

PARÂMETROS CINÉTICOS DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ESMALTES ACRÍLICOS
RETICULADOS COM RESINAS MELAMÍNICASLUCI D. BROCARDI MACHADO*, GILBERTO O. CHIERICE** E
JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS***

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP)

FAX (011)816.9186

**Instituto de Química de São Carlos.-USP

***Instituto de Química - USP

SYNOPSIS. - Machado, L.D.B., Chierice, G.O., and Matos, J.R. 1996. Kinetic parameters from thermal degradation of acrylic-melamine enamels. *An. Assoc. Bras. Quím.*, 45(4), 191-196.**ABSTRACT**

The thermal degradation of three acrylic-melamine enamels was investigated by non-isothermal thermogravimetric measurements. Kinetic parameters from the decomposition reactions and thermal lifetime were evaluated from thermogravimetric data. The results were compared with hardness and solvent resistance data from the 50 μm thick enamel films, which had been cured 20 minutes at 160°C. The data were correlated to molecular weight and monomeric composition of the acrylic resins.

Keywords: Thermogravimetry, Kinetic, Enamel.

(Recebido em 26/10/96. Aceito para publicação em 29/11/96)

INTRODUÇÃO

Antes do advento das técnicas termoanalíticas modernas, a cinética das reações químicas era estudada por métodos isotérmicos. Nestes, a amostra é aquecida a uma série de temperaturas pré-determinadas e a variação de massa é medida em função do tempo. A relação que se obtém entre a propriedade medida e o tempo permite determinar a velocidade das reações. Arrhenius mostrou que a constante de velocidade de uma reação varia com a temperatura e é dada pela equação:

$$k(T) = A \cdot \exp(-E/RT) \quad (1)$$

onde k é a constante de velocidade, A é o fator de frequência,

E é a energia de ativação da reação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Esta expressão foi derivada a partir da teoria cinética dos gases e se aplica aos equilíbrios de reações de formação e decomposição de moléculas, de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann. As reações de decomposição térmica no estado sólido, entretanto, são processos muito complexos e heterogêneos. As colisões entre moléculas, que caracterizam os estados gasoso e líquido, não se aplicam, em toda a extensão, às reações no estado sólido, e os parâmetros cinéticos de Arrhenius - energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A) - passam a ser subjetivos quando aplicados a estas reações [1,2].

As curvas termogravimétricas dinâmicas, que registram a massa residual vs. temperatura, são equivalentes a um

grande número de curvas isotérmicas de variação de massa [3]. A partir do desenvolvimento das técnicas termoanalíticas, vários métodos têm sido propostos para a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de técnicas dinâmicas (não-isotérmicas). Um histórico crítico destes métodos é apresentado por Sesták [4]. Os estudos continuam e várias modificações têm sido propostas aos métodos existentes. A aplicação dos diferentes modelos cinéticos às curvas TG dinâmicas no estudo de amostras no estado sólido tem sido questionada por muitos autores.

Apesar das controvérsias existentes sobre o tema, a termogravimetria não-isotérmica tem sido amplamente empregada na determinação dos parâmetros cinéticos das reações de degradação térmica de materiais poliméricos.

As vantagens dos métodos dinâmicos em relação aos métodos isotérmicos na determinação de parâmetros cinéticos são: (a) o menor número de dados necessários; (b) o cálculo pode englobar toda a faixa de temperatura de maneira contínua; (c) a possibilidade de se determinar a temperatura inicial da reação, o que é impossível por métodos isotérmicos; (d) quando a temperatura inicial da reação for menor que a temperatura isotérmica de coleta dos dados, pode ocorrer perda de amostra que reage durante o aquecimento nos métodos isotérmicos, gerando dados cinéticos questionáveis, o que pode ser evitado, empregando-se métodos dinâmicos; (e) nos experimentos não-isotérmicos, uma única amostra é empregada, evitando-se as variações entre as diversas amostras necessárias à aplicação dos métodos isotérmicos [2]. Uma desvantagem da termogravimetria dinâmica é que o andamento da reação pode ser descrito, a uma dada temperatura, por muitas equações. As decomposições em estado sólido, por exemplo, podem ser descritas por três estágios: a nucleação, que é o aparecimento de sítios de reação, o crescimento destes núcleos e o decaimento. O problema fundamental é a inexistência de expressões cinéticas que sejam válidas no decorrer de toda a decomposição [5]. Outra desvantagem dos métodos não-isotérmicos é o grande desvio dos valores de A e E calculados, que é maior do que nos dados obtidos por métodos isotérmicos [6].

