

FORMULAÇÃO DE REVESTIMENTOS CURÁVEIS POR RADIAÇÃO PARA SUBSTRATOS PLÁSTICOS.

Maria Cristina Rosa Yamasaki, Elizabeth S. Somessari e Carlos Gaia da Silveira

**Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Travessa R - 400, Cidade Universitária
05508-900 - São Paulo - SP - Brasil**

ABSTRACT

Electron beam and or ultraviolet curing technology is employed in surface coatings in high number of industrial applications. This paper describes the obtained results with the formulation developments of electron beam curable varnishes applied on flexible plastic substrates commonly used in packaging industries such as low density polyethylene, polypropylene and nylon. The behavior under electron beam irradiation of acrylated polyester and urethane resins based formulations combined with ethoxylated trimethylol triacrylated, trimethylolpropane triacrylate, polyether triacrylate and tripropylene glycol diacrylate monomers are discussed. Physical and mechanical properties showed by these cured varnishes when submitted to practical tests are presented.

INTRODUÇÃO

A tecnologia da cura por feixe de elétrons e luz ultravioleta de tintas, vernizes e revestimentos apresenta-se hoje, como uma das maiores aplicações industriais da radiação. O processo utiliza um sistema contendo 100% de sólidos, isto é, livre de solventes e como consequência, a liberação de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera é drasticamente reduzida. Além disso, essa técnica apresenta um baixo consumo de energia, permite uma velocidade de produção bem alta, levando à obtenção de produtos de alta qualidade. As reações radio-induzidas ocorrem em temperatura ambiente permitindo que substratos termo-sensíveis como filmes plásticos, possam ser manufaturados sem que sofram modificações prejudiciais nas suas propriedades iniciais. Essas vantagens apresentadas por essa técnica fazem com que o mercado mundial dos produtos curados por radiação apresente um crescimento anual constante de 10% ao ano, principalmente nos processos gráficos utilizados na indústria de embalagens. [1]

A grande maioria das aplicações industriais da cura por radiação utiliza a luz ultravioleta para iniciar a reação de polimerização mas, os aceleradores de elétrons são indicados nos casos onde o volume e a velocidade de produção requeridos são elevados.

A qualidade apresentada pelo produto curado tanto pela luz ultravioleta como por feixe de elétrons depende da formulação da tinta ou do verniz que está sendo utilizado e de alguns parâmetros envolvidos no processo de irradiação que devem ser muito bem controlados durante a reação.

Os vernizes, as tintas e os adesivos curáveis por radiação contêm nas suas formulações basicamente os seguintes componentes: oligômeros, monômeros, pigmentos e aditivos. Um material curável por UV diferencia dos formulados para elétrons pela necessidade da presença do fotoiniciador, sem o qual a reação não acontece. Todos esses componentes influenciam as propriedades físico-químicas e mecânicas do produto curado.

Os oligômeros ou pré-polímeros determinam as características totais do filme curado. Os monômeros, além de diminuir a viscosidade inicial dos oligômeros, influenciam na velocidade da reação de cura, na flexibilidade, na adesão, na resistência a solventes e a riscos e nas propriedades de resistência à tensão e à elongação do filme formado [2]. Esses compostos formulados, quando expostos à radiação, sofrem uma reação de polimerização, isto é, ocorre uma conversão instantânea do material líquido em um produto curado, sem perda da massa aplicada por evaporação. Os dois tipos de mecanismos químicos que podem ocorrer no processo de cura por radiação são a polimerização via radical livre e a polimerização catiônica. Quando são utilizados monômeros e oligômeros acrílicos, a polimerização é iniciada com a formação de radicais livres induzida pela radiação [3].

No Brasil, a utilização comercial da cura por radiação iniciou-se no final dos anos 60, na área de vernizes para madeira curados por luz ultravioleta. Mas, o crescimento do mercado de aplicação dessa tecnologia foi lento, até o início da década de 90, quando deu-se início a um aumento significativo no consumo anual de matérias primas, no número de linhas instaladas e nas áreas de aplicação [4].

