoiniciadores é composto 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 do fotoiniciador. Se outros componentes da formulação absorvem luz no mesmo comprimento de onda que o fotoiniciador eles competem entre si pela luz incidente, 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 fotoiniciador. Por esta razão, o sistema fotoiniciador deve ser cuidadosamente selecionado. No sistema ideal, o fotoiniciador deve ser capaz de absorver a radiação incidente com um aproveitamento de 90%, enquanto os outros componentes da formulação devem ser transparentes aos comprimentos de onda da radiação emitida pela lâmpada. Esta aproximação leva ao conceito de janelas de absorção.

2.2.2.1 Tipos de fotoiniciadores para cura por radicais livres

Os fotoiniciadores 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 formadas: fotoiniciador do Tipo I, envolvendo reações unimoleculares e fotoiniciador do Tipo II - reações bimoleculares (DIETLIKER, 1991).

2.2.2.1.1 Fotoiniciadores do Tipo I

A maioria dos fotoiniciadores do Tipo I são compostos carbonílicos aromáticos contendo substituintes que facilitam a fotofragmentação 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 alquídic nas cetonas alquil-arila, que são conhecidas como reações de Norrish Tipo I.

As reações fotoinduzidas 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 fotoiniciador, 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, 1966). As moléculas com maior número de substituições levam a taxas maiores de reação. Além disso, os substituintes capazes de estabilizar uma carga positiva no carbono α melhoram muito a taxa de reação. A maioria dos fotoiniciadores do Tipo I são cetonas alquil-arila tendo um ou mais substituintes, como oxigênio, nitrogênio e, possivelmente, um substituinte aromático na posição α . A equação 2.1 exemplifica a reação de Norrish do tipo I, onde a cisão homolítica ocorre no processo fotoquímico primário pela ligação entre o grupo carbonila e um carbono α adjacente.

O principal objetivo do desenvolvimento de novos fotoiniciadores 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 fotopolimerização.

2.2.2.1.2 Fotoiniciadores do Tipo II

As duas reações principais para os fotoiniciadores do Tipo II são: abstração de hidrogênio pelo iniciador no estado excitado e transferência de elétrons fotoinduzida seguida de fragmentação. A abstração de hidrogênio é uma reação

típica de diaril cetonas. A transferência de elétrons fotoinduzida 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 fotoiniciadores 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 fotoiniciador ou um sistema de fotoiniciadores pode também ser ativado por meio da transferência de energia a partir de uma molécula sensibilizadora. Neste caso, o fotoiniciador é reativo mesmo na ausência do sensibilizador. Entretanto, a excitação direta pode ser difícil sob certas condições devido à 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 fotoiniciador, 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 de iniciação do processo, o que na prática é conveniente. Ao mesmo tempo, as aminas produzem um efeito sinérgico pela diminuição da quantidade de radicais peróxido 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 fotodegradação 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 fotoiniciador 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 200 nm e assim, não competem com o fotoiniciador pelos fótons. Quando adicionado a uma formulação, os estabilizantes HALS reagem com o radical livre formando subprodutos inofensivos. No processo de fotodegradação, HALS atuam impedindo a formação de radicais que provocam o processo de degradação. Em um mecanismo mais complexo, eles também interferem nos processos de fotodegradação 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, conforme ilustrado na equação 2.2.

A eficiência da atividade estabilizante do HALS pode também indicar que os carbonos centrais do radical livre têm efeito determinante na fotodegradação 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 combinar-se formando ligações cruzadas 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 fotoiniciador 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 fotoiniciador (PI) absorve a radiação formando a espécie eletronicamente excitada (PI*). A maioria dos fotoiniciadores 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• e I•). 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 ($\bullet\text{PIH}$ e $\text{R}\bullet$) (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 acrilatos-, 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 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 ou EB, as etapas de propagação e terminação são semelhantes. As equações 2.3 a 2.14 apresentam as etapas de polimerização.

(a) Mecanismo do Tipo I (clivagem α):

(b) Mecanismo Tipo II (abstração de hidrogênio):

Etapa de iniciação

(2.7)

(2.9)

Etapa de propagação

Etapas de terminação:

O feixe de elétrons é uma radiação ionizante gerada em aceleradores. Quando estes elétrons são absorvidos pela matéria, elétrons secundários são produzidos como resultado dos processos de interação. Ao contrário do que ocorre na cura por radiação ultravioleta onde os fótons são absorvidos por sítios cromóforos, os elétrons acelerados perdem energia por interações de Coulomb com os átomos ou moléculas presentes no material que está sendo irradiado. Este processo leva à formação de radicais livres, íons, elétrons e átomos ou moléculas no estado excitado. Os elétrons gerados em aceleradores possuem energia suficiente para romper qualquer tipo de ligação química e, portanto, não precisam de fotoiniciadores para iniciar a reação de polimerização. A cura obtida pelo processo é, teoricamente, completa. A penetração do elétron na matéria é função de sua energia, mas mesmo o feixe de elétrons de baixa energia possui um poder de penetração muito maior que o da radiação ultravioleta (MEHNERT, 1993). A FIG. 2.2 apresenta a comparação entre a penetração do elétron ou da radiação UV ao longo da camada do revestimento.

A cura induzida por feixe de elétrons deve ser realizada sob atmosfera inerte, normalmente gás nitrogênio, pois os radicais que se formam reagem com o oxigênio presente no ar formando peróxidos e hidroperóxidos e a polimerização não ocorre. Deve-se considerar também que a ação dos elétrons sobre o O_2 da atmosfera gera uma elevada concentração de ozônio que se acumula sobre a superfície da amostra, apesar dos eficientes sistemas de exaustão instalados junto aos aceleradores.

FIGURA 2.2 Comparação da penetração da radiação UV e feixe de elétrons na camada do revestimento (BRAITHWAITE et al., 1991).

Na cura por EB, um feixe de elétrons de alta energia ioniza os componentes da formulação levando subsequentemente à geração de radicais livres. Alguns elétrons passam pelo filme sem sofrer qualquer forma de interação com a matéria. Os eventos de interesse são aqueles que geram transferência de energia de um elétron para uma ou mais moléculas do revestimento. Quanto menor o movimento do elétron, maior a chance de uma interação e, portanto, a polimerização subsequente. O elétron perde somente parte de sua energia, sendo capaz de sofrer novas interações, ao contrário do fóton que, uma vez absorvido, é removido do sistema. As energias dos elétrons acelerados são ordens de magnitude maiores que aquelas de um fóton gerado por uma lâmpada de radiação ultravioleta. A faixa de energia típica para elétrons gerados em um acelerador para cura de revestimentos é de 100 a 350 keV, comparado ao de um fóton emitido pela radiação ultravioleta que é de 10 eV. Com energias mais altas, muitos tipos de reações são possíveis e os mecanismos e processos associados com a cura por feixe de elétrons não estão ainda tão claramente definidos como aqueles que ocorrem nos sistemas curados por radiação ultravioleta.

A geração de um ou mais radicais livres não significa que irá ocorrer o processo de polimerização. Pode ocorrer uma recombinação dos radicais livres:

A transferência do radical livre pode ser outra possibilidade:

Na reação, o radical livre pode não provocar diretamente o início da polimerização, embora o radical $R^{\bullet}$ possa iniciar o crescimento da cadeia. Para o radical livre é possível terminar a reação de polimerização. Considerando M uma unidade monomérica a reação pode ser descrita como:

Os radicais livres podem ser absorvidos por pigmentos, pelo substrato e aditivos não reativos.

Outro problema é a inibição por oxigênio, pois este atua como um supressor dos radicais livres. O oxigênio molecular irá reagir com os radicais livres gerando radicais peróxido.

O radical peróxido não inicia as etapas de polimerização ou propagação. Entretanto, é possível que ocorra uma reação de transferência de radical, por meio de uma abstração de hidrogênio:

Ao contrário do radical peróxido, o radical $X^{\bullet}$ gerado pode ser capaz de iniciar a polimerização. Neste caso o oxigênio apenas provocou a formação de outro radical e uma espécie de menor massa molar. A reação de abstração de hidrogênio é um mecanismo de atenuação da inibição por oxigênio.

Na cura por EB, a concentração de radicais aumenta da superfície para a interface filme-substrato, pois o elétron em seu deslocamento ao longo da camada perde energia, conforme discutido anteriormente, tornando-se mais lento, o que favorece a ocorrência de choques eficientes com os componentes do filme e a consequente formação de radicais livres.

Os elétrons de maior energia têm maior penetração no filme que os fótons de baixa energia provenientes da radiação ultravioleta.

Na cura UV, ao contrário da cura por feixe de elétrons, a concentração de radicais livres na superfície é mais alta. Geralmente, nos sistemas curados por radiação ultravioleta, a radiação é absorvida pelo fotoiniciador 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 presença de oxigênio molecular no meio reacional é mais prejudicial na cura EB porque o radical peróxido formado prefere reagir com outros radicais levando à terminação da cadeia ou à perda de outro radical livre que se torna indisponível para o processo de iniciação da cura (eq. 2.20 e 2.21).

O efeito da inibição por oxigênio pode ser reduzido com o aumento da concentração de radicais livres potenciais para a iniciação. Um grande excesso de radicais livres garante que a polimerização comece, mas o filme obtido após a cura pode não estar completamente curado, apresentando características de pegajosidade na superfície e propriedades pós-cura inferiores, pois o produto final obtido poderá apresentar massa molar baixa, decorrente da alta concentração de radicais livres, que prejudicam a etapa de crescimento das cadeias. O filme final também apresentará propriedades mecânicas deficientes.

A taxa de cura por radiação ultravioleta depende da formação de radicais livres, que por sua vez é função da velocidade de absorção dos fótons pelo fotoiniciador. 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. Quanto à taxa de cura por feixe de elétrons, esta é maior que a do processo por radiação ultravioleta. Neste caso, a etapa de iniciação depende somente do número de radicais livres formados que é uma função da intensidade da radiação dada pela corrente do feixe.

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 de cura por UV E EB 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 ($I^\bullet$):

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 acrilatos, ocorra numa 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 (eq. 2.25) ou por desproporcionamento (eq. 2.26).

A reação de terminação por transferência pode ocorrer por vários caminhos:

Transferência para um componente saturado (SX):

Transferência para uma molécula iniciadora gerando um radical livre, em vez de o iniciador ser excitado por um fóton e formar um radical livre.

Transferência para outra molécula insaturada podendo gerar um radical monomérico insaturado e um polímero saturado:

Ou um polímero com uma insaturação terminal e um radical monomérico saturado:

Todas as reações de terminação descritas 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 inibição 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 (eq. 2.32 e 2.33). Isto pode gerar um produto com massa molar menor que a desejada e o filme resultante pode estar subcurado.

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 subcurado ou com propriedades de resistência deficientes. Os filmes curados por feixe de elétrons em atmosfera inerte apresentam uma formação muito pequena de peróxidos e outros subprodutos gerados pela presença de oxigênio.

2.4 Os Equipamentos Utilizados no Processo de Cura por Radiação

2.4.1 Equipamento 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 radiação eletromagnética eficiente deve produzir uma alta quantidade de radiação na região do espectro onde o fotoiniciador 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 em 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 necessária para energizar o bulbo;
- 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 de 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 sujeita 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 importante desse arco é a emissão de luz na região 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 comprimento 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 de radiação UV (aproximadamente 60%), produção essa que se inicia quase que instantaneamente assim que a lâmpada é ligada, e não ocorrer nenhum aumento significativo da temperatura durante o uso (ROFFEY, 1982). Esta lâmpada é utilizada somente em aplicações especiais, como, por exemplo, a pré-cura de sistemas poliéster-estireno utilizados em acabamento de madeira, com o objetivo de forçar a saída da cera presente na formulação para a superfície, e 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 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 transparente, mas podem também ser montadas em tubos 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 desse gás. Lâmpadas com o mesmo comprimento de arco, mesma potência e provenientes do mesmo fabricante podem apresentar comportamento diferente, além de variação na intensidade dos picos de 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 da fonte de luz. Com o tempo de uso, a intensidade da luz ultravioleta produzida por uma lâmpada diminui, mas a porcentagem de perda de intensidade varia de acordo com o comprimento de onda (SIEGEL, 1996). Em geral os fabricantes garantem uma vida útil das lâmpadas 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 mais 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. As 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 padrão 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 desses 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. Esses 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 excimers. 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. O conjunto da lâmpada sem eletrodo consiste de uma fonte de tensão e módulo de controle, um sistema irradiador e um de resfriamento. A lâmpada é montada em uma cavidade formada por dois refletores elípticos onde estão conectados os tubos 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 às 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 fabricados 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 do refletor, formando um feixe de luz paralelo da mesma largura do feixe do 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, tamanhos e formatos. 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 esses 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 em 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, representa 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 de 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 da irradiância ou intensidade do pico é o valor máximo de irradiância medido diretamente sob a lâmpada.

Quanto à dose de radiação 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 termossensível (STOWE, 1995; 1996). A quantidade de radiação da 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 da 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 do 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 do 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 considerar 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 das 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 com 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 lâmpada utilizados no estudo foram 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, contêm 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 da 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 ótima (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 fotocuráveis 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 Jönsson (2000 a) foi avaliada a influência da intensidade da radiação na distribuição da massa molar do polímero obtido. Foram consideradas as influências da irradiância e da concentração do fotoiniciador na distribuição da massa molar e na massa molar, com o propósito de definir condições para o controle e otimização destas variáveis. Monômeros monofuncionais foram utilizados, e os autores comprovaram que a massa molar do polímero pode ser controlada pelo balanço adequado entre teor de fotoiniciador e a irradiância. Em outro trabalho (BAO e JÖNSSON, 2000 b), os mesmos autores estudaram a influência da intensidade da radiação em função da espessura do filme e da concentração do fotoiniciador. Os resultados foram semelhantes aos do estudo anterior, levando à conclusão que para obter níveis satisfatórios de conversão é necessário o balanço adequado entre irradiância e teor de fotoiniciador, porém, aqui é necessário considerar que o fator mais importante é a escolha do sistema de fotoiniciadores utilizado, e todo o mérito deve ser atribuído à atuação destes no processo de cura.

Um outro estudo considerou o efeito da dose de radiação e 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 permitiram 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 (lâmpada, refletores etc.). No estudo de um sistema fotocurável 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 fotocurável que será submetida a este equipamento possuem características próprias.

2.4.2 Equipamento para o processo de cura por feixe de elétrons

Os aceleradores de elétrons industriais são classificados de acordo com a energia do feixe produzido como sendo de baixa, média e alta energia. Nos processos de cura de tintas, vernizes, revestimentos e adesivos, utiliza-se preferencialmente aceleradores de baixa energia, isto é, de 120 a 300 keV. Essa faixa de energia é suficiente para curar revestimentos com a relação massa/unidade de área de 60 g m^{-2} (120 keV) até 400 g m^{-2} (300 keV), com uma distribuição uniforme de dose mínima de 80%.

Em todos os tipos de aceleradores, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses elétrons são acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo (a parede externa da janela do feixe). Assim, os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída que, geralmente, é constituída de uma folha fina de titânio com espessura entre 20 e 40 μm . O titânio apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. A região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida sob alto vácuo para permitir que a focalização e aceleração do feixe em direção à janela do feixe sejam adequadas (KALLENDORF, 1990; MEHNERT, 1993).

Os principais tipos de aceleradores de elétrons de baixa energia utilizados nas indústrias são o de cortina e o de varredura. Para energias de até 300 keV, os elétrons emitidos por um filamento longo podem ser acelerados e mantidos confinados em uma região definida do espaço, obtendo-se uma cortina. No outro tipo de acelerador, o de varredura, os elétrons produzidos em uma fonte pontual são focalizados e acelerados com um gradiente de potencial no centro de um tubo, formando assim um feixe cilíndrico de elétrons. Esse feixe pode ser movimentado por um campo magnético produzido por um bobina que envolve o tubo acelerador, obtendo-se assim uma varredura sobre a superfície de irradiação. Os dois tipos de aceleradores são autoblindados e por essa razão podem ser acoplados a uma linha de produção (TAQUEDA, 1985).

Os principais componentes de uma instalação industrial de irradiação com feixe de elétrons são:

- Fonte de alta tensão;
- Acelerador do feixe de elétrons;

- Painel de controle;
- Blindagem da radiação;
- Transportador (esteira).

Os parâmetros básicos que devem ser monitorados em uma unidade de aceleração de elétrons são: tensão de aceleração, corrente do feixe, dose de radiação e taxa de dose.

A tensão de aceleração determina a profundidade de penetração dos elétrons em um dado meio, ou seja, a espessura máxima do revestimento a ser curado.

A corrente do feixe indica a intensidade do feixe de elétrons (mA). Quanto maior a corrente, maior será a energia emitida por segundo e maior é a taxa de dose. A intensidade do feixe está, geralmente, entre 20 e 120 mA. A largura padrão da janela é de 120 cm.

A dose de radiação indica a quantidade de energia absorvida por unidade de massa do material irradiado. As unidades que expressam a dose absorvida são Rad e Gray, onde:

- 1 Rad (rad) = 100 erg de energia absorvida por grama do material irradiado.
- 1 Gray (Gy) = 100 rad.

A taxa de dose indica a dose de radiação por unidade de tempo, produzida pelo acelerador. A taxa de dose depende da energia e principalmente da corrente do feixe. Esse parâmetro é que controla a velocidade da linha de produção.

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 o uso em larga escala de materiais curados por radiação na indústria de tintas é que eles sejam estáveis em relação à degradação causada 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 das 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 da 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, fotoiniciador residual, centros de oclusão de radicais livres, produtos de fotofragmentação, 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 revestimento 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 a 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. Entretanto, muito pouco tem sido encontrado em relação a estudos com materiais curados por feixe de elétrons - EB - (isentos de fotoiniciador) e/ou que relacionem o envelhecimento com o grau de cura a que foi submetido o filme. As propriedades dos revestimentos dependem, em grande parte, das condições de cura. 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 à umidade e aos agentes químicos. Revestimentos sobrecurados 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 Ensaios 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 representado de acordo com a FIG. 2.3, onde os elementos que promovem o envelhecimento e seus efeitos são apresentados (GATECHAIR, 1985).

FIGURA 2.3 Fatores que promovem o envelhecimento de um filme curado por radiação e seus possíveis efeitos.

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 na 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 fotodegradação 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 cadeias 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 fotoiniciador residual aja 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 à 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. O esquema geral dos estágios iniciais da fotodegradação pode ser representado pela equação 2.34.

A etapa 1 envolve a absorção da luz pelo polímero (P). A luz pode ser absorvida por qualquer componente presente na formulação, não necessariamente pelo próprio polímero ou pelo fotoiniciador remanescente. Após a absorção da luz, o polímero ou outro componente passa ao estado eletronicamente excitado (P^*). 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 ($P\cdot$), demonstrado na etapa 2. A perda das propriedades do polímero ocorrem como consequência da formação dos radicais livres (etapa 3).

Outro processo decorrente da formação de radicais livres é a auto-oxidação, como demonstrado na FIG. 2.4 (GATECHAIR, 1985).

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

FIGURA 2.4 Processo cíclico de auto-oxidação.

Os radicais livres podem também participar de reações aceleradas pela luz, como demonstrado na FIG. 2.5 (GATECHAIR, 1985).

FIGURA 2.5 Processos cíclicos envolvidos na fotodegradação.

O radical polimérico reage com o oxigênio formando cromóforos sensíveis à luz (C). Este cromóforo pode ser um hidroperóxido ou algum produto de decomposição, como uma cetona formada durante o processo de auto-oxidação. O cromóforo (C) 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 sinergisticamente. 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 determina 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 (quinona-imida e outras estruturas quinóides). 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. A adição de estabilizantes 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 fotodegradação. Esta susceptibilidade a fotodegradação pode originar-se de impurezas, resíduos de fotoiniciador, pigmentos ou outros componentes foto-ativos adicionados à formulação.

Alternadamente, podem ocorrer processos de auto-oxidação, levando à formação de cetonas. Uma vez formadas, estas espécies que absorvem luz promovem a fotodegradação do revestimento por várias combinações de abstração de hidrogênio ou reações de cisão α ou β .

Algumas considerações são feitas nos boletins técnicos dos fornecedores de matérias-primas sobre a escolha dos monômeros ideais que devem ser utilizados nas formulações fotocuráveis 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 seqüência proposta nas equações 2.35 e 2.36 onde o radical formado reage com o oxigênio gerando um peróxido. Uma vez formado este peróxido leva à 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 (equação 2.37), 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 como flexibilidade e taxa de cura.

Como o fotoiniciador 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 fotoiniciador 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 tioantonas como consequência de sua capacidade de abstrair hidrogênios. Uma outra fonte de amarelecimento parece estar relacionada à presença de substituintes clorados nos fotoiniciadores. Isto pode ser observado claramente em formulações contendo acetofenonas cloradas onde o amarelecimento é acentuado.

Ligações Cruzadas:

Os derivados de α -hidroxi-acetofenonas oferecem uma combinação de alta reatividade com pouca tendência de desenvolver o amarelecimento. Esta

propriedade quanto ao amarelecimento pode ser devida à ausência de radicais benzílicos intermediários, prevenindo a formação de produtos quinóides, que se acredita serem responsáveis pelo amarelecimento de algumas classes de fotoiniciadores (DIETLIKER, 1991; GATECHAIR, 1985).

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 fotoiniciador ou sistema de fotoiniciadores que deve ser adicionado à formulação, e no uso de aditivos que previnam ou retardem a degradação do filme curado.

Cauffman (1994) estudou o efeito do 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 estes fatores estão: (a) as duplas ligações do acrilato que não reagiram, atuando como sítios potenciais de degradação, (b) o fotoiniciador remanescente e resíduo de monômero que permanecem no filme e continuam a absorver radiação levando a reações de abstração de hidrogênio, gerando sítios 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 conclui 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 fotocurável, como: a presença de fotoiniciador 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 hidroperóxido-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 as 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 fotocuráveis por aplicações de detecção por quimioluminescência. Os autores consideram que a intensidade de quimioluminescência emitida pode indicar o grau de degradação da resina. Esta emissão se dá a partir das reações bimoleculares de radicais peróxido 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.

Ha e Kim (1997) fizeram uma comparação entre o envelhecimento acelerado em câmara QUV (1000 horas) e o envelhecimento natural em Pusan,

Coréia por alguns meses. Os autores não chegaram a resultados satisfatórios, isto é, eles concluíram que os resultados obtidos pelos dois tipos de exposição eram contraditórios. Valet e Wostratzky (1998), fazem uma longa explanação sobre o uso de estabilizantes à luz, absorvedores UV ou HALS, na proteção de polímeros contra o intemperismo. Neste artigo são apresentados novos tipos de fotoiniciadores que podem ser usados em formulações pigmentadas e a influência do uso de estabilizantes à luz no processo de cura. Porém, os experimentos são restritos a sistemas pigmentados.

Decker e Zahouily (1999) e Decker et al. (2002) apresentou ensaios comparando a resistência ao envelhecimento de filmes curados por radiação e por temperatura. Segundo o autor, a principal razão dos filmes curados por radiação apresentarem uma maior degradação que os filmes curados por temperatura é a presença de fotoiniciador residual. Beck et al. (1999, 2000) também realizou 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 mostram 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 a aplicação de revestimentos fotocuráveis na indústria automobilística, Wolfgang e Meier-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.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos e Metodologia

3.1.1 Preparação dos Vernizes

3.1.1.1 Agitador

Na preparação dos vernizes foi utilizado agitador mecânico Fisatom com haste circular dentada.

3.1.1.2 Balança analítica

A balança utilizada foi da marca Micronal modelo B600.

3.1.1.3 Viscosímetro

As medidas de viscosidade dos vernizes foi determinada pelo viscosímetro Brookfield DV II $\oplus$ versão 5.0, com haste S21 e velocidade de 100 rpm.

3.1.2 Obtenção e cura dos filmes

3.1.2.1 Mesa aplicadora e extensores

Os extensores são constituídos de barras cilíndricas de aço inoxidável, revestidas com um fio de alta homogeneidade, uniformemente enrolado conforme representado na FIG. 3.1 (b). O conjunto barra mais fio resulta em uma matriz que apresenta fendas idênticas entre as subseqüentes voltas do fio. Os extensores são utilizados para espalhar a camada do revestimento líquido. As fendas controlam com alta precisão a espessura do filme líquido formado sobre um substrato. Ou seja, quanto maior for o diâmetro do fio enrolado sobre a barra cilíndrica maior será a espessura da camada líquida sobre o substrato. Este tipo de extensor permite obter filmes líquidos com espessura de 4 a 120 μm .

O extensor é acoplado a uma mesa que permite fixar o substrato e variar a velocidade de aplicação do revestimento entre 2 e 15 m min^{-1} . A mesa permite ajustar também a pressão exercida pelo extensor sobre a superfície do substrato. Desta forma, é possível assegurar a exatidão e a reprodutibilidade das camadas aplicadas. A FIG. 3.1 (a) apresenta uma foto do conjunto mesa aplicadora-

extensores de fabricação da RK Print-Coat Instruments Ltd., utilizada neste trabalho.

(a)

(b)

FIGURA 3.1 (a) Mesa aplicadora com extensores e (b) representação esquemática de um extensor (espiral).

