

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## AVALIAÇÃO DE FORMULAÇÕES DE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS CURÁVEIS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA/FEIXE DE ELÉTRONS E SEUS COMPONENTES POR ANÁLISE TÉRMICA

Mara M. L. Munhoz<sup>1</sup>, Marcelo A. G. Bardi<sup>2\*</sup>, Luci D. B. Machado<sup>1</sup>

1 – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN-SP) – São Paulo - SP

2\* – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo (IPEN/USP) – São Paulo – SP – magbardi@ipen.br

**Resumo:** A tecnologia de cura de revestimentos poliméricos por radiação baseia-se na interação do sistema químico com a radiação ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB) incidente, formando espécies reativas capazes de induzir as reações de polimerização e reticulação, resultando na formação do filme sólido. Nesta tecnologia, os solventes usados para diminuir a viscosidade das formulações são substituídos por monômeros reativos que permanecem no produto curado, sem a liberação de VOC, entre várias outras vantagens. Este trabalho tem por objetivo avaliar revestimentos curáveis por radiação UV/EB, bem como de seus componentes, por meio de DSC e TGA. Notou-se que o comportamento térmico das formulações finais é um somatório das curvas de degradação térmica de seus componentes.

**Palavras-chave:** Tecnologia UV/EB. Análise térmica. Revestimentos poliméricos.

### *Evaluation of UV/EB-curable polymeric coatings and their components by thermal analysis*

**Abstract:** The technology of curing polymer coatings by radiation is based on the interaction of the chemical system to UV or EB incident radiation, forming reactive species capable of inducing the polymerization reactions and crosslinking, resulting in formation of the cured product. In this technology, the solvents used to reduce the viscosity of the formulations are replaced with reactive monomers that remain in the cured product, providing no VOC, and the film formation occurs at room temperature. The aim of this work is to evaluate UV/EB-curable coatings, and their components, by means of DSC and TG. It was seen that the thermal behavior of the coating is resulting of TG curves of their individual components, proportional to its mass ratio.

**Keywords:** UV/EB technology. Thermal analysis. Polymeric coatings.

### **Introdução**

A legislação ambiental em vigor em muitos países limita a emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera. Para tanto, a solução encontrada pelos fabricantes de tintas para atender a tais requisitos é a substituição dos sistemas de pintura à base de solventes por sistemas ambientalmente corretos, tais como tinta em pó, base água, com alto teor de sólidos, ou curadas por radiação [1].

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 [2].

Esta tecnologia não gera produtos poluentes do ar nem os resíduos produzidos por métodos tradicionais de cura, tem baixo consumo de energia e alta produtividade, tornando os processos industriais mais eficientes. A cura se realiza à temperatura ambiente, permitindo a aplicação deste processo em substratos termossensíveis [3].

Os componentes básicos de revestimentos e tintas curáveis por radiação são: resinas ou oligômeros, monômeros, fotoiniciador ou fotossensibilizadores, pigmentos e aditivos [4].

Os oligômeros utilizados comercialmente apresentam cadeias moleculares de comprimento médio de diferentes naturezas químicas, apresentando nas extremidades grupamentos esterificados derivados do ácido acrílico, como poliéster acrilado, epóxi acrilado e poliuretano acrilado [5].

Já 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 ésteres acrílicos [5].

Adicionalmente, nas composições de tintas fotocuráveis, 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. Por fim, os pigmentos e os aditivos utilizados nas formulações curáveis por radiação são, na maioria dos casos, os mesmos utilizados nas tintas convencionais [5].

A tecnologia de cura por radiação, desde o início, 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 [2-5].

Dessa forma, este trabalho tem por objetivo avaliar a degradação térmica dos componentes individuais e das tintas, bem como estudar os efeitos da cura térmica sobre as composições.

## **Experimental**

As tintas curáveis por radiação UV/EB foram preparadas de acordo com as composições apresentadas na Tabela 1 utilizando-se a infra-estrutura da empresa Flint Ink Ltda. (Cotia, SP).

A formulação foi ajustada de modo a permitir a menor variação possível entre os componentes das diferentes cores, sem perder as características de aplicação. Assim, as tintas de cor amarela, vermelha e azul apresentam a mesma composição em massa, variando-se apenas o tipo de pigmento. A tinta preta tem uma maior quantidade (2%) de oligômero (resina epóxi acrilada) e de fotoiniciador (1%), compensada pela quantidade menor de pigmento. Neste caso, a coloração é obtida pela mistura de pigmentos rubi, azul e preto. A tinta branca foi preparada com 50% de pigmento, quantidade necessária para se obter cobertura do substrato independentemente de sua cor. Os componentes individuais e as formulações foram caracterizados por termogravimetria (TG), em uma termobalança modelo TGA-50 (Shimadzu, Tóquio, Japão) em atmosfera de ar comprimido

com vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>, utilizando-se cápsula de platina, com massa de 7 ± 0,5 mg, taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> e temperatura limite de 700°C.

Já os ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados na resina e no monômero em um calorímetro modelo DSC-50 (Shimadzu, Tóquio, Japão), em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min, utilizando-se cápsula de alumínio não-selada, com massa de 7 ± 0,5 mg, taxa de aquecimento de 10°C min e temperatura limite de 300°C.

**Tabela 1 – Composições das tintas fotocuráveis**

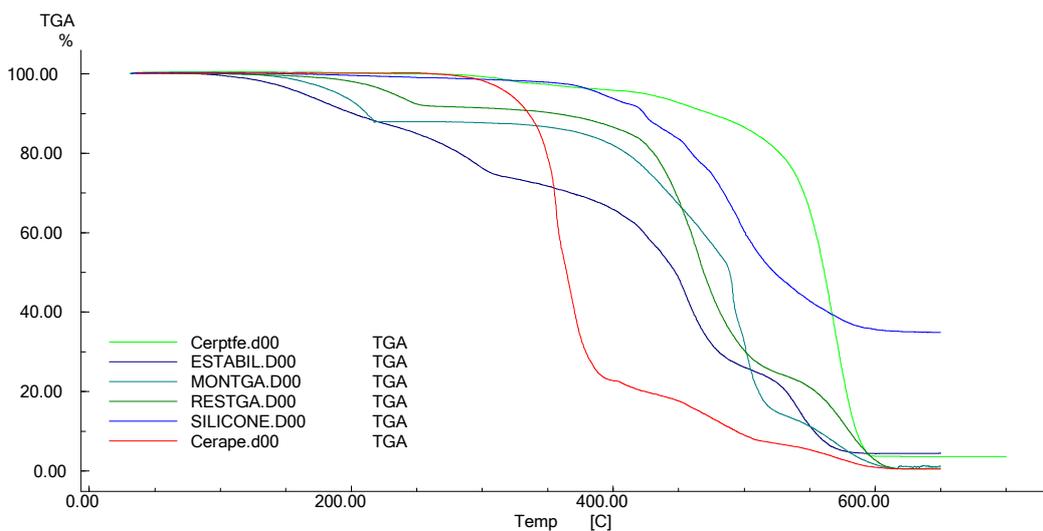
Cor	Amarela	Vermelha	Azul	Preta	Branca
<b>Componente</b>	Composição (% em massa)				
Resina epóxi acrilada	54	54	54	56	39,7
TMPTA	10	10	10	10	-
Talco	3	3	3	3	-
Silicone	1	1	1	1	-
Estabilizante UV	1	1	1	1	0,3
Foto-iniciador CGI 2341	8	8	8	9	8
Cera PE	1	1	1	1	1
Cera PTFE	1	1	1	1	1
Pigmento Amarelo	21	-	-	-	-
Pigmento Rubi	-	21	-	2	-
Pigmento Azul Ftalocianina	-	-	21	3	-
Pigmento Negro de fumo	-	-	-	13	-
Pigmento branco TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	50
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

## Resultados e Discussão

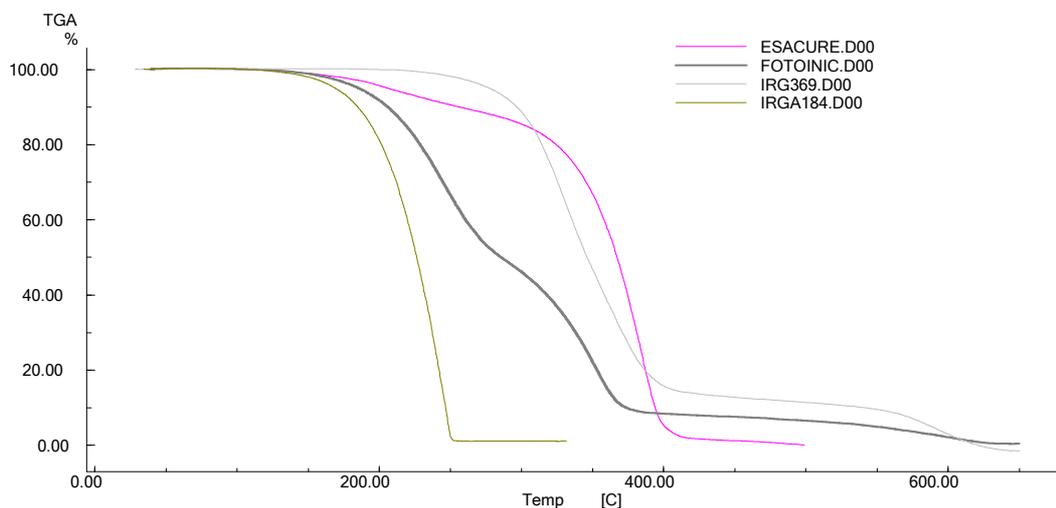
As Fig. 1 e 2 apresentam as curvas TG para os componentes formadores das tintas.

Pela análise da Fig. 1, observa-se que a estabilidade térmica dos componentes é variável. Além do talco, material cuja curva TG não é mostrada, pois se apresenta estável durante o intervalo de temperatura considerado, a cera PTFE, a cera PE e o silicone são estáveis até temperaturas da ordem de 300°C. Quanto às curvas TG da resina e do monômero, é possível dizer que houve um evento de perda de massa (por volta de 175°C) característico da volatilização de fração deste componente logo após o processo de cura – note que a resina possui cerca de 20% de monômero.

Pela Fig. 2, que apresenta as curvas TG da blenda de fotoiniciadores utilizados neste trabalho e de seus componentes individuais, nota-se que cada componente possui um comportamento térmico peculiar, porém com estabilidade térmica comum da ordem de 150°C. Ainda é possível notar que a curva do fotoiniciador resultante dessa blenda se apresenta como uma somatória (proporcional à sua constituição) dos eventos dos componentes individuais. Tal comportamento também pode ser observado na Fig. 3, que apresenta as curvas DSC para a resina e para o monômero utilizados neste trabalho, onde a variação da linha base indica volatilização de componentes.



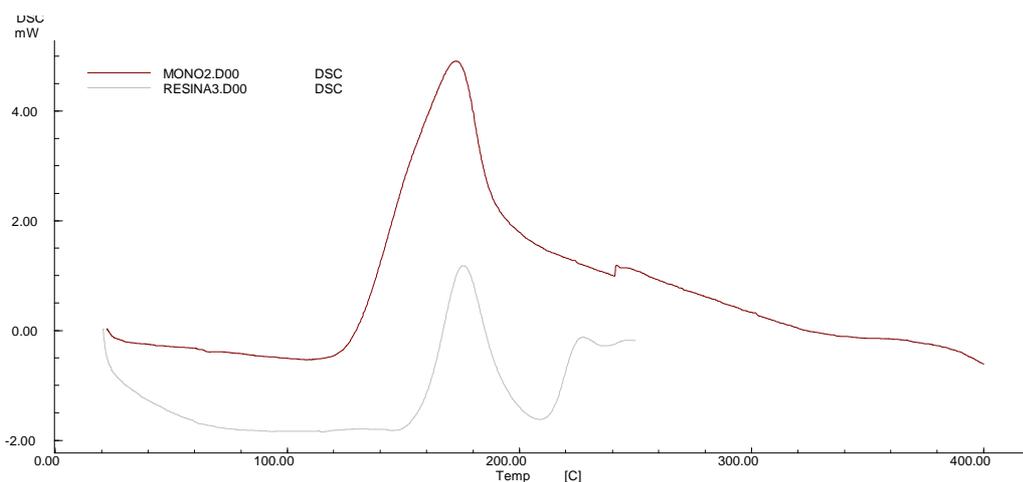
**Figura 1 – Curvas TG para os componentes das tintas: resina, monômero, estabilizante UV, cera PE e cera PTFE.**



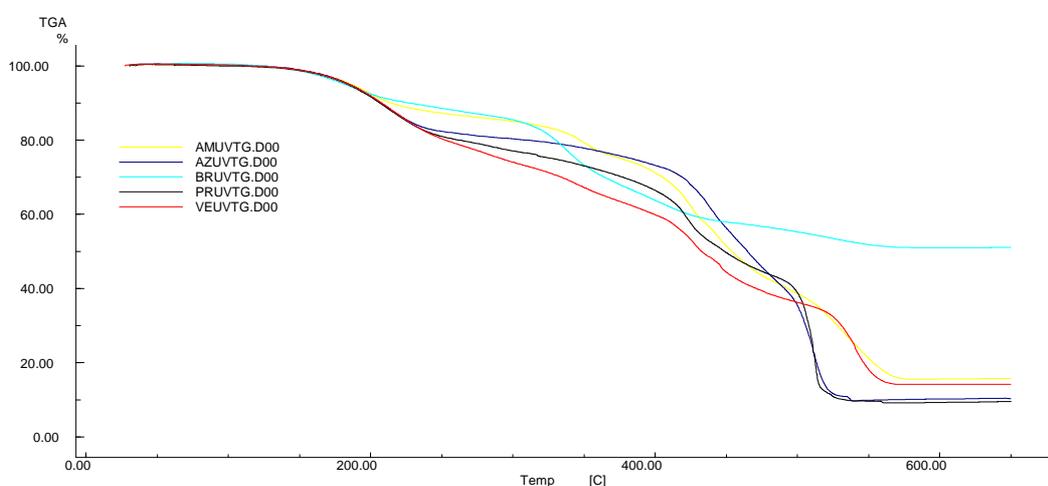
**Figura 2 – Curvas TG para o fotoiniciador utilizado e para os seus componentes formadores.**

Adicionalmente, estes resultados vêm corroborar o já discutido na literatura [6], onde a perda de massa observada na formulação líquida corresponde à volatilização de componentes da amostra ativada pelo calor, tais como o fotoiniciador e parte dos monômeros presentes. Na curva TG do monômero (Fig. 1), observa-se um importante estágio de perda de massa na temperatura correspondente à da reação de polimerização, ou seja, parte das moléculas de monômero sofre polimerização e outra parte é volatilizada em decorrência da alta exotermia da reação. Estes estudos são importantes para se determinar a estabilidade térmica e da temperatura de armazenamento das formulações antes da cura.

A Fig. 4 apresenta as curvas TG das formulações de tintas preparadas para serem curadas por UV.



**Figura 3. Curva DSC para a resina e o monômero.**



**Figura 4. Curvas TG para as tintas UV.**

De forma mais detalhada, ocorrem quatro eventos distintos de perda de massa, que podem ser atribuídos de acordo com a Tabela 2.

Os demais componentes não foram levados em consideração na Tabela 2 uma vez que se apresentam baixo teor (inferior a 1%) na composição. Para as tintas EB, o comportamento térmico e a proporção se mantêm, porém sem levar em consideração a presença de fotoiniciador.

**Tabela 2. Eventos de perda de massa para as formulações desenvolvidas**

Evento	Faixa de temperatura (°C)	Principais componentes volatilizados (%)
1°	150 – 270	Fotoiniciador (50%) Monômero (8%)
2°	280 – 375	Fotoiniciador (42%) Monômero (3%)
3°	380 – 490	Resina (54%)
4°	495 – 580	Resina (25%)

Já ao final do processo de degradação térmica, observam-se, para as diferentes tintas, os valores de massa residual descritos na Tabela 3. Apenas para complementar o cálculo da Tabela 3, deve-se considerar para as tintas amarela, vermelha, azul e preta o teor de 1% de cinzas corresponde aos resíduos dos seguintes componentes: cera PTFE (0,04%), silicone (0,35%), resina (0,3%), monômero (0,3%) e cera PE (0,01%).

**Tabela 3. Massa residual para as amostras desenvolvidas**

Cor	Massa Residual (%)	Componente
Branca	51%	Pigmento branco
Amarela	16%	Talco (3%) + Pigmento amarelo (12%)
Vermelha	14%	Talco (3%) + Pigmento rubi (10%)
Azul	10%	Talco (3%) + Pigmento azul (6%)
Preta	10%	Talco (3%) + Negro de fumo (6%)

### Conclusões

Por meio da avaliação térmica dos componentes formadores das tintas, é possível observar que a estabilidade térmica é variável, cuja variação surtirá efeito quando da análise da formulação como um todo. Observa-se ainda que a presença da resina e do monômero induz a cura por calor e que, durante este processo, muitas moléculas dos componentes são volatilizadas devido ao grande calor da reação. Por fim, nota-se que o comportamento térmico das formulações finais é um somatório das curvas de degradação térmica de seus componentes, em suas devidas proporções mássicas.

### Agradecimentos

Os autores M.M.L. Munhoz e M.A.G. Bardi agradecem à CNEN e ao CNPq pela concessão das bolsas de iniciação científica e doutorado direto, respectivamente.

### Referências Bibliográficas

1. A.F. Godoi; E.Y. Sawada; M.R.R. de Marchi; R.V. Grieken; R.H.M. Godoi *Water Air Soil Pollut: Focus* 2009, 9, 163.
2. J.-P. Fouassier, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology: Fundamentals and Methods*, Springer-Verlag, New York, 1993.
3. J.G. Drobny, *Radiation Technology for Polymers*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
4. K. Dietliker; R. Hüsler; J.-L. Birbaum; S. Ilg; S. Villeneuve; K. Studer; T. Jung; J. Benkhoff; H. Kura; A. Matsumoto; H. Oka *Prog. Org. Coat.* 2007, 2-3, 146.
5. J.M.B. Gaspar, Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, 2006.
6. C.S.B. Ruiz; L.D.B. Machado; J.A. Vanin; J.E. Volponi in Proceedings of the 1st Pan-American and 2nd Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, Poços de Caldas, 2000, 185.