Desde 1990, o IPEN vem desenvolvendo pesquisas aplicadas em conjunto com indústrias nacionais, no campo de cura de tintas e vernizes por feixe de elétrons, sobre diferentes substratos como madeira e seus derivados, papel e filmes poliméricos, com o intuito de difundir esse processo no país e oferecer suporte técnico às empresas do setor.

Esse trabalho apresenta os resultados obtidos no estudo do comportamento de formulações de vernizes a base de resinas de poliéster e de uretano acriladas diluídas em monômeros acrílicos polifuncionais para revestimento de filmes de polietileno, de polipropileno e de nylon, que são muito utilizados na indústria de embalagens. A caracterização desses filmes curados foi realizada por meio de testes práticos de resistência a riscos e de adesão sobre os substratos. Além disso, discute também a influência da dose absorvida e da sensibilidade à presença de oxigênio durante a irradiação apresentada por cada formulação estudada, na qualidade final do produto curado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais:

Nesse trabalho foram utilizados os seguintes oligômeros e monômeros fornecidos pela Akzo Resins : [5]

1) Oligômeros: Resina de poliéster acrilada (Setacure 579); Resina de uretano aromático acrilado (Setacure 567) e Resina de uretano alifático acrilado (EPS 87/05).

2) Monômeros: Glicerol triacrilado propoxilado (Setacure 554); Trimetilopropano triacrilato (TMPTA); Trimetilopropano triacrilato etoxilado (Setacure 556) e tripropilenoglicol diacrilato (TPGDA).

Foram utilizados como substratos filme de polietileno de baixa densidade e de polipropileno previamente submetidos a um tratamento corona e de nylon. As amostras dos filmes tratados, prontos para receber os vernizes, foram fornecidos pela Tintas Supercor SA e apresentaram as seguintes espessuras: 0,035 mm, 0,045 mm e 0,050 mm, respectivamente.

Para a obtenção de atmosfera inerte dentro do sistema de irradiação foi utilizado gás nitrogênio S da White Martins.

Métodos:

Nesse trabalho estudou-se os parâmetros do processo de irradiação com feixe de elétrons, e as formulações dos vernizes utilizadas foram desenvolvidas e depois analisadas por meio de testes físicos e mecânicos práticos, normalmente empregados em uma linha de impressão gráfica industrial.

Processo de irradiação com feixe de elétrons:

Os ensaios de irradiação das amostras dos filmes revestidas com os vernizes formulados foram realizados no acelerador industrial de elétrons Dynamitron II, de 1,5 MeV de energia e 25 mA de corrente, fabricado pela Radiation Dynamics Inc., pertencente ao IPEN-CNEN-SP. Esse acelerador de elétrons não é a máquina indicada para ser utilizada em processos industriais de cura por radiação que trabalham com energia do feixe bem mais baixa, no máximo 300 keV e valores bem mais altos de corrente, superiores a 150 mA. Portanto, o acelerador do IPEN só pode ser utilizado nesse projeto em escalas de laboratório e piloto.

As amostras foram irradiadas em um sistema especialmente projetado, que está sendo mostrado na Figura 1.