3.1.2.2 Túnel UV

Na cura UV, foi utilizado um túnel de luz fabricado pela Germetec Ultraviolet and Infrared Technology Ltda com denominação comercial Labcura. Este túnel UV é constituído de uma lâmpada de mercúrio de média pressão, que opera nas potências de 125, 200 e 300 W pol^{-1} ; de um conjunto de refletores do tipo elíptico; de uma esteira com velocidade variável (3 a 30 m min^{-1}). A FIG. 3.2 apresenta o equipamento utilizado na cura das amostras.

(a)

(b)

FIGURA 3.2 Unidade de cura por radiação ultravioleta – Túnel UV – Labcura – (a) entrada do túnel e (b) saída do túnel.

3.1.2.3 Radiômetros

O monitoramento da emissão de radiação UV pela lâmpada foi realizado por dois radiômetros. O modelo IL 390B Light Bug, fabricado pela International Light Inc, mede a dose total de radiação ultravioleta emitida pela lâmpada. O modelo UV Power Puck, fabricado pela EIT Instruments Markets, mede a dose de radiação UV 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).

3.1.2.4 Acelerador de elétrons

A cura por feixe de elétrons foi realizada em acelerador de elétrons Dynamitron, com energia de 1,5 MeV e corrente de 25 mA, fabricado pela Radiation Dynamics, Inc. A FIG. 3.3 apresenta o equipamento.

FIGURA 3.3 Acelerador de elétrons e esteira rolante.

3.1.2.5 Porta amostra para cura por feixe de elétrons

A cura por feixe de elétrons foi conduzida inserindo-se as amostras em um porta amostras de alumínio adequado para a purga com nitrogênio. A FIG. 3.4 mostra o porta amostras utilizado. O porta amostra é formado por uma base circular de alumínio com diâmetro de aproximadamente 48 cm (a_1), com dispositivos para entrada e saída de gás (a_2), um aro com perfurações regulares para fixação de parafusos (a_3) e uma folha de alumínio circular com 50 cm de diâmetro (a_4). O conjunto é fixado com parafusos.

FIGURA 3.4 Porta amostras para a cura por feixe de elétrons: (a) aberto e (b) hermeticamente fechado.

3.1.3 Equipamento para envelhecimento acelerado das amostras

Os testes de envelhecimento acelerado foram realizados em câmara de intemperismo Atlas Weather-ometer 65WRC-12, segundo a norma ASTM G 155 – “Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Mettalic Materials”.

3.1.4 Caracterização das matérias-primas, dos vernizes e dos filmes curados

3.1.4.1 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

Os testes foram realizados em equipamento da marca Shimadzu Corporation, modelo DSC 50, com atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão constante de 50 mL min^{-1} . Os ensaios foram conduzidos com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 250°C . A cápsula utilizada foi a hermética de alumínio. A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 5 mg. Para cada amostra foram realizados pelo menos três ensaios. A calibração do equipamento foi realizada periodicamente utilizando Índio (In) e Chumbo (Pb) como padrões de calibração de temperatura e Índio (In) como padrão de calibração de entalpia.

O Anexo 1 apresenta as etapas iniciais do desenvolvimento da metodologia para análise dos vernizes por DSC.

A calorimetria exploratória diferencial é a técnica de análise térmica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material referência, termicamente inerte na faixa de temperatura considerada no experimento, ou o fluxo de calor entre a amostra e a referência de modo a se manter as substâncias em condições isotérmicas, uma em relação à outra, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

O equipamento utilizado nos experimentos foi a célula DSC de fluxo de calor. Neste tipo de equipamento a propriedade medida é a temperatura. As cápsulas contendo amostra e referência são posicionadas em um disco que permite a transferência de calor entre as duas substâncias, de modo que ambas se mantenham sempre em condições isotérmicas uma em relação à outra, independentemente da programação de temperatura a que estão sendo submetidas.

Esta técnica foi utilizada na caracterização das matérias-primas e na determinação do grau de cura de diferentes amostras de vernizes previamente irradiadas com luz UV ou feixe de elétrons. O cálculo do grau de cura foi efetuado a partir dos dados de entalpia das reações de cura, aplicados na equação 3.1.

$$\text{Grau de Cura (\%)} = [1 - (\Delta H_{\text{residual}} / \Delta H_{\text{total}})] \times 100 \quad (3.1)$$

Os valores de entalpia total de reação, ΔH_{total} , para as amostras foram obtidos experimentalmente utilizando amostras do verniz não curado. Os valores de entalpia residual de reação, $\Delta H_{\text{residual}}$, foram calculados a partir da área dos picos exotérmicos das amostras curadas com diferentes doses de radiação UV/EB. Os valores teóricos das reações de cura total baseados no calor de polimerização dos acrilatos de 78 kJ mol^{-1} por dupla ligação (BRANDRUP e IMMERGUT, 1975) não foram considerados neste estudo pois as resinas e monômeros utilizados nas formulações eram de grau industrial.

3.1.4.2 Fotocalorimetria diferencial – Foto-DSC

Os experimentos realizados por fotocalorimetria diferencial foram conduzidos em equipamento DPC 930/ DSC 2910, da TA Instruments, equipado com uma lâmpada de mercúrio de média pressão, com potência de 200 W pol^{-1} .

Os ensaios foram realizados em temperatura de 25°C. O tempo de estabilização foi de 2 minutos, seguido de exposição à radiação ultravioleta de 3 minutos. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de grafite. A calibração foi realizada conforme o procedimento efetuado no equipamento DSC. A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 5 mg e para cada amostra foram realizados pelo menos três ensaios. O Anexo 1 apresenta as etapas iniciais do desenvolvimento da metodologia para análise dos vernizes por foto-DSC.

A fotocalorimetria diferencial (foto-DSC) mede o calor absorvido ou liberado por um material que sofre uma rápida transformação química durante sua exposição à radiação UV/ visível, sob condições controladas de temperatura.

O fotocalorímetro diferencial (TA Instruments, TA-056A) expõe a amostra a um feixe precisamente controlado de luz UV de alta intensidade. A amostra, que pode ser líquida ou sólida, contida em uma cápsula aberta (sem tampa) é 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 (fotoiniciadas). A FIG. 3.5 apresenta um esquema do aparelho.

FIGURA 3.5 Modelo esquemático de um fotocalorímetro (TA Instruments – Differential Photocalorimetry – DPC – TA 056A)

A fonte de luz pode ser controlada pelo operador, com a escolha de lâmpadas e comprimentos de ondas selecionados por meio de filtros e monocromadores. A luz incidente é focalizada sobre a célula de medida do DSC

contendo a referência e a amostra por meio de uma série de lentes convergentes que asseguram um feixe homogêneo e constante para todos os comprimentos de onda. O feixe focalizado 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.

Esta técnica também foi utilizada na determinação do grau de cura das amostras previamente irradiadas no túnel UV. Os valores foram obtidos a partir da mesma equação 3.1 aplicada aos dados de DSC. A fotocalorimetria é a técnica de obtenção de dados que mais se aproxima dos processos de cura que ocorrem no túnel UV.

3.1.4.3 Termogravimetria - TG

Nos ensaios foi utilizada a termobalança modelo TGA 50, da marca Shimadzu Corporation, com atmosfera dinâmica de ar sintético (79% de nitrogênio e 21% de oxigênio) e vazão de 50 mL min⁻¹. Para comparar a estabilidade térmica das amostras, utilizou-se a razão de aquecimento de 20°C min⁻¹, da temperatura ambiente até 600°C e cadinho de platina. A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 5 mg.

A termogravimetria dinâmica é um método que permite acompanhar, por meio de uma termobalança, as variações de massa sofridas pela amostra em função da temperatura, quando ela é submetida a um programa controlado de temperatura. A termogravimetria pode ser, também, isotérmica, quando a temperatura é mantida constante e a variação de massa é registrada em função do tempo; ou quasi-isotérmica, na qual o aquecimento é interrompido no início do evento de perda de massa, permanecendo isotérmico até a obtenção de massa constante (WENDLANT, 1986).

3.1.4.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho - FTIR

As análises por FTIR foram realizadas em Espectrômetro 360 FTIR modelo AVATAR, fabricado pela Nicolet, com acessório ATR. Os espectros foram obtidos

utilizando a seguinte programação: número de corridas=32, resolução=4 cm^{-1} , ganho=8, velocidade do espelho=0,6329 cm s^{-1} , abertura=10 mm.

Os experimentos por FTIR foram realizados no intuito de possibilitar a atribuição das bandas de absorção características dos componentes do verniz e do próprio verniz (LAGE, 1999; ROEGES, 1995). Com base nestas atribuições, foi realizada a identificação das bandas de absorção dos grupos funcionais associados ao processo de cura e a caracterização dos filmes curados nas diferentes doses de radiação ultravioleta e por feixe de elétrons. Posteriormente, foi realizada a avaliação do processo de degradação do filme curado em função do envelhecimento acelerado com base nestes resultados (NECKERS e JAGER, 1998).

3.1.4.5 Espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta

Os espectros de absorção na região do ultravioleta das amostras de fotoiniciador, absorvedor UV e estabilizante à luz foram obtidas em espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1601 PC.

3.1.4.6 Ensaaios mecânicos

Os ensaios de tração foram conduzidos em equipamento universal para ensaios mecânicos marca INSTRON, modelo 5567, em temperatura ambiente, segundo a norma ASTM D 638-77a. Foi utilizado o cortador de amostras do tipo 'gravata' gerando amostras com pescoço de 20 mm de comprimento e 4,5 mm de largura (FIG. 3.6). As amostras foram mantidas por 24 horas em ambiente com temperatura e umidade controladas antes da realização dos ensaios. A velocidade de afastamento do cabeçote móvel foi de 50 mm min^{-1} .

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são caracterizadas pela resposta deste às tensões aplicadas. O modo com que estes materiais respondem às solicitações depende da influência de parâmetros internos e externos à sua estrutura. A orientação das macromoléculas, o modo como cristalizam, a presença de estabilizantes, o grau de reticulação e o conteúdo de umidade são alguns parâmetros internos à estrutura dos materiais poliméricos que afetam acentuadamente seu comportamento mecânico. Por outro lado, a temperatura, a velocidade de deformação, tipo de solicitação e a pressão são fatores externos à estrutura do material polimérico que influenciam seu

comportamento sob solicitações mecânicas. Os parâmetros avaliados neste trabalho foram a resistência à tração (tração na ruptura), $\sigma_{\text{máx}}$, e o alongamento na ruptura, ϵ .

A resistência à tração é obtida para materiais poliméricos dúcteis, ou seja, que se deformam além da região linear de elasticidade. O valor é determinado por meio da razão entre a força ($F_{\text{máx}}$) exercida para romper a amostra e a área da seção transversal do corpo de prova. O alongamento na ruptura é determinado pela razão entre a distância estirada até o ponto de ruptura (Δl_r) e o comprimento inicial (l_0) (ROSA, 1996). As dimensões dos corpos de prova são apresentadas a seguir:

FIGURA 3.6 Dimensões de corpo de prova utilizados nos ensaios de tração e alongamento onde: W = largura da seção estreita = 4,5 mm; L = comprimento da seção = 20 mm e espessura da amostra = 40 μm .

3.1.4.7 Dureza - pêndulo könig

Os ensaios de determinação da dureza das amostras foram realizados em equipamento Pendulum Hardner Tester, fabricado pela Byk Gardner, utilizando o pêndulo do tipo König, segundo a norma ASTM D4366-95 - "Standard Test Method for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests".

Este método avalia a dureza medindo o tempo de amortecimento da oscilação de um pêndulo contendo duas bolas de aço inoxidável apoiadas sobre a superfície do revestimento. Há uma relação física entre o tempo de oscilação, a amplitude e a dimensão do pêndulo. O comportamento viscoelástico do revestimento determina sua dureza.

Quando o pêndulo é colocado em movimento as bolas de aço inoxidável deslizam sobre o revestimento, pressionando-o sobre a superfície. Dependendo da elasticidade, o amortecimento será mais forte ou fraco. A FIG. 3.7 apresenta o desenho esquemático do equipamento e do pêndulo könig.

FIGURA 3.7 Modelo esquemático (a) do equipamento e (b) do pêndulo könig.

3.1.4.8 Medidas de brilho

Nas medidas de brilho foi utilizado o equipamento Micro TRI Gloss, fabricado pela Byk Gardner, utilizando ângulo de 20° . O método ASTM D 523 – “Standard Test Method for Specular Gloss” descreve o procedimento adotado.

O brilho é a impressão visual causada quando a superfície é avaliada. Quanto mais diretamente a luz é refletida, maior será a impressão de brilho. Superfícies macias e altamente polidas refletem imagens distintamente. A luz incidente é diretamente refletida pela superfície. O ângulo de incidência da luz é igual ao ângulo de reflexão. Em superfícies rugosas, a luz é espalhada em todas as direções e a imagem formada perde nitidez. Um medidor de brilho quantifica 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). No caso de materiais transparentes, os valores podem ser maiores devido à múltipla reflexão do material. Neste caso os resultados são apresentados em percentual de reflexão da luz.

Os medidores de brilho e os procedimentos para o seu manuseio são especificados internacionalmente para permitir a comparação dos valores medidos. O ângulo de iluminação é muito importante. Para obter uma diferenciação específica sobre a faixa de medição de alto brilho para fosco, foram definidas três geometrias (BYK GARDNER, 2001).

TABELA 3.1 Geometria para leitura de brilho

Faixa de Brilho	Valor a 60°	Para ser medido com
Semi brilho	10 a 70	Geometria de 60°
Alto brilho	> 70	Geometria de 20°
Fosco	<10	Geometria de 85°

FIGURA 3.8 Geometria para leitura de brilho

3.1.4.9 Índice de amarelecimento - colorimetria

As medidas do índice de amarelecimento foram obtidas utilizando-se o Colorímetro modelo Spectraflash SF600, fabricado pela Datacolor International, com geometria d/8, observador 10° e iluminante D65.

A percepção da cor depende da interação de três elementos a saber: fonte de luz, observador e objeto. A cor se altera com o tipo de fonte de luz, assim, iluminantes padrão são utilizados nas medições de cor. A CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) padronizou as fontes de luz pela quantidade de energia emitida em cada comprimento de onda. Na prática, os iluminantes importantes são: luz do dia (D65 e C), luz incandescente (A) e luz fluorescente (F2 e F11). Para determinar a sensibilidade do receptor (observador) testes visuais sistemáticos foram realizados pela CIE. Com base nos resultados foram padronizados ângulos de visualização de 2° (campo estreito) e 10° (campo amplo).

Os colorímetros combinam os dados destes 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 representam as características da cor (tom) com os termos azul, verde, vermelho, amarelo, etc. No terceiro eixo, a luminosidade L^* , perpendicular ao eixo b^* , representa a

quantidade de energia luminosa refletida pela amostra. Com este sistema qualquer cor pode ser especificada pelas coordenadas L^* , a^* e b^* . A FIG 3.9 apresenta as coordenadas do sistema CIELab (BYK GARDNER, 2001).

FIGURA 3.9 Sistema CIELab de avaliação de cor.

O amarelecimento de um objeto é medido através do eixo b^* . Valores positivos de b^* representam objetos mais amarelados, em relação a um padrão pré estabelecido. As medidas foram realizadas de acordo com a norma ASTM E 313-73

3.1.4.10 Microscopia de força atômica

A rugosidade das amostras foi determinada por equipamento de microscopia de força atômica de contato, modelo Nanoscope tipo E, fabricado pela Digital Instruments. A área máxima de medida foi de $15 \times 15 \mu\text{m}$, e a variação máxima de altura, de $4 \mu\text{m}$.

A microscopia de força atômica (AFM) permite visualizar a topografia da superfície com uma resolução teoricamente próxima a das separações atômicas. Na AFM uma ponta, que é parte de um cantiléver, é trazida próxima à superfície. Há uma interação interatômica entre o final da ponta e a superfície analisada. Assim, quando a ponta varre a superfície da amostra, ela segue o contorno da superfície por movimentos ascendentes e descendentes. A topografia da superfície é obtida por meio de medidas do deslocamento da ponta (desvio do feixe do laser) monitorado por um detetor óptico. O detetor é uma parte importante do circuito de retroalimentação que leva a amostra à sua posição

original após o deslocamento pela contração/ extensão do tubo piezoeletrônico – PZT (NECKERS e JAGER, 1998).

A microscopia de força atômica é a técnica ideal para medir a espessura, a rugosidade e a topologia de uma superfície (MEJIRITSKI e GRINEVICH, 2000). A FIG 3.10 apresenta um modelo esquemático de um equipamento AFM.

FIGURA 3.10 Princípio de construção de um microscópio de força atômica.

3.2 Matérias-Primas

Os vernizes utilizados no estudo são constituídos basicamente de resina uretana alifática diacrilada e do monômero 1,6 hexanodiol diacrilado. Aos vernizes utilizados na cura por radiação ultravioleta foi adicionado o fotoiniciador 2-hidroxi-2-metil-2-fenil-propan-1-ona. Em uma parte dos vernizes utilizados na preparação das amostras para o ensaio de envelhecimento acelerado foram adicionados: o absorvedor de radiação ultravioleta, composto de 2-[4-[(2-hidroxi-3-dodeciloxypropil)oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5 triazina e 2-[4-[(2-hidroxi-3-trideciloxypropil) oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina; e o supressor de radicais do tipo 'Hindered Amine Light Stabilizer, de composição química bis (1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinilsebacato) e metil (1,2,2,6,6 - pentametil - 4- piperidinil sebacato).

Resina e monômero utilizados são produtos comerciais distribuídos pela UCB do Brasil Ltda. Fotoiniciador, absorvedor UV e estabilizante à luz empregados são produzidos comercialmente pela Ciba Especialidades Químicas Ltda.

As propriedades físicas e químicas dos componentes do verniz estudado são apresentadas a seguir.

3.2.1 Resina uretana alifática diacrilada

A estrutura química da resina pode ser representada por:

As propriedades físicas e químicas são (UCB RADCURE, 1992):

- Densidade, 25°C = 1,10 g mL⁻¹
- Funcionalidade = 2
- Massa molar = aproximadamente 1500 g mol⁻¹
- Oligômero (% em massa) > 95
- Monômero (% em massa) < 5
- Cor Gardner = menor que 1
- Viscosidade, 60°C = 3200 cP

Esta resina é apropriada para formulações aplicadas na cura UV/EB e utilizadas em revestimentos para madeira, plásticos rígidos ou flexíveis e metais, que necessitem de boa durabilidade em ambientes externos.

Os produtos contendo esta resina são caracterizados pelo bom desempenho de flexibilidade, aderência e resistência à abrasão e o não amarelecimento com o envelhecimento, típicos de uretanas alifáticas.

3.2.2 Monômero 1,6 hexanodiol diacrilado (HDODA)

Este monômero é caracterizado pela baixa viscosidade e eficiência na redução da viscosidade da resina. Sua estrutura química é:

As propriedades físicas e químicas são (UCB RADCURE, 1992):

- Densidade, 25°C = 1,01 g mL⁻¹
- Ponto de fusão, °C = 5 a 10
- Pressão de vapor, mmHg, 25 °C = 0,015
- Aparência: líquido incolor
- Acidez, % massa = 0,01 (como ácido acrílico)
- Índice de saponificação, mg KOH/ g de amostra = 485,4
- Teor de MEHQ, ppm = 88
- Teor residual de solvente, % = 0,04
- Teor de água, % = 0,03
- Viscosidade, 25°C = 6 cP
- Massa molar teórica = 226 g mol⁻¹

Quando aquecidos acima de, aproximadamente, 150°C sofre reações de polimerização com grande liberação de calor. Os produtos curados a partir de formulações contendo HDODA são caracterizados pelo aumento de flexibilidade e aderência.

3.2.3 Fotoiniciador

O fotoiniciador utilizado neste trabalho é do Tipo I (2.2.2.1.1). O produto é líquido na temperatura ambiente e caracteriza-se pela alta eficiência na iniciação de reações de fotopolimerização. Sua estrutura química é:

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

- Densidade, 20°C = 1,08 g cm⁻³
- Viscosidade, 20°C = 25 mPa s
- Ponto de fusão = 4 °C
- Aspecto: líquido límpido incolor levemente amarelado
- Massa molar teórica: 164,2 g mol⁻¹

Este fotoiniciador pode ser utilizado em aplicações tais como vernizes para papel, metal e materiais plásticos curados por radiação ultravioleta, sendo facilmente incorporado por ser líquido e apresentar excelentes propriedades de compatibilidade. O seu uso é especialmente recomendado para formulações UV com exigência de mínimo amarelecimento mesmo após uma exposição prolongada à luz solar.

3.2.4 Absorvedor da radiação ultravioleta após a cura

Este aditivo é utilizado em formulações de tintas e vernizes. Sua alta estabilidade térmica e boa permanência o tornam adequado ao uso em revestimentos expostos à condições ambientais consideradas agressivas.

A estrutura química do absorvedor UV empregado é:

Suas propriedades físicas e químicas são (CIBA, 1998):

- Densidade, 20 °C = 1,071 g mL⁻¹
- Aspecto: líquido viscoso levemente amarelado
- Massa molar média = 647 g mol⁻¹
- Pureza do produto comercial utilizado = 83,8%

3.2.5 Estabilizante à luz

Este aditivo pertence à classe das aminas estericamente bloqueadas (*hindered amines light stabilizers* – HALS). A sua eficiência 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 da cor. A durabilidade desses revestimentos pode ser melhorada pelo uso do HALS em associação com um absorvedor UV.

A estrutura química do estabilizante empregado é:

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

- Densidade, 20°C = 0,99 g cm⁻³
- Viscosidade, 20°C = 400 mPa s
- Massa molar = (a) 508,8 e (b) 369,6 g mol⁻¹
- Pureza do produto comercial empregado= 97,9%

3.3. Preparação dos Vernizes

3.3.1 Vernizes preparados para o estudo da influência do teor de fotoiniciador sobre a cura UV

Para este estudo, foram preparados seis vernizes com quantidades diferentes de fotoiniciador e sem a presença de absorvedores/ estabilizantes UV. Os vernizes foram submetidos a distintos procedimentos prévios e posteriormente avaliados por fotocalorimetria diferencial (foto-DSC) para avaliação da influência do teor de fotoiniciador sobre a cura. O estudo permitiu definir a quantidade ideal de fotoiniciador a ser adicionada aos vernizes utilizados nos demais estudos do presente trabalho. A TAB. 3.2 mostra a composição dos vernizes denominados genericamente por “Verniz UV_{inic.}”.

TABELA 3.2 Composição das formulações do verniz UV_{inic}

Componentes	Quantidade, % massa
Resina	65,0
Monômero	35,0
Fotoiniciador	0,5; 1; 2; 3; 4 e 5.

As quantidades foram ajustadas para porcentagem mantendo a relação resina/ monômero em 1,85 e as quantidades de fotoiniciador em 0,5; 1, 2, 3, 4,e 5%.

3.3.1.1 Avaliação da influência do teor de fotoiniciador – cura em foto-DSC

As amostras do Verniz UV_{inic}. com diferentes teores de fotoiniciador, foram transferidas para cápsulas de grafite para ensaio em foto-DSC. A massa de amostra foi mantida em aproximadamente 5 mg.

3.3.1.2 Avaliação da influência do teor de fotoiniciador – cura em túnel UV

Amostras do Verniz UV_{inic}. com diferentes teores de fotoiniciador, foram transferidas para cápsulas de grafite, posicionadas na esteira do túnel UV e parcialmente curadas com dose de radiação de 50 mJ cm⁻². A massa de amostra foi mantida em aproximadamente 5 mg para evitar variações de espessura na camada do verniz na cápsula. Após a cura, as amostras foram transferidas para o equipamento foto - DSC para determinação da entalpia residual.

3.3.2 Vernizes preparados para os estudos da durabilidade dos filmes curados

A TAB. 3.3. apresenta a composição dos vernizes para os estudos de durabilidade dos filmes curados e submetidos ao envelhecimento acelerado, em função do grau de cura e do tipo de radiação, UV ou EB, objetivo central do presente trabalho.

Foram obtidos quatro vernizes, sendo dois formulados para a cura por feixe de elétrons – vernizes EB₁ e EB₂ –, e dois para a cura por radiação ultravioleta – vernizes UV₁ e UV₂. A quantidade de fotoiniciador acrescentada aos dois últimos (UV₁ e UV₂) foi definida com base nos resultados dos estudos executados conforme descrito nos procedimentos 1 e 2, itens 3.3.1.1 e 3.3.1.2, respectivamente.

TABELA 3.3 Composição dos vernizes EB₁, EB₂, UV₁ e UV₂ (% em massa)

Componentes do Verniz	Feixe de Elétrons (EB)		Radiação Ultravioleta (UV)	
	Verniz EB ₁	Verniz EB ₂	Verniz UV ₁	Verniz UV ₂
Resina	64,9	63,9	63,0	62,0
Monômero	35,1	34,5	34,0	33,5
Fotoiniciador	/	/	3,0	2,9
Absorvedor UV	/	0,64	/	0,64
Estabilizante à luz	/	0,96	/	0,96

As quantidades de resina e monômero foram alteradas nas diferentes formulações de modo que a relação entre elas se mantivesse aproximadamente constante (aproximadamente 1,85) e a composição total fechasse em 100% (% em massa). Os teores de absorvedor UV e estabilizante à luz foram fixados com base em valores recomendados pelo fabricante e dados da literatura. A concentração de fotoiniciador foi definida com base em dados experimentais descritos anteriormente.

