

RESINAS FOTOCURÁVEIS PARA APLICAÇÃO COMO VERNIZES ELETRO-ISOLANTES

J. U. Jansen e L. D. B. Machado

ulisses@saomarco.com.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

RESUMO

Vernizes eletro-isolantes são usados para recobrir superfícies de equipamentos eletro-eletrônicos, conferindo-lhes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas. As resinas empregadas são usualmente diluídas com mais de 50% de solventes orgânicos que são evaporados durante a secagem e/ou cura térmica dos vernizes. A emissão desses solventes voláteis para a atmosfera sem tratamento adicional é muito comum, gerando problemas ambientais e de segurança. Sintetizaram-se resinas poliésteres, poliésteres imidas, poliuretanos e poliimidas, solúveis em monômeros acrilados, e curáveis por radiação UV e por calor em processos subseqüentes. Propriedades físicas (dureza e resistência à abrasão), químicas (solubilidade em monômeros acrílicos e energia de ativação da reação de degradação térmica) e elétricas (tangente delta e rigidez dielétrica) dos materiais sintetizados e curados dualmente foram comparadas com propriedades de produtos comerciais. Obteve-se um poliéster insaturado que apresentou propriedades eletro-isolantes satisfatórias que, por ser isento de solventes, contribuiu também para a redução dos VOCs emitidos.

Palavras-chaves: Vernizes eletroisolantes, cura UV/Térmica, VOCs.

INTRODUÇÃO

Vernizes Eletroisolantes (VEIs) são materiais empregados na confecção de equipamentos elétricos e se destinam ao recobrimento de superfícies conferindo-lhes propriedades tais como resistência mecânica, química e isolamento elétrica ⁽¹⁾.

A tecnologia de produção e aplicação de VEIs se originou na síntese de resinas obtidas a partir de óleos secativos e subseqüentemente diluídas em solventes orgânicos

que lhes conferiam fluidez. Após a aplicação sobre o substrato, seguiam-se a evaporação dos solventes para o meio ambiente e a cura produto por reações cruzadas entre as ligações duplas conjugadas da resina e o oxigênio do ar ⁽²⁾.

Face ao contínuo desenvolvimento no campo das resinas sintéticas, o mecanismo de cura de VEIs deixou de ser exclusivamente por incorporação de oxigênio e agora contempla também as reações por conversão térmica entre grupos funcionais (p. ex: grupos metilol e hidroxila, epóxi e carboxila, e outros) e as reações por conversão química (p. ex: grupos epóxi e amina, isocianato e hidroxila e outros) ⁽²⁾. Devido aos requisitos técnicos cada vez mais elevados e a necessidade de processos industriais com tempos de ciclo cada vez menores, as formulações são mais complexas e a cada dia exigem o emprego de solventes mais agressivos que possibilitem a dissolução adequada das resinas empregadas.

Paralelamente, a cura de revestimentos por radiação ultravioleta ou por feixe de elétrons (UV&EB) é uma tecnologia bem estabelecida principalmente para aplicação sobre substratos sensíveis ao calor, cuja principal vantagem é a redução significativa das emissões de vapores orgânicos voláteis (VOCs) para o meio ambiente, devido à substituição destes por monômeros acrilados que atuam como diluentes reativos ⁽³⁾. Essa mudança reduzirá o consumo de energia na cura do produto, os custos ambientais e laborais. Se for possível utilizar produtos curáveis por radiação para aplicá-los na função de VEIs, todos os benefícios dessa tecnologia serão estendidos ao setor de vernizes eletroisolantes.

As maiores dificuldades no uso desta tecnologia são: a-) a necessidade de conversão muito alta (~100%) para que se atinjam as especificações mecânicas, elétricas e térmicas atualmente requeridas; b-) iluminação de toda a superfície a ser recoberta.