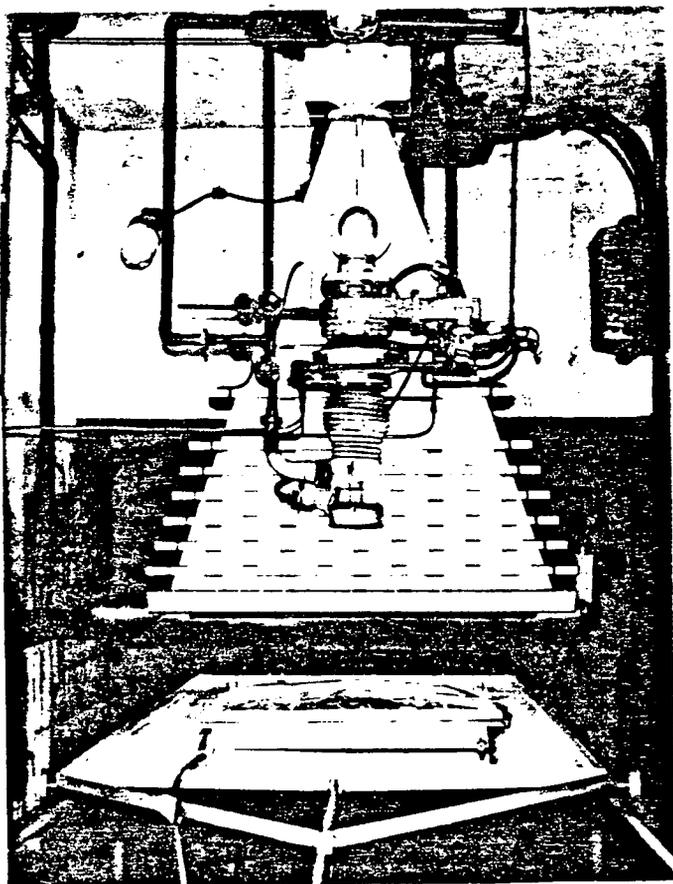


FIGURA 1 - Sistema utilizado para irradiação de amostras

O sistema de irradiação de amostras foi confeccionado em chapas de alumínio e a tampa é confeccionada com folhas de papel alumínio, para impedir uma atenuação significativa do feixe de elétrons. A dosimetria do processo foi realizada com filmes de triacetato de celulose, calibrados com solução dosimétrica de Fricke.

As reações de polimerização e reticulação de compostos acrílicos via radical livres são inibidas pela presença de oxigênio. Isso acontece principalmente durante a irradiação com feixe de elétrons porque ocorre uma grande formação de ozônio proveniente da interação da radiação com o oxigênio do ar. O oxigênio presente e o ozônio formado causam uma oxidação dos radicais livres gerados, dando origem a peróxidos e hidróperóxidos que interrompem a reação de

polimerização.[6,7]. Por essa razão, o sistema é preenchido com nitrogênio a uma vazão mínima de 3,6 l/min. Como existe um saída para gás na caixa e o nitrogênio passa pelo sistema durante todo o tempo de irradiação, o ar presente sobre as amostras é retirado durante a pressurização com o gás inerte.

As condições de irradiação utilizadas nesse trabalho foram:

Para dose de irradiação de 20 kGy:

Energia do feixe de elétrons: 0,630 MeV

Corrente: 4,8 mA

Largura do feixe: 0,70 m

Velocidade da bandeja: 3,36 m/min

Para dose de irradiação de 30 kGy as condições foram as mesmas, somente a corrente aplicada é que foi modificada. Corrente = 7,2 mA.

Desenvolvimento das formulações dos vernizes estudados:

O desenvolvimento de uma formulação de uma tinta ou um verniz curável por radiação deve levar em conta principalmente, o substrato que será utilizado e as propriedades finais que o revestimento deve apresentar depois de curado. Os monômeros acrílicos normalmente utilizados nessas formulações podem ser mono ou polifuncionais e irão controlar o grau de dureza, de adesão, resistência a solventes do produto final. Essas propriedades dependem da quantidade de cadeias poliméricas reticuladas durante o processo de irradiação. Quanto maior a funcionalidade e a concentração do monômero, maior será a porcentagem de reticulação formada, maior será a dureza e resistência a solventes. Por outro lado, será maior o grau de encolhimento do verniz e da tinta e por consequência menor será a adesão do revestimento ao substrato. O grau de reticulação depende também da dose de irradiação. Uma dose mais alta de radiação causa uma maior reticulação do filme.

Para testar esses parâmetros e encontrar o melhor verniz para cada filme polimérico estudado foram preparadas 3 formulações:

Formulação 1

Componente	Quantidade
poliester acrilado	12,4 g
trimetilopropano triacrilato etoxilado	62,7 g
TMPTA	18,8 g
TPGDA	6,2 g

Formulação 2

Componentes	Quantidade
uretano aromático acrilado	33,4 g
trimetilopropano triacrilato etoxilado	66,6 g

Formulação 3

Componentes	Quantidade
poliester acrilado	34,9 g
uretano alifático acrilado	18,6 g
polieter acrilado	46,5 g

Esses vernizes foram preparados em temperatura ambiente, com simples agitação. Foram deixados em repouso, pelo menos 24 horas antes da irradiação, para que ocorresse o desprendimento das bolhas de ar formadas.