3.3.3 Avaliação da influência de parâmetros da amostra e de processo sobre a cura UV e EB.

Os vernizes especificados na TAB. 3.3 foram inicialmente empregados no estudo de variáveis que afetam a cura por radiação.

Assim, na cura por UV foram avaliados parâmetros como: espessura da camada, dose de radiação, número de passadas (p) da amostra no túnel de luz mantendo-se constante a dose, e composição da atmosfera – inerte (N₂) ou oxidante (ar).

Já na cura EB, foram variados parâmetros tais como: dose de radiação, taxa de dose e número de passadas sob o feixe de elétrons no acelerador (processo contínuo ou descontínuo).

Os procedimentos adotados nos dois casos estão descritos a seguir.

3.3.3.1 Avaliação da espessura da camada na entalpia da reação de cura em foto-DSC.

Amostras do verniz UV₁ foram transferidas para cápsulas de grafite e levadas ao foto-DSC para determinação da entalpia de reação em função da espessura da camada com massas de aproximadamente 2, 4, 6, 8 e 10 mg.

3.3.3.2 Avaliação da espessura da camada na cura em túnel UV.

Amostras do verniz UV₁ com massas de 2, 4, 6, 8 e 10 mg foram transferidas para cápsulas de grafite. As cápsulas foram posicionadas na esteira do túnel UV e parcialmente curadas com dose de 50 mJ cm⁻². As mesmas cápsulas foram posteriormente transferidas para o foto-DSC para a determinação da entalpia residual, correspondente à reação de complementação da cura. A dose de 50 mJ cm⁻² foi escolhida por ser insuficiente para promover a cura total e assim permitir avaliar a penetração da radiação UV nas diferentes espessuras de camada.

3.3.3.3 Influência da dose de radiação na cura UV.

Amostras de aproximadamente 5 mg do verniz UV₁ foram transferidas para cápsulas de grafite e curadas, em túnel UV, com doses de radiação ultravioleta de 50, 100, 200 e 600 mJ cm⁻². Após a cura, as cápsulas foram transferidas para o fotocalorímetro para avaliação da cura residual. O grau de cura foi calculado segundo a equação 3.1 (item 3.1.4.1).

Uma amostra de aproximadamente 5 mg do verniz UV₁ foi transferida para a cápsula de grafite e curada por radiação UV em equipamento foto-DSC. Esta amostra foi utilizada como referência (entalpia total de reação, ΔH_{total}) no cálculo do grau de cura segundo a equação 3.1 (item 3.1.4.1).

3.3.3.4 Influência da presença de absorvedor UV e estabilizante à luz sobre a cura UV.

Amostras do verniz UV₂ foram transferidas para cápsulas de grafite e curadas, em túnel UV, com doses de radiação de 50, 100, 200 e 600 mJ cm⁻². Após a cura, as amostras foram avaliadas por foto-DSC para quantificação da cura residual.

3.3.3.5 Influência da atmosfera inerte ou oxidante sobre a cura UV.

Amostras dos vernizes UV₁ e UV₂, com massas de amostra de aproximadamente 2, 4, 6, 8 e 10 mg, foram transferidas para cápsulas de grafite de 5mm de diâmetro. As amostras foram curadas em fotocalorímetro diferencial em temperatura de 25° C, sob atmosfera de nitrogênio ou ar.

3.3.3.6 Obtenção e cura de filmes por radiação UV para avaliar as variáveis de processo.

Foram obtidos filmes do verniz UV₁ com 50 µm (2 mils) de espessura de camada líquida sobre placas de vidro de 5cm x 20 cm, utilizando-se mesa aplicadora automática e extensor apropriado (FIG. 3.1).

Para estudar a influência dos parâmetros de irradiação sobre a cura, cinco filmes foram curados com dose de 100 mJ cm⁻², variando-se a potência da lâmpada, a velocidade da esteira e o número de passadas (p) sob a lâmpada (no túnel UV) para atingir a dose desejada. As condições de processo estão definidas na TAB. 3.4.

TABELA 3.4 Condições de cura por radiação ultravioleta

Amostra	Potência W pol ⁻¹	Dose/p mJ cm ⁻² /p	Número de passadas (p)
UVa	125	25	4
UVb	125	50	2
UVc	200	50	2
UVd	200	100	1
UVe	300	100	1

O grau de cura dos filmes curados foi determinado por DSC, transferindo-se fragmentos da amostra para cápsulas de alumínio com tampa e determinando-se a entalpia da cura residual ou complementar. O valor de entalpia correspondente a 100% de cura foi obtido experimentalmente ensaiando-se a amostra do verniz líquido (não curado). As amostras foram testadas também quanto às propriedades mecânicas (resistência à ruptura e alongamento).

3.3.3.7 Obtenção e cura de filmes por feixe de elétrons para avaliar as variáveis de processo.

Amostras do verniz EB₁ foram aplicadas sobre placas de vidro de 5cm x 20cm em camadas líquidas de 50μm com o emprego de mesa aplicadora e extensor apropriado. As placas com os filmes líquidos foram transferidas para porta amostras de alumínio (FIG. 3.4) que foram purgadas com nitrogênio até a expulsão completa do ar e fechados hermeticamente. Assim acondicionadas, as amostras foram irradiadas com feixe de elétrons de energia igual a 0,786 MeV, sob condições variáveis de corrente do feixe, taxa de dose, dose por passada da amostra sob o feixe, velocidade da esteira e número de passadas. As condições de irradiação estão apresentadas na TAB. 3.5. A esteira rolante perfaz um circuito de longa distância, sendo que cada volta da amostra na esteira equivale a duas passadas (p) imediatamente consecutivas sob o feixe, razão pela qual o número de passadas é sempre par.

TABELA 3.5. Condições de irradiação no acelerador de elétrons

Amostra	Corrente do feixe mA	Taxa de Dose KGy s ⁻¹	Dose/ p kGy/ p	Velocidade da esteira m min ⁻¹	Número passadas (p)
EBa	1,0	5,83	5,2	1,68	2
EBb	1,0	5,83	2,6	3,36	4
EBc	1,0	5,83	1,3	6,72	8
EBd	0,5	2,92	1,3	3,36	8
EBe	0,5	2,92	5,2	0,84	2
EBf	2,0	11,67	5,2	3,36	2

3.3.4 Preparação e seleção dos filmes para ensaio de envelhecimento acelerado.

Foram obtidos filmes líquidos de vernizes com 50 μm de espessura sobre placas de vidro conforme descrito anteriormente (itens 3.3.3.6 e 3.3.3.7).

Os filmes dos vernizes EB₁ e EB₂ foram curados por irradiação com feixe de elétrons de energia igual a 0,786 MeV. A velocidade da esteira do acelerador foi mantida em 3,36 m min⁻¹. As demais condições de irradiação estão especificadas na TAB. 3.6.

Das doses aplicadas, no intervalo de 1,6 a 300 kGy, foram selecionadas as de 5,10, 20, 40, 60 e 80 kGy para submeter ao ensaio de envelhecimento acelerado, resultando em doze amostras já que estão sendo estudados os vernizes EB₁ e EB₂.

Os filmes dos vernizes UV₁ e UV₂ foram curados em túnel UV na faixa de dose de radiação entre 30 e 1500 mJ cm⁻². Para os ensaios de envelhecimento acelerado foram selecionadas as amostras curadas com dose de 50, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 mJ cm⁻², gerando um conjunto de catorze amostras, uma vez que dois vernizes – UV₁ e UV₂ – estão sendo estudados.

TABELA 3.6 Condições de máquina - irradiação por feixe de elétrons.

Corrente de Feixe mA	Taxa de Dose KGy s ⁻¹	Dose/passada KGy/passada	Número de voltas na esteira*	Dose Total** kGy
0,3	1,75	0,8	1	1,6
0,5	2,92	1,3	1	2,6
1,0	5,83	2,6	1	5,2
2,0	11,67	5,2	1	10,4
4,0	23,33	10,4	1	20,8
5,8	33,83	15,1	1	30,2
7,7	44,92	20,0	1	40
			2	80
9,6	56,0	25,0	1	50
			2	100
			3	150
			4	200
			5	250
			6	300
11,6	67,67	30,2	1	60,4

* cada volta corresponde a duas passadas (p) sob o feixe de elétrons.

**valores estimados em função das condições de máquina.

3.3.4.1 Envelhecimento dos filmes

Cada conjunto de 26 amostras – 14 curadas por radiação UV e 12 por feixe de elétrons – foi submetido a tempos de envelhecimento de 100, 300, 500, 1000, 1500, 2000 e 3000 horas, atingindo um total de 182 amostras envelhecidas. Para otimizar o uso da máquina, as amostras foram divididas em três grupos ou

compartimentos, conforme o tempo de duração da exposição. No primeiro compartimento as amostras permaneceram por 3000 horas; no segundo foram colocadas as amostras para exposição por 2000 horas e, na seqüência, as de 1000 horas; no terceiro compartimento foram dispostas as amostras para exposição de 100, 200, 500 e 1500 horas, em regime de revezamento. A FIG. 3.11 apresenta a disposição das amostras na câmara de envelhecimento.

FIGURA 3.11 (a) câmara de envelhecimento acelerado e (b) distribuição dos corpos-de-prova no interior da câmara.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Componentes do Verniz

Procedeu-se a caracterização dos componentes do verniz por calorimetria exploratória diferencial, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho e espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta para o fotoiniciador, absorvedor UV e supressor de radicais (HALS).

4.1.1 Termogravimetria

A FIG. 4.1 apresenta as curvas TG obtidas para as matérias primas – resina, monômero e fotoiniciador – e também de um dos vernizes - UV₁.

Para efeito de comparação, foi traçada também a curva TG obtida a partir de um filme de verniz UV₁ curado com dose de 30 mJ cm⁻².

FIGURA 4.1 Curvas TG de (a) resina; (b) monômero; (c) fotoiniciador; (d) verniz e (e) filme curado com dose de radiação UV de 30 mJ cm⁻², obtidas com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min⁻¹, em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

A curva termogravimétrica do verniz mostra quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio está associado à volatilização parcial dos componentes da amostra. A curva TG do filme curado com dose de radiação ultravioleta de 30 mJ cm⁻² apresenta um estágio de perda de massa (100 a 180°C) que corresponde a uma fração de volatilização do fotoiniciador e,

provavelmente, do monômero não reagido, uma vez que esta dose promove apenas a cura parcial da amostra. A amostra subcurada é submetida simultaneamente aos processos de gelatinização e polimerização em função do aquecimento. Este material apresenta a decomposição térmica em torno de 180°C e possui características térmicas similares às da resina.

A curva TG do fotoiniciador apresenta somente um estágio de perda de massa que corresponde à volatilização do material.

Na curva TG do monômero existem dois estágios de perda de massa. O primeiro, entre 100 e 200°C, corresponde à volatilização parcial da amostra; o segundo evento, em torno de 430°C, é atribuído à decomposição térmica do produto de polimerização do monômero decorrente do processo de aquecimento da amostra.

4.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

A FIG. 4.2 apresenta as curvas DSC dos componentes do verniz e a TAB. 4.1 contém os resultados obtidos no experimento realizado com as matérias-primas.

TABELA 4.1 Componentes do Verniz – Resultados de DSC

Componente	Massa de amostra mg	Entalpia J g ⁻¹	T _{Pico} °C	T _{Onset} °C	T _{Endset} °C
Resina	4,5	70	192	182	201
Monômero	4,8	597	187	168	184
Fotoiniciador	4,8	-33 /-133	228	222	236
Absorvedor UV	4,0	-14	236	232	243
HALS	4,1	14	155	140	191

Pelas curvas DSC dos componentes da formulação, verifica-se que a resina e o monômero apresentam um evento exotérmico, representando a cura térmica do material, ou seja, a ocorrência de reações de polimerização e reticulação ativadas por ação de calor.

A associação do pico exotérmico com a cura se confirma pela inexistência de perda de massa nesta faixa de temperatura, o que se observa na curva TG da amostra (FIG. 4.1).

FIGURA 4.2 Curvas DSC de (a) resina; (b) monômero, (c) fotoiniciador; (d) absorvedor ultravioleta; e (e) HALS, obtidas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio hermético, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

O pico exotérmico da curva DSC do monômero é igualmente atribuído à sua polimerização, embora corresponda à perda parcial de massa na curva TG.

As temperaturas não são exatamente coincidentes porque as curvas TG foram obtidas a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ enquanto a razão de aquecimento empregada na obtenção das curvas DSC foi de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Para melhor esclarecer o evento térmico, foram obtidas curvas DSC com amostras do monômero contidas em cápsula aberta e em cápsula hermeticamente fechada.

A FIG. 4.3 mostra duas curvas DSC do monômero obtidas por dois procedimentos distintos. No primeiro, o experimento foi conduzido em uma cápsula de alumínio aberta, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} . Dois eventos calorimétricos são observados em seqüência. O primeiro, endotérmico, está associado à volatilização de uma fração da amostra, o que corrobora a perda de massa observada na curva TG. O pico exotérmico é atribuído à autopolimerização da fração residual do monômero. A diferença da área do pico endotérmico para o pico exotérmico (muito maior) está diretamente relacionada à entalpia envolvida nos dois eventos. Ou seja, o calor liberado na reação química de polimerização é muito maior do que o calor consumido para a volatilização da amostra.

No segundo procedimento, foi utilizada uma cápsula de alumínio hermeticamente fechada. Na curva DSC somente um evento exotérmico pode ser observado, pois a cápsula fechada impede a volatilização da amostra. Este pico exotérmico confirma a polimerização do monômero induzida pelo calor e verificada visualmente na amostra residual após o teste. A temperatura do pico é um pouco diferente, pois, a pressão exercida sobre a amostra é maior na cápsula fechada que na aberta, elevando a temperatura do evento térmico, como era de se esperar.

FIGURA 4.3 Curvas DSC do monômero em (a) cápsula aberta e (b) cápsula fechada, obtidas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

4.1.3 Caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As TAB. 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 apresentam as atribuições das bandas espectrais e as FIG. 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 os espectros IR da resina, monômero, fotoiniciador e verniz, respectivamente.

As tentativas de atribuição foram realizadas de acordo com trabalhos descritos na literatura (NECKERS, 1998; LOWE e OLDRING, 1994; ROEGES, 1992 e LAGE, 1999). O monitoramento da reação de cura das formulações fotocuráveis é acompanhado pelas bandas de absorção em aproximadamente, 810 cm^{-1} (deformação angular CH fora do plano do grupo acrilato $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$), 1410 cm^{-1} (estiramento $\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$) e 1630 cm^{-1} (estiramento $\text{C}=\text{C}$ do grupo acrilato).

FIGURA 4.4 Espectro IR da resina uretana alifática diacrilada.

TABELA 4.2 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR da resina apresentado na FIG 4.4.

Identificação	Número de Onda cm ⁻¹	Tentativa de 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	Estiramentos simétrico e assimétrico CH ₂
o	3338	Estiramento N-H com ligação hidrogênio

FIGURA 4.5 Espectro IR do monômero

TABELA 4.3 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR do monômero apresentado na FIG 4.5.

Identificação	Número de Onda cm ⁻¹	Tentativa de Atribuição
a	810	deformação angular H ₂ C=CH-C=O
b	985	Vinil twisting
c	1061	estiramento simétrico C-O-C
d	1194	Estiramento C-O-C
e	1274	Deformação angular no plano CH ₂
f	1296	Wagging CH ₂
g	1409	Estiramento (C=O)-O
h	1466	Estiramento C-C=C-C
i	1635	Deformação angular CH ₂ alifático no plano
j	1725	Estiramento C=C (acrilato)
k	2862	Estiramento C=O
l	2940	Estiramento simétrico CH ₂
		Estiramento assimétrico CH ₂

FIGURA 4.6 Espectro IR do fotoiniciador

TABELA 4.4 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR do fotoiniciador apresentado na FIG 4.6.

Identificação	Número de Onda cm ⁻¹	Tentativa de Atribuição
a	717	Bending fora do plano do CH do anel benzênico (5 adjacentes)
b	1171	Twisting C-O
c	1597	Estiramento C=C do anel benzênico
d	1673	Estiramento C=O aromático
e	2873	Estiramento simétrico CH ₃
f	2979	Estiramento CH alifático
g	3061	Estiramento CH aromático
h	3453	Estiramento OH ...O

Figura 4.7 Espectro IR do verniz

TABELA 4.5 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR do verniz apresentado na FIG 4.7.

Identificação	Número de Onda cm ⁻¹	Tentativa de Atribuição
a	810	deformação angular CH fora do plano do grupo acrilato ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$)
b	985	Vinil twisting estiramento simétrico C-O-C
c	1108	Estiramento anti-simétrico C-O-C alifático (éter)
d	1193	Estiramento C-O-C
e	1240	Estiramento C(=O)-O
f	1273-1375	Deformação angular no plano CH_2 Wagging CH_2
g	1408	Estiramento C-C=C-C
h	1460	Deformação angular CH_2 alifático no plano
i	1529	Deformação angular NH no plano Estiramento C-N
j	1637	Estiramento C=C (acrilato)
k	1725	Estiramento C=O
l	2868-2933	Estiramento simétrico e assimétrico CH_2
m	3369	Estiramento N-H

4.1.4 Caracterização por espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta.

Como discutido anteriormente, para que o processo de cura seja eficiente os componentes do verniz devem ser cuidadosamente selecionados para que não ocorra competição entre eles pela radiação emitida pela lâmpada. O fotoiniciador deve absorver dentro da faixa de emissão da lâmpada. Ou seja, ao contrário do fotoiniciador, o absorvedor UV e o estabilizante à luz não devem absorver significativamente a radiação UV na faixa de comprimento de onda emitido pela lâmpada. Assim, foram obtidos os espectros de absorção na região do ultravioleta para estes componentes para avaliar a interferência destes no processo de absorção UV pelo fotoiniciador e na eficiência do processo de iniciação. A FIG. 4.8 apresenta os espectros obtidos.

FIGURA 4.8 Espectro de absorção na região do ultravioleta do fotoiniciador, absorvedor UV e estabilizante à luz (HALS).

4.2 Parâmetros que influenciam o processo de cura

4.2.1 Parâmetros que influenciam o processo de cura por radiação ultravioleta

4.2.1.1 Teor de fotoiniciador

4.2.1.1.1 Amostras do verniz UV_{inic} curadas em foto-DSC

As amostras do Verniz UV_{inic} preparadas segundo o procedimento 3.3.1.1 foram avaliadas por fotocalorimetria. A FIG. 4.9 apresenta as curvas foto-DSC e a TAB. 4.6 as condições do ensaio e os resultados obtidos no experimento.

FIGURA 4.9 Curvas foto-DSC com influência do teor de fotoiniciador do Verniz UV_{inic}.

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (0,5%). As demais curvas foram deslocadas para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 2 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

As curvas foto-DSC da FIG.4.9 apresentam uma diferença aparentemente significativa entre as amostras em função do teor de fotoiniciador.

Uma análise mais detalhada dos dados contidos na TAB.4.6 permite observar que os valores de entalpia de reação calculados para cada amostra evidenciam que um teor de 2% de fotoiniciador é suficiente para promover a cura total do verniz

estudado, quando não são impostas limitações de tempo de exposição, como é o caso do experimento realizado em foto-DSC.

TABELA 4.6 Verniz UV_{inic.} curado em foto-DSC - Influência do teor de fotoiniciador.

Teor de Fotoiniciador %	Massa de Amostra mg	Entalpia J g ⁻¹	Tempo de Indução segundos	Máximo no Pico segundos
0,5	4,9	178	2,4	6,8
1,0	4,8	190	2,3	6,2
2,0	4,9	203	1,5	5,0
3,0	4,4	205	1,0	4,4
4,0	4,2	205	1,2	4,3
5,0	4,4	204	1,1	4,4

Amostras com teores de 0,5 e 1,0% apresentam valores de entalpia total que correspondem à cura parcial das amostras devido à quantidade insuficiente do fotoiniciador. O tempo de indução das reações químicas envolvidas na cura das amostras estudadas decresce com o aumento do teor de fotoiniciador entre 0,5 e 3,0%, permanecendo inalterado entre este valor e 5,0%. Este parâmetro corresponde à conversão de 1% das espécies reativas do meio e varia de acordo com o sistema estudado. Com respeito ao tempo entre a abertura do obturador da lâmpada e o máximo do pico das curvas foto-DSC, não são observadas alterações significativas entre as amostras com teor de fotoiniciador de 2% ou maior. Este tempo é o ponto de velocidade máxima de reação. As variações de altura dos picos observados na FIG. 4.9 são proporcionais à velocidade de reação. Assim a altura dos picos aumenta com o aumento do teor de fotoiniciador presente na amostra até atingir um valor aproximadamente constante (4-5%).

Estes resultados permitiram determinar a quantidade ideal de fotoiniciador para os estudos subseqüentes como sendo 3%.

4.2.1.1.2 Amostras do Verniz UV_{inic.} curadas em túnel UV

As amostras foram preparadas segundo o procedimento 3.3.1.2. Os ensaios foram realizados em foto-DSC para determinação do grau de cura residual em função do teor de fotoiniciador presente na formulação. As curvas foto-DSC da FIG. 4.10 foram obtidas com amostras parcialmente curadas em túnel UV. A TAB. 4.7 apresenta os resultados obtidos no experimento. O grau de cura foi calculado a partir da equação 3.1 (item 3.1.4.1) utilizando-se o valor de entalpia de 205 J g⁻¹, correspondente à entalpia de cura total do verniz, conforme dados da TAB. 4.6.

FIGURA 4.10 Curvas foto-DSC com influência do teor de fotoiniciador no verniz UV_{inic.} curado em túnel UV. O tempo de 2 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

TABELA 4.7 Verniz UV_{inic.} curado em túnel UV - Influência do teor de fotoiniciador.

Teor de Fotoiniciador %	Massa de Amostra mg	Entalpia Residual J g ⁻¹	Grau de Cura %
0,5	4,5	112	45
1,0	4,3	91	56
2,0	4,7	84	59
3,0	4,5	45	78
4,0	4,4	36	82
5,0	4,2	22	89

A área do pico da curva foto-DSC de cada amostra corresponde à entalpia envolvida na cura residual, ou seja, nas reações de reticulação entre espécies reativas ainda presentes no verniz subcurado. Os valores de grau de cura calculados aumentam com o aumento do teor de fotoiniciador, sem chegar a atingir a cura total. Isto ocorre, pois foi fixada a dose de 50 mJ cm^{-2} , o que corresponde a um tempo de exposição infinitamente menor, se comparado à duração do experimento realizado em foto-DSC. A velocidade da esteira foi de 100 pés min^{-1} (aproximadamente 30 m min^{-1}), o que corresponde a um tempo de exposição da ordem de segundos.

A variação da linha base entre o tempo maior que 2 minutos e 5 minutos corresponde em parte à variação de calor específico da amostra antes e depois da cura complementar e, em parte à detecção da diferença de calor específico entre a amostra (cadinho + amostra) e referência (cadinho vazio). Quando a área do pico é maior, como na curva da amostra com 0,5% de fotoiniciador, o efeito desta diferença é menor. Atenção especial deve ser dada ao estabelecimento da linha base para o cálculo da área do pico, minimizando-se o erro no cálculo da entalpia da reação.

4.2.1.2 Espessura da camada aplicada

4.2.1.2.1 Amostras de verniz UV₁ curadas em foto-DSC

As amostras foram preparadas segundo o procedimento 3.3.3.1. Os resultados dos ensaios realizados no foto-DSC são apresentados na TAB. 4.8 e as curvas foto-DSC na FIG. 4.11.

FIGURA 4.11 Curvas foto-DSC com influência da espessura da camada do Verniz UV₁, (a) 2,4 mg; (b) 4,4 mg; (c) 6,6 mg e (d) 11,2 mg.

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (a). As demais curvas foram deslocadas para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 2 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

TABELA 4.8 Verniz UV₁ curado em foto-DSC - Influência da espessura da camada.

Massa de Amostra mg	Espessura da Camada μm	Entalpia J g ⁻¹	Tempo de Indução segundos	Máximo do Pico segundos
2,4	110	208	1,5	5,2
4,4	220	205	1,7	5,4
6,6	330	221	2,0	5,6
11,2	560	218	2,3	7,8

Os valores de entalpia obtidos para a cura das amostras de vernizes com diferentes camadas em foto-DSC (TAB. 4.8) são relativamente próximos, conforme esperado, uma vez que neste procedimento é possível atingir a cura máxima do sistema devido ao longo tempo de exposição à radiação ultravioleta, mesmo em amostras com alta espessura de camada.

Entretanto, o tempo de indução (relativo a 1% da conversão) e o máximo do pico (ponto de velocidade máxima de reação) aumentam com o aumento da espessura da camada, o que significa taxas de reações maiores para amostras mais

delgadas. As curvas da FIG. 4.11 ilustram este efeito, pela gradual redução na altura e progressivo alargamento dos picos, com o aumento da espessura da camada do verniz irradiado.