No presente trabalho, foram determinados os parâmetros cinéticos da degradação térmica de filmes poliméricos termorrígidos, resultantes de reações de reticulação termicamente ativadas entre resinas acrílicas e melamínicas. Tais sistemas são semelhantes aos empregados na produção de tintas automotivas de acabamento. Os resultados foram correlacionados com dados de dureza e resistência ao ataque

por solvente, obtidos com os mesmos polímeros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção de Resinas

As três resinas acrílicas, designadas por Ac1, Ac2 e Ac3, foram sintetizadas de acordo com procedimentos padrões [7], empregando-se diferentes combinações dos monômeros: metacrilato de metila, acrilato de n-butila, acrilato de 2-hidroxiopropila, ácido acrílico e estireno. Azobisisobutironitrila foi utilizado como iniciador de polimerização, e Solvesso 100¹ como solvente.

Duas resinas de melamina-formaldeído-butiladas, empregadas como agente reticulante, foram preparadas, variando-se a relação molar entre os componentes. Na síntese da resina designada por Me1 foram empregadas quantidades não estequiométricas dos reagentes, mantendo-se a relação molar de 1,0:4,8:10,0 entre melamina, formaldeído e n-butanol, respectivamente. Esta composição deve dar origem a moléculas de resina nas quais estejam preservados alguns dos átomos de hidrogênio reativos, ligados aos grupos amino da molécula de melamina. A resina Me2 foi preparada a partir de excesso de formaldeído em relação à quantidade estequiométrica de melamina, ou seja, empregando-se a relação molar de 1,0:6,2 e 10 para melamina, formaldeído e butanol, respectivamente, de modo que a grande maioria dos hidrogênios reativos devem ser substituídos. O butanol é o próprio solvente de ambas as resinas.

Caracterização das Resinas

Na caracterização das resinas, foram determinadas as seguintes propriedades:

1. Teor de resíduos não-voláteis (ASTM 1259);
2. Viscosidade Gardner (ASTM 1545);
3. Índice de hidroxila (ASTM 1957), diretamente relacionado ao teor de grupos reativos das resinas acrílicas;
4. Tolerância a solventes (ASTM 1198), que é uma medida da reatividade das resinas melamínicas;
5. Massa molar, determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC). Foi empregado um cromatógrafo de fase

¹ Solvente aromático. Marca registrada Humble Oil & Refining Co

líquida LDC Analytical, com três colunas de poli(estireno divinilbenzeno), com poros de 100, 500 e 1000Å, acopladas em série com um detector de índice de refração. Tetrahydrofurano isento de gases dissolvidos foi empregado como eluente, numa vazão de 1mL/min, à temperatura de 25°C. As resinas foram diluídas a 0,25g de matéria seca por 15mL de solução, e o volume injetado foi de 50µL. Os resultados foram expressos em relação a padrões de poliestireno.

6. Temperatura de transição vítrea (T_g), determinada por calorimetria exploratória diferencial, empregando-se equipamento Shimadzu DSC-50, cápsula de alumínio, razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera estática.

Obtenção dos Filmes Poliméricos

Misturas designadas por Ac1:Me1, Ac1:Me2, Ac2:Me1, Ac2:Me2, Ac3:Me1 e Ac3:Me2 foram obtidas pela combinação das resinas acrílicas e melamínicas correspondentes, mantendo-se a proporção respectiva de 70:30 em massa de matéria seca das resinas contidas nas soluções.

Com as misturas em solução, foram obtidos filmes de 50µm de espessura, sobre substratos de vidro. Os filmes foram reticulados em estufa a 160°C durante 20 minutos.

Caracterização dos Filmes Curados

Termogravimetria (TG)

Os ensaios de termogravimetria foram executados a partir dos filmes reticulados, que foram retirados do substrato e transferidos para a termobalança Shimadzu TGA-50 em cadinho de platina. Massas de amostra entre 3,4 e 4,3mg foram aquecidas da temperatura ambiente até 480°C, empregando-se razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 50 mL/min.

O "software" empregado no cálculo dos parâmetros cinéticos, que acompanha o equipamento de análise térmica da Shimadzu, baseia-se no método proposto por Ozawa [8,9] e é capaz de estimar o tempo de vida útil de materiais poliméricos em função da temperatura a que são expostos.

Dureza TUKON

As medidas de dureza dos filmes reticulados foram

executadas de acordo com procedimento descrito na norma ASTM D1474.