No presente trabalho foram sintetizados oligômeros das famílias éster, imida, éster imida e uretano contendo insaturações e excesso de grupos hidroxila de tal modo a possibilitar a cura por mecanismos de poliadição e de policondensação, pois existe uma lacuna pouco investigada que trata da combinação de cura UV&EB com cura térmica ⁽⁴⁾. As relações molares e o método de síntese foram adaptados de acordo com a evolução dos resultados dos experimentos. Procurou-se por oligômeros solúveis em hexanodiol diacrilato (HDDA) e/ou em N-vinil pirrolidona (NVP) que, submetidos a doses usuais de radiação UV apresentassem ausência de “pega” superficial e um valor de tangente delta (tandelta) ^(5,6) compatível com o de VEIs tradicionais. Os oligômeros assim caracterizados, modificados com agentes de ramificação fenólicos e melamínicos e com aditivos para

melhorar as propriedades de alastramento, foram submetidos a dual UV/Térmica e tiveram suas propriedades comparadas com VEIs tradicionais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as matérias primas: Etileno glicol (EG), metileno propilenodiol (MPD), etileno butileno glicol (EBP), trimetilol propano (TMP), pentaeritritol (PE), amino benzeno (AB), monoetanol amina (MEA), anidrido ftálico (AF), anidrido maleico (AM), ácido tereftálico (TA), hexano diol diacrilado (HDDA), trimetilol propano tri alil éter (TMPTA), trimetilol propano di alil éter (TMPDA), pentaeritritol tetra alil éter (PETA), octoato de lítio (P-Lítio), dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL), titanato de butila (TBTN), hidroquinona (HDQ), 2-hidroxi-2 metil-1 -fenil-propano-1-ona (D1173), terc-butil catecol 85% (TBC), 1,4 Buteno diol (BD) e Dimethyl-m-isopropenyl benzyl isocyanate (TMI) foram utilizadas tal como recebidas

Princípios gerais:

Foram utilizadas relações molares variadas entre os componentes e processos de síntese diversos que constituíram um universo de 70 experimentos incluindo-se as repetições daqueles que foram bem sucedidos nos testes elétricos. Oligômeros que gelificaram durante a síntese ou que foram insolúveis em HDDA e NVP ao término das mesmas não foram relatados. Não foram utilizadas insaturações acrílicas nas sínteses.

Foram utilizados como catalisadores de esterificação e de transesterificação o DBTDL, o P-Lítio e o TBTN alternadamente. Foi utilizado o D1173 como fotoiniciador por melhor se adaptar a faixa de emissão da lâmpada empregada para a cura UV.

Os oligômeros sintetizados, diluídos a 50% em massa de HDDA ou NVP, receberam 3% em massa do fotoiniciador D1173, foram aplicados sobre placas de vidro com extensor para 40µm e submetidos aproximadamente 400 mJ/cm² de dose de irradiação UV. A presença de pegajosidade superficial após a irradiação implicou no descarte de experimentos.

Síntese de poliésteres insaturados.

Os poliésteres foram obtidos a partir da policondensação entre ácidos, anidridos ácidos insaturados e glicóis, por síntese em massa ⁽²⁾. Utilizou-se de coluna “dean stark” para a destilação azeotrópica dos subprodutos. A temperatura de síntese foi mantida inferior a 210°C.

TABELA 1 – Formulações de poliésteres bem sucedidas

	20	22	23	24
AM			0,4900	
THPA	0,4560	0,7600		0,7600
PE	0,1360	0,1360	0,1360	0,1360
EG	0,1860	0,0620	0,0620	0,0620
P-Lítio	0,0010	0,0005	0,0005	0,0005
MPD		0,3600	0,3600	0,3600

	50	74	75	76	77
HDQ	0,0005	0,0009	0,0009	0,0013	0,0013
THPA	1,5200	1,3831	1,3831	1,9594	1,9594
PE	0,2720	0,2475	0,2475	0,3506	0,3506
EG	0,1240	0,1128	0,1128	0,1598	0,1598
P-Lítio	0,0010	0,0009	0,0009	0,0013	0,0013
MPD	0,7200	0,6552	0,6552	0,9282	0,9282