4.2.1.2.2 Amostras do verniz UV₁ curadas em túnel UV

As amostras foram preparadas segundo o procedimento 3.3.3.2. A TAB. 4.9 apresenta os resultados obtidos e a FIG. 4.12 apresenta as curvas foto-DSC.

FIGURA. 4.12 Curvas foto-DSC com efeito da espessura da camada no verniz UV₁ curado em túnel UV, (a) 1,4 mg; (b) 2,6 mg; (c) 4,2 mg, (d) 6,4 mg e (e) 11,2 mg.

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (a). As demais curvas foram deslocadas para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 2 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

Pelas curvas da FIG. 4.12 observa-se, que quanto menor a massa de amostra menor a área do pico exotérmico de cura residual, isto é, maior o grau de cura obtido para uma mesma dose de radiação ultravioleta aplicada. Na prática, este fato está relacionado com a espessura da camada aplicada no substrato.

TABELA 4.9 Verniz UV₁ curado em túnel UV - Influência da espessura da camada

Massa de Amostra mg	Espessura da Camada μm	Entalpia Residual J g ⁻¹	Grau de Cura ^(*) %
1,4	64	16	92
2,6	110	42	79
4,2	220	47	77
6,4	330	79	61
11,2	560	116	43

^(*)Calculado considerando $\Delta H = 205 \text{ J g}^{-1}$ para a amostra referência do verniz.

Os valores de entalpia e de grau de cura apresentados na TAB. 4.9 são proporcionais à dose de radiação de 50 mJ cm^{-2} empregada na cura. O tempo de exposição no túnel UV e a dose são insuficientes para permitir a penetração da radiação UV até a interface do verniz com o substrato. O baixo grau de cura atingido faz com que as amostras mais espessas apresentem uma redução na sua aderência ao substrato, além de perdas das propriedades mecânicas, térmicas e de resistência química.

4.2.1.3 Dose de radiação ultravioleta aplicada

Neste item, foram consideradas as amostras dos Vernizes UV₁ e UV₂. As amostras foram preparadas segundo os procedimentos descritos em 3.3.1.6, 3.3.3.3 e 3.3.3.4, respectivamente para os vernizes UV₁ e UV₂. A TAB. 4.10 e as FIG. 4.13 e 4.14 apresentam os resultados obtidos nos experimentos.

FIGURA 4.13 Curvas foto-DSC da cura residual com influência da dose de radiação aplicada nas amostras do Verniz UV₁ (sem aditivos).

FIGURA 4.14 Curvas foto-DSC da cura residual com influência da dose de radiação aplicada nas amostras do Verniz UV₂ (com aditivos).

TABELA 4.10 Amostras de Verniz UV₁ e UV₂ curadas em túnel UV - influência da dose de radiação ultravioleta aplicada.

Dose de Radiação mJ cm ⁻²	Verniz UV ₁ (sem aditivos)			Verniz UV ₂ (com aditivos)		
	Massa de Amostra	Entalpia Residual	Grau de Cura	Massa de Amostra	Entalpia Residual	Grau de Cura
	mg	J g ⁻¹	%	mg	J g ⁻¹	%
0	4,8	205	não curado	4,5	200	não curado
50	4,5	45	78	4,4	151	24
100	4,7	22	89	4,6	147	26
200	4,7	13	94	4,7	39	80
600	4,6	9	96	4,7	21	89

Os resultados apresentados na TAB. 4.10 e a observação das curvas foto-DSC nas FIG. 4.13 e 4.14 permitem observar que a presença do absorvedor UV e do HALS influencia o grau de cura da amostra. As amostras aditivadas, curadas com doses de 50 e 100 mJ cm⁻², apresentam grau de cura menor que os obtidos com amostras do Verniz UV₁, sem os aditivos.

O fato pode ser explicado considerando-se que tanto o absorvedor UV quanto o supressor de radicais, absorvem luz UV em uma região do espectro eletromagnético próxima à região de absorção do fotoiniciador (FIG. 4.8), competindo, em parte, com este pelos fótons emitidos pela lâmpada conforme discutido no item 4.1.4. Assim, ocorre uma redução na formação de radicais livres a partir do fotoiniciador, interferindo na cura do verniz. O efeito destes aditivos sobre o grau de cura pode ser compensado com um aumento na dose de radiação aplicada, conforme os dados da TAB. 4.10.

4.2.1.4 Atmosfera onde ocorre o processo de cura.

As amostras foram preparadas segundo o procedimento descrito em 3.3.3.5. Os resultados experimentais de foto-DSC obtidos na cura das amostras do verniz UV₁ são apresentados na TAB. 4.11 e na FIG. 4.15.

FIGURA 4.15 Curvas foto-DSC do verniz UV₁ em atmosfera de ar com espessura de (a) 110 μm , (b) 200 μm e (c) 300 μm e de nitrogênio com espessura de (a') 110 μm , (b') 200 μm , (c') 300 μm , (d') 400 μm , e (e') 460 μm .

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (a). As demais curvas foram deslocadas para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 2 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

TABELA 4.11 Verniz UV₁ curado em atmosfera de nitrogênio e ar

Espessura da Camada μm	Nitrogênio			ar		
	Entalpia J g^{-1}	Tempo de Indução segundos	Máximo no Pico segundos	Entalpia J g^{-1}	Tempo de Indução segundos	Máximo no Pico segundos
110	208	1,5	5,2	247	2,8	6,8
200	210	1,7	5,4	215	3,3	8,8
300	226	2,0	5,6	219	3,2	8,4
400	230	2,5	6,8	/	/	/
460	223	2,3	7,8	/	/	/

A FIG. 4.16 apresenta as curvas foto-DSC e a TAB. 4.12 as condições do ensaio e os resultados obtidos no experimento, com amostras do verniz UV₂.

FIGURA 4.16 Curvas foto-DSC do verniz UV₂ em atmosfera de ar com espessura de (a) 110 μm , (b) 200 μm e (c) 300 μm e de nitrogênio com espessura de (a') 110 μm , (b') 200 μm , (c') 300 μm , (d') 400 μm , e (e') 460 μm .

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (a). As demais curvas foram deslocadas para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 2 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

TABELA 4.12 Verniz UV₂ curado em atmosfera de nitrogênio e ar

Espessura da Camada μm	Nitrogênio			ar		
	Entalpia J g^{-1}	Tempo de Indução segundos	Máximo no Pico segundos	Entalpia J g^{-1}	Tempo de Indução segundos	Máximo no Pico segundos
110	209	2,2	6,0	114	6,0	10,0
200	200	3,0	9,0	160	9,5	23,2
300	181	3,0	9,0	160	10,8	25,2
400	199	3,6	9,4	/	/	/
460	174	3,6	11,0	/	/	/

A área dos picos das curvas foto-DSC corresponde à entalpia envolvida na cura do material. Os valores de entalpia obtidos para a cura dos vernizes com diferentes camadas, em foto-DSC, são relativamente próximos, conforme esperado,

uma vez que neste procedimento é possível atingir a cura máxima do sistema devido ao longo tempo de exposição à radiação ultravioleta.

Entretanto, o tempo de indução (relativo à 1% da conversão das espécies reativas), e o máximo do pico (o tempo entre a abertura do obturador da lâmpada e o ponto máximo do pico na curva foto-DSC), aumentam com o aumento da espessura da camada. O máximo do pico é o ponto em que a taxa de reação é máxima. As amostras mais delgadas apresentam taxas de reações maiores. As curvas das FIG. 4.15 e 4.16 ilustram este efeito pela gradual redução na altura e pelo alargamento dos picos, com o aumento da espessura da camada do verniz ensaiado.

A influência da atmosfera em que ocorre a cura é evidenciada pelo perfil das curvas obtidas. Os dados da TAB. 4.12 mostram que, na presença de oxigênio, o tempo de indução da reação é maior que em atmosfera de nitrogênio. Isto indica um menor grau de conversão das espécies reativas na presença de oxigênio molecular, em relação a um mesmo tempo, pela reação deste com os radicais livres gerados pelo fotoiniciador e com os radicais da cadeia polimérica, levando à terminação da reação de polimerização/ cura, conforme discutido anteriormente. Assim, as taxas de reação observadas na cura das amostras em presença de oxigênio são menores e diminuem com o aumento da espessura da camada. Este efeito pode ser explicado pela Lei de Lambert-Beer que demonstra que, na camada mais próxima à superfície, ocorre uma maior absorção da radiação ultravioleta do que nas camadas próximas à interface verniz/ substrato. Quanto mais espessa a camada maior é a diferença de concentração das espécies reativas formadas entre a superfície da amostra e a interface verniz/ substrato, influenciando na taxa de reação.

Os resultados apresentados na TAB. 4.12 e nas curvas foto-DSC da FIG. 4.16 permitem observar que a presença do absorvedor UV e HALS influencia no processo de cura das amostras em relação às amostras do verniz UV₁, tanto em atmosfera de nitrogênio como em oxigênio, com efeito mais acentuado na última. Em atmosfera de oxigênio, existe, então, a competição entre o absorvedor UV, as espécies reativas do meio e o oxigênio da atmosfera. Assim, ocorre: (a) uma redução na formação de radicais livres a partir do fotoiniciador; (b) a formação de peróxidos através da reação

das espécies reativas com o oxigênio; e (c) a ação do absorvedor UV na competição com o fotoiniciador, que interferem na cura total do verniz.

4.2.1.5 Taxa de Dose

As amostras de filmes curados foram preparadas segundo o procedimento descrito no item 3.3.3.6. As amostras foram caracterizadas por DSC e propriedades mecânicas (tensão e alongamento na ruptura).

A TAB. 4.13 apresenta os resultados de grau de cura obtido através da equação 3.1 e os resultados obtidos nos ensaios de tensão e alongamento na ruptura.

TABELA 4.13 Influência da taxa de dose (UV) nas propriedades do filme curado.

Amostra	Grau de cura* %	Resistência à ruptura MPa	Alongamento na ruptura %	Potência W pol ⁻¹	Dose/p mJ cm ⁻² /p	Número de passadas (p)
UVa	87,7	8,1	11,1	125	25	4
UVb	84,9	10,3	16,7	125	50	2
UVc	90,9	13,6	19,6	200	50	2
UVd	92,0	14,0	20,9	200	100	1
UVe	92,3	14,7	21,9	300	100	1

*determinado por DSC

Os resultados mostram a influência da potência da lâmpada no grau de cura e nas propriedades mecânicas dos filmes curados. A relação de fótons emitidos pela lâmpada operando com potência de 125 W cm⁻¹ e a quantidade de radicais livres formados leva a produtos com menor grau de conversão (ou cura). As potências de 200 W cm⁻¹ e 300 W cm⁻¹ são capazes de gerar produtos com grau de cura maior, devido à maior emissão de fótons e, conseqüentemente, formação de um maior número de radicais livres. Deve-se ressaltar que a dose total de radiação UV aplicada em todos os casos foi a mesma, ou seja, 100 mJ cm⁻².

4.2.2 Parâmetros que influenciam o processo de cura por feixe de elétrons

As amostras de filmes curados foram preparadas segundo o procedimento descrito no item 3.3.3.7. As amostras foram caracterizadas por DSC e propriedades mecânicas (tensão e alongamento na ruptura).

A TAB. 4.14 apresenta os resultados de grau de cura obtidos através da equação 3.1 e de tensão e alongamento na ruptura para as amostras curadas por feixe de elétrons.

TABELA 4.14 Influência dos parâmetros de processo nas propriedades do filme curado.

Amostra	Grau de cura* %	Resistência na ruptura MPa	Alongamento na ruptura %	Corrente do feixe mA	Taxa de Dose KGy s ⁻¹	Dose/ p kGy/ p	Velocidade da esteira m min ⁻¹	Número passadas (p)
EBa	93,2	12,5	12,5	1,0	5,83	5,2	1,68	2
EBb	92,3	12,6	12,5	1,0	5,83	2,6	3,36	4
EBc	92,2	11,1	10,0	1,0	5,83	1,3	6,72	8
EBd	97,3	14,3	12,5	0,5	2,92	1,3	3,36	8
EBe	97,0	14,2	13,2	0,5	2,92	5,2	0,84	2
EBf	91,1	13,6	13,2	2,0	11,67	5,2	3,36	2

*determinado por DSC

Os resultados observados na TAB. 4.14 para os filmes curados por feixe de elétrons mostram que as condições de processo descritas na TAB 3.5 (item 3.3.3.7) influenciam tanto o grau de cura quanto as propriedades mecânicas dos filmes curados, para a dose aplicada de 10kGy.

As amostras EBa, EBb e EBc foram submetidas à mesma taxa de dose, porém com velocidade da esteira e número de passadas diferente. Observa-se um pequeno decréscimo nas propriedades mecânicas da amostra submetida a um maior número de passadas sob o feixe (EBc), ou seja, um maior número de interrupções e retomadas de processo de irradiação. O grau de cura permanece praticamente inalterado, fazendo supor que houve um equivalente número de reações (ligações) eficientes envolvendo os grupos reativos dos componentes resina e monômero mas o tipo de estrutura formada foi diferente, o que reflete nas propriedades mecânicas.

Por outro lado, uma redução na corrente do feixe e na taxa de dose permite obter um aumento no grau de cura e nas propriedades mecânicas mesmo que sejam

adotados processos com diferente número de passadas (ou grau de descontinuidade). Os dados da amostra EBF corroboram esta observação, uma vez que esta amostra foi irradiada com a taxa de dose mais alta e apresenta o pior desempenho em relação ao grau de cura, com pequena redução nas propriedades mecânicas.

Entretanto, a comparação dos dados das TAB. 4.13 e 4.14 permite observar que a influência das variáveis de processo é mais significativa nas amostras curadas por UV. Este fato pode ser atribuído à maior penetração do feixe de elétrons do que da radiação UV na amostra do verniz líquido a ser curado como apresentado na FIG. 2.2.

A interrupção no processo de irradiação afeta mais o produto final curado por radiação ultravioleta, mesmo quando a dose total permanece invariável. Na irradiação com feixe de elétrons, a penetração e a energia da radiação são suficientes para reativar o processo de formação de radicais livres. Na cura por radiação ultravioleta, a descontinuidade no processo de irradiação influencia mais significativamente o produto final curado. Neste processo, a cura depende da formação de radicais livres à partir do fotoiniciador, cujas moléculas começam a perder sua mobilidade com o aumento das ligações cruzadas e formação da rede polimérica tridimensional nas etapas de propagação e terminação do processo de cura.

4.3 Avaliação do perfil de cura em função da dose de radiação aplicada

4.3.1 Dosimetria

4.3.1.1 Medidas de dose de radiação ultravioleta no túnel UV

As doses de radiação ultravioleta foram medidas em função da velocidade da esteira para monitorar o envelhecimento da lâmpada de mercúrio do túnel UV. As medições foram feitas com radiômetro modelo IL 390B Light Bug, nas potências de 300 e 200 W pol.⁻¹. Os dados estão apresentados na TAB. 4.15. As FIG. 4.17 e 4.18 apresentam as curvas dos resultados obtidos com intervalos de um ano (1999, 2000 e 2001) nas duas potências avaliadas.

FIGURA 4.17 Dose em função da velocidade da esteira – Potência = 300 W pol.⁻¹.

FIGURA 4.18 Dose em função da velocidade da esteira - Potência = 200 W pol.⁻¹.

TABELA 4.15 Valores de dose em função da velocidade da esteira obtidas com radiômetro IL 390B Light Bug.

Velocidade m minuto ⁻¹	Dose, mJ cm ⁻² Potência=300 W pol ⁻¹ .			Dose, mJ cm ⁻² Potência=200 W pol ⁻¹ .		
	1999	2000	2001	1999	2000	2001
3,4	1444	1109	949	826	638	535
6,1	678	540	466	390	309	270
12,2	325	252	217	181	143	121
18,2	208	167	140	113	93	80
24,3	155	124	103	85	68	58
30,5	125	98	84	68	54	47

Pelos resultados obtidos observa-se o envelhecimento progressivo da lâmpada com o tempo de uso, verificando-se uma queda de aproximadamente 30% nos valores de dose obtidos, na mesma velocidade de esteira, em um intervalo de tempo de dois anos (cerca de 1000 horas de uso).

As medidas também foram realizadas utilizando-se o radiômetro UV Power Puck, que mede a dose e a irradiância nas faixas de UVA, UVB, UVC. As TAB. 4.16 e 4.17 apresentam os resultados obtidos de irradiância e dose de radiação UV também com intervalo de um ano.

TABELA 4.16 Valores de Irradiância (mW cm⁻²) – Potência = 300 W pol⁻¹.

Velocidade m min ⁻¹	UVA			UVB			UVC		
	1999	2000	2001	1999	2000	2001	1999	2000	2001
3,4	486	427	304	390	371	292	58	52	36
6,1	480	433	308	390	339	285	57	48	39
9,1	464	401	299	368	341	271	58	46	39
12,2	455	413	292	370	319	272	58	48	37
15,2	469	412	277	378	337	267	58	46	35
18,3	456	415	276	369	325	258	55	48	35
21,3	462	382	281	373	326	245	56	44	34
24,4	443	382	266	357	334	276	53	45	34
27,4	436	386	261	370	311	263	52	45	34
30,5	476	361	265	339	292	264	56	44	34

TABELA 4.17 Valores de Dose de radiação (mJ cm^{-2}) – Potência = 300 W pol^{-1} .

Velocidade m min^{-1}	UVA			UVB			UVC		
	1999	2000	2001	1999	2000	2001	1999	2000	2001
3,4	1045	894	774	848	754	725	126	111	96
6,1	501	450	391	409	355	362	61	52	50
9,1	311	277	243	254	221	226	38	32	31
12,2	223	196	173	183	158	165	27	23	22
15,2	178	155	135	146	126	125	21	18	17
18,3	146	130	111	119	104	103	17	15	14
21,3	125	107	94	103	86	87	15	12	11
24,4	108	95	82	88	77	76	13	11	10
27,4	95	84	71	76	66	69	11	9	9
30,5	86	73	65	70	58	63	10	8	8

4.3.1.2 Medidas de dose de radiação no acelerador de elétrons

Foram efetuadas as medidas de dose, na faixa de 10 a 200 kGy, no feixe (acelerador) de elétrons, utilizando dosímetros de triacetato de celulose aditivado com trifenilfosfato. As doses foram determinadas por espectrofotometria de absorção no UV/visível por meio da alteração de cor do material. Os dosímetros foram posicionados sobre os substratos de vidro no interior do porta amostra. Um outro dosímetro foi colocado sobre o porta amostra, na parte externa. Os resultados observados são apresentados na TAB. 4.18.

TABELA 4.18 Resultados de dosimetria no acelerador de elétrons

Dose Prevista kGy	Corrente de Feixe mA	Dose KGy Dosímetro dentro do porta amostra	Dose KGy Dosímetro fora do porta amostra	Número Voltas na Esteira*
10	2	14,3	11,3	1
20	4	28,1	25,9	1
40	7,7	58,6	51,3	1
60	11,6	85,4	72,3	1
80	7,7	116,6	95,9	2
100	9,6	145,5	118,6	4
150	9,6	208,0	168,5	6
200	9,6	278,9	228,7	8

*cada volta corresponde a duas passadas da amostra sob o feixe

Os resultados mostram um desvio crescente entre a dose prevista e a dose medida pelo dosímetro dentro do porta amostra. Este fato é atribuído ao retroespalhamento da radiação provocado pelo alumínio, o que pode ser comprovado se compararmos com os resultados obtidos com o dosímetro fora do porta amostra.

4.3.2 Caracterização dos filmes curados

4.3.2.1 Avaliação de filmes curados por radiação ultravioleta

Os filmes curados foram preparados a partir dos vernizes UV₁ e UV₂ (TAB. 3.3), segundo o procedimento descrito no item 3.3.4.

As amostras foram avaliadas por DSC para determinação do grau de cura, por meio dos valores de entalpia de reação residual, considerando o valor de entalpia relativo ao verniz não curado como referência (100% de cura). O grau de cura foi determinado pela equação 3.1 apresentada no item 3.1.4.1.

Os filmes foram curados com doses de radiação ultravioleta de 30 a 1500 mJ cm⁻². A TAB. 4.19 apresenta os resultados obtidos e a FIG. 4.19 as curvas DSC obtidas no experimento.

FIGURA 4.19 Curvas DSC dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta de (a) 30 mJ cm⁻²; (b) 50 mJ cm⁻²; (c) 100 mJ cm⁻²; (d) 200 mJ cm⁻²; (e) 600 mJ cm⁻²; (f) 1200 mJ cm⁻² e (g) 1500 mJ cm⁻², obtidas com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio hermético, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

Na FIG. 4.19 é possível observar que a área do pico exotérmico, relativo à cura do filme, diminui com o aumento da dose de radiação ultravioleta aplicada. A curva DSC do verniz não foi representada, pois o pico tem uma área muito maior do que as amostras parcialmente curadas, o que dificultaria a observação do perfil destas.

TABELA 4.19 Grau de Cura dos filmes curados com doses de radiação UV de 30 a 1500 mJ cm⁻². Massa de amostra de 4,5±0,3 mg.

Dose mJ cm ⁻²	Filmes UV ₁		Filmes UV ₂	
	Entalpia J g ⁻¹	Grau de Cura %	Entalpia J g ⁻¹	Grau de Cura %
0	271	Não curado	244	Não curado
30	106	61	/	/
50	31	88	62	75
100	26	90	26	89
150	19	93	24	90
200	18	93	22	91
400	16	94	19	92
600	15	94	16	93
800	12	95	11	95
1000	10	96	10	96
1200	12	95	10	96
1500	12	95	11	96

Os valores de entalpia da cura residual das amostras curadas por radiação UV em doses superiores a 150 mJ cm⁻² são muito próximos, independente da dose aplicada. Este fato pode estar relacionado à imobilização das espécies reativas na rede tridimensional gerada por ligações cruzadas, que resulta na cura incompleta do polímero. Estas espécies reativas são liberadas por ação do calor, reagindo entre si durante o experimento de calorimetria exploratória diferencial ou DSC.

A FIG. 4.20 mostra as curvas TG obtidas para as mesmas amostras. O perfil das curvas TG das amostras curadas com doses entre 50 e 1500 mJ cm⁻² é semelhante. A decomposição térmica dessas amostras ocorre em temperatura menor que da amostra curada com dose de 30 mJ cm⁻². Este pode ser um indício de que o produto de auto-polimerização da resina induzido por calor é termicamente mais estável do que o composto polimérico formado por reação

fotoinduzida entre resina e monômero. A curva TG do filme curado com dose de 30 mJ cm^{-2} apresenta um estágio de perda de massa entre 100°C e 200°C , correspondente à volatilização do fotoiniciador e de uma fração do monômero não reagido. Simultaneamente a amostra passa por um processo de gelificação e polimerização entre resina e monômero. O produto obtido sofre decomposição térmica a partir de 250°C .

FIGURA 4.20 Curvas TG dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta de 30 a 1500 mJ cm^{-2} e do verniz não curado, obtidas com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

Pelos resultados discutidos anteriormente, definiram-se as amostras para o ensaio de envelhecimento acelerado. Foram escolhidos os filmes curados com doses de radiação de 50, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 mJ cm^{-2} , obtidos a partir dos vernizes UV_1 e UV_2 .

As amostras foram caracterizadas quanto às propriedades de tração na ruptura e alongamento na ruptura em função do grau de cura. A TAB. 4.20 apresenta os resultados obtidos de tensão e alongamento na ruptura, obtidos em função da dose de radiação UV aplicada. As FIG. 4.21 e 4.22 mostram as curvas de tração e alongamento na ruptura em função da dose de radiação UV aplicada na cura. O desvio não é apresentado nas curvas pois estes são semelhantes entre as amostras em função do número de ensaios realizados (até dez ensaios por amostra). A FIG. 4.21 mostra, no início, um aumento nos valores de tensão na ruptura para amostras curadas por radiação ultravioleta com o aumento da dose até aproximadamente 600 mJ cm^{-2} . Em amostras submetidas a doses mais

elevadas, observa-se uma maior resistência das amostras aditivadas. No caso da propriedade de alongamento na ruptura, observa-se a diminuição nos valores, como ilustrado na FIG. 4.22, verificando-se uma tendência à estabilização para amostras submetidas a doses superiores a 800 mJ cm^{-2} , principalmente na amostra aditivada. O aumento inicial na propriedade de alongamento desta amostra se deve ao fato da amostra irradiada com 100 mJ cm^{-2} ter sua estrutura bastante influenciada pela presença dos aditivos. Com o aumento na dose, este efeito diminui, a porcentagem de alongamento aumenta até um máximo a partir da qual torna-se menos resistente à tração. As amostras aditivadas apresentam grau de cura ligeiramente inferior que as não aditivadas, mas suas propriedades mecânicas são sensivelmente superiores.

FIGURA 4.21 Tração na ruptura dos filmes curados por radiação ultravioleta sem aditivos (UV_1) e com aditivos (UV_2).

FIGURA 4.22 Alongamento na ruptura dos filmes curados por radiação ultravioleta sem aditivos (UV_1) e com aditivos (UV_2).

TABELA 4.20 Ensaios de tração dos filmes curados por radiação UV a partir dos vernizes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos).

Dose mJ cm ⁻²	Filmes sem aditivos (UV ₁)		Filmes com aditivos (UV ₂)	
	Tração na Ruptura MPa	Alongamento na Ruptura %	Tração na Ruptura MPa	Alongamento na Ruptura %
50	10,9	22	-	-
100	11,9	21	7,7	17,5
200	13,4	21	11,7	21
400	13,6	17	14,3	22
600	13,6	14	14,7	17
800	14,3	14	15,3	17
1000	14,5	12	15,6	16
1200	14,3	10	15,3	16
1500	14,3	10	15,3	16

Os filmes curados por UV foram também caracterizados qualitativamente por FTIR. Procedeu-se a tentativa de atribuição das bandas de absorção dos espectros dos filmes curados por comparação com os espectros de absorção da resina, do monômero e do fotoiniciador e do verniz e identificação das bandas de grupos funcionais associadas ao processo de cura.

As tentativas de atribuição foram feitas segundo trabalhos descritos na literatura. Alguns autores sugerem a aplicação da técnica FTIR no monitoramento do grau de cura de materiais fotocuráveis. Para os acrilatos, são sugeridas três bandas para o cálculo quantitativo. A primeira banda, em 810 cm⁻¹, é associada à deformação angular CH fora do plano da dupla ligação do acrilato; a segunda, em 1410 cm⁻¹, é atribuída à ligação carbono-carbono entre os grupos C=C e C=O e a terceira em 1630 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento C=C do acrilato, que são grupos funcionais que fazem parte da reação de cura.

A avaliação dos espectros de absorção obtidos nos experimentos com filmes curados permitiu observar que, na faixa de dose de radiação aplicada, estas bandas características são pouco intensas ou desaparecem, não permitindo sua quantificação por área ou altura do pico. A TAB. 4.21 apresenta as tentativas de atribuição de filmes curados com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm⁻² e a FIG. 4.23 apresenta o espectro representativo do conjunto de amostras com

doses variando de 50 a 1000 mJ cm^{-2} , pois estes são muito semelhantes não sendo observadas variações significativas nos mesmos.

FIGURA 4.23 Espectro IR (ATR) do filme curado com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm^{-2} .

TABELA 4.21 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR (ATR) do filme curado apresentado na FIG 4.23.

Identificação	Número de Onda cm^{-1}	Tentativa de Atribuição
(a)	1106	Estiramento anti-simétrico C-O-C alifático (éter)
(b)	1160	Estiramento C-O-C
(c)	1240	Estiramento C(=O)-O
(d)	1375	Deformação angular no plano CH_2 Wagging CH_2
(e)	1450	Deformação angular CH_2 alifático no plano
(f)	1529	Deformação angular NH no plano Estiramento C-N
(g)	1725	Estiramento C=O
(h)	2868-2965	Estiramento simétrico e assimétrico CH_2
(i)	3371	Estiramento N-H com ligação hidrogênio

4.3.2.2 Avaliação dos filmes curados por feixe de elétrons

O processo de cura por feixe de elétrons não necessita da adição de fotoiniciador no verniz. Assim, é possível identificar as limitações que o fotoiniciador provoca na cura do material e sua influência no envelhecimento do filme pela comparação das propriedades dos filmes curados por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons, respeitando-se as variações impostas pelo tipo de interação de ambas as radiações – eletromagnética e particulada – com a matéria. Os estudos tiveram como objetivo avaliar a faixa de dose de radiação necessária para a cura do material e tentar estabelecer uma correlação, com base nestes resultados, com as amostras curadas por radiação ultravioleta. Outro ponto investigado foi identificar a partir de que dose as taxas de reação de degradação eram maiores que as de reações de polimerização e de formação de ligações cruzadas.

Os filmes foram preparados a partir dos vernizes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) segundo o procedimento descrito no item 3.3.4.

As amostras foram irradiadas com doses de 1,5 a 300 kGy e avaliadas por DSC e TG. O grau de cura foi determinado pela equação 3.1, utilizando o valor de entalpia do verniz não curado de 275 J g⁻¹.

A TAB. 4.22 apresenta os resultados dos experimentos e as FIG. 4.24 e 4.25 apresentam, respectivamente, as curvas DSC e TG das amostras.

Os resultados obtidos mostram que, para doses superiores a 20 kGy, os valores de entalpia e, conseqüentemente, o grau de cura, são semelhantes, independente da dose aplicada.

Os graus de cura para os vernizes EB₁ e EB₂ são semelhantes para uma mesma dose porque a diferença é compensada pelos valores de entalpia tomados como referência de 100% de cura, respectivamente 275 e 243 J g⁻¹. Estes valores experimentais foram considerados por se referirem a vernizes derivados de produtos comerciais (resina, monômero etc.).

FIGURA 4.24 Curvas DSC dos filmes do verniz EB₁ curados com doses de (a) 1,5 kGy, (b) 2,5 kGy, (c) 5 kGy, (d) 10 kGy, (e) 20 kGy, (f) 30 kGy, (g) 40 kGy e (h) 50 kGy, obtidas com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50mL min⁻¹, em cadinho de alumínio hermético.

TABELA 4.22 Grau de cura dos filmes curados com doses de radiação de 1,5 a 300 kGy. Massa de amostra de 4,5±0,3 mg.

Dose kGy	Filmes EB ₁		Filmes EB ₂	
	Entalpia J g ⁻¹	Grau de Cura %	Entalpia J g ⁻¹	Grau de Cura %
0	275	não curado	243	não curado
1,5	55	80	52	79
2,5	27	90	25	90
5,0	21	92	19	92
10	16	94	13	95
20	12	95	13	95
30	10	96	13	95
40	10	96	12	95
50	10	96	12	95
60	11	96	12	95
80	11	96	10	96
100	11	96	10	96
150	11	96	10	96
200	10	96	10	96
250	9	97	10	96
300	9	97	10	96

Os dados da FIG. 4.25 permitem observar que amostras curadas com doses a partir de 50 kGy apresentam um ligeiro decréscimo na estabilidade térmica. Este fato pode estar associado ao desprendimento de frações resultantes da degradação das amostras induzida pela própria radiação empregada na cura, em função da alta dose aplicada no filme.

FIGURA 4.25 Curvas TG dos filmes do verniz EB₁ curados por feixe de elétrons com doses de radiação de 1,5 a 300 kGy, obtidas com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min⁻¹, em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

A TAB. 4.23 apresenta os resultados dos ensaios de tração realizados nos filmes curados e as FIG. 4.26 e 4.27 mostram os resultados obtidos de tensão na ruptura e alongamento na ruptura em função da dose de radiação aplicada.

Na FIG. 4.26 observa-se que os valores de tensão na ruptura, em função da dose de radiação EB aplicada, aumentam até aproximadamente 40 kGy. Em doses maiores, evidencia-se a tendência de diminuição destes valores. Por outro lado, os valores de alongamento na ruptura, ilustrados na FIG. 4.27, mostram uma diminuição contínua a partir de 5 kGy até atingir valores muito próximos em doses superiores a 40 kGy.

Esta característica pode ser explicada considerando que, em doses superiores a 40 kGy, inicia-se um processo competitivo entre a formação de ligações cruzadas e o processo de degradação ou cisão do polímero.

Em doses superiores a 80 kGy pode-se observar visualmente o amarelecimento dos filmes e o aspecto quebradiço dos mesmos, fato evidenciado pelos valores de tração e alongamento na ruptura obtidos para os filmes submetidos a essas doses.

FIGURA 4.26 Tração na ruptura dos filmes curados por feixe de elétrons sem aditivos (EB₁) e com aditivos (EB₂).

FIGURA 4.27 Alongamento na ruptura dos filmes curados por feixe de elétrons sem aditivos (EB₁) e com aditivos (EB₂).

TABELA 4.23 Ensaios de tração dos filmes curados por feixe de elétrons.

Dose KGy	Filmes EB ₁		Filmes EB ₂	
	Tração na Ruptura MPa	Alongamento na Ruptura %	Tração na Ruptura MPa	Alongamento na Ruptura %
5	12,3	22,5	11,3	19
10	14,4	16,0	14,2	16,5
20	14,6	12,0	14,5	13,5
30	15,3	12,0	14,9	12,5
40	15,3	12,0	14,9	11,5
50	15,6	10,0	15,1	12,0
60	15,6	10,0	15,2	11,5
80	15,4	11,0	15,2	9,0
100	13,9	8,5	14,3	8,7
150	13,5	8,4	13,9	8,8
200	12,4	8,4	11,8	8,6
250	12,5	8,4	11,9	8,6
300	11,4	8,4	11,8	8,7

A caracterização dos filmes curados por feixe de elétrons por FTIR foi realizada seguindo-se o mesmo procedimento de avaliação dos filmes curados por radiação ultravioleta. A TAB. 4.24 apresenta as tentativas de atribuição das bandas absorção no infravermelho dos filmes curados com dose de 10 kGy e a FIG. 4.28 apresenta o espectro representativo do conjunto de amostras com doses variando de 5 a 300 kGy, pois estes são muito semelhantes não sendo observadas variações significativas nos mesmos.

FIGURA 4.28 Espectro IR (ATR) do filme curado com feixe de elétrons com dose de 10 kGy.

TABELA 4.24 Tentativa de atribuição das bandas do espectro IR (ATR) do filme curado apresentado na FIG 4.28.

Identificação	Número de Onda cm ⁻¹	Tentativa de Atribuição
(a)	1106	Estiramento anti-simético C-O-C alifático (éter)
(b)	1160	Estiramento C-O-C
(c)	1240	Estiramento C(=O)-O
(d)	1375	Deformação angular no plano CH ₂ Wagging CH ₂
(e)	1450	Deformação angular CH ₂ alifático no plano
(f)	1529	Deformação angular NH no plano Estiramento C-N
(g)	1725	Estiramento C=O
(h)	2868-2965	Estiramento simétrico e assimétrico CH ₂
(i)	3371	Estiramento N-H com ligação hidrogênio

4.4 Avaliação do Efeito do Envelhecimento Acelerado nos Filmes Curados por Radiação Ultravioleta e por Feixe de Elétrons

As amostras de filmes curados por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons e submetidas ao envelhecimento acelerado, conforme o procedimento descrito no item 3.3.4, foram caracterizadas quanto às propriedades de dureza, brilho, índice de amarelecimento, rugosidade, estabilidade térmica, acompanhamento de processos de foto-oxidação pela identificação das espécies formadas no processo de envelhecimento e avaliação visual das amostras. Não foram avaliadas as propriedades mecânicas das mesmas devido à dificuldade de se remover os filmes do substrato e obter os corpos de prova exigidos pela metodologia.

4.4.1 Medidas de dureza

Os ensaios foram conduzidos conforme o procedimento descrito no item 3.1.4.7. Os resultados apresentados refletem o número de oscilações (ciclos) em função do tempo de exposição da amostra durante o ensaio de envelhecimento acelerado e da dose de radiação aplicada (ultravioleta ou feixe de elétrons) para a cura do verniz. A medida de um ciclo equivale a $1,4 \pm 0,2$ segundos.

As TAB. 4.25 e 4.26 apresentam os resultados obtidos para as amostras curadas por radiação ultravioleta a partir dos vernizes UV₁ e UV₂ e as TAB. 4.27 e 4.28 para as amostras curadas por feixe de elétrons a partir dos vernizes EB₁ e EB₂.

TABELA 4.25 Valores de dureza dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₁ (sem aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Dureza, ciclos						
	Dose, mJ cm ⁻²						
	50	100	200	400	600	800	1000
não envelhecido	19,0	22,9	25,2	27,9	28,4	28,6	29,0
100	44,5	53,4	58,7	59,7	60,8	61,9	63,0
300	73,2	87,8	96,5	97,6	102,5	105,0	108,2
500	100,3	104,3	106,1	108,5	110,3	111,8	113,0
1000	108,3	120	123,3	119,3	131,3	121,0	121,3
1500	124,0	132,0	125,6	128,0	129,0	131,0	130,5
2000	107,6	109,0	118,8	118,7	114,8	106,6	111,0
3000	95,5	86,0	112,0	115,5	122,5	85,0	91,5

TABELA 4.26 Valores de dureza dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Dureza, ciclos						
	Dose, mJ cm ⁻²						
	50	100	200	400	600	800	1000
não envelhecido	15,3	21,7	22,7	23,6	24,8	25,3	26,0
100	25,3	31,3	31,0	32,4	33,7	33,0	33,3
300	29,7	32,7	36,7	37,3	38,7	38,3	40,7
500	34,0	38,0	38,3	39,1	40,6	41,3	44,3
1000	38,0	42,3	44,0	46,9	47,4	47,9	48,3
1500	43,0	47,3	49,6	50,1	50,6	51,5	52,0
2000	46,2	50,8	55,9	58,7	59,3	59,9	62,8
3000	33,5	39,0	40,5	39,0	42,5	45,5	53,5

TABELA 4.27 Valores de dureza dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₁ (sem aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Dureza, ciclos					
	Dose, kGy					
	5	10	20	40	60	80
não envelhecido	30,5	41,3	44,7	49,2	49,9	50,5
100	46,0	53,0	54,5	59,9	60,8	61,6
300	102,0	102,3	103,7	109,3	108,3	109,6
500	104,8	106,3	110,0	109,6	111,5	113,0
1000	107,6	118,3	123,5	125,2	127,0	128,7
1500	117,0	118,5	120,2	121,8	124,3	127,0
2000	111,0	112,6	123,8	125,5	127,3	129,1
3000	95,0	75,0	72,0	66,0	85,6	74,5

TABELA 4.28 Valores de dureza dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Dureza, ciclos					
	Dose, kGy					
	5	10	20	40	60	80
não envelhecido	25,0	34,3	41,0	48,3	48,7	49,3
100	31,0	35,9	41,8	49,0	49,7	50,4
300	34,0	36,7	48,0	50,0	49,3	54,0
500	36,7	37,3	50,2	52,3	51,0	55,4
1000	39,3	44,7	51,7	55,0	58,0	58,7
1500	35,0	45,0	49,0	53,5	53,0	56,0
2000	32,7	37,3	42,0	41,3	41,7	50,7
3000	33,0	35,5	39,1	43,0	45,0	45,6

As FIG. 4.29 a 4.35 representam as curvas do número de oscilações (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento para as amostras curadas por radiação ultravioleta nas doses estudadas para os filmes obtidos a partir dos vernizes UV₁ e UV₂.

FIGURA 4.29 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 50 mJ cm^{-2} .

FIGURA 4.30 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 100 mJ cm^{-2} .

FIGURA 4.31 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 200 mJ cm^{-2} .

FIGURA 4.32 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm^{-2} .

FIGURA 4.33 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 600 mJ cm^{-2} .

FIGURA 4.34 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 800 mJ cm^{-2} .

FIGURA 4.35 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 1000 mJ cm^{-2} .

A FIG 4.36 a 4.41 apresenta as curvas do número de oscilações (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento para as amostras curadas por feixe de elétrons nas doses estudadas para os filmes curados a partir dos vernizes EB₁ e EB₂.

FIGURA 4.36 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 5 kGy.

FIGURA 4.37 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 10 kGy.

FIGURA 4.38 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.

FIGURA 4.39 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 40 kGy.

FIGURA 4.40 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 60 kGy.

FIGURA 4.41 Dureza (ciclos) em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 80 kGy.

As curvas da FIG 4.29 a 4.41 mostram o comportamento da dureza dos filmes curados por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons em função do tempo de exposição na câmara de envelhecimento, considerando-se as diferentes doses aplicadas para a cura dos filmes.

Pode-se observar, primeiramente, que o conjunto de aditivos utilizados para a proteção dos filmes contra as intempéries mostrou-se eficiente neste propósito. Os filmes aditivados apresentam-se muito mais estáveis durante o envelhecimento acelerado do que seus pares não aditivados, embora o valor absoluto da dureza seja menor. As amostras dos filmes curados por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons não protegidos (obtidos a partir dos vernizes UV₁ e EB₁, respectivamente) apresentaram um aumento na propriedade avaliada no decorrer do processo de envelhecimento. Para as amostras de filmes curados por radiação ultravioleta, a partir de 2000 horas de exposição a dureza começa a diminuir. Para os filmes curados por feixe de elétrons, a perda de propriedade se inicia com 3000 horas de exposição, constatando-se que estes filmes são mais resistentes que os similares curados por radiação ultravioleta.

As FIG. 4.42 a 4.49 apresentam as curvas obtidas para os resultados de dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada (grau de cura), para as amostras curadas por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons.

FIGURA 4.42 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos), que não foram expostos em câmara de envelhecimento.

FIGURA 4.43 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 100 horas.

FIGURA 4.44 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 300 horas.

FIGURA 4.45 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 500 horas.

FIGURA 4.46 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 1000 horas.

FIGURA 4.47 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 1500 horas.

FIGURA 4.48 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 2000 horas.

FIGURA 4.49 Dureza (ciclos) em função da dose de radiação aplicada dos filmes EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 3000 horas.

A determinação da dureza de um filme curado com diferentes doses de radiação ultravioleta ou por feixe de elétrons permite a elaboração de um perfil de cura do revestimento. Como pode ser observado, a dureza aumenta com o aumento da dose de radiação aplicada na cura, até atingir um ponto em que permanece constante.

As curvas da FIG. 4.43 mostram que os filmes curados por feixe de elétrons são mais duros que os filmes curados por radiação ultravioleta, devido ao fato das moléculas do monômero se incorporarem mais facilmente na rede polimérica na cura por feixe de elétrons.

As FIG. 4.43 a 4.49 mostram o perfil de dureza das amostras em função da dose de radiação nos diferentes tempos de exposição em câmara de envelhecimento. Pode-se observar que com 100 horas de exposição as amostras curadas por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons apresentam os mesmos valores de dureza, sendo que as amostras curadas por radiação ultravioleta sofrem um incremento maior nos valores à partir da amostra não envelhecida.

Outra observação importante é relacionada às amostras aditivadas (EB₂ e UV₂). As amostras do verniz EB₂ curadas apresentam variação menor na propriedade que as amostras curadas a partir do verniz UV₂, fato este relacionado à adição do absorvedor ultravioleta e do HALS que interferem no processo de

cura por radiação ultravioleta, gerando amostras com grau de cura menor que as amostras curadas a partir do verniz UV₁. Além disso, a presença de fotoiniciador residual pode acelerar o processo de degradação dos filmes curados por radiação ultravioleta.

Outro comportamento observado é que os filmes curados por feixe de elétrons são mais resistentes, quanto à dureza, que os filmes curados por radiação ultravioleta, como verificado nas curvas das FIG 4.48 e 4.49, onde os filmes curados por radiação ultravioleta começam a perder a propriedade a partir de 2000 horas e as curadas por feixe de elétrons com 3000 horas.

4.4.2 Medidas de brilho

Os ensaios foram conduzidos conforme o procedimento descrito no item 3.1.4.8. Os resultados são apresentados em função do tempo de exposição dos filmes ao intemperismo e em função da dose de radiação UV ou EB empregada na cura.

As TAB. 4.29 e 4.30 apresentam os valores de retenção de brilho obtidos para os filmes curados por radiação UV a partir dos vernizes UV₁ e UV₂, respectivamente, e envelhecidos. As TAB. 4.31 e 4.32 apresentam os resultados obtidos para os filmes curados por feixe de elétrons a partir dos vernizes EB₁ e EB₂, respectivamente. Para cálculo da retenção de brilho foi utilizado como padrão a amostra de filme não envelhecido (100%).

O brilho é uma característica visual muito importante nos revestimentos. Como regra, os filmes curados por radiação ultravioleta possuem nível de brilho maior que os filmes curados por métodos convencionais, como, por exemplo, cura térmica, devido à diferença nos processos de formação do filme.

Nos filmes curados a partir de formulações que contêm solventes voláteis há a formação de micro bolhas pela evaporação deste solvente, que afetam as características de superfície do filme formado. No caso dos filmes curados por radiação, o monômero, que atua como solvente na formulação, participa da reação e permanece no filme.

Outra propriedade da formulação relacionada ao brilho é a viscosidade. As formulações curadas por radiação possuem viscosidade maior que as formulações à base de solvente, assim, o filme úmido aplicado não penetra no substrato, formando superfícies mais uniformes. O brilho pode ser controlado pela taxa de cura da superfície do filme com o uso de fotoiniciadores específicos. Os filmes curados com taxas de reação mais lentas devem ser mais foscos que os filmes curados com taxas de reação maiores, pois a taxa de reação mais lenta favorece a cura em profundidade e não uma cura rápida de superfície.

TABELA 4.29 Valores de retenção de brilho dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₁ (sem aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Retenção de Brilho, %						
	Dose, mJ cm ⁻²						
	50	100	200	400	600	800	1000
não envelhecido	100	100	100	100	100	100	100
100	99,7	96,2	96,5	93,9	95,5	91,9	90,9
300	90,1	91,4	92,4	92,6	91,9	90,9	89,9
500	84,7	90,1	91,8	90,5	87,7	90,4	86,8
1000	84,1	80,3	79,4	89,5	80,8	85,5	82,8
1500	82,7	74,7	76,0	73,7	68,1	71,5	73,0
2000	67,8	62,6	61,8	60,5	61,1	64,1	55,5

TABELA 4.30 Valores de retenção de brilho dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Retenção de Brilho, %						
	Dose, mJ cm ⁻²						
	50	100	200	400	600	800	1000
não envelhecido	100	100	100	100	100	100	100
100	96,2	97,9	98,8	97,4	93,5	99,7	98,6
300	94,3	97,0	97,5	96,6	91,0	96,0	98,4
500	93,8	94,4	91,8	95,3	89,3	94,5	90,3
1000	93,1	92,1	85,7	89,1	86,6	90,9	89,1
1500	91,7	91,2	86,5	88,1	80,1	72,2	69,8
2000	79,8	80,1	79,5	72,4	71,3	69,7	69,6

TABELA 4.31 Valores de retenção de brilho dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₁ e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Retenção de Brilho, %					
	Dose, kGy					
	5	10	20	40	60	80
não envelhecido	100	100	100	100	100	100
100	98,5	97,0	98,6	98,0	97,5	98,5
300	92,4	93,4	95,6	97,3	97,1	98,4
500	88,4	92,6	92,6	93,5	88,7	97,9
1000	87,9	89,8	84,9	81,4	83,3	88,7
1500	87,9	81,3	75,6	80,5	80,1	81,1
2000	75,1	81,1	71,9	76,9	77,1	75,6

TABELA 4.32 Valores de retenção de brilho dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Retenção de Brilho, %					
	Dose, kGy					
	5	10	20	40	60	80
não envelhecido	100	100	100	100	100	100
100	96,2	97,3	95,6	98,7	96,2	99,4
300	90,1	96,2	95,4	97,7	96,1	97,7
500	87,1	94,5	89,9	93,8	93,0	95,0
1000	86,7	94,2	85,7	90,1	89,0	92,2
1500	85,8	93,4	85,6	89,8	89,0	79,9
2000	80,4	74,7	83,2	82,6	81,4	78,3

As FIG. 4.50 a 4.56 apresentam as curvas dos valores de retenção de brilho em função do tempo de exposição para os filmes curados por radiação ultravioleta a partir dos vernizes UV₁ e UV₂.

FIGURA 4.50 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 50 mJ cm^{-2} .

FIGURA 4.51 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes do tipo UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 100 mJ cm^{-2} .

FIGURA 4.52 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 200 mJ cm⁻².

FIGURA 4.53 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm⁻².

FIGURA 4.54 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 600 mJ cm⁻².

FIGURA 4.55 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 800 mJ cm⁻².

FIGURA 4.56 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 1000 mJ cm⁻².

As FIG. 4.57 a 4.62 apresentam as curvas dos valores de retenção de brilho em função do tempo de exposição para os filmes curados por feixe de elétrons gerados a partir dos vernizes EB₁ e EB₂.

FIGURA 4.57 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 5 kGy.

FIGURA 4.58 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 10 kGy.

FIGURA 4.59 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.

FIGURA 4.60 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 40 kGy.

FIGURA 4.61 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 60 kGy.

FIGURA 4.62 Retenção de brilho em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 80 kGy.

Os valores de retenção de brilho obtidos para as amostras de filmes curados por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons mostram que os últimos são mais resistentes à perda de brilho. Os filmes curados por feixe de elétrons apresentaram perda de brilho de aproximadamente 25% (valores máximos de 75% de retenção), enquanto os filmes curados por radiação ultravioleta mostraram perda de brilho de aproximadamente 45% (valores máximos de retenção de 55%).

A adição do absorvedor UV e do HALS mostrou-se eficiente nos casos dos filmes curados por ultravioleta, o que não foi observado nos filmes curados por feixe de elétrons. Devemos lembrar que o brilho é uma característica da formação do filme, principalmente de sua superfície. As formulações dos vernizes EB₁, EB₂, UV₁ e UV₂ diferem pela adição de fotoiniciador (UV₁ e UV₂) e aditivos (EB₂ e UV₂) e, pelo tipo de radiação utilizada na cura do filme.