Resistência ao ataque por solventes

Para avaliar a resistência dos filmes ao ataque por solvente, empregou-se metil-etil-cetona (MEK). Neste teste, o solvente é vertido sobre o filme curado, aderido ao substrato de vidro ou chapa metálica, que é então friccionado com uma espátula de madeira. Mede-se o tempo decorrido entre o início do experimento e o rompimento do filme. O teste é apenas comparativo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados dos testes de caracterização das resinas.

A diferença entre os valores de massa molar encontrados para as resinas Ac1 e Ac2, de mesma composição monomérica, era esperada pois a quantidade de iniciador de polimerização adicionado à formulação da resina Ac1 foi maior, dando origem a um número maior de moléculas com massa molar média conseqüentemente menor.

TABELA 1

Dados de caracterização das resinas

CARACTERÍSTICA	RESINA				
	Ac1	Ac2	Ac3	Me1	Me2
Matéria seca (%)	65,2	62,7	66,2	63,8	67,5
Viscosidade Gardner	V+	Y-	ZZ1	I	V
Tolerância à aguarraz (%)				1500	430
Formaldeído livre (%)				0,7	1,5
OH (%)	2,57	2,56	4,95		
\overline{M}_w^*	7700	17800	9000		
\overline{M}_n^{**}	3300	5800	3500		
Polidispersidade ***	2,3	3,1	2,6		
Transição vítrea (°C)	-10,3	-1,0	10,3		

* Massa molecular média ponderal

** Massa molecular média numérica

*** $\overline{M}_w/\overline{M}_n$

A variação de massa molar é responsável pela diferença nas temperaturas de transição vítrea determinadas para as resinas Ac1 e Ac2, uma vez que, tendo a mesma composição monomérica, teoricamente ambas deveriam ter a mesma Tg [7]. Entretanto, a variação observada na mesma propriedade das resinas Ac1 e Ac3, que apresenta massas molares muito semelhantes, é decorrente da diferença de composição monomérica existente entre as duas. Da mesma forma, o teor de hidroxila mais alto encontrado na resina Ac3 é resultado da presença de maior quantidade de monômero hidroxílico em sua formulação.

O teste de tolerância a solventes alifáticos é indicativo da presença de grupamentos éter alifáticos nas resinas melamínicas, podendo ser diretamente relacionado à reatividade da resina. Por outro lado, um aumento na viscosidade da resina pode ser indicativo de reações de polimerização entre moléculas da resina, com consumo dos mesmos grupamentos. Então, estas duas propriedades devem ser observadas em conjunto na avaliação da reatividade das resinas melamínicas. A reatividade das resinas em estudo foi determinada por termogravimetria [10], sendo Me1 mais reativa que Me2.

A Figura 1 mostra as curvas termogravimétricas da amostra Ac1:Me2, obtidas sob aquecimento a 5, 10 e 20°C/min até a decomposição térmica. As curvas são apresentadas como representativas, uma vez que o comportamento térmico de todas as amostras estudadas neste trabalho é similar.

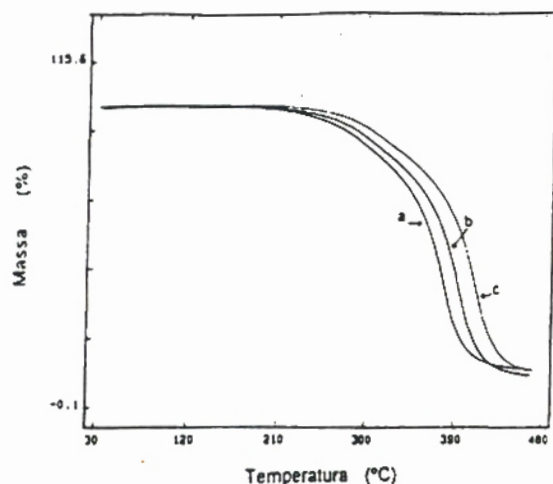


FIG. 1 - Curvas TG de uma das amostras Ac:Me, obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e razões de aquecimento de: (a) 5°C/min, (b) 10°C/min e (c) 20°C/min.

A partir dos dados das curvas termogravimétricas, foram calculados os valores de energia de ativação do conjunto de reações de degradação dos filmes de verniz. A energia de ativação pode ser determinada diretamente pelo coeficiente angular das curvas do logaritmo da razão de aquecimento em função da temperatura recíproca (curvas de Arrhenius). A Figura 2 mostra as curvas de Arrhenius relativas à mistura Ac1:Me2 em estudo, como representativa das demais amostras. Foram considerados os graus de conversão (degradação) de 2, 5, 8, 12 e 15%.

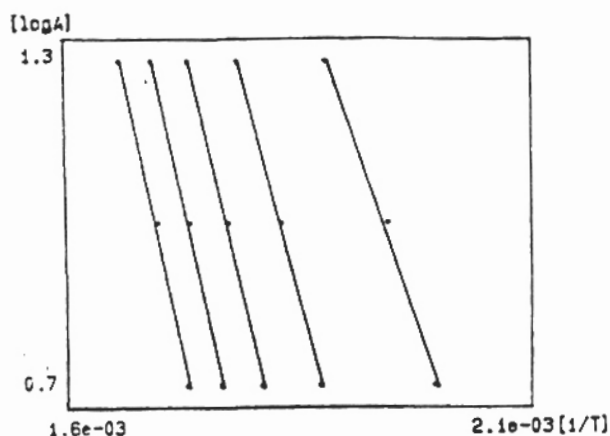


FIG. 2 - Curvas de Arrhenius para determinação de energia de ativação das reações de termodecomposição de um dos sistemas Ac:Me.

A linearidade observada nas curvas confirma a aplicabilidade do método na determinação da termodecomposição dos filmes poliméricos de verniz estudados. Os valores médios de energia de ativação da termodecomposição estão apresentados na Tabela 2 e são válidos para os graus de conversão considerados. Com base nos parâmetros cinéticos assim determinados, é possível estimar o tempo de duração do polímero, em função da temperatura a que ele é submetido e do grau de degradação tolerado.

Para a estimativa do tempo de vida dos vernizes estudados, as temperaturas de 60, 70 e 80°C foram escolhidas, considerando-se a utilização a que se destina o produto. Abaixo de 60°C, o tempo de vida útil calculado é extremamente longo, devido à estabilidade térmica elevada do produto. A temperatura mais alta foi fixada em 80°C por ser um valor próximo à temperatura máxima que pode atingir a superfície pintada de um veículo quando exposta ao sol, o que, evidentemente, depende da capacidade de absorção de luz e calor dos pigmentos presentes na tinta.

TABELA 2

Resultados dos testes para os filmes curados

AMOSTRA	Ea (kJ/mol)	Vida útil estimada para 6% de degradação (anos)			Dureza Tukon*	Resistência a MEK **(s)
		60°C	70°C	80°C		
Ac1:Me1	113,9	74	22	7,3	7,7 - 8,0	09
Ac1:Me2	120,2	4,0x10 ²	1,1x10 ²	34	8,7 - 9,7	10
Ac2:Me1	90,4	4,3	1,7	0,7	9,0 - 9,2	06
Ac2:Me2	97,8	11	3,9	1,5	10,4-11,9	25
Ac3:Me1	124,8	3,8x10 ²	1,0x10 ²	30	18,8-19,3	>60
Ac3:Me2	190,8	5,8x10 ⁶	7,7x10 ⁵	1,4x10 ⁵	20,0-21,2	>60

*Padrão considerado bom para verniz ≥ 11 **Padrão considerado bom para verniz ≥ 15 segundos

A Figura 3 mostra, como representativas, as curvas calculadas da variação do grau de conversão da termodecomposição (α) da amostra Ac1:Me2 em função do tempo nas temperaturas consideradas. O valor máximo de α corresponde a uma degradação da ordem de 15% de polímero.

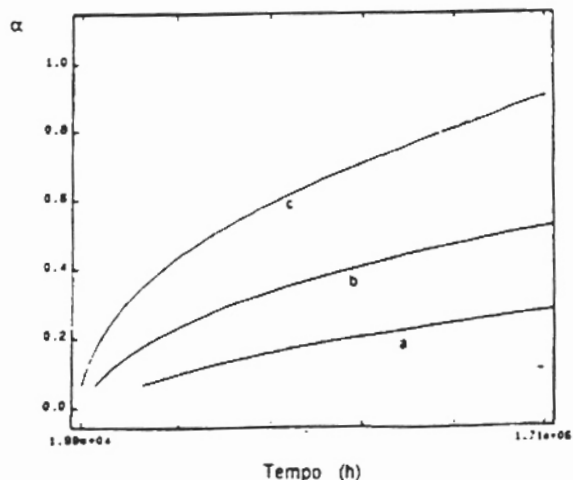


FIG. 3 - Curvas isotérmicas de degradação da amostra Ac1:Me2 em função do tempo, obtidas nas temperaturas (a) 60°C, (b) 70°C e (c) 80°C.

A Tabela 2 contém os tempos estimados, em anos, calculados com base nos parâmetros cinéticos determinados para um máximo de 6% de degradação dos vernizes ($\alpha = 0,4$) nas temperaturas consideradas. Na mesma tabela, são apresentados dados de dureza e resistência ao ataque por metil-etil-cetona (MEK), referentes aos filmes das respectivas amostras, curados 20 minutos nas temperaturas especificadas.

Os dados apresentados na Tabela 2 permitem observar que um aumento de 20°C na temperatura de exposição promove uma redução da ordem de 10 vezes na vida útil do polímero. Na determinação dos tempos de vida útil, é considerada uma exposição contínua ao calor correspondente a cada temperatura. Assim, se os polímeros estudados são empregados na produção de tintas, deve-se considerar que as peças revestidas com estes produtos estarão sujeitas a exposições descontinuas aos raios solares, implicando num aumento proporcional nos tempos de vida estimados.

A comparação dos parâmetros cinéticos das reações de decomposição térmica com os dados de dureza e resistência à MEK permite observar a coerência existente entre as propriedades medidas e/ou calculadas para todas as amostras. Assim, as misturas que contêm a resina Ac3 apresentam maior dureza, maior resistência ao ataque por solvente e maior energia de ativação para a reação de termodecomposição,

quando comparadas com as amostras que contêm Ac1 e Ac2. Estes dados estão associados à presença de maior proporção de monômeros duros, ou seja, monômeros que têm temperatura de transição vítrea (T_g) mais alta, bem como à maior concentração de grupamentos reativos (OH) na resina acrílica Ac3, em relação a Ac1 e Ac2. Quanto à variação de massa molar das resinas acrílicas de mesma composição, observa-se um melhor desempenho da resina Ac1, de massa molar menor do que Ac2.

CONCLUSÕES

Os valores relativamente altos de energia de ativação da termodecomposição são indicativos da resistência elevada térmica dos polímeros. As variações observadas entre as amostras estão relacionadas à temperatura de transição vítrea (T_g), à reatividade e à massa molar das resinas acrílicas, mas também são influenciadas pela composição das resinas melamínicas.

Pelos dados de energia de ativação é possível observar que a estabilidade térmica relativa dos polímeros que contêm a resina Ac3 é maior que a dos que apresentam a resina Ac2, enquanto os filmes poliméricos contendo Ac1 apresentam estabilidade térmica intermediária.

Os resultados permitiram concluir que uma maior quantidade de monômeros flexíveis na resina acrílica ($Ac1=Ac2>Ac3$) é responsável por uma dureza menor e pode ser relacionada a um tempo de vida útil e resistência ao ataque por solventes igualmente menores. Assim, o melhor desempenho da mistura que contém a resina acrílica Ac3 pode ser devido à presença de maior proporção de monômeros duros (T_g mais alta) em sua composição, bem como à maior concentração de grupamentos reativos (OH).

Observou-se, também, que quanto maior a massa molecular da resina acrílica, mantendo-se invariável a sua composição monomérica, maior é a dureza do filme correspondente, porém menor é sua vida útil do ponto de vista da degradação térmica.

Com relação às resinas melamínicas, embora a resina Me1 tenha reatividade maior que Me2, as amostras que apresentam a segunda têm melhor desempenho do ponto de vista da dureza, resistência ao ataque por solvente e degradação térmica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de Bolsas; à RENNER-DUPONT Tintas Automotivas S.A., pela doação de matérias primas e pelo uso de seus laboratórios; à Química Norico Kayano Nobrega pela valiosa colaboração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PRASAD, T.P.; KANUNGO, S.B. & RAY, H.S. 1992. *Thermochim. Acta*, 203, 503.
2. FLYNN, J.H. 1988. *J. Therm. Anal.*, 34, 367.
3. WENDLANDT, W.W. 1986. "Thermal Analysis", 3 ed., Wiley, New York.
4. SESTÁK, J.; SATAVA, V. & WENDLAND, W.W. 1973. *Thermochim. Acta*, 7, 447.
5. FLYNN, J.H. 1992. *Thermochim. Acta*, 203, 519.
6. ZSÁKO, J. & ARZ, H.E. 1974. *J. Therm. Anal.*, 6, 651.
7. KLEIN, D.H. 1970. *J. of Paint Techn.* 42, 335.
8. OZAWA, T. 1965. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 1881.
9. OZAWA, T. 1986. *Thermochim. Acta*, 100, 109.
10. MACHADO, L.D.B. 1994. "Estudo Termoanalítico de Resinas Acrílicas e Melamínicas empregadas em Esmaltes Polimerizados por Ação do Calor", [Tese de Doutorado, IQ-USP], São Paulo.