A aplicação desses vernizes sobre os filmes estudados foi realizada com o auxílio de um extensor tipo espiral, de 10 μ m.

A determinação das propriedades apresentadas pelo verniz curado foi realizada com a aplicação de testes físicos e mecânicos práticos normalmente utilizados pela indústria gráfica, na linha de impressão, imediatamente após o término do processo. O grau de cura é analisado, tocando-se o produto com os dedos logo após a irradiação. Se o verniz estiver totalmente curado não é pegajoso e não ocorre perda do brilho. A adesão foi determinada pelo teste da fita adesiva. Como os filmes plásticos utilizados apresentam uma dureza muito baixa, a determinação da resistência a riscos dos vernizes foi realizada, para comparação, por meio da resistência a riscos de unha. [8]

RESULTADOS E CONCLUSÕES

As três formulações de vernizes apresentaram uma sensibilidade razoável ao oxigênio. A vazão mínima de gás inerte permitida durante a irradiação foi de 3,6 l/min. Uma vazão abaixo desse valor resulta em produtos sub curados. Os três vernizes estudados apresentaram um bom alastramento tanto no filme de polietileno, no de polipropileno, como também no nylon. Não apresentaram problemas de aplicação, como a formação de bolhas e nem estrias.

As propriedades apresentadas pelas formulações 1, 2 e 3 curadas sobre os diferentes substratos estudados são apresentadas nas Tabelas 1, 2 e 3, respectivamente.

Sendo:

xxx - excelente

xx - bom

x - fraco ou ruim

i - verniz quebradiço

TABELA 1- Propriedades Apresentadas pela Formulação 1 sobre Diferentes Substratos

Substratos	Dose	Alastramento	Cura	Resist. riscos	Encolhimento	Adesão
PE	20 kGy	xxx	xxx	xxx	não	xxx
PP	20 kGy	xxx	xxx	xxx	não	xxx
Nylon	20 kGy	xxx	xxx	xxx	não	xxx
PE	30 kGy	xxx	i	-	alto	x
PP	30 kGy	xxx	i	-	alto	x
Nylon	30 kGy	xxx	i	-	alto	x

TABELA 2- Propriedades Apresentadas pela Formulação 2 sobre Diferentes Substratos

Substratos	Dose	Alastramento	Cura	Resist. riscos	Encolhimento	Adesão
PE	20 kGy	xxx	xx	x	não	xxx
PP	20 kGy	xxx	xx	x	não	xxx
Nylon	20 kGy	xxx	xx	xx	pequeno	xxx
PE	30 kGy	xxx	xxx	xx	alto	xx
PP	30 kGy	xxx	xxx	xxx	alto	x
Nylon	30 kGy	xxx	xxx	xxx	médio	x

TABELA 3- Propriedades Apresentadas pela Formulação 3 sobre Diferentes Substratos

Substratos	Dose	Alastra- mento	Cura	Resist. riscos	Encolhi- mento	Adesão
PE	20 kGy	xxx	xx	x	alto	xx
PP	20 kGy	xxx	xx	x	alto	xx
Nylon	20 kGy	xxx	xxx	x	alto	x
PE	30 kGy	xxx	xxx	xx	alto	xx
PP	30 kGy	xxx	xxx	xx	alto	xx
Nylon	30 kGy	xxx	xxx	xxx	alto	xx

A formulação 1, a base de resina de poliéster acrilada mostrou os melhores resultados, o grau de cura a 20 kGy foi excelente, não apresentou encolhimento em nenhum dos substratos estudados, mostrou excelente resistência a riscos e adesão alta. Quando irradiada com dose de 30 kGy, o verniz torna-se quebradiço, indicando uma sobre-cura.

O verniz formado a partir da formulação 2 apresentou um baixo grau de cura a 20 kGy. Aumentando-se a dose de irradiação a cura melhora mas, os filme apresentam encolhimento alto e baixa adesão. A formulação 3 contendo resina de uretano alifático acrilada não pode ser curada por feixe de elétrons, quando utilizada sobre esses substratos estudados porque, apresenta alto grau de encolhimento, mesmo a baixas doses de irradiação.