As TAB. 4.33 e 4.34 apresentam os valores de brilho obtidos para os filmes curados por radiação UV a partir dos vernizes UV₁ e UV₂, respectivamente, e envelhecidos. As TAB. 4.35 e 4.36 apresentam os resultados obtidos para os filmes curados por feixe de elétrons a partir dos vernizes EB₁ e EB₂. Para o cálculo do valor de brilho em valores percentuais foi considerado o valor máximo de leitura do equipamento (glossmeter) a 20° como brilho total.

As FIG 4.63 a 4.69 apresentam as curvas obtidas para os valores de brilho em função da dose de radiação aplicada (grau de cura), para as amostras curadas por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons.

TABELA 4.33 Valores de brilho (%) para os filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₁ (sem aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Dose, mJ cm ⁻²						
	50	100	200	400	600	800	1000
não exposto	82,7	86,6	87,8	88,2	88,9	90,2	90,1
100	82,5	83,3	84,8	82,8	84,9	83,8	82,8
300	74,5	79,1	81,2	81,7	81,7	82,8	81,9
500	70,1	78,0	80,7	79,8	77,9	82,4	79,1
1000	69,6	69,5	69,8	78,9	71,8	82,1	75,4
1500	68,4	64,7	66,8	65,0	77,9	65,2	66,2
2000	56,1	54,2	54,3	53,4	54,3	58,4	50,6

TABELA 4.34 Valores de brilho (%) para os filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição, horas	Dose, mJ cm ⁻²						
	50	100	200	400	600	800	1000
não exposto	80,5	80,1	81,2	88,6	89,5	91,1	91,1
100	77,4	78,4	80,2	86,2	83,7	90,0	88,9
300	75,9	77,7	79,1	85,6	81,4	86,6	88,7
500	75,6	75,6	74,5	84,4	79,9	85,3	81,4
1000	74,9	73,7	69,6	78,9	77,5	82,1	80,3
1500	73,8	73,0	70,2	78,0	71,7	65,2	62,9
2000	64,3	64,2	64,5	64,1	63,8	62,9	45,6

TABELA 4.35 Valores de brilho (%) para os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₁ (sem aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição horas	Dose, kGy					
	5	10	20	40	60	80
não exposto	87,4	86,9	89,7	83,6	87,8	84,8
100	86,2	84,3	88,4	81,9	85,6	83,6
300	80,8	81,2	85,8	81,3	85,3	83,4
500	77,3	80,6	83,1	78,2	77,9	83,0
1000	76,9	78,1	76,2	68,1	73,2	75,2
1500	76,9	70,7	67,9	67,3	70,3	68,8
2000	65,7	70,6	64,6	64,3	67,7	64,1

TABELA 4.36 Valores de brilho (%) para os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição horas	Dose, kGy					
	5	10	20	40	60	80
não exposto	81,6	84,3	85,4	86,7	84,6	79,5
100	78,5	82,0	81,6	85,6	81,4	79,1
300	73,6	81,1	81,4	84,8	81,3	77,7
500	71,1	79,6	76,8	81,9	78,7	75,6
1000	70,8	79,9	73,2	78,2	75,3	73,3
1500	70,0	78,7	73,1	77,9	75,3	63,5
2000	65,6	62,9	71,1	71,6	68,9	62,2

FIGURA 4.63 Brilho em função da dose de radiação aplicada para os filmes curados EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) não envelhecidos.

FIGURA 4.64 Brilho em função da dose de radiação aplicada dos filmes curados EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 100 horas.

FIGURA 4.65 Brilho em função da dose de radiação aplicada dos filmes curados EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 300 horas.

FIGURA 4.66 Brilho em função da dose de radiação aplicada dos filmes curados EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 500 horas.

FIGURA 4.67 Brilho em função da dose de radiação aplicada dos filmes curados EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 1000 horas.

FIGURA 4.68 Brilho em função da dose de radiação aplicada dos filmes curados EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 1500 horas.

FIGURA 4.69 Brilho em função da dose de radiação aplicada dos filmes curados EB₁ e UV₁ (sem aditivos), EB₂ e UV₂ (com aditivos) com tempo de exposição em câmara de envelhecimento de 2000 horas.

Os resultados da FIG. 4.63 mostram um aumento do brilho, em valor percentual para as amostras curadas por radiação ultravioleta. Para os filmes curados a partir do verniz UV₁, verifica-se um aumento do brilho nas amostras curadas com dose de radiação ultravioleta de 50 a 200 mJ cm⁻². A partir de 200 mJ cm⁻² observa-se ainda a tendência do aumento do brilho, porém com ganhos menores que os filmes curados com doses menores. Para os filmes curados a partir do verniz UV₂ (aditivado) verifica-se o aumento do brilho em função do aumento da dose entre 50 e 400 mJ cm⁻², observando-se, após este valor, a mesma tendência que para os filmes sem aditivos.

Os resultados são proporcionais ao grau de cura atingido pelas amostras. Os filmes curados a partir do verniz UV₂ apresentam grau de cura menor que os filmes curados a partir do verniz UV₁, na mesma dose de radiação ultravioleta aplicada. Assim, a formação do filme é comprometida pela presença de aditivos, principalmente do absorvedor ultravioleta.

Para os filmes curados por feixe de elétrons não é observada a tendência do aumento nos valores de brilho com o aumento da dose de radiação aplicada, na faixa estudada (5 a 80 kGy). Nas curvas das amostras curadas a partir dos vernizes EB₁ e EB₂ observa-se a tendência da diminuição nos valores de brilho a

partir de 60 kGy. Esta tendência pode ser devido à taxa de cisão das cadeias ser maior que a taxa de reação de polimerização e reticulação, comprometendo a formação da rede polimérica e interferindo nas características da superfície do filme.

Assim, pode-se concluir que os filmes curados por radiação ultravioleta ou por feixe de elétrons apresentam comportamento diferente em relação ao brilho obtido em função do seu grau de cura. Os valores de brilho dos quatro conjuntos de amostras (EB₁, EB₂, UV₁ e UV₂) estão entre 80 e 90%, considerando o valor máximo do equipamento utilizado nas medições e o ângulo de medida (20°).

Os filmes curados por feixe de elétrons apresentam-se mais eficientes quanto à retenção de brilho que os filmes curados por radiação ultravioleta.

4.4.3 Medidas de rugosidade média

Os valores de rugosidade média foram obtidos por análise de microscopia de força atômica. A área de medida foi de 4 µm. As TAB. 4.37 e 4.38 apresentam os resultados de rugosidade para os filmes curados por radiação ultravioleta e para os filmes curados por feixe de elétrons, respectivamente, e envelhecidos.

TABELA 4.37 Valores de rugosidade média dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir dos vernizes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos).

Tempo de Exposição, horas	Filmes sem aditivos (verniz UV ₁)			Filmes com aditivos (verniz UV ₂)		
	Dose, mJ cm ⁻²			Dose, mJ cm ⁻²		
	100	400	1000	100	400	1000
0	-	-	-	-	-	-
300	0,651	0,622	0,804	0,541	0,591	0,645
1500	1,116	1,052	0,992	0,853	0,877	0,902
3000	1,189	1,724	8,973	0,909	2,364	3,988

TABELA 4.38 Valores de rugosidade média dos filmes curados por feixe de elétrons a partir dos vernizes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos).

Tempo de Exposição, horas	Filmes sem aditivos (verniz EB ₁)			Filmes com aditivos (verniz EB ₂)		
	Dose, kGy			Dose, kGy		
	5	20	80	5	20	80
0	1,304	0,917	0,979	0,628	0,442	0,472
300	1,496	0,938	0,957	1,881	0,594	0,719
1500	2,303	2,318	1,782	1,498	0,878	1,011
3000	5,945	1,195	1,523	1,390	1,457	1,346

O objetivo inicial de se obter dados de rugosidade foi de estabelecer a correlação destes resultados com as medidas de brilho obtidas para os filmes curados por radiação. Como discutido no item 3.2.4.8, o brilho é uma impressão visual, provocada pela incidência da luz na superfície do filme. As superfícies macias e altamente polidas refletem imagens distintamente, pois o espalhamento da luz é uniforme e ela é refletida diretamente pela superfície, sendo o ângulo de incidência da luz igual ao ângulo de reflexão. No caso de superfícies rugosas a luz é espalhada em todas as direções e a imagem formada perde a nitidez.

Portanto, pode-se entender que estas duas variáveis - brilho e rugosidade - possam ser relacionadas entre si, sendo que, quanto maior a rugosidade do filme, menor será o valor de brilho.

Outro propósito foi o de estudar o perfil da superfície do filme curado por diferentes tipos de radiação - ultravioleta ou feixe de elétrons - por meio das medidas de rugosidade. Esta avaliação é interessante, pois se poderia avaliar a influência do uso do fotoiniciador na cura superficial do filme.

Porém, as medidas de rugosidade dos filmes curados por radiação ultravioleta, que não foram expostos ao intemperismo, não foram possíveis de concluir. Nestas medidas foi utilizado o equipamento do tipo 'de contato', e quando a 'ponta' entrava em contato com o filme e iniciava a varredura, ela não deslizava pelo filme. Não foi possível contornar este problema considerando as limitações de uso do equipamento. A ponta 'enroscava' e por várias vezes tinha que ser descartada. Este problema ocorreu porque os filmes curados por radiação ultravioleta apresentaram uma superfície macia. Nas amostras que foram

submetidas ao envelhecimento foi possível realizar as medidas, pois a superfície estava mais rígida.

Nas amostras curadas por feixe de elétrons foi possível realizar as medidas, pois estas eram mais rígidas que as amostras curadas por radiação ultravioleta, como discutido nos resultados de dureza no item 4.4.1.

O uso do microscópio de força atômica do tipo 'não contato' seria o mais indicado para gerar estes dados, mas não foi possível de realizar as medidas, pois não havia equipamento disponível.

As FIG. 4.70, 4.71, 4.72 e 4.73 apresentam as imagens dos filmes de vernizes EB₁ e EB₂ curados por feixe de elétrons com dose de 80 kGy da amostra que não foi exposta em câmara de envelhecimento e das amostras envelhecidas durante 300, 1500 e 3000 horas, a partir dos vernizes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos).

Os resultados apresentados nas TAB. 4.37 e 4.38 mostram que os filmes aditivados, como nas demais avaliações, apresentam variação menor nos valores de rugosidade que os filmes que não foram aditivados.

Outra consideração que pode ser feita é que os filmes curados por radiação ultravioleta foram mais susceptíveis ao aumento da rugosidade que os filmes curados por feixe de elétrons.

FIGURA 4.70 Imagem da superfície do filme curado com dose de 80 kGy não exposto na câmara de envelhecimento acelerado.

FIGURA 4.71 Imagens da superfície dos filmes curados com dose de 80 kGy e expostos ao envelhecimento acelerado durante 300 horas, (a) amostra sem aditivos (EB₁) e (b) amostra com aditivos (EB₂).

FIGURA 4.72 Imagens da superfície dos filmes curados com dose de 80 kGy e expostos ao envelhecimento acelerado durante 1500 horas, (a) amostra sem aditivos (EB₁) e (b) amostra com aditivos (EB₂).

FIGURA 4.73 Imagens da superfície dos filmes curados com dose de 80 kGy e expostos ao envelhecimento acelerado durante 3000 horas, (a) amostra sem aditivos (EB₁) e (b) amostra com aditivos (EB₂).

4.4.4 Medidas de índice de amarelecimento

Os resultados foram obtidos conforme o procedimento descrito no item 3.1.4.9. Os resultados são apresentados em função do tempo de exposição dos filmes ao intemperismo e em função da dose de radiação ultravioleta ou feixe de elétrons empregada na cura.

As TAB. 4.39 e 4.40 apresentam os valores de índice de amarelecimento obtidos para os filmes curados por radiação UV a partir dos vernizes UV₁ e UV₂, respectivamente, e envelhecidos. Para as amostras curadas por radiação ultravioleta com dose de 50 mJ cm⁻² a partir do verniz UV₂ (com aditivos) não foram obtidos os resultados de índice de amarelecimento, pois estas estavam subcuradas, dificultando a amostragem para este tipo de ensaio.

As TAB. 4.41 e 4.42 apresentam os resultados obtidos para os filmes curados por feixe de elétrons a partir dos vernizes EB₁ e EB₂, respectivamente.

As leituras foram realizadas utilizando como padrão a amostra do filme não envelhecido. Os resultados apresentados como índice de amarelecimento representam a variação de cor no eixo b* (Δb^*), no sistema CIELab.

TABELA 4.39 Valores de índice de amarelecimento (IA) para os filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₁ (sem aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição horas	Dose, mJ cm ⁻²						
	50	100	200	400	600	800	1000
100	-0,18	-0,28	0,08	0,05	-0,06	0,38	-0,13
300	0,1	0,07	0,34	0,13	-0,04	0,51	-0,09
500	0,2	0,1	0,49	0,22	0,08	0,54	0,38
1000	0,26	0,39	0,88	0,37	0,12	0,85	0,56
1500	0,49	0,51	0,97	0,45	0,45	0,88	0,63
2000	0,51	0,67	1,15	0,72	0,49	0,91	0,69
3000		0,71	1,64	0,79	0,55	0,93	0,72

TABELA 4.40 Valores de índice de amarelecimento (IA) para os filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição horas	Dose, mJ cm ⁻²						
	50	100	200	400	600	800	1000
100	-	-0,13	-0,12	-0,08	-0,1	-0,92	-1,16
300	-	-0,05	-0,13	-0,04	-0,07	0,1	-0,04
500	-	0,03	0,12	0,17	-0,1	0,01	0,06
1000	-	0,08	0,08	0,27	0,01	0,13	0,12
1500	-	0,46	0,24	0,3	0,28	0,24	0,32
2000	-	0,5	0,3	0,39	0,22	0,35	0,1
3000	-	0,53	0,24	0,49	0,27	0,37	0,16

TABELA 4.41 Valores de índice de amarelecimento (IA) para os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₁ (sem aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição horas	Dose, kGy					
	5	10	20	40	60	80
100	0,06	0,08	0,24	0	-0,03	-0,21
300	0,05	-0,02	0,36	0,18	0,20	0,06
500	0,10	0,06	0,48	0,48	0,26	0,11
1000	0,13	0,09	0,54	0,67	0,4	0,37
1500	0,15	0,25	0,59	0,64	0,42	0,41
2000	0,21	0,38	0,60	0,60	0,45	0,40
3000	0,20	0,40	0,61	0,69	0,51	0,43

TABELA 4.42 Valores de índice de amarelecimento (IA) para os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Tempo de Exposição horas	Dose, kGy					
	5	10	20	40	60	80
100	-0,04	-0,06	-0,07	-0,05	-0,48	-0,25
300	0,01	-0,05	-0,02	0,04	-0,58	-0,36
500	-0,06	-0,05	-0,04	0,04	-0,30	-0,20
1000	-0,05	-0,09	0,04	0,03	-0,49	-0,47
1500	-0,05	-0,07	-0,07	-0,07	-,065	-0,40
2000	-0,09	-0,08	-0,02	0,06	-0,46	-0,39
3000	-0,05	-0,05	0,03	0,09	-0,44	-0,40

As FIG. 4.74 a 4.80 apresentam as curvas de índice de amarelecimento em função do tempo de exposição na câmara de envelhecimento dos filmes curados por radiação ultravioleta nas doses estudadas.

FIGURA 4.74 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 50 mJ cm⁻².

FIGURA 4.75 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 100 mJ cm⁻².

FIGURA 4.76 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 200 mJ cm⁻².

FIGURA 4.77 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 400 mJ cm⁻².

FIGURA 4.78 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 600 mJ cm⁻².

FIGURA 4.79 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 800 mJ cm⁻².

FIGURA 4.80 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes UV₁ (sem aditivos) e UV₂ (com aditivos) curados com dose de radiação ultravioleta de 1000 mJ cm⁻².

As FIG. 4.81 a 4.86 apresentam as curvas de índice de amarelecimento em função do tempo de exposição na câmara de envelhecimento dos filmes curados por feixe de elétrons nas doses estudadas.

FIGURA 4.81 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 5 kGy.

FIGURA 4.82 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 10 kGy.

FIGURA 4.83 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 20 kGy.

FIGURA 4.84 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 40 kGy.

FIGURA 4.85 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 60 kGy.

FIGURA 4.86 Índice de amarelecimento em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento dos filmes EB₁ (sem aditivos) e EB₂ (com aditivos) curados com dose de radiação de 80 kGy.

O amarelecimento de um revestimento, neste caso um verniz, é uma característica visual muito importante, juntamente com o brilho. O amarelecimento é uma função dos componentes utilizados na formulação, resina, monômero e fotoiniciador. No caso do verniz estudado, o efeito do amarelecimento foi minimizado com o uso da resina uretana alifática e do monômero HDODA. A utilização do fotoiniciador derivado de α -hidroxi-acetofenona na formulação também contribui para minimizar o amarelecimento, este atribuído à ausência de radicais benzil como os presentes em outros fotoiniciadores disponíveis para cura por radiação.

A escolha do fotoiniciador é muito importante, pois, como já discutido, o fotoiniciador e seu resíduo contribuem significativamente para o amarelecimento do filme curado.

Os resultados apresentados mostram uma tendência maior de amarelecimento dos filmes curados por radiação ultravioleta do que a dos filmes curados por feixe de elétrons, justamente pela ausência de fotoiniciador no último.

O uso de estabilizantes à luz (absorvedor UV e HALS) foi eficiente no controle desta propriedade nos dois casos. Os filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ (aditivado) apresenta valores de Δb^* negativos, o que significa que eles não apresentam tendência ao amarelecimento.

No controle de cor, usualmente, estabelece-se limites de aceitação na variação deste parâmetro. Este limite é determinado através da avaliação dos valores obtidos no colorímetro e da avaliação visual. A partir deste confronto, obtém-se os limites de aceitação da variação de cor na qual não há a percepção visual desta variação.

No caso de vernizes, esta variação vai depender de onde ele será aplicado. O amarelecimento é visualmente acentuado primeiramente em fundos brancos e depois em fundos pretos. Nas bases coloridas, esta percepção vai depender da cor de fundo onde será aplicado o verniz, mas usualmente o amarelecimento é pouco percebido visualmente nestas bases.

No sistema CIELab, em vernizes aplicados em fundo branco, o valor de Δb^* limite é +0,5, significando que, para valores maiores, há a percepção visual do amarelecimento do verniz.

Neste estudo, as leituras foram realizadas utilizando como fundo papel LENETA branco fosco, que é um material próprio para aplicações de tintas e vernizes. As curvas da FIG 4.74 a 4.80, referentes ao filme curado a partir da formulação UV₁, mostram que o valor de Δb^* igual a 0,5 é atingido em todas as amostras, nas diversas doses de radiação ultravioleta aplicada para a cura do filme. Quando comparadas aos filmes curados por feixe de elétrons (FIG 4.81 a 4.86) verifica-se que os últimos são mais resistentes ao amarelecimento que os curados por radiação ultravioleta.

Assim, constata-se que a escolha dos componentes da formulação é um parâmetro importante no controle do amarelecimento, principalmente o fotoiniciador. Estes resultados são claros comparando-se as amostras curadas por radiação ultravioleta e por feixe de elétrons, onde a última apresenta variação menor no amarelecimento.

4.4.5 Avaliação por espectroscopia de absorção no infravermelho – FTIR.

Os processos de degradação dos filmes curados por exposição em câmara de envelhecimento foram acompanhados por meio de bandas características que sofreram variações de altura com o tempo de exposição ao intemperismo. A TAB. 4.43 apresenta as tentativas de atribuição das bandas analisadas para os filmes curados.

TABELA 4.43 Atribuição das bandas para avaliação da degradação dos filmes envelhecidos.

Identificação	Número de Onda cm ⁻¹	Tentativa de Atribuição
a	1106	Estiramento anti-simétrico C-O-C alifático (éter)
b	1160	Estiramento C-O-C
c	1240	Estiramento C(=O)-O
d	1375	Deformação angular no plano CH ₂ Wagging CH ₂
e	1450	Deformação angular CH ₂ alifático no plano
f	1529	Deformação angular NH no plano Estiramento C-N
g	1725	Estiramento C=O
h	2930	Estiramento assimétrico CH ₂

As FIG. 4.87 e 4.88 apresentam os espectros IR (ATR) dos filmes gerados a partir dos vernizes EB₁ e EB₂, curados por feixe de elétrons. As TAB. 4.44 e 4.45 mostram os resultados de altura das bandas de absorção em função do tempo de exposição em câmara de envelhecimento acelerado e da dose de radiação aplicada na cura do filme.

As FIG. 4.89 e 4.90 e as TAB. 4.46 e 4.47 apresentam os resultados para os filmes curados por radiação ultravioleta a partir dos vernizes UV₁ e UV₂.

O monitoramento por FTIR foi realizado nos filmes curados por feixe de elétrons com doses de 5 kGy, 20 kGy e 80 kGy. Os filmes curados com radiação ultravioleta selecionados para o acompanhamento foram os curados com doses de 100 mJ cm⁻², 400 mJ cm⁻² e 1000 mJ cm⁻².

Inicialmente, os filmes curados com dose de radiação ultravioleta de 50 mJ cm⁻² iriam ser monitorados, porém, os filmes curados a partir do verniz UV₂ (com

aditivos) apresentaram-se muito subcurados, não permitindo a amostragem adequada para a realização da medida.

FIGURA 4.87 Espectros IR (ATR) dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₁ (sem aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.

FIGURA 4.88 Espectros IR (ATR) dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ (com aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.

TABELA 4.44 Valores da altura dos picos dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₁ (sem aditivos) e envelhecidos.

Número de Onda	Dose, kGy											
	5				20						80	
	Tempo de Exposição, horas											
cm ⁻¹	Não exposto	300	1500	3000	Não exposto	300	1500	3000	Não exposto	300	1500	3000
1106	0,670	0,019	-0,010	-0,05	0,664	0,021	-0,010	-0,014	0,658	0,022	-0,017	-0,038
1160	0,411	0,556	0,583	0,622	0,457	0,595	0,609	0,693	0,457	0,457	0,453	0,119
1240	0,230	0,220	0,173	0,152	0,249	0,240	0,203	0,178	0,251	0,236	0,206	0,016
1375	0,089	0,040	0,032	0,037	0,088	0,036	0,032	0,035	0,087	0,044	0,036	0,010
1450	0,090	0,074	0,069	0,077	0,090	0,075	0,075	0,067	0,093	0,078	0,072	0,022
1530	0,095	0,074	0,045	0,1	0,092	0,077	0,062	0,050	0,091	0,078	0,064	0,015
1725	0,815	0,905	0,940	0,977	0,772	0,893	0,911	0,854	0,757	0,872	0,903	0,169
2930	0,092	0,055	0,050	0,051	0,087	0,054	0,049	0,040	0,083	0,051	0,043	0,013

TABELA 4.45 Valores da altura dos picos dos filmes curados por feixe de elétrons a partir do verniz EB₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Número de Onda	Dose, kGy											
	5				20				80			
	Tempo de Exposição, horas											
cm ⁻¹	Não exposto	300	1500	3000	Não exposto	300	1500	3000	Não exposto	300	1500	3000
1106	0,687	0,606	0,693	0,283	0,639	0,638	0,645	0,651	0,578	0,514	0,434	0,423
1160	0,230	0,100	0,084	0,485	0,395	0,448	0,144	0,537	0,444	0,454	0,387	0,528
1240	0,205	0,156	0,197	0,246	0,299	0,244	0,287	0,268	0,246	0,252	0,314	0,255
1375	0,089	0,069	0,089	0,066	0,088	0,089	0,088	0,088	0,087	0,087	0,082	0,079
1450	0,076	0,061	0,072	0,079	0,085	0,089	0,081	0,094	0,088	0,089	0,083	0,089
1530	0,093	0,086	0,093	0,091	0,087	0,093	0,096	0,095	0,090	0,088	0,087	0,089
1725	0,576	0,327	0,413	0,823	0,653	0,734	0,468	0,858	0,725	0,759	0,710	0,829
2930	0,078	0,082	0,078	0,075	0,075	0,082	0,075	0,087	0,087	0,087	0,076	0,085

FIGURA 4.89 Espectros IR (ATR) dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₁ (sem aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.

FIGURA 4.90 Espectros IR (ATR) dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₂ (com aditivos) expostos em câmara de envelhecimento acelerado por (A) não envelhecido, (B) 300 horas, (C) 1500 horas e (D) 3000 horas.

TABELA 4.47 Valores da altura dos picos dos filmes curados por radiação ultravioleta a partir do verniz UV₂ (com aditivos) e envelhecidos.

Número de Onda	Dose, mJ cm ⁻²														
	100			400									1000		
	Tempo de Exposição, horas														
cm ⁻¹	Não exposto	300	1500	3000	Não exposto	300	1500	3000	Não exposto	300	1500	3000			
1106	0,680	0,666	0,619	0,639	0,669	0,655	0,657	0,412	0,676	0,666	0,657	0,408			
1160	0,251	0,360	0,467	0,465	0,392	0,562	0,449	0,533	0,429	0,404	0,452	0,639			
1240	0,202	0,232	0,252	0,260	0,232	0,266	0,255	0,267	0,241	0,243	0,264	0,273			
1375	0,091	0,090	0,085	0,085	0,085	0,084	0,085	0,072	0,090	0,088	0,088	0,063			
1450	0,081	0,088	0,093	0,093	0,088	0,096	0,092	0,089	0,091	0,089	0,091	0,088			
1530	0,095	0,096	0,095	0,097	0,092	0,093	0,092	0,091	0,092	0,091	0,094	0,081			
1725	0,657	0,847	0,803	0,863	0,746	0,962	0,775	0,872	0,834	0,812	0,895	0,805			
2930	0,088	0,090	0,088	0,087	0,086	0,088	0,089	0,096	0,089	0,089	0,091	0,062			

Os resultados apresentados nas TAB. 4.44 a 4.47 mostram que todas as bandas de absorção descritas na TAB 4.43 apresentaram variações indicando a degradação da cadeia polimérica.

A banda de absorção que mostrou a maior variação de altura ao longo do tempo de exposição ao intemperismo foi em 1106cm^{-1} , indicando o rompimento das ligações éter (C-O-C). Com 300 horas de exposição a banda está quase ausente dos espectros. As variações também ocorreram em 1375 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} , porém estas variações são menos intensas. Em 2930 cm^{-1} , a banda referente ao estiramento CH_2 sofre uma variação na altura de aproximadamente 60% em relação à amostra não exposta ao intemperismo.

Outra indicação de degradação aparece na banda de absorção em 1530 cm^{-1} , referente à ligação uretana, indicando seu rompimento.

A banda de absorção em 1725 cm^{-1} , referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, apresenta, de modo sutil, um alargamento da banda com o tempo de exposição, que pode ser atribuído à formação de carbonila e grupos carboxílicos na presença de oxigênio.

Os resultados obtidos para os filmes curados a partir dos vernizes EB_2 e UV_2 mostraram o efeito estabilizante dos aditivos. A variação de altura observada nas bandas características em função do tempo de exposição nas amostras aditivadas (EB_2 e UV_2) foi irrelevante em relação à observada nas amostras não aditivadas.

4.4.6 Avaliação visual

Os filmes de verniz estudados neste trabalho, curados com diferentes doses de radiação UV ou EB, e submetidos ao envelhecimento acelerado foram avaliados visualmente para a descrição das suas condições físicas finais.

As FIG. 4.91 e 4.92 apresentam placas de vidro revestidas com os filmes de verniz EB₁, EB₂, UV₁ e UV₂, curados e envelhecidos. Estas figuras são representativas das demais amostras que tiveram comportamento similar ou intermediário. As fotos foram obtidas utilizando-se um fundo preto para destacar o efeito do envelhecimento sobre o filme de verniz.

Pode-se observar que nenhuma amostra resistiu, sem grave comprometimento de suas características, por tempo igual ou superior a 2000 horas, nem mesmo as de vernizes aditivados. É importante salientar que no equipamento do tipo Weather-Ometer ocorre não só o ataque por luz UV, mas também a alternância de atmosfera seca e névoa úmida, o que provoca um intumescimento do filme polimérico, seguido de retração do volume após a sua secagem. As amostras curadas com doses muito baixas, como 5 e 10 kGy e 50 e 100 mJ cm⁻², assim como com doses mais altas na faixa considerada, foram as que apresentaram menor resistência ao envelhecimento acelerado. Este fato pode ser atribuído ao grau de cura das amostras: sub- ou sobre-curadas.

Todas as amostras apresentaram-se quebradiças, impossibilitando sua retirada do substrato com segmentos que permitissem a obtenção de corpos de prova para a realização de testes de tração em equipamento Instron, conforme previsto inicialmente. Por esta razão, não são apresentados dados de tensão de ruptura.

FIGURA 4.91 Fotografia dos filmes de verniz UV₁ e UV₂ aplicados em placas de vidro, curados com dose de radiação UV de 200 mJ cm⁻² e expostos ao envelhecimento acelerado durante (a) 100, (b) 300, (c) 500, (d) 1000, (e) 2000 e (f) 3000 horas.

FIGURA 4.92 Fotografia dos filmes de verniz EB₁ e EB₂ aplicados em placas de vidro, curados com dose de 40 kGy e expostos ao envelhecimento acelerado durante (a) 100, (b) 300, (c) 500, (d) 1000, (e) 2000 e (f) 3000 horas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A escolha e a combinação das matérias-primas utilizadas na preparação dos vernizes foi rigorosamente planejada, de forma que a composição das formulações possibilitasse a obtenção de produtos curados com características especiais. Desta forma, pretendeu-se eliminar a influência de parâmetros relacionados à natureza química da resina, monômero e fotoiniciador sobre as variáveis de composição e processo estudadas no presente trabalho.

A técnica DSC permitiu avaliar com reprodutibilidade confiável o grau de conversão ou cura dos filmes de vernizes irradiados em túnel UV e com feixe de elétrons.

A fotocalorimetria mostrou-se adequada ao estudo de formulações curáveis por radiação ultravioleta por reproduzir com melhor aproximação, as condições de cura empregadas nos túneis de luz UV. Deve-se salientar, entretanto, que na aplicação desta técnica ao estudo de vernizes transparentes o uso de cadinhos metálicos que possibilitem a reflexão da radiação que atravessa a amostra, deve ser evitado. A reflexão da radiação impede a avaliação de variáveis como espessura da camada e influência da concentração do fotoiniciador devido à múltipla incidência da radiação sobre a amostra, ao contrário do que acontece nos túneis UV, com amostras aplicadas sobre substratos não metálicos.

O grau de cura obtido por DSC para as amostras curadas tanto por UV quanto por EB demonstra que mesmo filmes sobre-curados não atingem a conversão total das espécies reativas presentes nas amostras. Isto pode ser atribuído à imobilização de alguns componentes reativos na estrutura tridimensional formada por ligações cruzadas induzidas pela radiação. A existência destas espécies reativas remanescentes é detectada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial que aumenta a sua mobilidade por ação do calor.

A determinação do grau de cura por FTIR não foi conclusiva devido à dificuldade de acompanhamento da atenuação das bandas características dos reagentes nos produtos curados na faixa de dose de radiação aplicada tanto para a cura UV quanto por EB. Para tanto seria necessário o acompanhamento do progresso da reação em tempo real por meio de acessório não disponível.

A presença de oxigênio na atmosfera que circunda a amostra afeta mais a cura por EB do que a cura por UV. A quantidade de ozônio gerada por ação do feixe de elétrons é significativamente maior do que por radiação UV no comprimento de onda utilizado na cura. Na cura por UV, a presença de oxigênio na atmosfera reduz o grau de conversão, mas não impede o crescimento da cadeia polimérica. Na cura por EB, os radicais de iniciação formados reagem com o oxigênio inibindo severamente a polimerização superficial.

A presença de aditivos estabilizantes à luz interfere no processo de cura por UV, reduzindo o grau de conversão para cada dose considerada. Este fato é devido à competição entre o absorvedor UV e o fotoiniciador pela radiação incidente. Na cura por EB não são observadas diferenças no grau de conversão em função da presença destes aditivos. O efeito sobre o produto final curado por UV pode ser evidenciado pelo aumento nas propriedades de alongamento e tração na ruptura e pela diminuição dos valores de dureza dos filmes aditivados quando comparados aos filmes não aditivados. Ao contrário, nos filmes curados por EB não foram observadas variações nas propriedades de alongamento e tração na ruptura em função da presença ou não de aditivos estabilizantes à luz. Com relação à dureza, observou-se uma pequena redução nos valores obtidos para os filmes aditivados. Isto se justifica pelo fato desta propriedade estar mais relacionada a um fenômeno de superfície do que de extensão de cura ao longo da camada, como nas outras propriedades mecânicas.

A cura por radiação UV é mais influenciada por variáveis de processo do que a cura EB. Assim, a combinação de parâmetros como potência da lâmpada, tempo de exposição à radiação, taxa da dose, número de passadas no túnel de luz UV (processo contínuo ou descontínuo) influencia de forma marcante a formação do filme e as propriedades dos produtos curados. Ao contrário, variáveis relacionadas ao processo de cura por EB, tais como corrente do feixe, taxa de dose e os parâmetros do sistema de irradiação, não influenciam significativamente as características dos filmes curados, na faixa estudada. Além disso, o processo de cura por EB tem a vantagem de gerar um filme polimérico mais uniforme em toda a extensão da camada do filme.

Os filmes curados por EB apresentam dureza maior que os seus pares curados por UV, para um mesmo grau de cura. O efeito do envelhecimento é mais pronunciado nos filmes curados por UV, o que foi observado por meio das

diferentes propriedades avaliadas. Todas as amostras apresentaram enrijecimento crescente com o aumento do tempo de exposição e nenhuma delas resistiu ao período de 3000 horas.

Nos filmes UV observam-se valores crescentes de brilho em função do grau de cura até doses de 400 mJ cm^{-2} . Os filmes irradiados com doses maiores apresentam uma tendência de estabilização desta propriedade. Porém, a retenção de brilho em função do envelhecimento é muito mais afetada nos filmes UV. O brilho dos filmes EB não sofre alteração com a variação de dose.

A tendência ao amarelecimento foi maior nos filmes UV. Apesar do uso de resina alifática e monômero resistentes ao amarelecimento, a presença de fotoiniciador na composição dos vernizes provavelmente induziu a promoção de cor no processo de envelhecimento.

O efeito dos estabilizantes à luz foi mais pronunciado nos filmes curados por UV, por estes serem mais susceptíveis a fotodegradação provavelmente devido à presença de grupos cromóforos residuais.

Não foi possível estabelecer a correlação entre o efeito do envelhecimento e o grau de cura dos filmes curados na faixa de dose investigada para os dois tipos de radiação. Entretanto, observou-se que as amostras irradiadas com as doses mais baixas e mais altas, na faixa considerada para os dois tipos de radiação, sofreram influência maior do envelhecimento acelerado nas propriedades investigadas. Isto pode estar relacionado às condições de cura, ou seja, os filmes apresentam características de produtos, respectivamente, sub e sobre-curados.

De maneira geral, comprovou-se a superioridade dos filmes curados por feixe de elétrons em detrimento dos curados por radiação UV. A principal desvantagem do processo de cura por EB, entretanto, é o alto custo do sistema de irradiação, sua manutenção e operação. Este problema tem sido alvo do empenho dos fabricantes de equipamentos que vêm trabalhando no desenvolvimento de aceleradores mais compactos, autoblindados e de menor custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, M.J.M.; CARRERA, L.C.M.; ALMEIDA, Y.M.B. - Fotocalorimetria: Nova Técnica para Otimização de Formulações Foto-Sensíveis, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, pp. 19 - 27, Out/ Dez - 1994.

ABADIE, M.J.M.; PARFAIT, A. ; ROUBY, M. - Etude de La Photoreactivite de Composites Dentaries - I. Effet de la Temperature et de Oxygene, **Eur. Polym. J.**, vol 30, no. 3, pp. 399 - 412, 1994.

ABADIE, M.J.M.; ROUBY, M. - Etude de La Photoreactivite de Composites Dentaries - II. Comparison entre Differents Composites, **Eur. Polym. J.**, vol 30, nº. 9, pp. 1051 - 1054, 1994.

AFM/LFM INSTRUCTION MANUAL, Cap. 1 ao 7, 1999.

ALLEN, N.S.; JOHNSON, M.A.; OLDRING, P.K.T. and SALIM, M.S., Prepolymers and Reactive Diluents for UV & 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.

AMERICAN STANDARD FOR TEST AND MATERIALS, **Standard Test Method for Specular Gloss**, (ASTM D 523), 1999.

AMERICAN STANDARD FOR TEST AND MATERIALS, **Tensile Properties of Plastics**, (ASTM D 638), 1977.

AMERICAN STANDARD FOR TEST AND MATERIALS, **Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests**, (ASTM D4366), 1995.

AMERICAN STANDARD FOR TEST AND MATERIALS, **Standard Test Methods for Indexes of Whiteness and Yellowness of Near-White, Opaque Materials**, (ASTM E 313), 1993.

AMERICAN STANDARD FOR TEST AND MATERIALS, **Standard Practice for Operating Xenon Arc Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials**, (ASTM G 155), 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **Informação e Documentação – Referências – Elaboração**, Rio de Janeiro, ABNT, 2002 (NBR 6023).

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

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

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.

BEYING, A., Control Systems for the Operation of UV Lamps, **Radtech Technical Proceedings**, Radtech North America Proceedings, p. 117-119, 1998.

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

BRAITHWAITE, M.; DAVIDSON, S.; HOLMAN, R.; LOWE, C.; OLDRING, P.K.T.; SALIM, M.S. and WALL, C., Formulation, IN: **Chemistry and Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks and Paints**, Vol 4, editado por P.K.T. OLDRING, SITA Technology Ltda, Londres, 1991.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H., **Polymer Handbook**, 2^a ed., Wiley & Sons, New York, 1975.

BYK GARDNER, **Gloss, Color and Physical Testing – INSTRUMENTS**, 2001

BYRON, K.C.; ESMAEILIYAN, 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.

BYRON, K.C.; MATRANGA, C., The Effects of UV Dose and Peak Irradiance on the Tensile Properties of UV-Polymerized Films, **Proceedings of Radtech Conference**, Radtech International North America, vol 1, p. 292-298, 1996.

CASTANHO, A.; CARILLO, C.; MACHADO, L.D.B.; MARIOTTO, L.E. - **Por que a cura UV/EB?** Progressos 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 Acrylate Molecular Weight and Structure on Accelerated Weathering, **Radtech '94 Conference Proceedings**, Radtech North America, p 229-238, 1994.

CD **The Fundamentals of Weathering**, Atlas Material Testing Solutions, Atlas Electric Devices Co, (www.atlas-mts.com), Seminário apresentado em São Paulo, Brasil, 2000.

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 Proceedings**, p. 721-740, 2000.

CIBA ESPECIALIDADES QUÍMICAS, **Ficha de Dados de Segurança**, de acordo com a diretiz 91/155/EEC, 1998.

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

DECKER, C.; MOUSSA, K.; BENDAIKHA, T. J., **Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 29, p. 739-747, 1991.

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

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

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.

DUFOUR, P.; KNIGHT, R.E.; 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 Technology Ltda, Londres, 1991.

GATECHAIR, L.R., Weathering of UV Cured Coatings, IN: **UV Curing: Science and Technology**, Vol 2, editado por S. 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.

HA, C. S.; KIM, J. K.; Role of UV Radiation in the Evaluation of Weatherability of Polymers – Simulation by Accelerated Weathering Test and Reality, **Radtech '97 Conference Proceedings**, Radtech Asia, p 437-440, 1997.

HOLMAN, R.; KENNEDY, R., Outdoor Durability of Radiation Cured Coatings, **PRA RADNews**, 19/20, p.2-9, 1997.

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

HOYLE, C.E.; KINSTLE, J.F., **Radiation Curing of Polymeric Materials**, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, 1990.

IGAMI, M.P.Z.; ZARPELON, L.M.C., **Guia para Elaboração de Dissertações e Teses**, Divisão de Informação e Documentação Científicas da Biblioteca "Terezine Arantes Ferraz, IPEN, São Paulo, 2002.

JURCZAK, E.; **Photoinitiator Selection. Things to Consider**, IN: UV Curing Seminar, organized by Sartomer Company and Fusion UV Curing Systems, São Paulo, September 14, 1995.

KALLENDORF, C.J., Radiation Curing Primer I: Inks, Coatings and Adhesives, **Radtech International North America**, 1990.

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

KENNEDY, R. Why Choose Urethanes for Outdoors Durability? **Radnews** Winter, p.2-4, 1994/95.

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.

KOENIG, J.L., **Spectroscopy of Polymers**, ACS Professional Reference Book: Washington D.C., EUA, 1992.

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: **UV Curing in Screen Printing for Printed Circuits and the Gráfico Arts**. Edited por Wentink, S.G. e Koch, S.D., Technology Marketing Corporation, Cap. IV, Connecticut, USA, 1981.

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

MEHNERT, R., Radiation Chemistry IN: **Ulemann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, VHC Publishers Inc., Vol A22, Cap. 1, pp. 472-487, 1993.

MEJIRITSKI, A.; GRINEVICH, O., Atomic Force Microscope (AFM) Investigation of the Photocurable Coatings, **Technical Proceedings of Radtech 2000**, p. 299-313, 2000.

MIYAKAWA, A.; ISHIKAWA, H., Application of Chemiluminescence – Detection to Prospect Weatherability of UV – Cured Coatings, **Proceedings of Radtech'97 Conference**, Radtech International Asia, p.445-448, 1997.

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

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

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

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

PLITZ, I.; FRANTZ, R.A.; Measuring Extent of Cure on Coated Optical Fiber By Differential Photocalorimetry, **Radtech' 92 North America Proceedings**, vol 1, p. 308 - 314, 1992.

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

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

RADCLIFF, R.; What a Radiometer Will Do for You. **Journal of Radiation Curing**, vol 21, no. 4, p. 14 -17, 1994.

RANDELL, D.R., **Radiation Curing of Polymers II**, Proceedings do Third International Symposium organizado pela North West Region of the Industrial Division of the Royal Society of Chemistry, publicação especial n. 89, Manchester, 1990.

REKOWSKI, V.; FRIGGE, E. Progress in UV Clear Coats for Exterior Use. **Radtech '99 Conference Proceedings**. Radtech Europe, p 89-94, 1999.

RIDYARD, A., Why Measure UV?, **Radtech '99 Conference Proceedings**. Radtech Europe, p.697-704, 1999.

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

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

ROSA, D. S., **Correlação entre Envelhecimentos Acelerado e Natural do Polipropileno Isotático (PPI)**, Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Brasil, 1996.

ROTTA, A.C.; MACHADO, L.D.B.; PANICO, A. e MARIOTTO, L.; Um Panorama 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.

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.

SCHWALM, R., Effects of Crosslinking on the Mechanical Properties of UV-cured Coatings, **RADnews**, Vol 19 e 20, p. 28-32, Winter 1996/ Spring 1997.

SCOTT, J.L., **Does Correlation Exist Between Accelerated and Conventional Outdoor Exposures?**, Atlas Sun Spots, Chicago, Atlas Electric Company, 9 n°21, 1980.

SEVERINO, A.J., **Metodologia do Trabalho Científico**, 21 ed., Cortez, São Paulo, 2000.

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, p.263, 1996.

SOUTH FLORIDA TESTING SERVICE, Inc., 9200 N.W. 58th St., Miami, Florida 331788.

STOWE, R.W., Radiometric Methods for UV Process Design and Process Monitoring, **Radtech Technical Proceedings**, p. 159-165, 2000 a.

STOWE, R.W., Radiometry and Methods in UV Processing, **Radtech Technical Proceedings**, p. 113-128, 2000 b.

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

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

TA Instruments, **Differential Photocalorimetry - DPC - TA-056 A**.

TAQUEDA, M.E.S., **Contribuição ao Estudo da cura de Revestimentos Orgânicos em Papéis por Feixe de Elétrons**, Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1985.

TURI, E. A., **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, Academic Press, New York, 1981

UCB RADCURE Inc., **Product Profile**, 3^a Ed., 1992.

VALET, A.; WOSTRATZKY, D. Weatherfast UV Curable Clearcoats. **Radtech '98 Conference Proceedings**, Radtech North America, p 396-410, 1998.

WHITE, J.R.; TURBULL, A., Weathering of Polymers: Mechanisms for Degradation and Stabilization, Testing and Modeling, **J. Materials Science**, v.29, n. 3, p. 584-613, 1994.

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

WENDLANDT, W.W., **Thermal Analysis**, 3^a. edição, New York, 1986.

YAMAZAKI, M.C.R., **A Cura de Tintas, Vernizes e Revestimentos por Ultravioleta e Feixe de Elétrons – Conceitos Básicos** – Associação Técnica de cura por Radiação, ATBCR, 1997.

YANG, B., Weather Resistant Oligomers. **Radtech '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.

ANEXOS

ANEXO 1 Estudos Preliminares do Verniz e do Filme Curado

Os estudos preliminares foram realizados para verificar o comportamento do sistema por meio de avaliações por fotocalorimetria diferencial e por calorimetria exploratória diferencial. O objetivo foi avaliar a extensão da cura do verniz em função da composição das amostras estudadas para a obtenção de uma composição padrão. Com base nesta composição, foram geradas as formulações do verniz utilizada neste trabalho.

1.1 Avaliação por Fotocalorimetria Diferencial

1.1.1 Avaliação do verniz

A TAB. A1 apresenta a composição preliminar das amostras do verniz estudado e os valores de viscosidade obtidos em viscosímetro Brookfield DVII 5.0.

TABELA A1 Composição 1 das amostras de vernizes testados

Teor de Fotoiniciador %	Teor de Monômero %	Teor de Resina %	Viscosidade (*) cP
0,2	49,8	50,0	222
0,4	49,8	49,8	223
0,6	49,8	49,6	220
0,8	49,8	49,4	214
1,0	49,4	49,6	225
2,0	48,9	49,1	225
3,0	48,6	48,4	218
4,0	47,8	48,2	223
4,8	47,7	47,5	217
5,7	47,1	47,2	223
7,3	45,5	47,2	243
8,3	45,8	45,9	225
9,0	45,7	45,3	222

(*) T = 25 °C, V= 100 rpm, haste = S21 Viscosímetro Brookfield DVII 5.0

As amostras foram transferidas para cápsulas de alumínio, com massa de aproximadamente 5mg. O experimento foi conduzido isotermicamente, com a programação: (a) tempo de estabilização de 3 minutos; (b) tempo de exposição à radiação ultravioleta de 3 minutos; (c) atmosfera de nitrogênio e (d) temperatura de 25 °C.

A TAB. A2 apresenta os resultados obtidos para as amostras e a FIG. A1 as curvas foto-DSC.

TABELA A2 Amostras de verniz curadas em foto-DSC – Composição 1

Teor de Fotoiniciador %	Massa de amostra mg	Entalpia J g ⁻¹	Máximo no Pico segundos	Tempo de indução segundos
0,2	5,0	305	6,2	0,9
0,4	4,7	310	6,6	1,6
0,6	5,0	298	5,6	1,6
0,8	4,9	284	6,6	1,3
1,0	4,7	302	5,2	2,5
2,0	4,8	315	6,4	1,3
3,0	4,9	317	4,6	1,5
4,0	4,5	321	5,0	1,6
4,8	5,2	293	5,0	2,8
5,7	4,6	314	4,4	1,6
7,3	5,0	308	4,4	1,5
8,3	5,4	298	4,4	1,6
9,0	4,7	298	4,6	1,6

Com base nas curvas foto-DSC verifica-se que, imediatamente após a abertura do obturador, a amostra sofre um processo de cura. Observa-se também que, independente da concentração do fotoiniciador, a reatividade é semelhante em algumas amostras, porém, não apresenta a resposta esperada, isto é, um aumento nas taxas de polimerização e do tempo de indução com o aumento do teor de fotoiniciador.

Teoricamente esperava-se curvas com taxas de polimerização diferentes, isto é, quanto maior a concentração do fotoiniciador menor o tempo necessário para curar a amostra.

FIGURA A1 Curvas foto-DSC das amostras de verniz da composição 1 com influência do teor de fotoiniciador, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (a). As demais curvas foram deslocadas para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 3 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

A composição das amostras do verniz estudado foi de aproximadamente 50% de resina e 50% de monômero, em massa. Uma hipótese para a reatividade entre as amostras ser independente do teor de fotoiniciador pode ser a alta concentração do monômero.

Assim, preparou-se um novo conjunto de amostras com a composição das amostras do verniz apresentadas na TAB. A3.

TABELA A3 Composição 2 das amostras de vernizes testados

Teor de Fotoiniciador %	Teor de Monômero %	Teor de Resina %
0,3	25,1	74,5
0,6	24,9	74,5
1,1	24,7	74,2
3,1	24,6	72,3
4,7	24,2	71,1

A TAB. A4 apresenta os resultados obtidos e a FIG. A2 as curvas foto-DSC obtidas no experimento.

TABELA A4 Resultados de foto-DSC da composição 2

Teor de Fotoiniciador %	Massa de amostra mg	Entalpia J g^{-1}	Máximo no Pico segundos	Tempo de indução segundos
0,3	5,7	212	6,6	2,1
0,6	5,2	212	6,6	1,8
1,0	5,9	211	5,2	1,7
3,0	5,2	220	4,6	1,3
5,0	5,4	221	4,8	1,3

FIGURA A2 Curvas foto-DSC das amostras de verniz da composição 2 com influência do teor de fotoiniciador de (a) 0,3%; (b) 0,6%; (c) 1,0%; (d) 3,0% e (e) 5,0%, obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (a). As demais curvas foram deslocadas para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 3 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

Avaliando os dados da TAB. A4 e as curvas foto-DSC da FIG. A2, verifica-se, como anteriormente, que independente da concentração, os valores de entalpia de reação muito próximos.

Pelos dados obtidos, verifica-se que o ponto de velocidade máxima de polimerização diminui gradualmente com o aumento da concentração de

fotoiniciador, indicando taxas de polimerização maiores. Os valores de tempo de indução, que é a conversão de 1% das espécies reativas do meio e varia de acordo com o sistema estudado, também diminui com o aumento do teor de fotoiniciador.

Avaliando-se os resultados gerados e a técnica experimental utilizada deve-se considerar que o comportamento semelhante das formulações independente da concentração de fotoiniciador pode estar relacionado à cura total do material irradiado no foto-DSC. Este fato pode estar relacionado à cápsula de alumínio utilizada no experimento. As cápsulas de alumínio onde as amostras foram colocadas refletem a radiação ultravioleta, que atravessa a amostra de verniz que é totalmente transparente. Com esta reflexão, a dose de radiação a que a amostra é submetida faz com que a cura do material seja completa, independente da concentração do fotoiniciador ou da dose de radiação empregada na cura.

Para confirmar esta possibilidade, optou-se por pintar as cápsulas de alumínio com tinta na cor preta, devidamente curadas em estufa para eliminação de solventes, e fazer algumas corridas utilizando as amostras descritas na TAB. A3 (Composição 2).

A TAB. A5 apresenta os resultados observados no experimento para as amostras de verniz curadas no foto-DSC e a FIG. A3 apresenta as curvas foto-DSC obtidas no experimento.

TABELA A5 Amostras de verniz curadas no foto-DSC em cápsulas pretas.
Composição 2.

Teor de Fotoiniciador %	Massa de amostra mg	Entalpia J g^{-1}	Máximo no Pico segundos	Tempo de Indução segundos
0,3	4,9	195	8,8	3,2
0,6	4,9	199	8,2	2,5
1,0	4,5	205	6,8	2,0
3,0	4,3	218	6,2	1,3
5,0	4,6	218	4,4	1,1

FIGURA A3: Curvas foto-DSC das amostras de verniz da composição 2 com influência do teor de fotoiniciador de (a) 0,3%; (b) 0,6%; (c) 1,0%; (d) 3,0% e (e) 5,0%. obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio pintado na cor preta, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (a). As demais curvas foram deslocadas para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 3 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

1.1.2 Avaliação da cura residual da amostra curada em túnel UV

Além do verniz líquido, foi preparado um conjunto de amostras curadas em cápsulas pretas no túnel UV com doses diferentes de radiação ultravioleta aplicada. As amostras foram preparadas adicionando-se a massa desejada de verniz nas cápsulas pretas e submetendo-as à irradiação no túnel UV com as doses de radiação UV desejadas. Após, as amostras foram transferidas para o equipamento foto-DSC para a determinação da entalpia residual, nas mesmas cápsulas em que foram curadas.

A TAB. A6 apresenta os resultados observados para as amostras curadas em túnel UV e as FIG. A4 e A5 apresentam as curva foto-DSC.

TABELA A6 Dados de foto-DSC para amostras de verniz curadas em cápsulas pretas no túnel UV - Composição 2.

Massa de amostra mg	Dose de Radiação UV mJ cm^{-2}	Entalpia Residual J g^{-1}	Máximo no Pico segundos	Tempo de Indução segundos
10,4	112	52	15,0	8,2
10,4	188	Amostra curada	/	/
5,4	110	39	15,8	8,4
4,8	185	Amostra curada	/	/

FIGURA A4 Curvas foto-DSC de amostras curadas em túnel UV, com massa de amostra de 10,4 mg e doses (A) 112 mJ cm^{-2} e (B) 188 mJ cm^{-2} , obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio pintado na cor preta.

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (A). A curva (B) foi deslocada para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 1 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

FIGURA A5 Curvas foto-DSC das amostras curadas em túnel UV, com massa de amostra de 5,4 mg e doses (C) 112 mJ cm⁻² e (D) 188 mJ cm⁻², obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio pintado na cor preta

(*) A escala de tempo vale apenas para a curva (C). A curva (D) foi deslocada para facilitar a observação dos eventos. O tempo de 2 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

As curvas (A) e (C) que representam as amostras curadas com dose menor de radiação ultravioleta apresentam um evento exotérmico logo na abertura do obturador, o que não é observado para as amostras curadas com doses maiores de radiação ultravioleta, isto é, amostras com grau de cura maior. Observa-se um evento exotérmico, porém não imediatamente à abertura do obturador. Com base nos resultados, verifica-se que é possível determinar o grau de cura das amostras por fotocalorimetria. As amostras podem ser curadas em túnel UV nas cápsulas pretas e após determinar a entalpia residual para o cálculo do grau de cura.

Porém, existem alguns fatores que devem ser considerados no uso das cápsulas pretas tanto para as amostras de verniz líquido quanto às curadas em túnel UV. Observou-se a não reprodutibilidade da linha base dos picos, o que foi atribuído à falta de uniformidade da camada de tinta preta aplicada na base da cápsula de alumínio, que não é possível controlar devido à forma de aplicação e da superfície do alumínio ser muito lisa.

Entretanto, foi possível confirmar o efeito da reflexão da radiação ultravioleta pela cápsula de alumínio sobre a irradiação da amostra, conforme

postulado anteriormente, que desaparece com a aplicação da camada de tinta preta no fundo da cápsula.

Outro aspecto que vale ser considerado é o efeito “isolante térmico” que a tinta exerce na transmissão do calor da reação ocorrida da amostra para a cápsula e, conseqüentemente, para o sensor de temperatura do equipamento.

Frente a estas dificuldades, consultamos o departamento de pesquisa e desenvolvimento do fabricante do equipamento. A resposta partiu do renomado pesquisador em metodologia de análise térmica, o Sr. Roger Blaine (USA) na qual ele declarou não haver ainda se defrontado com um problema dessa natureza, uma vez que todos os experimentos realizados com foto-DSC, dos quais ele tem conhecimento, foram executados com fotopolímeros opacos, que não sofrem influência da múltipla incidência da radiação UV devido à reflexão da cápsula metálica. Foi sugerido pelo pesquisador a tentativa de uso de cápsulas de grafite ou outro material que não refletisse a radiação ultravioleta.

Como verificado, a utilização dessa técnica pode conduzir a resultados importantes. Assim, foram realizados os ensaios utilizando cápsulas de grafite para a avaliação do desempenho da formulação do verniz na extensão da cura. Nestes ensaios foram estudados parâmetros que influenciam o processo de cura e a qualidade final do produto curado. Estes parâmetros são a concentração do fotoiniciador, espessura da camada aplicada, dose de radiação aplicada, atmosfera (ar ou inerte) e o uso de aditivos para proteção do produto à intempéries.

1.1.3 Avaliação de filme de verniz curado em túnel UV.

Foram realizados ensaios para a determinação da cura residual de filmes de verniz curados em túnel UV com posterior análise por fotocalorimetria diferencial. As amostras foram preparadas aplicando-se uma camada de 50 μm do verniz contendo 0,30% de fotoiniciador em uma placa de vidro. As amostras foram curadas no túnel UV com doses de radiação ultravioleta de 120 e 200 mJ cm^{-2} . Para análise em foto-DSC, o filme curado foi removido do substrato e cortado em círculos de aproximadamente 5mm de diâmetro. Estas amostras cortadas foram empacotadas na cápsula até atingir a massa desejada. As

cápsulas foram então levadas ao foto-DSC para análise. A FIG. A6 apresenta as curvas foto-DSC obtidas no experimento.

FIGURA A6 Curvas foto-DSC dos filmes curados em túnel UV com doses de radiação de (a) 120 mJ cm^{-2} e (b) 200 mJ cm^{-2} , obtidas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio pintado na cor preta

(*) O tempo de 2 minutos corresponde à abertura do obturador da lâmpada.

Como os filmes estão parcialmente curados, o que é percebido pelo tato, ou seja, pela pegajosidade, esperava-se que, quando expostos à radiação ultravioleta no foto-DSC, ocorresse a cura residual da amostra. Porém, nas análises iniciais não houve uma resposta adequada do sistema, provavelmente devido à dificuldade de transmissão do calor de reação da amostra para a cápsula e desta para o sensor do DSC, uma vez que os experimentos precisam ser conduzidos em cápsulas abertas. Isto impede a compressão da amostra entre a tampa e o fundo da cápsula, o que aumentaria o contato e a transmissão de calor. Uma tentativa de melhorar o contato entre a amostra e a cápsula foi a adição de um óleo mineral, Nujol, conforme descrito na literatura (PLITZ e FRANTZ, 1992). Este artifício não melhorou a sensibilidade do sinal.

Pelas dificuldades observadas nesta técnica e pela não confiabilidade dos resultados, optou-se pelo uso da técnica de calorimetria exploratória diferencial para a determinação do grau de cura dos filmes de verniz curados em túnel UV ou em acelerador de elétrons.

Na preparação dos filmes utilizando a Composição 2 (25% de monômero e 75% de resina), a aplicação do verniz no substrato não ficou uniforme devido a alta viscosidade do verniz. Então, ajustou-se a viscosidade aumentando o teor de monômero, resultando numa composição com 35% de monômero e 65% de verniz. Os estudos posteriores foram realizados partindo-se desta composição.

1.2 Avaliação por Calorimetria Exploratória Diferencial

Os experimentos realizados neste período foram exploratórios, para verificar a resposta do equipamento em relação ao sistema estudado.

Foram avaliadas amostras de verniz e de filmes curados com diferentes doses de radiação ultravioleta em túnel UV.

A programação de temperatura do DSC foi de aquecimento da temperatura ambiente até 300°C, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

Além das curvas DSC foram obtidas também as curvas termogravimétricas das amostras.

As análises termogravimétricas foram realizadas com programação de aquecimento da temperatura ambiente até 600°C, com taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹, em atmosfera dinâmica de ar sintético de 50 mL min⁻¹.

1.2.1 Avaliação do verniz

Foram feitos ensaios com amostras de verniz contendo em sua composição, aproximadamente, 0,3%; 0,6%; 1,0%; 3,0% e 5,0% em massa, de fotoiniciador. A composição o verniz estudado esta descrita na TAB. A7.

TABELA A7 Composição das Formulações

Teor de Fotoiniciador %	Teor de Monômero %	Teor de Resina %
0,3	25,2	74,5
0,6	24,9	74,5
1,1	24,7	74,2
3,1	24,6	72,3
4,7	24,2	71,1

A TAB. A8 apresenta os resultados obtidos no experimento e as FIG. A7 e A8 apresentam, respectivamente, as curvas DSC e TG das amostras.

TABELA A8 Verniz curado em DSC

Teor de Fotoiniciador %	Massa de amostra mg	Entalpia J g^{-1}
0,3	4,2	233
0,6	4,8	234
1,1	4,2	244
3,1	3,2	248
4,7	3,7	233

FIGURA A7 Curvas DSC das amostras de verniz com teores de fotoiniciador de (a) 0,3%; (b) 0,6%; (c) 1,1%; (d) 3,1% e (e) 5,0%, obtidas com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio hermético.

As curvas DSC na FIG. A7 apresentam pico exotérmico caracterizando a cura térmica do verniz.

Através dos resultados obtidos verifica-se que as amostras apresentam temperatura de início e final de reação relativamente próximas. A temperatura no máximo dos picos varia entre 225°C e 240°C . Este desvio pode estar relacionado à massa de amostra que não foi rigorosamente igual em todos os experimentos, uma vez que não é esperada qualquer alteração na cura térmica por ação do

fotoiniciador. Da mesma forma, a altura dos picos está diretamente relacionada à massa de amostra transferida para a cápsula.

FIGURA A8 Curvas TG dos vernizes com teores de fotoiniciador de (a) 0,3%; (b) 0,6%; (c) 1,1%; (d) 3,1% e (e) 5,0%, obtidas com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

A variação de massa do primeiro estágio da curva TG é proporcional à quantidade de fotoiniciador presente na amostra.

As curvas termogravimétricas das formulações apresentam quatro estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio está associado ao desprendimento do monômero e fotoiniciador, simultaneamente, incluindo também uma fração da resina, conforme discutido anteriormente na avaliação da matéria-prima utilizada no projeto. Assim, não é possível observar diferenças entre as curvas que estejam associadas exclusivamente à quantidade de fotoiniciador.

1.2.2 Avaliação dos filmes curados

Os filmes foram obtidos aplicando-se o verniz sobre uma placa de vidro, com um extensor apropriado para obter uma camada de $24\text{ }\mu\text{m}$. As amostras do verniz foram curadas em túnel UV com doses de radiação aplicada de 120, 200 e 400 mJ cm^{-2} , obtendo-se os filmes curados.

Para a análise por DSC o filme curado foi removido do substrato e cortado em círculos de aproximadamente 5mm de diâmetro. Os círculos foram empacotados em cápsula de alumínio até atingir a massa de amostra desejada. A cápsula foi fechada hermeticamente em prensa apropriada e levada ao equipamento para a análise. A TAB. A9 apresenta os resultados obtidos no experimento e as FIG. A9 e A10 as curvas DSC e TG, respectivamente.

TABELA A9 Filmes curados em túnel UV - Influência da dose de radiação.

Dose de Radiação UV mJ cm^{-2}	Massa de amostra mg	Entalpia J g^{-1}
120	9,0	19,3
200	10,0	18,9
400	10,5	13,5

FIGURA A9 Curvas DSC dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta de (a) 120 mJ cm^{-2} ; (b) 200 mJ cm^{-2} e (c) 400 mJ cm^{-2} , obtidas com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , em cadinho de alumínio hermético, com massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

Nas curvas DSC verifica-se a cura residual do filme, porém com um sinal fraco. O fato pode estar relacionado à condução térmica entre as amostras empacotadas do filme ser deficiente. A massa de amostra utilizada nestes experimentos foi de aproximadamente 10 mg. Diminuiu-se, então, a massa da amostra na tentativa de melhorar o sinal.

FIGURA A10 Curvas TG dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta (a) 120 mJ cm^{-2} ; (b) 200 mJ cm^{-2} e (c) 400 mJ cm^{-2} , obtidas com razão de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min^{-1} , em cadinho de platina.

Foi preparado, então, um segundo conjunto de amostras a partir da formulação contendo 0,30% de fotoiniciador. As doses de radiação UV utilizadas foram de 120 mJ cm^{-2} , 200 mJ cm^{-2} e 400 mJ cm^{-2} . A TAB. A10 apresenta os resultados observados e as FIG. A11 e A12 mostram as curvas DSC e TG obtidas nos experimentos.

TABELA A10 Filmes curados em túnel UV a partir da formulação com 0,3% de fotoiniciador - Influência da dose de radiação.

Dose de Radiação UV mJ cm^{-2}	Massa de amostra mg	Entalpia J g^{-1}
120	5,0	31
200	4,2	27
400	4,5	16

FIGURA A11 Curvas DSC dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta de (a) 115 mJ cm⁻²; (b) 200 mJ cm⁻² e (c) 390 mJ cm⁻², obtidas com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, em cadinho de alumínio hermético, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

FIGURA A12 Curvas TG dos filmes curados com doses de radiação ultravioleta (a) 120 mJ cm⁻²; (b) 200 mJ cm⁻² e (c) 400 mJ cm⁻², obtidas com razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ sob atmosfera dinâmica de ar de 50 mL min⁻¹, em cadinho de platina, com massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

Por meio das curvas DSC da FIG. A11 observa-se que os filmes curados com doses de 120 mJ cm⁻², 200 mJ cm⁻² e 400 mJ cm⁻² apresentam um pico indicando a cura residual. A área dos picos diminui com o aumento da dose de

radiação ultravioleta aplicada, o que significa o aumento do grau de cura da amostra.

As curvas TG da FIG. A12 mostram uma ligeira tendência de aumento da estabilidade térmica nas amostras curadas com doses menores de radiação. Isto pode estar associado a um princípio do processo de degradação das amostras do polímero em função das altas doses de radiação aplicadas.

Pelos resultados obtidos através da técnica de calorimetria exploratória diferencial verifica-se a possibilidade da determinação do grau de cura dos filmes curados por radiação ultravioleta.

Para que a técnica produza resultados reprodutíveis, foram necessários alguns ajustes quanto à metodologia de preparação das cápsulas, principalmente na avaliação de filmes curados. O empacotamento das amostras do filme cortadas em círculos devem permitir uma melhor condução térmica entre elas, do primeiro círculo, em contato com a tampa da cápsula, até o círculo em contato com a base da cápsula.

Assim, na preparação das cápsulas para ensaios no DSC, introduziu-se uma tampa interna, que pressiona as amostras contra a base da cápsula. A FIG. A13 mostra o modelo do conjunto preparado para os ensaios DSC.

FIGURA A13 Preparação da cápsula para os ensaios DSC com as tampas interna e externa.

A introdução desta tampa melhorou o sinal do equipamento. Assim, os ensaios posteriores com amostras de filmes curados foram preparadas utilizando este conjunto. Porém, para o verniz não curado não é possível utilizar a tampa interna. Durante o aquecimento, há deslocamento de material que pode ser transferido para o espaço entre a tampa interna e a externa, prejudicando a transmissão de calor para o sensor do DSC.

ANEXO 2 CURRICULUM VITAE

CARMEN SILVIA BENTIVOGLIO RUIZ

E-mail: cabentiv@quim.iq.usp.br

Local de Nascimento: Itararé/ SP

Data de Nascimento: 10/ 05/ 1964

PERFIL PROFISSIONAL

- Química, formada pela Universidade de São Paulo, Doutora em Química, na área de Físico-Química.
 - Responsável pela implementação e desenvolvimento de controles para a garantia da qualidade dos produtos pintados, assessoria das áreas técnicas e operacionais buscando melhorias no processo de fabricação e administração de rotinas de trabalho dos colaboradores, na Duratex S/A.
 - Atuação como Químico de Pesquisa na área de Pesquisa e Desenvolvimento de processos e produtos químicos e petroquímicos na Oxiteno S/A.
 - Engenheira da Qualidade certificada pela American Society for Quality.
 - Membro da American Society for Quality.
 - Fluência no idioma inglês.
-

FORMAÇÃO ACADÊMICA

PÓS-GRADUAÇÃO

Universidade de São Paulo

Instituto de Química

Grau: Doutor em Química (1997/2003)

Área: Físico-Química

Título do Projeto de Tese: **“Avaliação da Formação e Degradação de Filmes de Vernizes Curados por Radiação Ultravioleta e Feixe de Elétrons e Expostos ao Envelhecimento Acelerado”.**

Orientadora: Dra. Luci Diva Brocardo Machado.

Grau: Mestre em Ciências (1992/1997)

Área: Físico-Química

Título do Projeto de Tese: **“Produção e Propriedades de Álcoois Graxos Etoxilados Com Distribuição Estreita de Oligômeros”**.

Orientador: Prof. Dr. José Atílio Vanin

GRADUAÇÃO (1984/1989)

Universidade de São Paulo

Instituto de Física e Química de São Carlos

Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL**DURATEX S.A. (1993/1997)**

Unidade: Jundiaí - SP

Cargo: **Supervisor da Qualidade**

Áreas: Produtos Pintados e Impressos

Atividades

- Planejamento, supervisão e orientação das atividades da equipe da qualidade.
- Avaliação contínua da eficácia do Plano de Qualidade, fornecendo a área de Produção informações suficientes para a compreensão de sua aplicação, funcionamento e objetivos.
- Contribuição em testes especiais, desenvolvimento de novos produtos e processo e a elaboração e revisão das especificações.
- Coordenação das atividades junto a clientes internos e externos e participação em auditorias internas e em fornecedores; assegurando o atendimento dos requisitos da qualidade dos produtos finais.
- Coordenação de ações em conjunto com a assistência técnica para atender as necessidades dos clientes propondo adequações dos produtos.
- Demonstração de meios de redução dos custos da Qualidade, incluindo perdas de fabricação.

OXITENO QUÍMICA IND. E COM. S.A. (1990/1992)

Unidade: Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – Mauá - SP

Cargo: **Químico de Pesquisa**

Atividades

- Otimização de processos de fabricação.
- Estabelecimento de correlações entre condições de processo e características de aplicação de produtos.
- Apoio à implementação de processo de fabricação de novos produtos.
- Estudos cinéticos de reações de etoxilação.

GRUPO ULTRA (1989/1992)

Unidade: São Paulo -SP

Cargo: **Trainee**

Atividades nas seguintes Empresas do Grupo:

➤ **Ultraquímica São Paulo Ltda**

Projeto de clarificação de aditivos para o setor alimentício.

➤ **Ultracargo (Transultra)**

Desenvolvimento de processos de adequação de semi-reboques tanques utilizados no transporte de produtos químicos e elaboração de procedimentos de segurança.

➤ **Ultratecno Engenharia**

Projeto conceitual de rotas de utilização de gás natural para produção de metanol.

➤ **Ultragaz S.A.**

Desenvolvimento de formulação de tinta de revestimento de botijões de gás para diferenciação do produto no mercado de distribuição de gás liquefeito de petróleo – botijões azuis característicos da marca Ultragaz.

CONGRESSOS

- 1º Congresso Pan-Americano e 2º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria; Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – ABRATEC, Poços de Caldas – MG, Abril 09-13, 2000, Livro de Resumos pág. 185 – apresentação na forma de pôster.
- 12º International Meeting on Radiation Processing, International Atomic Energy Agency and Association of International Industrial Irradiation, Avignon, France, March 25-30, 2001 –apresentação oral- II-B1-IMRP-2-188.
- 7º Congresso Internacional de Tintas – Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, São Paulo, Setembro, 19-21, 2001.
- 2º Congresso Pan-Americano e 3º Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria; Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – ABRATEC, Poços de Caldas – MG, Abril 07-11, 2002, Livro de Resumos pág. 142 - apresentação oral e na forma de pôster.
- VI National Meeting on Nuclear Application in 2002 INAC – International Nuclear Atlantic Conference, Rio de Janeiro, Brazil, August 11-16, 2002. Program & Abstracts VI ENAN, E11-532 – apresentação na forma de pôster.
- 5th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers- IRAp 2002 in Sainte-Adèle (Québec), Canada, September 21-26, 2002 – apresentação na forma de pôster.

PUBLICAÇÕES RELATIVAS AO TRABALHO DE TESE

- C.S.B. Ruiz, L.D.B. Machado, J.E. Volponi, Cure Degree Estimation of Photocurable Coatings by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Differential Photocalorimetry (DPC) – **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** – 67 (2), pp. 335-341, 2002.

- C.S.B Ruiz, L.D.B. Machado, E.S. Pino, M.H.O Sampa, Characterization of a clear coating cured by UV/EB Radiation - **Radiation Physics and Chemistry**, 63 (3-6) (2002) pp. 481-483.
- C.S.B. Ruiz, L.D.B. Machado, J.E. Volponi, Oxygen Inhibition and Coating Thickness Effects on Ultraviolet Radiation Curing Studied by Photocalorimetry, 3rd Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, Poços de Caldas-MG, April 07-11, 2002. Abstract p.142 (aceito para publicação no **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**).
- C.S.B. Ruiz, L.D.B. Machado, The Effects of some Process Parameters Influencing the Cure Degree and Tensile Properties in UV/EB Cured Films, VI National Meeting on Nuclear Application in 2002 INAC – International Nuclear Atlantic Conference, Rio de Janeiro, Brazil, August 11-16, 2002. Program & Abstracts VI ENAN, E11-532 (aceito para publicação na **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**).
- C.S.B. Ruiz, L.D.B. Machado, J.E. Volponi, Influence Of Sample Composition And Processing Parameters On The UV Cure of Clear Coatings, **Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section B**, 208, 1, pp. 309-313, 2003.

PARTICIPAÇÃO EM SEMINÁRIOS

- “Fundamentos do Intemperismo” - Atlas Electric Devices Company, patrocinado pela Panambra Industrial e Técnica S/A, São Paulo, Abril/ 2000.
- “Aditivos para Artes Gráficas” - Dr. Thomas Bolle, Divisão Additives, Ciba Specialty Chemicals, São Paulo, Abril/ 2000.
- “A Cura UV e suas Aplicações” – patrocinado pela Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação – ATBCR, FIESP, São Paulo - Maio/1999.
- Basic UV Curable Ink Technology, David T. Breslin, patrocinado por: Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação, ATBCR e Sartomer Company, Outubro, 1999.

- Aplicações da Cura Ultravioleta na Indústria, patrocinado pela Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação – ATBCR, Setembro, 4, 2002.
- 4º Seminário de Assuntos Ambientais e de Segurança em Indústrias de Tintas, patrocinado pela Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI) e pela Escola SENAI Mário Amato, Agosto, 7-8, 2003.

ATIVIDADES ACADÊMICAS EXTRACURRICULARES

- ✓ Iniciação Científica – Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, bolsa da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP.
- ✓ Monitoria no Laboratório de Química Analítica - Instituto de Física e Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.
- ✓ Engenheira de Qualidade certificada pela American Society for Quality – ASQ.
- ✓ Participação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

CURSOS

- Desenvolvimento de Postura Gerencial - Grupo Ultra (1990)
- Auditoria da Qualidade - Oxiten Química (1991)
- Treinamento Básico em Cromatografia a Gás - Oxiten Química (1991)
- Controle Estatístico do Processo - VTB Consultoria e Treinamento (1992)
- Engenharia da Qualidade – Curso preparatório para certificação pela American Society for Quality (ASQ) - Ministrado pela Associação Brasileira de Controle da Qualidade - ABCQ (1994).
- Colorimetria e Aplicação do Software "QA Master" para controle de cor - Grafitec Brasil Ltda (1995).
- Gestão da Qualidade - Bureau Veritas (1995).