	38	39	40	42	43	44	45	46
AM				0,490		0,9800		
HDQ		0,0002					0,0005	
THPA	2,2800	2,2800	2,2800	0,760	1,5200		1,5200	1,5200
PE	0,4800	0,4800	0,4800	0,2720	0,2720	0,2720	0,2720	0,2720
EG	0,1860	0,1860	0,1860	0,1240	0,1240	0,1240	0,1240	0,1240
P-Lítio	0,0015	0,0015	0,0015	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
MPD	1,0800	1,0800	1,0800	0,7200	0,7200	0,7200	0,7200	0,7200
TBC			0,0016					
AF				1,4800				

Resultados prévios obtidos

Dos produtos diluídos com 50% em massa de HDDA apenas os experimentos 42 e 45 e suas repetições não apresentaram “*pega*” superficial após a irradiação UV. A dureza lápis obtida foi de 4H para ambos os materiais, sendo esta compatível com a dureza de VEIs.

Os oligômeros das exp 42 e 45 diluídos a 50% com HDDA receberam 4% em massa de D1173, 2% de agentes de ramificação fenólicos e melamínicos, 0.01% de tensoativos. Os vernizes assim preparados (VUV) foram aplicados a 4 pés/min com extensor de 50µm sobre placas de cobre de 30mm X 120mm X 1mm, previamente decapadas em HCL 01N. Receberam em seqüência uma dose de 400 mJ/cm² de radiação UV. Parte das placas de cobre foram cortadas em tiras menores, de 50mm X 15mm X 1mm. Metade delas recebeu a aplicação de grafite coloidal em uma janela de 5mmX5mm centrada sobre a superfície do verniz montando-se assim o eletrodo de teste para avaliação de tangente delta ⁽⁷⁾. A outra metade foi submetida a cura térmica complementar de 240°C/2h (VUVT) recebendo o grafite coloidal subsequentemente.

Foram montados eletrodos com a mesma geometria utilizando-se dois vernizes de cura em estufa (VEIE), que sofreram somente cura térmica. Os ciclos de cura utilizados são apresentados na Tabela 2 ⁽⁷⁾.

As placas de cobre assim preparadas serviram para os ensaios elétricos (tangente e rigidez dielétrica), mecânicos (abrasão e dureza) e térmicos (termogravimetria) ⁽⁷⁾.

TABELA 2 - Ciclos de cura empregados na preparação de amostras de VEIs (VEIAR e VEIE) e VUVs (VUV e VUVT)

	Ciclo inicial	Ciclo complementar	Ciclo complementar
VEIE (verniz de secagem em estufa)	Secagem ao ar por 1h	Cura em estufa a 130°C/2h	Cura em estufa a 150°C/2h
VUV (verniz de cura UV)		Cura por UV: dose de 400 mJ/cm ²	
VUVT (verniz de cura dual)		Cura por UV: dose de 400 mJ/cm ²	Cura em estufa a 240°C/2h

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tangente delta

Na Fig 1 são apresentados os resultados da análise de tangente de vernizes de cura em estufa (VEIE). Com base nessa primeira informação o exp 42 foi descartado porque com 100°C os valores de tangente extrapolaram os limites de medição do equipamento devido a valores de perdas dielétricas muito elevadas.

Na Fig 2 são apresentados resultados de tangente que usaram como base a resina sintetizada no experimento 45.

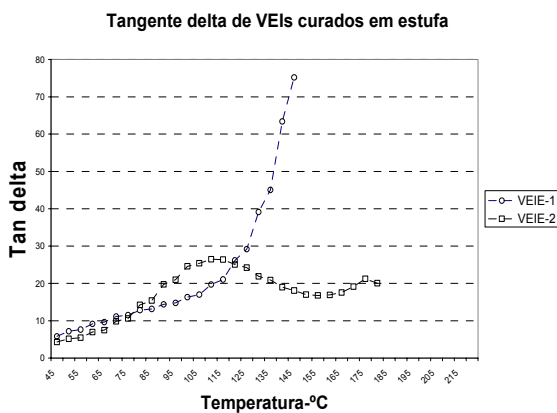


Fig. 1: Tangente de VEIEs

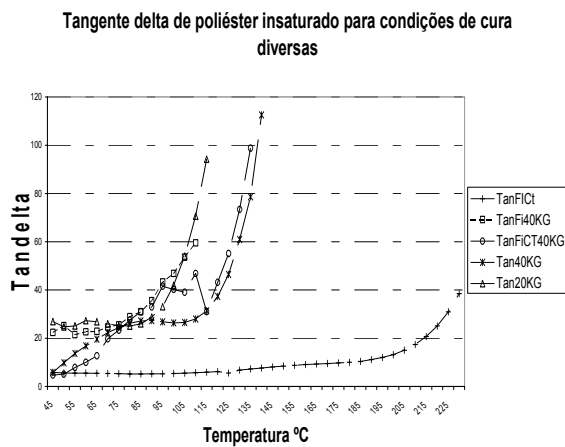


Fig. 2: Tangente de VUVs para diversas combinações de processos e aditivos

- TanFICt: Este material recebeu 3% de fotoiniciador, 2% de agentes de reticulação, e foi curado por UV com uma dose de radiação de 400 mJ/cm^2 . Aplicou-se o ciclo de cura térmico de $240^\circ\text{C}/2\text{h}$. Observa-se um traçado de tandelta estável até aproximadamente 180°C .

- Tan20KG e Tan40KG foram obtidas a partir do exp 45 diluído a 50% em HDDA, sem adição de D1173 e de agentes de reticulação, curados respectivamente com doses de 20 kGy e 40 kGy em feixe elétrons. Observa-se que: (a) Os valores de tandelta obtidos são compatíveis com VEIs, mas em muito inferiores aos obtidos na curva TanFICt, (b) O grau de cura depende da dose de irradiação, sendo maior para a dose de 40 kGy, conforme o que seria de se esperar.

- TanFICT40KG foi obtida a partir do exp 45 diluído a 50% em HDDA, adicionando-se 3% de D1173 sem a inclusão de agentes de reticulação, que foi inicialmente curado com dose de 40 kGy em feixe de elétrons e posteriormente submetido ao ciclo de cura de $240^\circ\text{C}/2\text{h}$. Observa-se que: (a) Os valores de tandelta obtidos são compatíveis com VEIs, e muito próximos aqueles obtidos na curva Tan40kG, (b) O ciclo térmico adicional não incrementou o valor de tandelta em relação ao Tan40kG, indicando ser necessária a inclusão de agentes de reticulação visando a melhoria de propriedades e (c) A inclusão de fotoiniciador adicional não acrescentou nenhuma propriedade extra ao produto.

Adicionou-se 0,5% em teor de agentes de reticulação na resina do exp 45 diluído com 50% de HDDA, 3% de D1173 e mantendo-se o restante da composição (VUVT(0,5%)). Aplicou-se uma dose de radiação UV de 400 mJ/cm^2 e subsequente aplicou-se o ciclo de cura térmico de $240^\circ\text{C}/2\text{h}$. A Fig. 3 contém o traçado de tandelta. A baixa quantidade dos agentes modificadores impede que o valor de tandelta seja estável até $185\text{-}195^\circ\text{C}$ conforme encontrado anteriormente. Ao redor de 115°C , o dielétrico apresenta uma mudança de comportamento onde o valor de perdas dielétricas se desloca para um novo patamar e aí permanece até temperaturas da ordem de 225°C . A transição que ocorre entre aproximadamente 115°C e 160°C indica que algum segmento do polímero ganha um grau de liberdade vibratório entre essas temperaturas. Porém, entre 160°C e 225°C esse grau de liberdade ganho pelo polímero se restringe ao segmento susceptível à alternância do campo eletromagnético imposto, mas permanece restrito a ele, não se estendendo para toda a rede polimérica. Em 230°C ocorre elevação para um novo patamar de perdas dielétricas ⁽⁷⁾.

Na Fig. 4 são mostrados os gráficos dos produtos VUVT(1%) e de uma variação mais aditivada do mesmo denominado VUVT(4%) visando incremento de propriedades mecânicas e térmicas onde se usam 1% e 4% de agentes de reticulação respectivamente

em produtos obtidos a partir do experimento 45, diluído a 50% com HDDA e com 3% de D1173. Ambos os produtos foram curados por UV com uma dose de 400 mJ/cm² e sofreram um ciclo de cura térmica de 240°C/2h.

Tangente delta de poliéster insaturado contendo 0,5% de agentes de ramificação curado dualmente

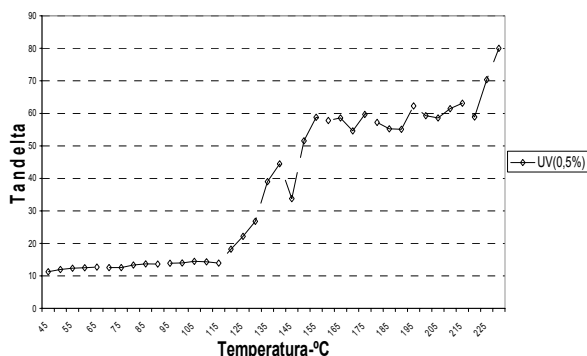


Fig. 3: Tandelta VUVT(0,5%)

Tangente delta de poliéster insaturado contendo 1% e 4% de agentes de ramificação após cura dual.

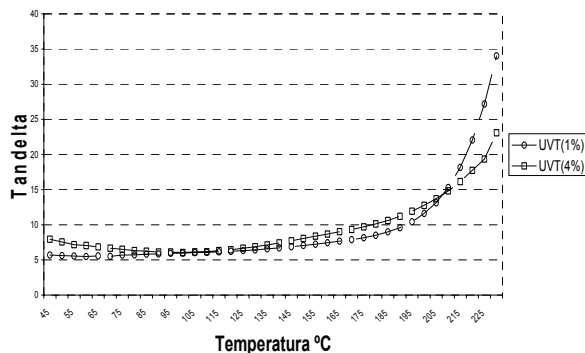


Fig. 4: Tandelta VUVT(1%) e VUVT (4%)

Na Fig. 4. percebe-se que a tandelta é mais estável para o VUVT(4%) do que para o VUVT(1%). As propriedades do produto podem ser incrementadas, porém, visto que a obtenção de custos competitivos também é uma das intenções do presente trabalho, optou-se pela formulação básica VUVT(1%).

Energias de ativação da reação de degradação.

Amostras de VUV(1%) e VUVT(1%) foram destacadas de eletrodos de cobre, adicionadas ao cadinho de platina da termobalança e aquecidas a taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, utilizado-se ar a 50 mL/min com gás de arraste.

Nas Figuras 5 e 6 se observa que o processo de cura térmica 240°C/2h modifica completamente o comportamento de perda de massa do produto que se apresenta mais estável em função da elevação da temperatura durante o ensaio. O VUV(1%) apresenta variação de massa, ainda que pequena, a partir do início do aquecimento, ao passo que o VUVT(1%) é estável até 300°C, apresentando a partir daí perda de massa de forma perceptível ⁽⁸⁾.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores calculados da energia de ativação da reação de degradação utilizando-se o método de Ozawa em intervalos de 10% de perda mássica, para o VUV(1%) e o VUVT(1%).

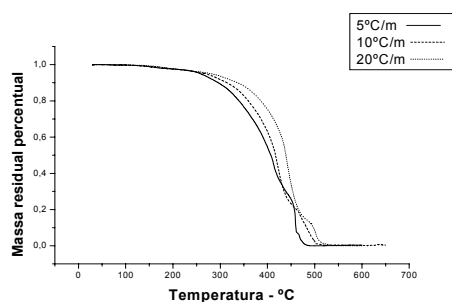


Figura 5: Degradação térmica VUV(1%)

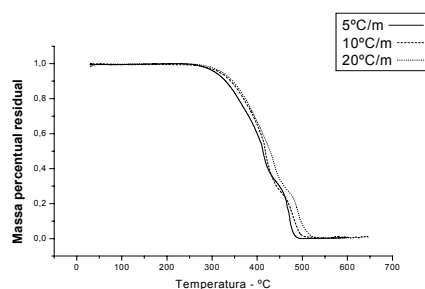


Figura 6: Degradação térmica VUVT(1%)

Tabela 3: Energias de ativação da reação de degradação para o VUV(1%) e VUVT(1%).

Massa residual %	UV(1%) kJ/mol	UVT(1%) kJ/mol	Massa residual %	UV(1%) kJ/mol	UVT(1%) kJ/mol
95	135600	231900	50	158000	316600
90	90350	244000	40	177900	288500
80	93900	257600	30	203200	197800
70	105100	334400	20	501200	281800
60	123000	399200	10	154000	359400

Pode-se observar que o produto curado de forma dual VUVT(1%) apresenta valores de energia de ativação da reação de degradação bem acima dos valores encontrados para o produto curado apenas por radiação ultravioleta -VUV(1%)-. Esse fato evidencia a importância da cura térmica para a melhoria de propriedades. Não serão discutidos os valores absolutos de energia de ativação encontrados (7,8,9).

Rigidez dielétrica.

Na tabela 4 são apresentados os valores médios de rigidez dielétrica medidos sobre VEIEs (Vernizes de cura em estufa), e sobre os produtos VUV(1%) e VUVT(1%) (7).

Tabela 4: Dados de rigidez dielétrica

Produto	Nº exp	Média (KV/mm)	StDev (V/mm).
VEIE	20	112.2	12.2
VUV(1%)	20	17.9	6.0
VUVT(1%)	20	125.4	11.6

Conforme se pode observar o valor medido da rigidez dielétrica do VUV(1%) é inferior ao valor obtido para os VEIEs enquanto que o valor medido para o VUVT(1%) é

comparável aos mesmos. Novamente se observa a influência da cura térmica sobre as propriedades do produto ⁽¹⁰⁾.

Resistência à abrasão

Na Tabela 5 são apresentados valores médios de resistência a abrasão medidos sobre VEIEs, VUV(1%) e VUVT(1%) medidos de acordo com Jansen ⁽⁷⁾.

Tabela 5: Resistência à abrasão.

Produto	Número de Experimentos	Média (nº de ciclos)	Desvio Padrão (nº de ciclos)
VEIE	24	5,5	0,02
VUVT(1%)	24	13,9	0,24
VUV(1%)	24	1,9	0,09

O valor medido da resistência a abrasão do VUV(1%) foi próxima ao limite de detecção do equipamento ⁽⁷⁾. O valor medido para o VUVT(1%) é superior ao obtido para VEIEs. Uma vez mais se observa a influência da cura térmica sobre as propriedades do produto.

Dureza Konnig:

Na Tabela 2 apresentados os valores médios de Dureza Konnig ⁽⁷⁾ obtidos para VEIE, e para o VUV(1%) e VUVT(1%) medidos de acordo com Jansen ⁽⁷⁾.

Tabela 6: Dureza Konnig

Produto	Número de experimentos	Média (nº de ciclos)	Desvio Padrão (nº de ciclos)
VEIE	19	72,5	1,4
VUV(1%)	19	22,4	1,5
VUVT(1%)	19	131,3	1,8

O valor medido de dureza resistência a abrasão do VUV(1%) é o menor de todos. O valor medido para o VUVT(1%) é muito superior ao obtido para VEIEs. Uma vez mais se observa a influência da cura térmica sobre as propriedades do produto ⁽⁷⁾.

Síntese de poliuretanos

Todas as sínteses ^(2,11) conduziram a produtos solúveis em HDDA. Durante os ensaios de irradiação UV não foi obtido o grau de cura considerado adequado, dado pela ausência de “pega” após a cura UV com 400 mJ/cm². Nenhum processo foi reportado.

Síntese de poliésteres imidas.

Todas as sínteses efetuadas gelearam durante a reação. A repetição das sínteses substituindo-se as moléculas contendo insaturações por outras saturadas não levou à formação de gel durante a polimerização indicando que as insaturações reagiram na presença de amins quando em alta temperatura. Nenhum processo foi reportado.

Síntese de poliimidas

Todas as sínteses ^(12, 13) conduziram a produtos insolúveis em HDDA. Todos os produtos foram então solubilizados em NPV e quando aplicados sobre substrato de vidro ou cobre, não formaram filmes, por problemas de tensão superficial. Tentou-se mesmo assim curar o produto usando radiação UV, o que não foi possível mesmo aplicando-se doses de 16000 mJ/cm². Nenhum processo foi reportado.

Considerações finais.

Obteve-se um verniz de cura dual UV/Térmica da família dos poliésteres com características de eletroisolantes. Valores obtidos de tangente delta, energia de ativação, rigidez dielétrica, abrasão e dureza do produto desenvolvido foram comparados com valores obtidos a partir de produtos comerciais e revelaram que a cura térmica posteriormente á cura por UV é indispensável para a obtenção de propriedades ótimas do produto.

REFERÊNCIAS

1. CLARK, F. M. ***Insulating Materials for Design and Engineering Practice***. John Wiley and Sons, Inc., 1962.
2. MAYERS, R.R., LONG, J.S. ***Treatise on Coatings***. V. 1. Film-forming compositions. Part 1. New York, NY: Marcel Dekker, Inc., 1967.
3. GERMETEC Ultraviolet & Infrared Technology Ltda. – ***Curso de Tecnologia de Cura por Radiação Ultravioleta (UV) e Feixe de Elétrons (EB)***. ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CURA POR RADIAÇÃO - ATBCR– São Paulo, Novembro 2003. ***Fundamentos de Ultravioleta***. Material Didático.
4. FISCHER, W.; WEIKARD, J.; MEIER-WESTHUES, U. Dual cure - combination of superior properties. ***Radtech Report***, p.51-57, Nov/Dec 2001.
5. ***Handbuch der Physik, Dielektrika***. v. XVII, 1956.

6. JORGENSEN, P. Tangent delta temperature curve and selfbond enamels, Ver 1.00.
7. Jansen, J. U. Síntese e caracterização de verniz eletroisolante para cura dual UV/térmica. 2005. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, *Orientador*: Luci Diva Brocardo Machado.
8. Jansen, J. U., Machado, L. D. B. Using ordinary differential equations system to solve isoconversional problems in non-isothermal kinetic analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006 (to be published).
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ***Standard Test Method for Thermal Endurance of Film-Insulated Round Magnet Wire***. 2001. (ASTM D2307-01).
10. ***Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies***. 2004. (ASTM D149-97a(2004)).
11. PAYNE, H. F. ***Organic coating technology***. New York – London: John Wiley & Sons INC, 1961, 2nd Ed.
12. DANNING YANG, KALYANARAMAN VISWANATHAN, CHARLES E. HOYLE, SONNY JÖNSSON, CATHARINA HASSELGREN, Studies of initiation mechanism of maleimide/vinyl ether copolymerization, RadTech 2000, Baltimore, ***Technical Proceedings***, p. 221-230, 2000.
13. ERICSSON, J.; NILSON, M.; LUNDMARK, S.; SVENSON, L.; JONSSON, S.; LINDGREN K. Synthesis and photo induced copolymerization of novel maleimides combined with vinyl and/or styrene ethers, Radtech 2000, Tech. Proc., p. 173-195.

PHOTOCURABLES RESINS TO BE USED AS ELECTRO INSULATING VARNISHES

ABSTRACT

Electro insulating varnishes are used to cover surfaces of electric and electronic equipments giving them increased electrical, mechanical and thermal properties. The used resins are usually diluted with more than 50% of organic solvents which are evaporated during the drying and/or thermal cure of the varnishes constituting a legal and regulation problem. In this work polyesters, polyester-imides, polyuretanes and polyimides solubles in acrylated monomers, were synthesized to be cured by a dual UV/Thermal process. Physical (hardness and abrasion resistance), chemical (solubility in acrylic monomers and activation energy of thermal degradation), and electrical properties (tangent delta and dielectric strength) of the synthesized materials dually cured were obtained and compared to commercial products. One synthesized polyester presented good properties as electro insulating varnish. A reduced VOC emission is intrinsic to the formulation due to the absence of organic solvents.

Key-words: Dual cure, Electro insulating varnish, VOCs.