Esses resultados são bastante importantes do ponto de vista industrial e servirão como base, nos trabalhos de assessoria técnica que o IPEN vem prestando às empresas do setor.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as amostras de oligômeros, monômeros e filmes plásticos recebidas gratuitamente da Akzo Resins da Holanda e das Tintas Supercor SA, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COEYMAN, M. Radiation curing: growing bigger and better. Chemicalweek, p.17-19, July 28, 1993.
- [2] GUARINO, J.P. Fundamentals of UV curing. An overview. Smyrna : UCB Radcure, 1994.
- [3] KALLENDFORF, C.J. Radiation curing primer I: inks, coatings and adhesives. Northbrook : RadTech North America, 1990.
- [4] YAMASAKI, M.C.R. Conceitos básicos de cura por UV, tendências e mercado. São Paulo, SP : Associação Técnica Brasileira de Cura por Radiação, 1994. p. 3-16.
- [5] AKZO RESINS. Radiation curable resins. Bergen op Zoom : 1993.
- [6] MESKAN, D.A. Development in inerting systems for electron beam processors. In: RADTECH EUROPE CONFERENCE, 1991, Edinburgh. Proceedings... Fribourg : RadTech Europe, 1991. p.93.
- [7] CZAJLIK, I, TAKACS, E., CZVIKOVZKY, T.. Oxygen sensitivity of electron beam curable coating systems. Radiat. Phys. Chem., v.33, n.5, p.457, 1989.
- [8] KALLENDFORF, C. Radiation curing test methods. Northbrook : RadTech International, 1988. p.10,6.

"LA TERMALIZACION DE NEUTRONES EN EL CONTROL DE CALIDAD DE CONTENIDO DE ASFALTO EN MEZCLAS PARA PAVIMENTOS. ADAPTACION DE DENSIMETROS NUCLEARES PARA TAL FIN"

**Telmo Bravo Realpe, Físico M.Sc.
Profesor Titular. Director Laboratorio Nuclear UPTC**

**Pedro Orlando Montañez Mejía, Ing. Transportes y Vías
Investigador Laboratorio Nuclear UPTC.**

**LABORATORIO NUCLEAR - FACULTAD DE CIENCIAS - INSTITUTO DE INVESTIGACIONES Y FORMACION AVANZADA (IIFA) - UPTC.
Tel.(5787) 425253
Fax (5787) 425253
A.A. 1235 Tunja, Boyacá, Colombia**

RESUMEN

Se muestra cómo la fuente de neutrones de los densímetros nucleares utilizada habitualmente para medir humedades, puede ser usada para medir y hacer control de calidad del porcentaje de asfalto existente en mezclas usadas para pavimentación de vías. Las mediciones tienen como base física el proceso de termalización neutrónica, pues el Hidrógeno es parte fundamental en la composición química de los asfaltos. Se muestra el método de calibración del equipo, un ejemplo de resultados y el ajuste de curva a un modelo hiperbólico.

1. INTRODUCCION

En Colombia existe creciente interés por la utilización tecnológica de la Radiación Nuclear. En los últimos años se ha visto la necesidad de impulsar su uso en el control de calidad de la construcción de vías, debido a las fallas que se presentan continuamente en la malla vial colombiana. Específicamente en el campo de la construcción de las capas estructurales de los pavimentos, se está impulsando el uso de radiación gamma para controlar densidades en las diferentes capas, y neutrones para control de humedad en capas granulares y control del contenido de asfaltos de mezclas bituminosas.

En estos temas la UNIVERSIDAD PEDAGOGICA Y TECNOLOGICA DE COLOMBIA con sede en la ciudad de Tunja y el INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES Y ENERGIAS ALTERNATIVAS (INEA) DE COLOMBIA, han venido adelantando proyectos de investigación para impulsar en Colombia el uso de la Tecnología Nuclear. En el presente trabajo nos referimos a la utilización de neutrones en el control del contenido de asfalto, y a la adaptación de fuente y detectores de humedad de los densímetros nucleares como medidores de contenido de asfalto de las mezclas bituminosas.

El control exacto del contenido o porcentaje de asfalto en las mezclas relacionado con el que se ha diseñado para una obra, es fundamental en la calidad de los pavimentos, pues de ello dependen varios factores determinantes: